

F - 10.752

Fe.

207736



B. 1953

207736

13 FEB. 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT
VORMALS ROESSLER, entidad alemana, establecida en
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt/Main, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE CLORURSTANO"

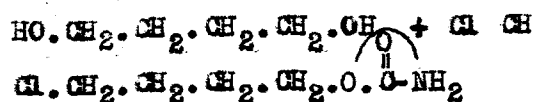
- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

5 Se ha demostrado que bajo la acción del
cloruro de cianógeno sobre combinaciones con 2 o más
grupos hidroxilos, se obtienen ésteres clorados de áci-
do carbamídico. En el caso más sencillo, el de la trans-
formación de un diol con cloruro de cianógeno, la reao-

207736¹³



ción transcurre esencialmente de acuerdo con la siguiente ecuación:



5 Se trata de una reacción de un curso sorprendentemente fácil, que puede realizarse sin materias auxiliares, catalizadores, etc.

En el caso de la transformación más arriba formulada del butanodiol con el cloruro de cianógeno, 10 basta fundir el diol, calentar a 80° y hacer entrar cloruro de cianógeno. No se producen gases de salida, y el cloruro de cianógeno es absorbido mientras que el espesamiento creciente de la mezcla reactiva permita el paso del gas.

15 En el caso del butanodiol se llega a dicho punto, en el momento en que se ha transformado aproximadamente el 60% del diol.

Una transformación completa, es decir, la absorción de la cantidad teórica del cloruro de cianógeno, se consigue empleando disolventes convenientes, que o 20 bien se añaden durante el curso de la reacción, con objeto de mantener en solución el cloruretano formado, o bien se añaden ya desde un principio, obteniéndose entonces, desde luego, dos capas por lo pronto.

25 Junto al 1-clorobutílocarbamato -4 se producen butanodiol-diuretano y diclorobutano. Con temperatura creciente se fomenta además la formación indeseable

207736 13F



de tetrahidrofurano, y el agua que se produce con ello, perturba la reacción. El cloruro de cianógeno puede, por lo tanto, actuar de deshidratante del butanodiol.

5 La cantidad de productos secundarios depende de las condiciones de la reacción. Según se elijan estas condiciones, es posible fomentar o refrenar la formación del cloruretano o del diuretano. Se obtienen los cloruretanos con rendimiento elevado, si se parte del cloruro de cianógeno, dado el caso convenientemente diluido,
10 y se añade el diol mediante una bomba, lo cual, desde luego, hace preciso el uso de un recipiente de presión resistente a los ácidos.

Esta reacción entre el cloruro de cianógeno y alcoholes polivalentes, es de empleo general y abre
15 un grupo extenso de combinaciones muy reactivas.

Ejemplos

1.) En un reactor cilíndrico de 1 litro de contenido (en forma de matraz) con termómetro, tubo de entrada de gas con vidrio fritado y refrigerador de reflujo,
20 se funden 270 g. de butilenglicol, y se calientan a 80°. Una fuerte corriente de cloruro de cianógeno es absorbida por completo y provoca al cabo de 30 minutos un aumento de la temperatura hasta unos 120°. Al seguir haciendo entrar cloruro de cianógeno, vuelve a descender lentamente
25 la temperatura hasta los 85° y comienza la precipitación

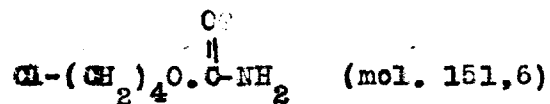
207736



de una combinación cristalina incolora, con lo cual en el curso de alrededor de 2 horas, la mezcla reactiva se convierte en pastosa. Con ello se impide el paso del gas. Se interrumpe la corriente del cloruro de cianógeno y se
5 comprueba un aumento de peso de 95 g., que corresponde aproximadamente a la mitad de la cantidad precisa de cloruro de cianógeno precisa para la transformación total.

La mezcla reactiva se mezcla con 600 g. de agua, calentándose hasta la ebullición bajo constante re-
10 movida. Con ello, el diol no transformado se disuelve, precipitándose diclorobutano sobre el fondo del recipiente, junto con algo de butanodioldiuretano. La solución acuosa es concentrada en el vacío de la trompa de agua, con lo cual el 1-clorobutilo-4-uretano

15



precipita en forma de cristales incoloros.

Este, en oposición al butandiol-diuretano, es fácilmente soluble en agua y otros muchos disolventes orgánicos, especialmente bajo los efectos del calor. Funde
20 a 69° y es bastante volátil. La diferente solubilidad del clorobutiluretano y del diuretano, hace posible una separación cuantitativa de ambas sustancias.

El rendimiento de clorobutiluretano es de 212 g (secado en el desecador). La determinación analíti-

207736



ca se realiza de la manera más sencilla, mediante cocción durante varias horas con $\text{KOH} \frac{n}{1}$ a reflujo, escapando amoníaco y determinándose el cloro, una vez acidificado con ácido nítrico, con nitrato de plata

5 El análisis elemental dió los siguientes valores en dos preparados:

	Calculado	%	Hallado	%
	C_5 = 60,05	39,61	39,19	40,73
	H_{10} = 10,08	6,65	6,37	6,84
10	N = 14,01	9,24	10,20	8,54
	Cl = 35,46	23,39	21,00	21,92
	O_2 = 32,00	21,11	22,43 determinado directamente	22,00 determinado directamente.
15	151,60	100,00	99,19	100,03

El peso molecular de 151,6 fué confirmado de acuerdo con Rast, B.55, 1051 y 3727.

