

308472

25 MAR 1965

P- 28.446

Case 491



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 23 de Enero de 1.965, con el núm. 308.472

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de M & T CHEMICALS INC., entidad norteamericana, establecida en Rahway, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

" EL METODO DE PREPARAR UN ESTER DE UN ACIDO TIOCARBOXILICO "

Este invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos tiocarboxílicos. Más particularmente, se refiere a un procedimiento para la preparación de estos ésteres, caracterizado por altos rendimientos y bajo coste.

5

De acuerdo con determinados aspectos suyos, el nuevo procedimiento de este invento para preparar un éster de un ácido tiocarboxílico comprende hacer reaccionar un alcohol con un ácido halocarboxílico en presencia de un hidrocarburo inerte, formando de esta manera el éster del ácido halo-

10

3 08472

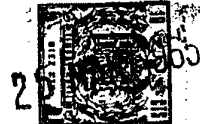


carboxílico; hacer reaccionar dicho éster de ácido halocarboxílico con una sal de sulfuro formando así un polisulfuro orgánico; disociar o escindir por reducción dicho polisulfuro orgánico formando así el éster del ácido tiocarboxílico y recuperar dicho éster de ácido tiocarboxílico.

Los alcoholes que se pueden emplear en la práctica del procedimiento de este invento pueden ser alcoholes primarios, secundarios o terciarios, preferiblemente alcoholes primarios. Característicamente, pueden incluir alcoholes que contienen alcohol, incluyendo grupos alcohol sustituidos de manera inerte. Ejemplos característicos de tales grupos alcohol pueden ser: etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, Sec-butilo, n-amilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, bencilo, etc. Alcoholes ROH típicos pueden incluir: metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, n-hexanol, n-octanol, isooctanol, alcohol bencílico, etc. Se pueden emplear mezclas comerciales, por ejemplo de alcoholes normales o de isoalcoholes. El alcohol preferido puede ser isooctanol $i-C_8H_{17}OH$, en que el grupo alcohol puede ser iso-octilo.

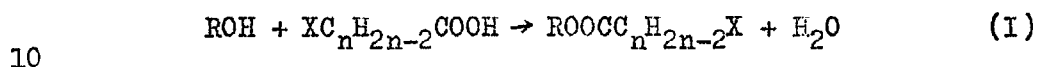
Los ácidos halocarboxílicos que pueden ser empleados en la práctica de este invento pueden ser ácidos carboxílicos con átomos de halogeno, seleccionados preferiblemente entre el grupo que consiste en cloro y bromo, preferiblemente cloro. Los ácidos preferidos pueden ser los que tienen la fórmula $XC_nH_{2n-2}COOH$ y preferiblemente $X(CH_2)_nCOOH$ en que n es un número entero, de forma característica un número entero bajo, por ejemplo de 1 a 4.

Ácidos alcanoicos n-clorosustituidos típicos, los ácidos preferidos, pueden incluir ácido cloroacético, ácido

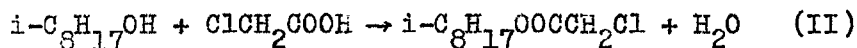


2- cloropropanoico, ácido 3-clorobutanoico, ácido 4-cloropentanoico, etc. Otros ácidos pueden incluir ácido 2-clorobutanoico, ácido 3-cloropentanoico, ácido 1-cloropropanoico, ácido 1-clorobutanoico, ácido bromoacético, ácido 2-bromo-propanoico, ácido 3-bromo butanoico, etc. El ácido preferido puede ser ácido cloroacético.

