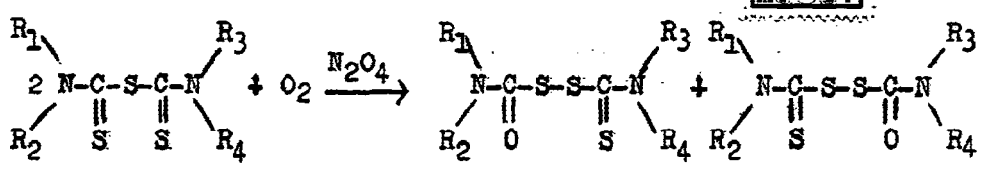


ción disulfuro de dibutilcarbamoildimetiltiocarbamoilo, di
sulfuro de dimetilcarbamoildietiltiocarbamoilo y su isóme
ro de posición disulfuro de dietilcarbamoildimetiltiocarba
moilo, disulfuro de dimetilcarbamoildihexiltiocarbamoilo
y su isómero de posición disulfuro de dihexilcarbamoildi-
metiltiocarbamoilo, disulfuro de dimetilcarbamoildibenci
lcarbamoilo y su isómero de posición disulfuro de diben
cilcarbamoildimetiltiocarbamoilo, disulfuro de dietilcar-
bamoiltetrametilentiocarbamoilo y su isómero de posición
10 disulfuro de tetrametilencarbamoiltiltiocarbamoilo, disul-
furo de dimetilcarbamoilpentametilentiocarbamoilo y su
isómero de posición disulfuro de pentametilencarbamoildi-
metiltiocarbamoilo, y disulfuro de ciclohexilmetilcarba-
moildietiltiocarbamoilo y su isómero de posición disulfu-
15 ro de dietilcarbamoilciclohexilmetiltiocarbamoilo.

Los oxidisulfuros son adecuados para diversas a-
plicaciones tales como agentes bacteriostáticos, fungistá-
ticos, fungicidas agrícolas y agentes contra la putrefac-
ción.

20 Los oxidisulfuros se preparan de acuerdo con el
procedimiento del presente invento haciendo pasar un gas
que contenga oxígeno libre, por ejemplo oxígeno o aire,
como agente oxidante, y tetróxido de nitrógeno como cata-
lizador por un monosulfuro de tiocarbamoilo, denominado
25 comúnmente monosulfuro de tiouram, y separando los oxidi-
sulfuros resultantes de la mezcla de reacción. La ecua-
ción para esta reacción que abarca un reajuste es como si-
gue:



5 Cuando R₁, R₂, R₃ y R₄ son iguales, el producto es un oxi disulfuro simple pero, cuando cualquiera de estos cuatro radicales difiera de alguno de los otros, el producto es una mezcla de isómeros de posición.

10 La cantidad de gas conteniendo oxígeno libre que se emplea es preferiblemente por lo menos una cantidad aproximadamente estequiométrica, ya que las cantidades menores rebajan considerablemente el rendimiento. El catalizador de tetróxido de nitrógeno se emplea en una cantidad que favorezca la reacción del monosulfuro de tiouram para

15 pasar a los oxidisulfuros. Se observa catálisis significativa con una cantidad tan baja como 0,1 moles aproximadamente de tetróxido de nitrógeno, e incluso menos en algunos casos (es decir, 0,01 moles) por mol de monosulfuro de tiouram, pudiendo emplearse cantidades que ascienden

20 hasta 0,5 moles, aproximadamente, de tetróxido de nitrógeno y más. Las cantidades mayores son aplicables generalmente cuando se emplea un disolvente acuoso, y las cantidades menores son útiles cuando se emplean disolventes orgánicos. Hay que emplear ambos reactivos, ya que los oxidisulfuros

25 no se forman cuando se emplea cualquiera de estos reactivos solo.

La reacción se realiza normalmente a una temperatura comprendida entre 0^o C. aproximadamente y 35 ^o C., aproximadamente. A mayores temperaturas, por ejemplo por

30 encima de unos 60 ^o C., se origina una descomposición del



producto con la correspondiente disminución en el rendimiento. Sin embargo, pueden mantenerse temperaturas menores de 0° C. en sistemas no acuosos.

