

20  
PATENTE DE INVENCION



SC.1163/1184

220952  
220952

M E M O R I A     D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS DERIVADOS  
"DEL ETILENO".

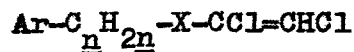
=====

SOLICITANTES: SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE POULENC,  
entidad francesa, domiciliada en 21 Rue Jean Goujon,  
Paris, Francia.

=====

La presente invención, en cuya realización ha participado Monsieur Jean METIVIER, se refiere a nuevos derivados de etileno, particularmente interesantes como fungicidas e insecticidas.

5. Los compuestos según la presente invención responden a la fórmula



en la que Ar representa un radical arilo, de preferencia fenilo, que puede llevar uno o varios sustituyentes,

10. tales como, en particular, un átomo de halógeno o un



220952

Se ha comprobado que los productos obtenidos con arreglo a la presente invención son fungicidas notables y pueden, por consiguiente, aplicarse, no tan solo en el dominio agrícola, sino también en medicina humana y veterinaria. Presentan igualmente propiedades

45. insecticidas (más especialmente propiedades acaricidas) que son particularmente interesantes. Los compuestos que mejor convienen a esta utilización son aquellos que responden a la fórmula general precedente en la que

50. X representa el grupo  $-SO_2-$ , Ar un grupo cloro-4 fenilo, metilo-4 fenilo o metoxi-4 fenilo y  $n$  es igual a 0 ( $C_nH_{2n}$  que representan una simple unión), a saber:

- el dicloro-1,2-p-clorofenilosulfonilo-1 etileno,
- el dicloro-1,2-p-metilofenilosulfonilo-1 etileno, y
- 55. - el dicloro-1,2 p-metoxifenilosulfonilo-1 etileno.

Cuando se utilizan como fungicidas o insecticidas agrícolas, los productos según la invención, pueden condicionarse en diferentes formas, según la aplicación a la que están destinados, pero, por lo general, se los emplea asociados a un diluyente inerte de modo que se obtengan composiciones tales como polvos, pulverizaciones, aerosoles, emulsiones o soluciones en

60. medio orgánico o hidro-orgánico. En el caso de emulsiones acuosas, es preferible añadir un agente humedecedor, dispersador o emulgador del tipo iónico, o, de preferencia, no iónico, no siendo estos últimos sensibles a los electrolitos. La emulsión se prepara

65.

70.



- de preferencia en forma de un concentrado auto-emulgable que contenga la substancia activa disuelta en un agente de dispersión o en un disolvente compatible con el agente de dispersión, estando la composición dispuesta para
75. emplearla mediante simple adición de agua. Los nuevos compuestos pueden utilizarse igualmente mezclados con productos sinérgicos o, más generalmente, con otros insecticidas. Los compuestos fungicidas y pesticidas agrícolas que contienen los compuestos según
80. la invención, en asociación con un diluyente inerte, entran igualmente dentro del área de la presente invención.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, representan el modo en que la invención puede ejecutarse.

85.

EJEMPLO 1.

- A una solución de 19,2 g. de dicloro-1,2 fenilotio-1 etileno (Eb. 22 = 145 - 150°, preparada según N.V. CUSA y H.McCOMBIE Soc. 1937,769) en 60,5
90. cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade poco a poco una solución preparada partiendo de 20,8 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 9,3 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 0,9 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Se deja que se eleve la temperatura de por sí hasta unos 35° en la que se
95. estabiliza. Después se la deja reposar una noche.

La mezcla reaccional se vierte en 300 cm<sup>3</sup> de agua; se separa un aceite que se decanta, se vuelve a tratar con éter y se lava con una solución de bicarbonato sódico. Se seca la solución etérea sobre sulfato de sodio y se concentra a presión reducida; quedan 14,8

100.



220952

g. de un aceite poco coloreado cuyo análisis representa que se trata del dicloro-1,2-fenilosulfoxi-1 etileno.

EJEMPLO 2.