La esterificación del alcohol con el ácido halocarboxílico puede efectuarse por la siguiente reacción:



y característicamente:

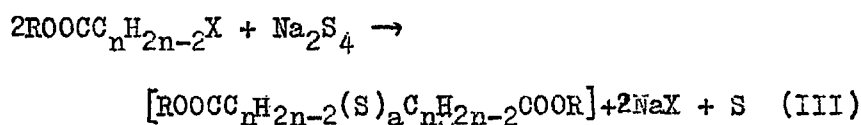


La esterificación se puede efectuar preferiblemente por la adición de un mol de ácido y 1-1,2, por ejemplo 1,07 moles de alcohol a un recipiente de reacción juntamente con una cantidad catalítica, por ejemplo 0,005-0,05, preferiblemente 0,02 moles de catalizador de esterificación. Un catalizador característico de esterificación puede incluir ácidos tales como ácido clorhídrico, o ácido p-toluensulfónico, ácido sulfúrico, etc., o bases tales como hidróxido sódico o hidróxido potásico. Un catalizador preferido puede ser ácido clorhídrico concentrado o ácido p-toluensulfónico. A la mezcla de reacción se puede añadir también un disolvente hidrocarbonado, en cantidad suficiente para formar con agua un azeotropo como subproducto. El hidrocarburo, característicamente tolueno, xileno, heptano o ciclohexano puede estar, de manera característica, presente en una cantidad al menos de medio mol por mol de producto de agua. El disolvente preferido puede ser tolueno.

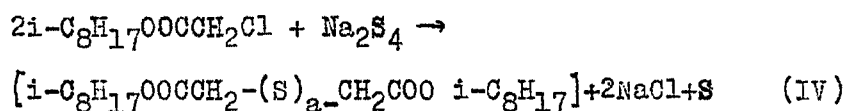


La esterificación se puede llevar a cabo a temperatura de reflujo de 80°C-150°C, por ejemplo 110°C, durante 45-90 minutos, por ejemplo 60 minutos. Durante este período, el agua de subproducto puede ser separada por destilación azeotrópica, y separación del hidrocarburo refluente. Después de separar la cantidad teórica de agua, un mol por mol de ácido empleado, el disolvente restante, preferiblemente tolueno, puede ser separado por destilación. La mezcla resultante de reacción puede ser lavada entonces con una solución acuosa diluida, por ejemplo al 40%, de una base, característicamente carbonato de sodio, hidróxido sódico, etc., y después lavada con agua. El rendimiento del producto de ester, por ejemplo cloroacetato de iso-octilo puede ser mayor que 70% y se puede aproximar al estequiométrico.

El éster así preparado puede ser convertido en un polisulfuro orgánico por reacción con un sulfuro de acuerdo con la siguiente reacción ilustrativa:



y característicamente:



en que $a = 2-4$, preferiblemente 2.

En la práctica del invento de acuerdo con determinados aspectos suyos, el éster del haloácido puede ser sulfurado para formar polisulfuros orgánicos por reacción con una sal sulfuro preferiblemente una sal soluble de sulfuro, preferiblemente una sal de sulfuro de un metal alcalino, tal co

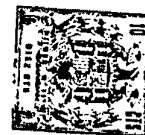


mo disulfuro sódico S_2Na_2 , trisulfuro sódico S_3Na_2 , tetra-
sulfuro sódico S_4Na_2 , disulfuro potásico S_2K_2 , trisulfuro
potásico S_3K_2 , tetrasulfuro potásico S_4K_2 , y polisulfuro
amoníco. La sal sulfuro preferida puede ser tetrasulfuro
5 sódico.

La preparación del polisulfuro orgánico se puede
efectuar por reacción del haloester con al menos la cantidad
equivalente, y preferiblemente 1-1,4 equivalentes, de la sal
sulfuro. Preferiblemente esta última puede ser disuelta en un
10 medio acuoso, característicamente agua, para producir una so-
lución al 35%-40%, por ejemplo al 40%. El haloester y la sal
sulfuro pueden ser calentados con agitación, característica-
mente a 20°C-100°C, por ejemplo 55°C, durante 30-180 minutos,
por ejemplo 120 minutos. Durante este período se puede libe-
15 rar azufre. Después del calentamiento inicial la reacción,
a causa de su exotermicidad, puede permanecer a una tempe-
ratura uniforme característicamente, por ejemplo, a 55°C,
-60°C cuando el producto es cloroacetato de iso-octilo. Pue-
de ser necesario un enfriamiento.