5 Puede emplearse agua como medio para la reacción. Cuando convienen condiciones anhidras, se emplea un sistema disolvente inerte, por ejemplo tolueno, benceno o cloroformo. No se necesitan disolventes cuando el monosulfuro de tiouram es un líquido. Normalmente, la mezcla de reacción se suele agitar para asegurar un contacto íntimo
10 entre los reaccionantes durante la reacción.

Los oxidisulfuros de menor peso molecular que son sólidos pueden separarse de la mezcla de reacción filtrando o centrifugando, mientras que los oxidisulfuros aceitosos de mayor peso molecular pueden separarse de la mezcla
15 de reacción evaporando el disolvente a presión reducida. En el caso de que no se haya empleado ningún disolvente, sólo se necesita un lavado alcalino.

Los oxidisulfuros del invento pueden prepararse también por la acción sobre monosulfuros de tiouram de oxidantes que no sean el tetróxido de nitrógeno. Se consigue un buen rendimiento de oxidisulfuro cuando se oxidan
20 monosulfuros de tiouram con un nitrilo, por ejemplo nitrilo sódico en presencia de un ácido fuerte tal como ácido clorhídrico, a condición de agitar enérgicamente la mezcla de reacción en presencia de aire. En este caso, el tetróxido de nitrógeno se produce in situ. El monosulfuro de tiouram puede oxidarse pasando al oxidisulfuro mediante ácido nítrico concentrado frío, pero la reacción es difícil de controlar. Pueden emplearse compuestos peroxigenados, tales como ácido peracético, peróxido de hi-
25
30



drógeno e hidropéroxido de butilo terciario, para preparar oxidisulfuro, pero, en general, los rendimientos son pequeños.

El procedimiento del presente invento se ilustra por los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1

Se hizo una papilla de monosulfuro de tetrametil-
tiouram, (416 gr., 2,0 moles) en 1.500 ml. de agua y 500
gr. de hielo machacado. La mezcla se agitó enérgicamente
mientras se hacía burbujear tetróxido de nitrógeno (55
gr., 0,6 moles) mezclado con aire, que pasaba a través de
un tubo de dispersión de vidrio fritado, y se hacía bur-
bujear aire sólo por el interior de la mezcla pasando a
través de un tubo de dispersión de vidrio fritado adjun-
to. La temperatura se mantenía a 0-10 ° C. La papilla ama-
rilla de monosulfuro de tetrametiltiouram se volvía blan-
ca después de haber añadido la totalidad del tetróxido de
nitrógeno (50 minutos). Se filtró a la bomba el sólido y
se secó en una estufa de vacío a 50 ° C. El rendimiento
fue 415 gr., es decir, 93 % del teórico (basado en el mo-
nosulfuro de tetrametiltiouram). El punto de fusión fue
103-106 ° C. Calculado para $C_6H_{12}N_2O_3S_3$ o disulfuro de di-
metilcarbamoildimetiltiocarbamoilo:

C=32,2%, H=5,36%, N=12,5%, O=7,15%, S=42,8%.

Encontrado: C=32,3%, H=5,52%, N=12,37%, O=7,01%, S=42,8%.

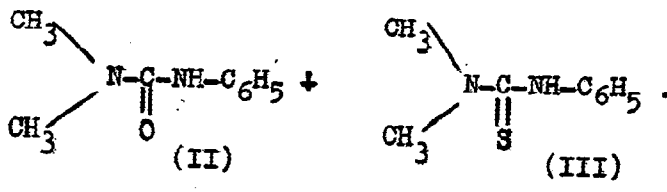
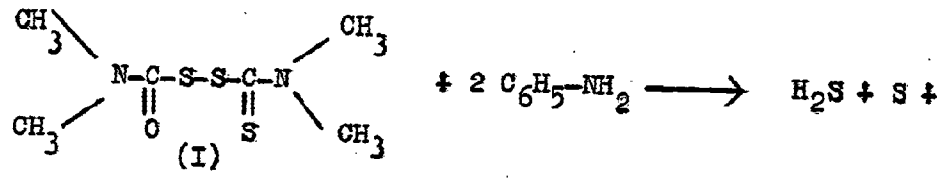
El espectro infrarrojo de este material acusa una fuerte absorción en la región adscrita a grupos carbonilo.

