



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: 190 B 39.
=====

309952

Memoria Descriptiva

sobre

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE
MONOTIOCARBONATOS DE ALCOHILENOS".

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE,
entidad francesa, residentes en: 16, cours
Albert 1^{er}, PARIS 8^e, Francia.

El presente invento se refiere a un nuevo
procedimiento para la preparación de monotiocarbo-
natos de alcoholenos y, más particularmente de los
de las olefinas ligeras, especialmente aquellas en
5. que la molécula contiene de 2 a 5 átomos de carbono.



El citado invento se aplica más especialmente a la fabricación de monotiocarbonatos de etileno y de propileno, o de cloropropileno.

5. Los monotiocarbonatos presentan un interés industrial para la preparación de los sulfuros de alcoholenos, cuyo primer término, el más empleado, es el sulfuro de etileno C_2H_4S .

10. Ya es conocido preparar monotiocarbonato de etileno por la reacción del oxiclorigenato de carbono con el mercaptoetanol, pero los rendimientos de esta reacción son reducidos. Otro procedimiento conocido está basado en la reacción del cloroformiato de etilo con el mercaptido de sodio del mercaptoetanol; este método produciría bastantes buenos rendimientos, pero las materias de partida que el mismo emplea son poco corrientes; este procedimiento no es fácilmente practicable en escala industrial. También es conocido condensar tiocianatos con óxido de etileno.

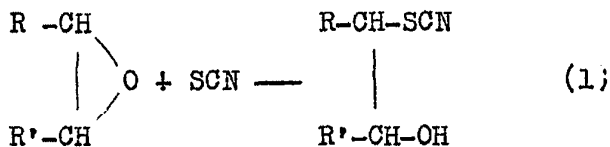
15. El invento permite por el contrario, preparar diferentes monotiocarbonatos de alcoholenos a partir de productos industriales muy accesibles y económicos; hace posible una fabricación sencilla con buenos rendimientos.

20. El nuevo procedimiento, según la invención, consiste en condensar un tiocianato con un óxido de alcoholeno en medio acuoso, muy ácido y en transformar después el hidroxitiocianato de alcoholeno formado, en monotiocarbonato por isomerización, ciclización e hidrólisis. De este modo, la primera fase del nuevo procedimiento puede represen

30.032



tarse por la reacción:



5.

hidroxitiocianato

En estas fórmulas R y R' pueden ser radicales hidrocarbonados, muy particularmente a 1 o 2 átomos de carbono, eventualmente halogenados, por ejemplo, clorados, pudiendo también cada uno de ellos, o ambos a la vez, ser átomos de hidrógeno. El medio acuoso, en el seno del cual tiene lugar la condensación, presenta un pH comprendido entre alrededor de 0 y 3, de preferencia lo más próximo posible a 1.

10.

Este pH puede obtenerse por acidificación por medio de un ácido cualquiera, inorgánico u orgánico, de preferencia naturalmente un ácido fuerte. Es conveniente servirse de un ácido que no corra el riesgo de combinarse con el epóxido utilizado; por esta razón, es conveniente utilizar ácidos tales como sulfúrico o fosfórico. Se han obtenido resultados muy favorables con soluciones de ácido sulfúrico a 40 - 60%.

15.

Según un modo de ejecución preferente, el hidroxitiocianato, formado por la condensación del tiocianato con el óxido de alcoholeno, se separa de su medio acuoso de preparación, para ser isomerizado, ciclizado e hidrolizado en una fase operatoria distinta.

20.

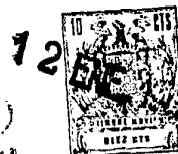
Pueden utilizarse diversos tiocianatos como materia de partida del nuevo procedimiento:

25.

30.

30.

como materia de partida del nuevo procedimiento:



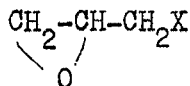
se pueden emplear particularmente tiocianatos de metales alcalinos, alcalino-terrosos u otros, pero en una forma de ejecución especialmente ventajosa, se parte del tiocianato de amonio.