105. A una solución de 20,5 g. de dicloro-1,2 fenilo-tio-1 etileno (Soc. 1937, 769) en 40 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade poco a poco, manteniendo la temperatura a unos 10°, una solución preparada a partir de 24 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 60 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 2 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d= 1,83).
110. La mezcla homogénea se conserva en el agua helada durante una noche, después a la temperatura del laboratorio durante tres días. El precipitado cristalino que se forma se orea, se lava con agua y cristaliza en alcohol etílico. Se obtienen así 7,5 g. de dicloro-1,2
115. fenilosulfonilo-1 etileno que funde a 70° (banco Kofler). Se puede obtener una nueva cantidad de producto precipitando las aguas-madres acéticas con agua.

EJEMPLO 3.

120. A una solución de 24 g. de dicloro-1,2 p-clorofenilotio-1 etileno (Eb.0,7 = 104 - 107°, preparada por analogía con N.V. CUSA y H.McCOMBIE Soc. 1937, 769) en 65 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade de una sola vez, manteniendo la temperatura a unos 10° ,
125. una solución preparada a partir de 10 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 22,5 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Después de algún tiempo de viva agitación, la mezcla se hace homogénea se deja que se eleve la temperatura por
130. sí misma a unos 35°, después se deja reposar una noche.



220952

La mezcla reaccional se vierte después en 350 cm<sup>3</sup> de agua, pronto se precipita y cristaliza un aceite; se orea, se lava con agua y se cristaliza en alcohol. Se obtienen así 21 g. de dicloro-1,2 p-cloro fenilo-sulfoxi-1 etileno que funde a unos 76° (banco Kofler).

135.

EJEMPLO 4.

A una solución de 24 g. de dicloro-1,2 p-cloro fenilotio-1 etileno en 40 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade, gota a gota, durante 20 minutos, y manteniendo la temperatura a unos 8 - 10° , una solución preparada partiendo de 60 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 24 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 130 volúmenes y 2 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Después , al final de la adición, se refrigera en agua helada, a la vez que se agita rápidamente, pasada una media hora la mezcla se hace homogénea. Se la conserva en agua helada durante 6 horas, despues se la deja reposar a la temperatura ambiente (20 - 27°) durante cuatro dias. Se forma un depósito cristalino se orea y se tritura en el mortero con 50 cm<sup>3</sup> de agua, se orea, se seca y recristaliza en alcohol etílico. Se obtienen así 12,8 g. de dicloro-1,2 p-cloro fenilosulfonilo-1 etileno que funde a 101 - 102° (Banco Kofler).

140.

145.

150.

EJEMPLO 5.

A una solución de 60 g. de dicloro-1,2 p-clorofenilosulfoxi-1 etileno en 125 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade la solución preparada, partiendo de 29 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 128 volúmenes, 75 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 1,5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83).

155.

160. La solución homogénea obtenida se calienta a 55°

durante 24 horas. Se refrigera a 5° y se filtra el precipitado obtenido. Después de cristalización en alcohol, se obtienen 47 g. de dicloro-1,2 p-clorofenilo-sulfonilo-1 etileno que funde a 102° (Kofler).

165. EJEMPLO 6.

A una solución de 196,5 g. de dicloro-1,2 p-clorofenilotio-1 etileno en 320 cm<sup>3</sup> de ácido acético, refrigerado a 10°, se añade poco a poco la solución preparada a partir de 200 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada

170. a 125 volúmenes, 480 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 17 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83): durante la adición se mantiene a unos 10°, refrigerando de vez en cuando en agua helada. Una vez que se ha terminado la adición, se deja elevar la temperatura a 35° y cuando se termina

175. la reacción exotérmica se calienta a 50° durante 24 horas.

La mezcla se refrigera después a 5°. Se filtra el precipitado blanco obtenido (240 g. húmedo) y se la recrystaliza en 200 cm<sup>3</sup> de alcohol etílico hirviendo. Después de refrigerada la solución alcohólica, se filtran los cristales obtenidos y se los seca en la estufa en vacío regulada a 40°. Se obtienen 177 g. de dicloro-1,2 p-clorofenilosulfonilo-1 etileno que funde a 102°.

180.

185. EJEMPLO 7.

A una solución de 42,6 g. de dicloro-1,2 p-bromo-fenilotio-1 etileno en 97,5 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade poco a poco la solución preparada a partir de 15 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 190. 34 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 1,5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico



- ( $d = 1,83$ ). Se regula la adición de modo que se mantenga a unos  $10^{\circ}$  con refrigeración por medio de agua helada si esto fuera necesario. Al final de la adición, se deja que se eleva la temperatura a  $32^{\circ}$  después se refrigera por medio de agua helada y se la deja reposar
195. durante la noche. La mezcla reaccional se vierte en 600 cm<sup>3</sup> de agua destilada, la cristalización es inmediata. Se filtra el precipitado obtenido (48 g.) y se le cristaliza en alcohol etílico. Se obtiene
200. el dicloro-1,2 p-bromofenilo-sulfoxi-1 etileno que funde a unos  $68-70^{\circ}$  (Kofler).

EJEMPLO 8.

- A una solución de 56,8 g. de dicloro-1,2 p-bromo-fenilotio-1 etileno en 80 cm<sup>3</sup> de ácido acético,
205. se añade , poco a poco, la solución preparada a partir de 50 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 120 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 2 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico ( $d = 1,83$  ) manteniéndose por debajo de  $10^{\circ}$ . Al final de la adición, cuando la reacción exotérmica ha terminado, se la deja
210. reposar 4 días a la temperatura ambiente. Se filtra el precipitado blanco formado (23 g.) se le cristaliza en el alcohol etílico. Se obtiene el dicloro-1,2 p-bromofenilosulfonilo-1 etileno, que funde a  $80^{\circ}$ .

- El dicloro-1,2 p-bromofenilotio-1 etileno que
215. sirve de materia primera para los ejemplos 7 y 8 se obtiene por condensación del tricloretileno sobre el p-bromotiofenol [Backer & Kramer Rec.trav.chim. 53,1102 (1934)]. A 303 g. de tricloretileno calentado a  $70^{\circ}$  , se añade la solución preparada a partir de
220. 109 g. de p-bromotiofenol y 280 cm<sup>3</sup> de una solución



alcohólica de etilato de potasio a 190 g./litro.

Al final de la adición, se calienta a 60-65°

durante 5 horas en atmósfera de nitrógeno. La mezcla reaccional vuelve a tratarse con agua, y se

225. separa la capa orgánica. Por destilación se recoge la fracción hirviente, a 133 - 134°, a 0,9 mm. Hg. El análisis de esta fracción muestra que se trata del dicloro-1,2 p-bromofenilotio-1 etileno.

EJEMPLO 9.

230. A una solución de 32,85 g. de dicloro-1,2 p-metilofenilotio-1 etileno en 97,5 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade, poco a poco, manteniéndose a unos 10° la solución preparada a partir de 15 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 34 cm<sup>3</sup>

235. de ácido acético y 1,5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Al final de la adición se deja que se eleve la temperatura a 35° y se la refrigera en agua a la temperatura ambiente. Se deja reposar una noche. Se trata como en el ejemplo 7. Después

240. de cristalización en el alcohol se obtienen 30,7 g. de dicloro-1,2 p-metilofenilosulfoxi-1 etileno que funde a 62° (Kofler).

EJEMPLO 10.

245. Se opera como en el ejemplo 8, pero reemplazando los 56,8 g. de dicloro-1,2 p-bromofenilotio-1 etileno por 43,8 g. de dicloro-1,2 p-metilofeniltio-1 etileno.

Se obtienen, después de cristalización en el alcohol metílico, 32 g. de dicloro-1,2 p-metilofenilosulfonilo-1 etileno que funde a 76° (Kofler).

250. El dicloro-1,2 p-metilofenilotio-1 etileno



se prepara como el dicloro-1,2 p-bromofenilotio-1 etileno, pero reemplazando el p-bromotiofenol por el p-tiocresol [Miescher & Billeter: Helv.Chem. Acta 22, 609, 610 (1939)]. El dicloro-1,2 p-metilofenilotio-1 etileno es un líquido que hierve a 120 - 121° a 1 mm. de mercurio.

255.

EJEMPLO 11.

Se opera como en el ejemplo 9, pero reemplazando los 32,85 g. de dicloro-1,2 p-metilofenilotio-1 etileno por 37,05 g. de dicloro-1,2 p-isopropilofenilotio-1 etileno. Después de cristalización en el alcohol se obtienen 25,5 g. de dicloro-1,2 p-isopropilofenilosulfoxi-1 etileno que funde a unos 56° (Kofler).

260.

EJEMPLO 12.

Se opera como en el ejemplo 10, pero reemplazando los 43,8 g. de dicloro-1,2 p-metilofenilotio-1 etileno por 49,4 g. de dicloro-1,2 p-isopropilofenilotio-1 etileno. Después de 4 días de reposo a la temperatura ambiente, se vierte la mezcla reaccional en 1100 cm<sup>3</sup> de agua; el aceite que se forma se extrae con 200 cm<sup>3</sup> después con 100 cm<sup>3</sup> de éter. La capa etérea se lava con una solución de bicarbonato de sodio a 10% para eliminar el ácido acético, después finalmente se lava con agua (100 cm<sup>3</sup>) y se seca sobre carbonato de potasio.

270.

275.

Después de haber lanzado el éter, el aceite residual (44 g.) cristaliza lenta y parcialmente. Se separa la parte cristalizada por filtración y se cristaliza en el éter de petróleo.

280.

El dicloro-1,2 p-isopropilofenilosulfonilo-1 etileno obtenido, funde a 33 - 34° (capilar).



220952

EJEMPLO 13.

285. A una solución de 49,4 g. de dicloro-1,2 p-isopropilofenilotio-1 etileno en 115 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añade poco a poco, manteniéndose por debajo de 10° la solución preparada a partir de 50 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 60 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Cuando la adición ha terminado, se deja elevar la temperatura, hasta el
290. final de la reacción exotérmica. La mezcla reaccional se calienta entonces a 60° durante 24 horas, después se refrigera a unos 5°. Se forma una capa aceitosa que cristaliza fácilmente. Los cristales formados se separan por filtración y se secan (44 g.). Por recristalización en el éter de petróleo, se obtiene el dicloro-
295. 1,2 p-isopropilofenilosulfonilo-1 etileno que funde a 34° (capilar) idéntico a la muestra preparada en el ejemplo 12.

300. El dicloro-1,2 p-isopropilofenilotio-1 etileno se prepara como el dicloro-1,2 p-bromofenilotio-1 etileno, pero reemplazando el p-bromotiofenol por el p-isopropilotiofenol [Gilman & Broadbent : Am. Soc. 69 2054 (1947)]. Es un líquido poco coloreado del que se recoge la fracción que hierve a 124 - 126° a
305. 0,8 mm. de mercurio.

EJEMPLO 14.

310. A una solución de 23,5 g. de dicloro-1,2 p-metoxifenilotio-1 etileno en 65 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añade la solución preparada a partir de 10 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 23 cm<sup>3</sup> de ácido acético,



220952

1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Se trata como en el ejemplo 12 y se obtiene el dicloro-1,2 p-metoxifenilosulfoxi-1 etileno que funde a unos 35 - 36° (capilar).

315. EJEMPLO 15.

A una solución de 23,5 g. de dicloro-1,2 p-metoxifenilotio-1 etileno en 40 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añade la solución preparada a partir de 25 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 60 cm<sup>3</sup> de ácido acético y

320. 1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Cuando ha terminado la adición, se deja elevar la temperatura hasta 35° y cuando la reacción exotérmica termina, se calienta a 60° durante 48 horas. La mezcla reaccional se vierte en 400 cm<sup>3</sup> de agua; se separa un sólido

325. que se orea. Se recristaliza en alcohol etílico; el dicloro-1,2 p-metoxifenilosulfonilo-1 etileno obtenido tiene un punto de fusión de 62° (Kefler).

El dicloro-1,2 p-metoxifenilotio-1 etileno se prepara calentando durante 3 horas a 65-68°

330. en atmósfera de nitrógeno, la mezcla preparada a partir de 168,8 g. de tricloretileno, 160 cm<sup>3</sup> de una solución de etilato de potasio en alcohol etílico a 190 g./litro, 45 g. de p-metoxitiofenol [SUTER & HANSENT: Am.Soc. 54, 4102 (1932)]. La mezcla fría se

335. vuelve a tratar con 450 cm<sup>3</sup> de agua y la capa orgánica que se separa se seca y se concentra a presión reducida. El residuo obtenido (71 g.) se destila a presión

340. reducida; se recoge la fracción que hierve a 132-133° en 1 mm. de mercurio que es el dicloro-1,2- p-metoxifenilotio-1 etileno.



220952

EJEMPLO 16.

345. A una solución de 37,35 g. de dicloro-1,2 p-etoxifenilotio-1 etileno en 97,5 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añade manteniendo a unos 10° la solución preparada a partir de 15 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 34 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 1,5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83) . Se opera como en el ejemplo 9. Después de cristalización en una mezcla éter-éter de petróleo se obtiene el dicloro-1,2 p-etoxifenilosulfoxi-1 etileno que funde a 58° (Kofler).

EJEMPLO 17.

355. Se opera como en el ejemplo 10, pero reemplazando los 43,8 g. de dicloro-1,2 p-metilofenilotio-1 etileno por 49,8 g. de dicloro-1,2 p-etoxifenilotio-1 etileno. Después de 4 días de reposo a la temperatura ambiente, la mezcla reaccional se pone en refrigeración a 3° ; se forma un precipitado que se filtra. Después de cristalización en el alcohol etílico se obtiene el dicloro-1,2 p-etoxifenilosulfonilo-1 etileno que funde a 78° (Kofler).

360. El dicloro-1,2 p-etoxifenilotio-1 etileno es un líquido incoloro que hierve a 135 -137° a 1 mm. de mercurio. Se le prepara como el dicloro-1,2 p-metoxifenilotio-1 etileno reemplazando el p-metoxifenol por el p-etoxitiofenol (preparado según el mismo procedimiento que el p-metoxitiofenol).

EJEMPLO 18.

370. Se opera como en el ejemplo 14, pero reemplazando los 23,5 g. de dicloro-1,2 p-metoxifenilotio-1 etileno por 27,4 g. de dicloro-1,2 (dicloro-2',5' fenilo



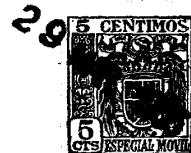
tio)-1 etileno. Después de cristalización en el alcohol se obtiene el dicloro-1,2 (dicloro-2',5' fenilosulfoxi)-1 etileno que funde a unos 116-118° (Kofler).

375. El dicloro-1,2 (dicloro-2',5' fenilotio)-1 etileno se prepara por reacción de dicloro-2,5 tiofenol (obtenido por reducción con estaño del dicloro-2,5 benzol sulfocloruro: STEWART - Soc. 1922 , 2555) sobre el tricloroetileno en presencia de etilato de potasio por analogía con la preparación del dicloro-1,2 p-metoxifenilotio-1 etileno. Es un líquido que hierve a 134 - 136° bajo 1,5 mm. de mercurio.
380. EJEMPLO 19.

385. Se opera como en el ejemplo 18, pero reemplazando los 27,4 g. de dicloro-1,2 (dicloro-2',5' fenilotio)-1 etileno por 25,3 g. de dicloro-1,2,(metilo-2' cloro-5' fenilotio)-1 etileno. Después de una noche de reposo la mezcla cristaliza. Se separa el sólido por filtración y se le recrystaliza en alcohol etílico. El dicloro-1,2 (metilo-2' cloro-5' fenilosulfoxi)-1<sup>etileno</sup> obtenido funde a 115° (Kofler).
390. EJEMPLO 20.

395. El dicloro-1,2 (metilo-2' cloro-5' fenilotio)-1 etileno se prepara como el dicloro-1,2 (dicloro-2' 5' fenilotio)-1 etileno partiendo de metilo-2 cloro-5 benzol-sulfocloruro HUNTRESS & CARTEN : Am.Soc. - 62 , 513 (1940).

400. A una solución de 26 g. de dicloro-1,2 (carboxi-2' fenilotio)-1 etileno en 375 cm<sup>3</sup> de ácido acético a 35°, se añade la solución preparada a partir de 10,4 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes,



25 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Durante la adición, se mantiene a 35°.

Después se deja una noche a la temperatura ambiente.

La mezcla reaccional se vierte en 2 litros de agua;

405. el sólido que se separa se filtra. Después de cristalización en el alcohol etílico el dicloro-1,2 (carboxi-2' - fenilosulfoxi)-1 etileno obtenido funde a 214° (Kofler).

El dicloro-1,2 (carboxi-2' fenilotio)-1 etileno se prepara por condensación del tricloretileno y del

410. ácido tiosalicílico [Org.Syn.Coll.Vol. II, 580 (1946)] en presencia de etilato de potasio. Es un sólido que funde a 176° (Kofler) después de cristalización en benzol.

EJEMPLO 21.

415. A una solución de 18 g. de dicloro-1,2 β-naftilotio-1 etileno en 48 cm<sup>3</sup> de ácido acético se añade la solución preparada a partir de 7 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 17 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 0,7 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Durante la adición

420. se mantiene a unos 12°, después se deja elevar la temperatura a 35° y se refrigera a unos 20°. Se deja una noche a la temperatura ambiente. La mezcla se vierte en 800 cm<sup>3</sup> de agua y se separa un sólido. Se

425. orea (22 g.). Después de cristalización en el alcohol etílico el dicloro-1,2 β-naftilosulfoxi-1 etileno tiene un punto de fusión de 101 - 102° (Kofler).

El dicloro-1,2 β-naftilotio-1 etileno es un líquido que hierve a 164-167° a 0,7 mm. de mercurio. Se prepara condensando el β-naftol [ZINCKE & EISMAYER Ber. 31 755 (1918)] y el tricloretileno en presencia de etilato de potasio por analogía con la condensación

430.



del p-metoxitiofenol y del tricloretileno ( ejemplo 15).

EJEMPLO 22.

435. A una solución en agitación de 21,9 g. de dicloro-1,2 bencilo tio-1 etileno en 40 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade con refrigeración y sin exceder de 10° una mezcla de 25 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes, 60 cm<sup>3</sup> de ácido acético y 2 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Al final de la agitación, se  
440. deja la mezcla reaccional con agitación en un baño de agua helada durante dos horas, después se abandona durante tres días a la temperatura del laboratorio.

La solución obtenida se vierte en 250 cm<sup>3</sup> de agua destilada; se separa un aceite y cristaliza por gratado. El producto obtenido se orea; se lava  
445. con 250 cm<sup>3</sup> de agua y se seca en vacío sulfúrico.

Se obtienen así 20 g. de dicloro-1,2 bencilo-sulfonilo-1 etileno que puede recristalizarse en una mezcla alcohol etílico/éter de petróleo y funde a  
450. 58 - 60°.

Se prepara el dicloro-1,2 bencilotio-1 etileno del modo siguiente:

A 131,5 g. de tricloretileno frío (+ 2°) se añade la solución preparada a partir de 100 cm<sup>3</sup>  
455. de alcohol etílico, 5,75 g. de sodio y 31 g. de bencilo-mercaptano con refrigeración exterior con agua helada y regulando el caudal de modo que la temperatura de la mezcla no exceda de + 7°. Terminada la adición, se deja volver lentamente la temperatura del laboratorio  
460. (20°), después se calienta progresivamente de modo



que la temperatura alcance 75°, temperatura que se mantiene durante una hora y media. Después de refrigeración, se vierte la mezcla en 350 cm<sup>3</sup> de agua; la capa orgánica se separa, se lava dos veces con 250 cm<sup>3</sup> de agua, se seca en carbonato de potasio y se concentra en 20 a 30 mm. de mercurio calentando a 60 - 70°.

465. El residuo obtenido se destila a presión reducida: se recogen 21,4 g. de dicloro-1,2 bencilo-tio-1 etileno que pasa a 100 - 105 de 1,5 a 2 mm.

470. EJEMPLO 23.

A una solución de 32,8 g. de dicloro-1,2 bencilo tio-1 etileno en 97,5 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade con refrigeración y sin exceder de 12° una mezcla de 34 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 15 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 1,5 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83).

475. Terminada la adición se deja que se eleve la temperatura a 35°, después se refrigera en un baño de agua helada y se deja después una noche a la temperatura del laboratorio.

480. Se vierte la mezcla reaccional en 600 cm<sup>3</sup> de agua destilada y se extrae con 200 cm<sup>3</sup>, después con 100 cm<sup>3</sup> de éter. Las soluciones etéreas reunidas se lavan dos veces con 200 cm<sup>3</sup> de una solución saturada de bicarbonato de sodio, después dos veces con 200 cm<sup>3</sup> de agua destilada y se secan en carbonato potásico.

485. Se filtra la solución y se retira el éter bajo presión reducida. El residuo aceitoso triturado con 100 cm<sup>3</sup> de éter de petróleo, cristaliza.

Después de secado en vacío, se obtienen 22,5 g. 490. de dicloro-1,2 bencilosulfoxi-1 etileno que funde a

48-49° (tubo capilar).

EJEMPLO 24.

495. A una solución de 25,4 g. de dicloro-1,2 p-clorobencilotio-1 etileno en 87,6 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade, manteniendo la temperatura a unos 10° , una solución preparada partiendo de 22,6 cm<sup>3</sup> de ácido acético, 10 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 1 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Después de terminada la adición se deja que la temperatura se eleve hasta 35°, después se refrigera hasta 20°, y esta temperatura se mantiene durante una noche.

500. La mezcla reaccional se vierte en 800 cm<sup>3</sup> de agua, el sólido que precipita se orea. Después de recristalización en el alcohol, se obtienen 23,5 g. dicloro-1,2 p-clorobencilosulfoxi-1 etileno que funde a 80° (Kofler).

510. El dicloro-1,2 p-clorobencilotio-2 etileno que sirve de materia prima, se prepara del mismo modo que el dicloro-1,2 p-bromofenilotio-1 etileno, pero reemplazando el p-bromotiofenol por el p-cloro-bencilo-marceptano [LEWIS & ARCHER: Am. Soc. 73 . 2109 (1951)]. Es un líquido poco coloreado, que hierve a 120 - 121° a 0,6 mm.

EJEMPLO 25.

515. A una solución de 10 g. de dicloro-1,2 p-cloro-bencilosulfoxi-1 etileno en 40 cm<sup>3</sup> de ácido acético, se añade una solución de 4 cm<sup>3</sup> de agua oxigenada a 125 volúmenes y 0,4 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83). Se calienta en la estufa a 60° durante 40 horas. Por refrigeración en el agua helada se obtiene una precipita-

520.



220952



220952

ción abundante ( 7 g.). Después de cristalización en alcohol etílico el dicloro-1,2 p-clorobencilosulfonilo-1 etileno obtenido, tiene un punto de fusión de 85-86º (Kofler).

525. Se puede recuperar una nueva cantidad de producto, diluyendo las aguas madres acéticas con agua

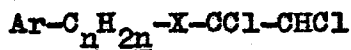
N O T A

530. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde

535. a una patente presentada en Inglaterra con fecha 30 de Marzo de 1954, nº 9360/54, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años, en España:

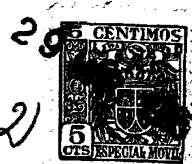
"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVOS DERIVADOS DEL ETILENO"; caracterizándose por lo siguiente:

545. 1º.- Procedimiento para la obtención de nuevos derivados del etileno, en tanto que no estén destinados al empleo en terapéutica humana, caracterizándose porque dichos compuestos o derivados, responden a la fórmula general



550. en la que Ar representa un radical arilo (de preferencia fenilo) que puede llevar uno o varios sustituyentes

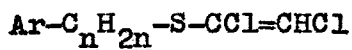
220952



tales como en particular, un átomo de halógeno, o un grupo alilo, alcoiloxi, carboxi o nitro, siendo  $n$  igual a 0, 1, 2 ó 3, y representando X un grupo SO ó SO<sub>2</sub>.

555.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizándose porque se oxidan los productos que responden a la fórmula general



560.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de nuevos derivados del etileno; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los anteriores ejemplos.

Esta memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 MAR. 1955

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES  
RHONE POULENC.

Per Fada de J. GOMEZ ACEBO