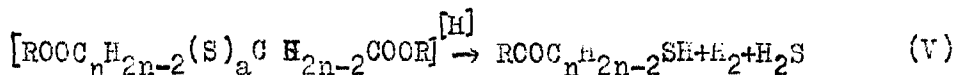
20 Al final de la reacción, la capa superior aceitosa
de polisulfuro orgánico puede ser separada de la capa acuo-
sa, por ejemplo por decantación, y filtrada seguidamente pa-
ra separar el subproducto de azufre que puede estar presen-
te en el polisulfuro. Es un aspecto particular de este in-
25 vento que el polisulfuro (que se supone que está representa-
do típicamente por la fórmula de tipo bis en las anteriores
ecuaciones III y IV) puede ser separado fácilmente de la ca-
pa acuosa después de completar la reacción de sulfuración.
La separación se verifica fácilmente y permite alcanzar ren-
dimientos en polisulfuros que pueden ser de 80%-100% de la
30 cantidad estequiométrica, determinada por el rendimiento de-

3 0 8 4 7 2

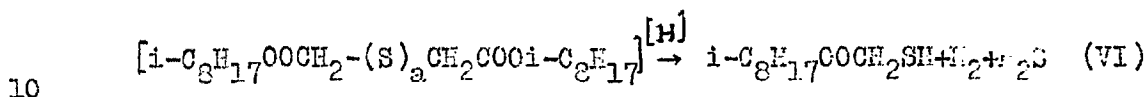


finitivo del tioéster.

El polisulfuro aceitoso puede ser disociado después por reducción, por ejemplo, por reducción con hidrógeno nascente para formar el éster del ácido tiocarbónico de acuerdo con la siguiente reacción:



y característicamente:



en que n = 2, 3 ó 4.

El manantial preferido de hidrógeno nascente para la disociación por reducción puede ser hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, níquel Raney en una "bomba", o más preferiblemente hidrógeno nascente generado "in situ" en el recipiente de reacción, por ejemplo por reacción de un metal activo tal como zinc con una solución acuosa de un ácido, característicamente ácido clorhídrico.

Preferiblemente, el polisulfuro aceitoso puede ser colocado en un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro, condensador, embudo de rotación, y baño de enfriamiento. En la realización preferida, el ácido acuoso, característicamente ácido clorhídrico al 37%, puede ser añadido después al medio de reacción que característicamente puede estar a la temperatura ambiente de 20°C-40°C, por ejemplo 30°C. El ácido puede estar presente en una cantidad de 2-10, por ejemplo 8, moles por mol de polisulfuro presente. El metal activo, preferiblemente zinc, en cantidad de 1-5, por ejemplo 3,6 moles por mol de polisulfuro, puede ser añadido len-



tamente a la mezcla de reacción con agitación durante 60-180 minutos, por ejemplo 120 minutos, mientras la temperatura es mantenida a 10°C-100°C, por ejemplo 40°C-50°C.

Al final del período indicado de reacción, la capa
5 aceitosa puede ser sacada y filtrada para separar el sólido arrastrado. El rendimiento puede ser, característicamente, al menos de 80%, y, comunmente de 85%-90% de producto de éster de ácido tiocarboxílico.

La práctica de este invento puede ser ilustrada
10 con referencia a un ejemplo específico de una realización preferida en que las partes significan partes en peso salvo que se indique lo contrario.

En esta realización ilustrativa del invento, se
pueden añadir 193,9 partes (2 moles) de ácido cloroacético,
15 278 partes (2,14 moles) de alcohol iso-octílico, 80 partes de tolueno, y 4 partes (0,04 moles) de ácido clorhídrico al 37%, a un recipiente de reacción que puede ser calentado después a la temperatura de reflujo de 98°C. Cuando se separan 37 partes de agua de reflujo, la temperatura en el recipiente
20 te puede elevarse finalmente a 150°C-155°C. La masa de reacción incolora y transparente puede ser enfriada entonces a 30°C y lavada con 450 partes de solución acuosa al 4% de carbonato sódico; se pueden recuperar 503 partes de aceite lavado de cloroacetato de iso-octilo.