5. Cuando el catión del tiocianato utilizado da en el medio reaccional, sales insuficientemente solubles para producir una solución bastante densa, el hidroxitiocianato formado debe extraerse del medio reaccional, particularmente por medio de un disolvente. El cloroformo es muy conveniente para este efecto. Por regla general se hace necesario recurrir a esta operación de extracción cuando el tiocianato de partida es por ejemplo, el de potasio o el de sodio.
10. Por el contrario, si se utiliza al principio, tiocianato de amonio, las sales amoniacaes, presentes en el medio reaccional, son suficientemente solubles para conferir a este medio una densidad que permite la separación del hidroxitiocianato de alcoholeno por simple decantación; en este caso, el procedimiento según el invento, puede practicarse sin extracción con disolvente.
15. La condensación del tiocianato con el epóxido, según el invento, puede efectuarse a temperaturas que llegan hasta 50°C., pero de preferencia entre 0° y 40°C; se obtienen excelentes resultados en los alrededores de 2° a 12°C. y sobre todo a los alrededores de 5°.
20. El procedimiento, según el presente invento, puede realizarse con los diferentes epóxidos,
- 25.
- 30.

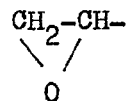


tales como por ejemplo, el óxido de etileno, los óxidos 1_2 y 1_3 de propileno, los óxidos de buteno 1 y buteno 2, etc., o epóxidos halogenados.

5. Se puede tomar por ejemplo, el epóxido halogenado más sencillo

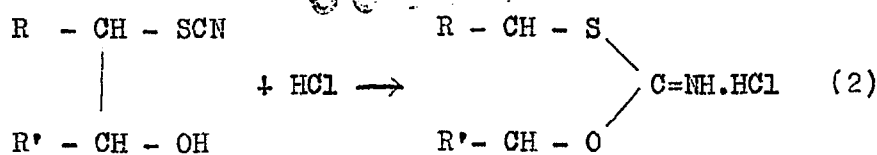


10. es decir, un óxido de halógeno-propileno, en el que X puede ser un átomo de F, Cl, Br o I. Sin embargo, el radical -CH₂X puede comprender varios carbonos, en particular 2 a 6, y puede tener varios halógenos X cuya posición no está forzosamente en alfa con relación al grupo epoxi



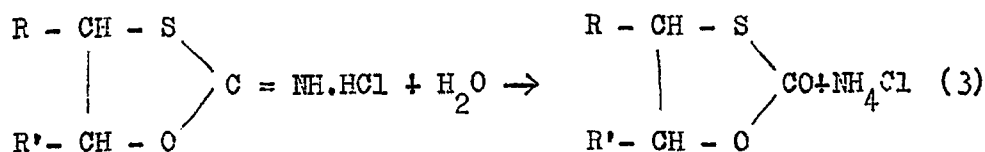
15. Como se ha mencionado anteriormente, la isomerización, la ciclización y la hidrólisis del hidroxitiocianato de alcoholeno, obtenido durante la condensación, puede efectuarse directamente o bien después del aislamiento de la sal de 2-imino 1_3 oxatiolan. Así, el invento puede llevarse a cabo en dos variantes.

20. En la forma de ejecución particularmente práctica, que consiste en efectuar la isomerización, la ciclización y la hidrólisis directa del hidroxitiocianato en una sola operación, este compuesto
25. se somete al calentamiento en presencia de una solución acuosa, ácida concentrada. La transformación puede ilustrarse por las ecuaciones siguientes:



clorhidrato de 2-imino-1-3 oxatiolan

5.



monotiocarbonato

15.

Se sobrentiende que el ácido empleado para la hidrolisis no tiene que ser obligatoriamente HCl, es hasta preferible emplear una solución de ácido sulfúrico de una concentración del orden de 40 a 50%.

20.

Las temperaturas preferibles para esta operación son del orden de 60 a 100°C., temperaturas a las cuales, la reacción es muy rápida, dura por regla general algunos 3 a 5 minutos. El monotiocarbonato obtenido es suficientemente puro para prescindir de su rectificación ulterior, para la mayoría de las aplicaciones. Cuando se trata de preparar un monotiocarbonato de alquileo halogenado, la temperatura preferida es de 100 a 200°C.