El análisis elemental y los resultados del ensayo infrarrojo sugieren la estructura que se indica en (I)

288945

a continuación. Para comprobar esta estructura, se trató el material con 2 moles de anilina en tolueno. Se desprendió sulfuro de hidrógeno y se detectó azufre libre en los sólidos precipitados de tolueno por éter de petróleo. El sólido bruto se separó en dos productos principales, A y B, por tratamiento con agua hirviente. La porción A, que se disolvió en agua hirviente, precipitó al enfriar. Fundía a 127-132 ° C. y su punto de fusión no se rebajó al mezclar con una muestra pura de 1,1-dimetil-3-fenilurea (II). El espectro infrarrojo de A fue idéntico al de una muestra pura de (II).

La porción B, que era insoluble en agua hirviente, se recristalizó de etanol, identificándose como 1,1-dimetil-3-feniltiourea (III), por el punto de fusión y por su espectro infrarrojo.



EJEMPLO 2

Se hizo una papilla de monosulfuro de tetrametil-tiourea (20 gr., 0,1 moles) en 150 ml. de tolueno a temperatura ambiente (20 ° C.) agitando enérgicamente. Se hizo burbujear por el interior de la mezcla tetróxido de nítrógeno (4,6 gr., 0,05 moles) mezclado con aire. Los sólidos

288945



dos se disolvieron lentamente y, cuando se había añadido la totalidad del tetróxido de nitrógeno (15 minutos), la espuma amarilla de la parte superior de la mezcla de reacción se había vuelto blanca. La solución toluénica se decoloró con carbón y se filtró. El material oxidado se precipitó en forma de cristales blancos de nieve al añadir éter de petróleo. Se filtro el sólido a la bomba y se secó en una estufa de vacío a 50 ° C. El rendimiento de disulfuro de dimetilcarbamoildimetiltiocarbamoilo fue 21 gr., o sea, 94 % del teórico.

EJEMPLO 3

Se disolvió monosulfuro de N,N-dimetil-N',N'-dibutiltiouram (29,2 gr., 0,01 moles) en 50 ml. de cloroformo a temperatura ambiente (20 ° C.) y se agitó energicamente mientras se hacía burbujear tetróxido de nitrógeno (4,6 gr., 0,05 moles) mezclado con aire. Después de haber añadido la totalidad del tetróxido de nitrógeno, se evaporó el cloroformo a presión reducida, dejando un aceite viscoso de color amarillo claro. El rendimiento de mezcla isómera de disulfuro de dimetilcarbamoildibutiltiocarbamoilo y disulfuro de dibutilcarbamoildimetiltiocarbamoilo fue 30 gr., o sea 97 % del teórico.

EJEMPLOS 4 a 11

Se prepararon 8 oxidisulfuros más, de acuerdo con el método del Ejemplo 3, empleando 0,05 ó 0,1 moles de monosulfuro de tiouram y medio mol de N_2O_4 (mezclado con aire) por mol de monosulfuro, como se indica en la tabla que se da a continuación. Todos los productos eran aceites viscosos de color amarillo claro.

288945



Ejemplo.	Grupos sobre N		Monosulfuro de tiouram empleado		Rendimiento de oxidisulfuro, %
	Grupos sobre N	Grupos sobre N'	Grupos sobre N'	Moles	
4	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ 0,1	95
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ 0,05	92
6	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ 0,12	96
7	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉ 0,05	96
8	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	C ₆ H ₁₃ 0,05	95
9	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂	0,1	94
10	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₅	0,1	83
11	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ 0,1	83

288945



EJEMPLOS 12 a 15

Se hizo una papilla de monosulfuro de tetrametil-
ticourem (208 gr., 1 mol) en 1.200 ml. de tolueno y se hi-
zo burbujear aire a través de porciones pesadas de tetró-
5 xido de nitrógeno, haciéndose pasar después por la papi-
lla lo mismo que en el Ejemplo 1. Se realizaron reaccio-
nes con y sin enfriamiento exterior con hielo. Hubo algo
de desprendimiento de dióxido de azufre a las temperatu-
ras de reacción mayores. Se consideraba que las reaccio-
10 nes habían terminado cuando la espuma amarilla de la par-
te superior de la mezcla de reacción se había vuelto blan-
ca. Se pesaba el N_2O_4 que no se había consumido y se cal-
culaba la cantidad empleada. Las soluciones se filtraron
en caliente, se concentraron hasta 800 ml. y se precipitó
15 el oxidisulfuro añadiendo éter de petróleo. Estos resulta-
dos se resumen como sigue:

228945

Ejemplo	N ₂ O ₄ consumido		Temp. de reac- ción, ° C.	Olor a SO ₂	Rendimiento de oxidisulfuro	
	gr.	moles			gramos	Por ciento
12	23	0,25	hasta 60s	Fuerte	141	63,5
13	10	0,11	30-35	Algo	180	81
14	8	0,09	20-25	Ligero	186	84
15	10	0,11	15	Débil	200	90

! H !

288945





EJEMPLO 16

5 Para determinar si es necesario un disolvente de alguna clase en la oxidación de un monosulfuro de tiouram líquido, se hizo pasar una cantidad catalítica de tetróxido de nitrógeno (0,5 gr., 0,006 moles) por medio de una corriente de aire, por 8 gr. (0,03 moles) de monosulfuro de tetraetiltiouram, que es un líquido, en un tubo de ensayo enfriado exteriormente con hielo. Se hizo burbujear 10 aire durante 15 minutos. El color oscuro del monosulfuro de tiouram se hizo mucho más claro al convertirse en el oxidisulfuro, es decir, disulfuro de dietilcarbamoildietil tiocarbamoilo. El rendimiento de aceite ámbar claro fue casi cuantitativo.

15 Los ejemplos anteriores demuestran que el invento proporciona un nuevo procedimiento para producir los compuestos químicos con rendimiento muy elevado, siendo dichos compuestos altamente útiles como agentes bacterios 20 táticos, fungistáticos, fungicidas agrícolas y agentes contra incrustaciones como se describe en la Memoria de la Patente N^o. 288.948 que protege el método de conservación de materiales diversos mediante el uso de estos compuestos.

25 Se comprenderá que pueden hacerse varias modificaciones y cambios en el invento sin apartarse de su espíritu y, por tanto, el invento está limitado únicamente por el alcance de las reivindicaciones que figuran al final.

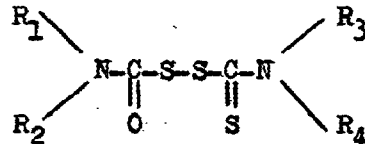
288945



N O T A

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

1.- Un procedimiento de preparación de un disulfuro de carbamoiltiocarbamoilo que tiene la fórmula estructural:



donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son radicales seleccionados del grupo constituido por radicales alifáticos saturados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono y R_1 más R_2 y R_3 más R_4 junto con el átomo de nitrógeno contiguo forman un anillo heterocíclico, que comprende hacer pasar por un monosulfuro de tiocarbamoilo que tiene la fórmula estructural:



donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen la misma significación dada arriba, una cantidad, por lo menos, aproximadamente estequiométrica de gas conteniendo oxígeno libre, e introducir en dicho monosulfuro de tiocarbamoilo por lo menos indicios de tetróxido de nitrógeno por mol del monosulfuro suficientes para originar la formación de disulfuro de carbamoiltiocarbamoilo, a una temperatura suficientemente

288945



baja para evitar la descomposición sustancial de los productos de reacción y separar el disulfuro de carbamoilitio carbamoilo resultante de la mezcla de reacción.