20 2.) 3 moles de butanodiol-1,4 = 270 g fueron mezclados en el mismo aparato que en el ejemplo 1º con 140 g. de ácido acético glacial, calentándose la solución obtenida hasta los 80°. Se introdujo una fuerte corriente de cloruro de cianógeno. Al cabo de unas tres horas, la mezcla reactiva se calentó hasta los 95° y dió principio la precipitación de cristales incoloros, que en el curso de 30 minutos llenaron en su mayor parte el recipiente de reacción.

25

Se enfrió la mezcla reactiva y se aspiró



13 F

207736

de benzol.

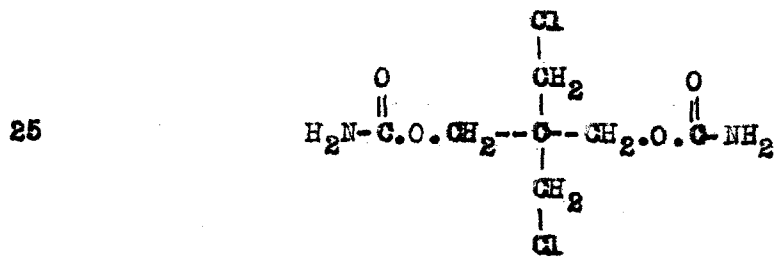
Una vez que se hubo formado una abundante precipitación de cristales, se aspiró y se trató la sustancia sólida como arriba. El filtrado formó dos capas, la superior de las cuales era una solución benzólica de diclorobutano mientras que la inferior era esencialmente butanodiol inalterado.

Este fué empleado para una nueva reacción. Se repitió de nuevo el mismo proceso.

Se obtuvieron de esta forma partiendo de

- 270 g de butanodiol = 3 mol.
- 305 g de 1-clorobutiluretano = aprox. 2 mol.
- 85 g de butanodiol-diuretano = aprox. 1/2 mol

4.) 100 g de pentaeritrita fueron finamente pulverizados e introducidos en 400 g de ácido acético glacial y la mezcla se llevó a ebullición. Se hizo entrar cloruro de cianógeno hasta que ésta ya no fué absorbido. Fueron preciso para ello 4-5 horas. La mezcla reactiva fué vertida en agua de hislo, con lo cual tuvo lugar la precipitación de cristales incoloros, cuyo análisis deja conjeturar principalmente una sustancia de la composición siguiente:



207736

13FE



Este dicloro-diuretano puede condensarse con aldehidos para obtener resinas endurecibles de elevado punto de reblandecimiento.

5.) En un autoclave plateado de 1 l de capacidad útil se introduce una solución enfriada a -25° de 4 moles de cloruro de cianógeno = 242 g en 500 g de cloruro de metileno.

Se cierra el autoclave y se caldea. A una temperatura del contenido de 60° el autoclave acusa una sobrepresión de aproximadamente 5 atm.

En el curso de 2 1/2 horas se añaden lentamente mediante bomba y removiendo constantemente 4 moles = 360 g de butanodiol, con lo cual aumenta algo la temperatura. Se dosifica la entrada de tal modo, que retirándose la calefacción, la temperatura de la mezcla reactiva permanece entre 60 y 65° . La sobrepresión desciende hacia el final de la reacción a 1,5 atm.

A continuación se sigue removiendo durante unas 2 horas a $60 - 65^{\circ}$. Después de enfriado a 15° se extrae mediante cocción el contenido del autoclave con 600 g. de cloruro de metileno y se filtra en caliente. La solución de cloruro de metileno contuvo cloruretano y una pequeña cantidad de diclorobutano. Se enfrió fuertemente la solución, recristalizándose los cristales casi incoloros precipitados desde agua. Después del secado a 40°C se obtuvo un rendimiento de 332 g de cloruretano puro.

El residuo del filtrado consistió en 176 g

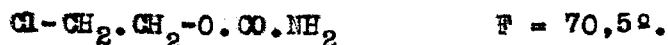
207736 13 53



de diuretano. El diclorobutano fué aislado de la solución de cloruro de metileno; 122 g en bruto.

6.) En un autoclave plateado de 1 l de capacidad útil se vierte una solución enfriada a -25° de 300 g de cloruro de cianógeno en 400 g. de cloruro de metileno, calentándose el contenido a 60° . En el curso de 3 horas se añaden por medio de una bomba 248 g. de etilenglicol anhidro, removiendo constantemente. La reacción transcurre análogamente a la descrita en el ejemplo 5.

La mezcla reactiva demostró ser soluble en cloruro de metileno, sin dejar residuo, mientras que en el fondo se recogió una pequeña cantidad de glicol no transformado. La transformación transcurrió con 86% del rendimiento teórico, pudiéndose determinar como producto de transformación únicamente cloroetilcarbamato



	Calculado	hallado
C	29,15 %	28,40
H	4,89 %	5,11
N	11,33 %	11,03
Cl	28,74 %	27,29
O	25,91 %	

100,02 %

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania el 14 de Marzo de 1952, bajo el número D. 11.816 IVc/12 ó, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

13



207736

- O - N O T A - O -

207736

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

1º. - Un procedimiento para la obtención de combinaciones, que además de radicales de carbamato contienen cloro, caracterizado por hacerse actuar cloruro de cianógeno sobre combinaciones con por lo menos 2 grupos hidroxilo.

10

2º. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por obtenerse cloruretanos además de diuretanos por transformación de alcoholes polivalentes, por ejemplo butilenglicol, con cloruro de cianógeno.

15

3º. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por realizarse la transformación en el flujo de fusión del producto de partida, que tiene varios grupos hidroxilos, por ejemplo del alcohol polivalente.

20

4º. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por realizarse la transformación en disolventes orgánicos, por ejemplo ácido acético glacial, benzol y similares.

5º. - Un procedimiento para la producción

13F



207736

de cloruretano.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 13 FEB 1953

P. A.
Martín de Elzabury
P. A. Fedat.
[Handwritten signature]