25.

En la segunda variante del procedimiento, según el invento, el hidroxitiocianato se somete a la acción de una hidracida gaseosa, a una temperatura suficientemente baja, por regla general del orden de 0 a 20°C. para efectuar la isomerización

30.

según la ecuación (2) anteriormente descrita. La

300052



5. sal de 2-imino-1-3-oxatiol se hidroliza después por calentamiento con un ácido moderadamente concentrado, a una temperatura bastante elevada, por ejemplo, del orden de 100°C. Se produce entonces la reacción (3) que da lugar al monotiocarbonato.

Con objeto de ilustrar el invento se describen a continuación algunos ejemplos de ejecución del mismo, no limitativos.

EJEMPLO 1.

10. Condensación del tiocianato de potasio con óxido de etileno.

15. En un aparato de Grignard de 1 L, provisto de un agitador, de un tubo borboteador de gas, de un refrigerante conectado a una antorcha, de un electrodo de vidrio unido a un pH metro y de una ampolla graduada, se introducen 2 moles de sulfocianuro de potasio en solución en 200 ml de agua. La solución se enfría a + 5°C. y se mantiene a esta temperatura mientras que se hace barbotar óxido de etileno a razón de una mole por hora, es decir alrededor de 25 l por hora. Durante toda la duración del borboteo del gas el pH del medio reaccional se mantiene a 1, por introducción, a partir de la ampolla graduada, de una solución de ácido sulfúrico a 50%. Al cabo de 2 horas se termina la condensación; se somete entonces el medio reaccional a 4 extracciones sucesivas cada una con 100 ml de cloroformo. Después de deshidratación de la solución clorofórmica con sulfato de sodio anhidro, se extrae el disolvente. El hidroxitiocianato de
- 20.
- 25.
- 30.



etileno se obtiene así con un rendimiento de 85% con relación al tiocianato de potasio utilizado.

EJEMPLO 2.

Condensación del tiocianato de amonio con óxido de etileno.

5.

Se efectúa una operación similar a la del Ejemplo 1, partiendo de 2 moles de SCNNH_4 disueltas en 125 ml de agua. Esta sal se ha condensado con 2 moles de óxido de etileno. Para mantener el pH 1 durante la condensación se han introducido en total 117 ml de H_2SO_4 1/1. Después de 2 horas, el hidroxitiocianato de etileno formado, 203 ml, se ha separado por simple decantación de la capa superior del líquido reaccional.

10.

15.

EJEMPLO 3.

Hidrolisis directa del hidroxitiocianato.

Los 203 ml de producto obtenido en el Ejemplo 2 se mezclan con 203 ml de ácido sulfúrico a 45% y la mezcla se pone a 80°C. durante 4 minutos. A continuación de este calentamiento, la solución ácida se enturbia y deja decantar monotiocarbonato. Los 166 g de este cuerpo en estado bruto dieron, después de rectificación, 155 g de este producto puro; el rendimiento en este producto, con relación al tiocianato utilizado, era del 75%. La temperatura de ebullición era de 80-90°C. a 0,15-0,2 mm Hg. El índice de refracción (25-D) se ha hallado igual a 1,5090 contra 1,5085 indicado en la literatura.

20.

25.

30.032



EJEMPLO 4.

Isomerización, ciclización e hidrólisis.

5. Una solución clorofórmica de hidroxitiocianato, obtenida en una operación como la descrita en el Ejemplo 1, se trata con ácido clorhídrico seco a 10°C. durante 1h1/2. El clorhidrato de 2-imino-1-3-oxatiolan, que precipita en el medio clorofórmico, se separa por filtración. Se pone después en una solución de ácido clorhídrico a 10% y se somete a
10. calentamiento a unos 100°C. durante 45 minutos. Se obtiene así monotiocarbonato de etileno con un rendimiento de 71%.

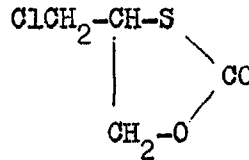
EJEMPLO 5.