El aceite recuperado puede ser cargado en un re-
25 cipiente de reacción equipado con agitador, condensador, y termómetro. Se pueden añadir 478 partes de solución acuosa al 40% de tetrasulfuro sódico S_4Na_2 , y 100 partes de agua. La temperatura puede aumentar en 29°C-35°C, en un espacio
30 de 30 minutos. La mezcla de reacción puede ser calentada a

308472



55°C y mantenida a 55°C-60°C durante dos horas. El color de la mezcla puede cambiar desde rojo oscuro a naranja y el pH de la capa acuosa desde 12-13 a 7,5-8 durante la reacción.

Al final de este período, la mezcla de reacción puede ser filtrada, y despreciada la capa acuosa inferior del filtrado. La capa superior aceitosa de 525 partes puede ser cargada en un recipiente de reacción, provisto de agitador, termómetro, condensador, embudo de polvo, y baño de enfriamiento. El aceite puede ser enfriado a 30°C y se pueden añadir 800 partes de ácido clorhídrico acuoso al 37%. Con buena agitación, se pueden añadir 232 partes de zinc pulverizado durante una hora a 40°C-45°C, y el recipiente de reacción puede ser mantenido a esta temperatura durante dos horas más.

La capa aceitosa superior puede ser recuperada y filtrada para separar el material sólido. Se pueden recuperar 460 partes de producto de tioglicolato de isooctilo bruto (80,2% de rendimiento) con el siguiente análisis:

<u>Componente</u>	<u>Calculado %</u>	<u>Encontrado %</u>
Mercapto azufre	11,26	11,16
Azufre total	11,26	11,83
Eloro	0	0,78

Puede ser obtenido un producto puro de tioglicolato de iso-octilo con un punto de ebullición de 125°C a 12 mm. de Hg.

Un aspecto particular de este invento es que permite la preparación de ésteres de ácidos tiocarboxílicos, tales como mercaptoacetato de iso-octilo, por una serie de operaciones cada una de las cuales produce como producto una



composición insoluble en agua. Esto permite una fácil separación de los productos intermedios y finales, con altos rendimientos y con un mínimo de dificultades de tratamiento. Característicamente, tal como se puede notar, los productos intermedios del procedimiento así como el producto final pueden ser recuperados por decantación desde el medio de reacción, seguida por ejemplo por lavado con agua para llevar a cabo una purificación sustancialmente completa. Las técnicas anteriores, en contraste, tienen incluida comunmente una secuencia de reacciones en que se logran comunmente productos intermedios del tipo de ácido tioglicólico, como productos solubles en agua, por ejemplo sales. Esto precisaba la utilización de operaciones adicionales, incluyendo complejas técnicas de extracción, caracterizadas por dificultades de tratamiento y bajos rendimientos.

Aunque este invento ha sido ilustrado con referencia a ejemplos específicos, numerosos cambios y modificaciones de éste que caen claramente dentro del alcance del invento, resultarán evidentes a los técnicos en la materia.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de America, con fecha 24 de enero de 1.964, bajo el Nº 339.894, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

3 0 8 4 7 2

- N O T A -



Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
5 sentan para que sean objeto de la presente solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los si -
guientes:

1. - El método de preparar un éster de un ácido tio-
carboxílico que comprende hacer reaccionar un alcohol con un
10 ácido halocarboxílico formando así un éster de dicho ácido
halocarboxílico, hacer reaccionar dicho éster de dicho áci-
do halocarboxílico con una sal de sulfuro formando así un po-
lisulfuro orgánico, disociar o escindir por reducción dicho
polisulfuro orgánico formando así un éster de ácido tiocar-
15 boxílico, y recuperar dicho éster de ácido tiocarboxílico.

2. - El método de preparar un éster de un ácido
tiocarboxílico según la reivindicación 1, en el que dicho
alcohol es isooctanol.

3. - El método de preparar un éster de un ácido tio-
20 carboxílico según la reivindicación 1, en el que dicho áci-
do halocarboxílico es ácido cloroacético.

4. - El método de preparar un éster de un ácido tio-
carboxílico según la reivindicación 1, en el que dicha sal sul-
furo es un sulfuro de metal alcalino soluble.

5. - El método de preparar un éster de un ácido tio-
25 carboxílico según la reivindicación 4, en el que dicha sal sul-
furo es tetrasulfuro sódico.

6. - El método de preparar un éster de un ácido tio-
carboxílico, que comprende hacer reaccionar un alcohol con un
30 ácido halocarboxílico formando así un éster de dicho áci -



do halocarboxílico y un agua de subproducto, destilar azeo-
tropicamente agua de subproducto desde dicho éster, separar
dicho éster de ácido halocarboxílico de dicho hidrocarburo
inerte, hacer reaccionar dicho éster de dicho ácido halo -
5 carboxílico con una sal sulfuro formando así un polisulfuro
orgánico, disociar por reducción dicho polisulfuro orgánico
formando así un éster de ácido tiocarboxílico y recuperar
dicho éster de ácido tiocarboxílico.

7.- El método de preparar un éster de un ácido tio
10 carboxílico que comprende hacer reaccionar un alcohol con
un ácido halocarboxílico formando así un éster de dicho áci
do halocarboxílico, hacer reaccionar dicho éster de dicho
ácido halocarboxílico con una sal sulfuro formando así un
polisulfuro orgánico, hacer reaccionar dicho polisulfuro or
15 gánico con hidrógeno naciente disociando así por reducción
dicho polisulfuro orgánico y formando un éster de ácido tio
carboxílico, y recuperar dicho éster de ácido tiocarboxíli-
co.

8.- El método de preparar un éster de un ácido
20 tiocarboxílico, según la reivindicación 7, en el que dicho
hidrógeno naciente es producido por la reacción de un metal
activo con un ácido.

9.- El método de preparar tioglicolato de isooc-
tilo que comprende hacer reaccionar alcohol isoocilico con
25 ácido cloroacético formando así cloroacetato de isooctilo,
hacer reaccionar dicho cloroacetato de isooctilo con una
sal sulfuro formando así un polisulfuro orgánico, disociar
por reducción dicho polisulfuro orgánico formando así tio-
glicolato de isooctilo, y recuperar dicho tioglicolato de
30 isooctilo.



10.- El método de preparar tioglicolato de isooctilo según la reivindicación 9, en el que dicha sal sulfuro es un sulfuro de metal alcalino soluble.

5 11.- El método de preparar tioglicolato de isooctilo que comprende hacer reaccionar alcohol isooctílico con ácido cloroacético formando así cloroacetato de isooctilo, hacer reaccionar cloroacetato de isooctilo con una sal sulfuro, formando así un polisulfuro orgánico, disociar por reducción dicho polisulfuro orgánico en presencia de hidrógeno nascente formando así tioglicolato de isooctilo, y recuperar dicho tioglicolato de isooctilo.

10

12.- El método de preparar tioglicolato de isooctilo que comprende hacer reaccionar alcohol isooctílico con ácido cloroacético, formando así cloroacetato de isooctilo y agua de subproducto, destilar azeotropicamente el agua de subproducto desde dicho cloroacetato de isooctilo, separar dicho cloroacetato de isooctilo de dicho hidrocarburo inerte, hacer reaccionar dicho cloroacetato de isooctilo con un tetrasulfuro de metal alcalino, formando así un polisulfuro orgánico, disociar reductivamente dicho polisulfuro orgánico en presencia de hidrógeno nascente formando así tioglicolato de isooctilo, y recuperar dicho tioglicolato de isooctilo.

15

20

13.- El método de preparar tioglicolato de isooctilo que comprende hacer reaccionar alcohol isooctílico con ácido cloroacético, formando así cloroacetato de isooctilo y agua de subproducto, destilar azeotropicamente el agua de subproducto desde dicho cloroacetato de isooctilo, decantar dicho cloroacetato de isooctilo desde dicho hidrocarburo inerte, hacer reaccionar dicho cloroacetato de isooctilo con un tetrasulfuro de metal alcalino formando así

25

30



un polisulfuro orgánico, disociar reductivamente dicho polisulfuro orgánico en presencia de hidrógeno nascente, formando así tioglicolato de isooctilo, y recuperar dicho tioglicolato de isooctilo.

5 14.- El método de preparar un éster de un ácido tiocarboxílico.

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

10 La presente Memoria consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 MAR. 1965

Alfonso de Euzaburu
For Forster

PPR.

M. Ob