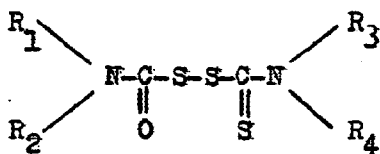
5 2.- El procedimiento según se describe en la reivindicación 1, en el que la cantidad de tetróxido de nitrógeno está comprendida entre 0,1 moles aproximadamente, y 0,5 moles, aproximadamente, por mol de monosulfuro y la temperatura está comprendida entre 0 ° C., aproximadamente y 35 ° C., aproximadamente.

10 3.- El procedimiento según se describe en la reivindicación 2, en el que se emplea agua como medio de reacción.

15 4.- El procedimiento según se describe en la reivindicación 1, en el que se emplea un disolvente orgánico inerte como medio de reacción.

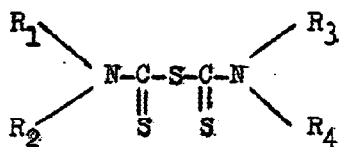
5.- El procedimiento según se describe en la reivindicación 1, en el que el gas conteniendo oxígeno libre es aire.

20 6.- Un procedimiento de preparación de disulfuro de carbamoilitiocarbamoilo que tiene la fórmula estructural:



25 donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son radicales alifáticos saturados que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, que comprende hacer pasar por un monosulfuro de tiocarbamoilo que tiene la fórmula estructural:

288945



5 donda R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen la misma significación que
 arriba, una cantidad por lo menos aproximadamente este-
 quiométrica de un gas conteniendo oxígeno libre, e intro-
 ducir en dicho monosulfuro de tiocarbamoilo una cantidad,
 por lo menos de aproximadamente 0,1 moles, de tetróxido
 10 de nitrógeno por mol del monosulfuro suficiente para ori-
 ginar la formación de disulfuro de carbamoiltiocarbamoilo,
 a una temperatura suficientemente baja para evitar la des-
 composición sustancial de los productos de reacción y se-
 parar el disulfuro de carbamoiltiocarbamoilo resultante de
 15 la mezcla de reacción.

7.- Un procedimiento para la preparación de disul-
 furo de dimetilcarbamoildimetiltiocarbamoilo que compren-
 de hacer pasar por monosulfuro de tetrametiltiouram por
 lo menos una cantidad estequiométrica de aire y de 0,1 mo-
 20 les, aproximadamente, a 0,5 moles, aproximadamente, de te-
 tróxido de nitrógeno por mol del monosulfuro, a una tempe-
 ratura comprendida entre 0° C., aproximadamente y 35° C.,
 aproximadamente, y separar el disulfuro de dimetilcarbe-
 moildimetiltiocarbamoilo de la mezcla de reacción.

8.- Un procedimiento para la preparación de disul-
 furo de dietilcarbamoildietiltiocarbamoilo que comprende
 hacer pasar por monosulfuro de tetraetiltiouram por lo me-
 nos una cantidad estequiométrica de aire y de 0,1 moles,
 aproximadamente, a 0,5 moles, aproximadamente, de tetróxi-
 30 do de nitrógeno por mol del monosulfuro a una temperatura

288945



26

comprendida entre 0º C., aproximadamente, y 35 º C., aproximadamente, y separar el disulfuro de dietilcarbamoilo y tiliocarbamoilo resultante de la mezcla de reacción.

5

9.- El procedimiento según se describe en la reivindicación 6, en el que la cantidad de tetróxido de nitrógeno está comprendida entre 0,1 moles, aproximadamente, y 0,5 moles, aproximadamente, por mol del monosulfuro, y la temperatura está comprendida entre 0º C., aproximadamente, y 35 º C., aproximadamente.

10

10.- El procedimiento según se describe en la reivindicación 9, en el que se emplea agua como medio de reacción.

15

11.- El procedimiento según se describe en la reivindicación 6, en el que se emplea un disolvente orgánico inerte como medio de reacción.

12.- Un procedimiento para la preparación de un disulfuro de carbamoilo tiocarbamoilo.

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

20

Esta Memoria consta de dieciséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 SEP. 1963

P. Alberto de Eizaburu
Por Poder

288945