15. En una operación similar a la del Ejemplo 2, se condensan 2 moles de tiocianato de amonio con óxido de propileno 1-2. Se introducen 2 moles de este cuerpo gota a gota, manteniendo el pH a 1. Durante la condensación se añaden 110 ml H_2SO_4 1/1.
20. Después de 1h30, el metilhidroxitiocianato de etileno formado (240 ml) se decanta. Estos 240 ml de producto obtenido se hidrolizan con 240 ml de H_2SO_4 a 45%, según el mismo modo operatorio que en el Ejemplo 3.
25. Los 195 gr. de producto bruto así formado han dado después de rectificación, 180 g. de producto puro (monotiocarbonato de propileno). El rendimiento con relación al tiocianato empleado, era de 76%. El producto presentaba una temperatura de ebullición de 64-74°C. a 0,07-0,1 mm Hg. Su índice
- 30.



ces y deja decantar un compuesto orgánico viscoso. Se separan así 290 g de clorometil-5 ona-2 oxatiolano-1,3 bruto (monotiocarbonato de cloropropileno), cuya rectificación suministra 213 g de producto puro:

5.



Este cuerpo tiene un punto de ebullición de 90°C. a 0,15 mmHg, un índice de refracción de 1.5320 para la raya D a 22°C.; su densidad $d_4^{22} = 1.4483$. El rendimiento de la preparación resulta al 70% con relación al tiocianato de amonio utilizado.

10.

- N O T A -

15.

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

20.

el invento corresponde a unas solicitudes de patente presentadas en Francia, con fechas 14 de Enero de 1964 y 14 de Septiembre de 1964, bajo los números PV.960.212 y PV.988.010, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios

25:

Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MONOTIOCARBONATOS DE ALCOHILENOS"; caracterizándose

30.

por lo siguiente:



- 1.^a.- Procedimiento de preparación de monotiocarbonatos de alcoholenos, eventualmente halogenados, caracterizado porque se condensa un tiocianato de metal alcalino, alcalino-terroso o de amonio con un óxido de alcoholeno, en medio acuoso, muy ácido a una temperatura de 0° a 50°C., de modo que se produzca el hidroxitiocianato del referido alcoholeno, y se isomeriza, cicliza e hidroliza después este hidroxitiocianato.
- 5.
10. 2.^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1.^a, caracterizado porque el pH del medio acuoso, muy ácido, está comprendido entre 0 y 3 y se sitúa, de preferencia, en los alrededores de 1.
15. 3.^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1.^a, caracterizado porque el hidroxitiocianato se separa de su medio de preparación antes de ser sometido a la isomerización, la ciclización y la hidrolisis.
20. 4.^a.- Procedimiento, según la reivindicación 3.^a, caracterizado porque la separación se efectúa por extracción con un disolvente orgánico.
25. 5.^a.- Procedimiento, según la reivindicación 3.^a, caracterizado porque la separación se efectúa por simple decantación, cuando el tiocianato de partida es tiocianato de amonio.
30. 6.^a.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la isomerización, la ciclización y la hidrolisis directas del hidroxitiocianato en monotiocarbonato se efectúan en medio acuoso ácido, concentrado, entre



60° y 100°C.

5. 7ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la isomerización, la ciclización y la hidrólisis directas del hidroxitiocianato en monotiocarbonato de halógeno-alcoholeno", se efectúan en medio acuoso, ácido concentrado entre 100° y 200°C.

10. 8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el hidroxitiocianato se isomeriza primero en una sal de 2-imino-1-3 oxatiolan que, a su vez, se hidroliza en caliente, en medio acuoso, moderadamente ácido.

15. 9ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque el óxido de alcoholeno utilizado es un óxido cuya molécula contiene de 2 a 5 átomos de carbono, estando el oxígeno unido a 2 carbonos en alfa o en beta.

20. 10ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque el óxido de alcoholeno contiene un átomo de halógeno unido a un carbono.

25. 11ª.- Procedimiento de preparación de monotiocarbonatos de alcoholenos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 12 ENE. 1965

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES
D'AQUITAINE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODAY