

49791



PATENTE DE INVENCION

U.S. Ser. No. 483.852

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION SELECTIVA DE CLORURO DE 1,1,2,2 -tetracloroetilsulfenilo"

. = . = . = . = . = . = .

*Solicitante:* CHEVRON RESEARCH COMPANY, entidad norteamericana, residente en 200 Bush Street, San Francisco, California 94120, EE.UU. de A.

. = . = . = . = . = . = .

5. Esta solicitud se refiere a un procedimiento para preparar de una forma selectiva cloruro de 1,1,2,2-tetracloroetilsulfenil. De una forma más particular se refiere a la preparación de cloruro de 1,1,2,2-tetracloroetilsulfenil por adición directa



de dicloruro de azufre a tricloroetileno.

5. Es bien sabido que el dicloruro de azufre reacciona con olefinas y olefinas halogenadas para formar una amplia variedad de compuestos con contenido de azufre, incluyendo los sulfuros y sulfenil cloruros. Por ejemplo, se ha hecho reaccionar dicloruro de azufre con etileno para formar gas mostaza o sulfuro de dicloretilo,  $(ClCH_2CH_2)_2S$ , y con olefinas fluoradas a elevadas temperaturas y altas presiones (14,06kgs  $cm^2$ ), o, alternativamente, a temperaturas inferiores a  $45^{\circ}C$  en presencia de luz ultravioleta para formar mezclas de haluros de sulfenilo y sulfuros.

10. En todas estas reacciones de técnicas anteriores y, especialmente en las que comprendían olefinas halogenadas, el producto tiende a constituirse en una mezcla de sulfuros, cloruros de sulfenilo y alcanos halogenados. En el mejor de los casos, con relación a la producción de cloruros de sulfenilo, estos procedimientos anteriores dan solamente un 40% aproximadamente de conversión y bajos rendimientos coincidiendo con la formación de cantidades relativamente grandes de subproductos.

15. Ahora se ha descubierto que el cloruro de 1,1,2,2-tetracloroetilsulfenil puede formarse por adición rápida de  $SCl_2$  en tricloroetileno con conversiones de hasta un 80% y rendimientos superiores al 90%.

20. El haluro de sulfenil al que se refiere esta solicitud en particular cloruro de 1,1,2,2-tetracloroetilsulfenil, tiene un valor primordial como material

30.



de partida para la producción de compuestos biológicamente activos. Los métodos anteriores para su preparación comprendían esquemas tortuosos de reacción o tenían conversiones bajas. v.g., inferiores al 50%, y la producción de grandes cantidades de pentacloroetano.

5. Particularmente, el procedimiento de este invento comprende la operación de someter a reacción tricloroetileno con dicloruro de azufre a presión atmosférica y a una temperatura de 50-200°C en presencia de un compuesto elegido del grupo consistente en aminas secundarias y terciarias alifáticas saturadas, aminas heterocíclicas nucleares, tri (inferiores) alquil fosfatos y di (inferiores)alquil fosfocloruratos.

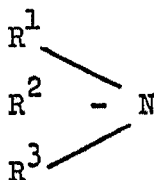
15. Según este invento, la adición selectiva de dicloruro de azufre al tricloroetileno tiene lugar en presencia de una amina secundaria o terciaria alifática saturada, una amina heterocíclica nuclear, un tri-(inferior)alquil fosfato o un di(inferior)alquil fosforoclorurato. La presencia de estos compuestos produce un pro fundo efecto en la promoción o dirección de la producción de cloruro de 1,1,2,2- tetracloroetilsulfenil y, al mismo tiempo, en la eliminación de subproductos. Estos promotores pueden estar presentes en cantidades del orden de tan solo 20 partes por millón hasta el 5% de la mezcla de la reacción. Más comunmente, se hallarán presentes en cantidades del orden de 0,01 a 0,2% del peso de la mezcla de la reacción.

25. Las aminas secundarias y terciarias de este invento comprenden aminas heterocíclicas aromáticas nucleares y nucleares saturadas y alifáticas saturadas.



Las aminas alifáticas de este invento son aquellas en las que 2-3 de los hidrógenos del compuesto-base, amoniac, han sido sustituidos con grupos alifáticos saturados. Estas aminas proceden de la estructura:

5.



10. en la que  $R^1$  es hidrógeno o un grupo alifático saturado con 1 a 12 carbonos, preferiblemente alquilo y mejor aún alquilo inferior, v.g., metilo-hexilo,  $R^2$  y  $R^3$  son grupos alifáticos saturados con 1 a 12 carbonos, preferiblemente alquilo y mejor aún alquilo inferior y en la que  $R^1$  es hidrógeno,  $R^2$  y  $R^3$  pueden ser grupos de polialquileno poliamina con 1 a 12 átomos de carbono.
- 15.

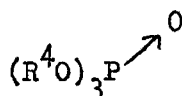
- Como ejemplos ilustrativos de aminas secundarias y terciarias alifáticas saturadas representadas por la fórmula anterior, se citan: dimetilamina, metiletilamina, dietilamina, metil-i-propil-amina, etil-n-propilamina, etilbutilamina, metil-s-butilamina, dipropilamina, di-i-propilamina, metilhexilamina, propilbutilamina, butilamilamina, dibutilamina, diamilamina, butilhexilamina, amilhexilamina, dihexilamina, metildodecilamina, didodecilamina, pentaetil-entetramina, dietilentriamina, tetraetilenpentamina, trietilamina, tributilamina, trihexilamina, trioctilamina, metildietilamina, metiletil-i-propilamina, octilnonildecilamina, octilnonildecilamina, etc.
- 20.
- 25.

30. Las aminas heterocíclicas nucleares empleadas en este invento pueden tener una insaturación aromática nuclear o pueden ser saturadas. Las aminas heterocíclicas



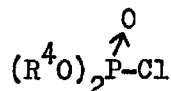
- nucleares son aquellas en las que la estructura del anillo comprende nitrógeno. Estas aminas heterocíclicas tienen un átomo de nitrógeno solo y de 4 a 8 carbonos, 4-5 de éstos comprendidos en el núcleo del anillo. A excepción del heteroátomo, estas aminas son hidrocarbúlicas. Cuando existe una insaturación aromática, habrán 5 carbonos en el anillo con el nitrógeno. Como ejemplos de aminas heterocíclicas ilustrativas que se emplean en este invento se pueden citar: piridina, piperidina, pirrolideno, picolinas, las lutidinas y las colidinas.

Los tri(inferior) alquil fosfatos de este invento tienen la fórmula:



- en la que  $R^4$  es alquilo o haloalquilo con 1 a 12 carbonos y el halógeno del grupo haloalquilo tiene un número atómico de 17 a 35, v.g., cloro o bromo. Preferiblemente  $R^4$  es alquilo con 2 a 4 carbonos. Entre estos fosfatos representados por esta fórmula se hallan: trimetilfosfato, tri-(clorometil)fosfato, trietilfosfato, tri(bromoetil)fosfato, tri(cloroetil)fosfato, tributilfosfato, triamilfosfato, tri-2-etilhexilfosfato, trioctilfosfato, tridodecilfosfato, etc.

De una forma similar, los di(inferiores)alquil fosforocloruratos del invento tienen la fórmula:



- en la que  $R^4$  tiene la equivalencia dada. Son ejemplos de fosforocloruratos comprendidos en esta fórmula: dimetilfosforoclorurato, dicloroetilfosforoclorurato, dietilfosforo-

- 2 AGO -

- 6 -

-clorurato, dipropilfosforoclorurato, di-clorobutilfosforoclorurato, dibutilfosforoclorurato, dietilfosforoclorurato, etc.

5. En este único procedimiento la proporción molar de  $SOCl_2$  a tricloroetileno será de 1:0,1 a 10, preferiblemente del orden de 1:1-5. Se prefieren en particular las proporciones molares de 1:1 aproximadamente.

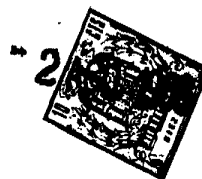
10. El procedimiento de este invento se realiza normalmente a presión atmosférica o presiones autógenas de hasta  $7,03 \text{ kgs/cm}^2$  y a temperaturas superiores a  $50^\circ\text{C}$  e inferiores a unos  $200^\circ\text{C}$ . Con mayor frecuencia la temperatura será del orden de  $100-150^\circ\text{C}$ . Se puede emplear un diluyente inerte en el procedimiento; no obstante, es conveniente realizar limpia la reacción, o sea, con los reactivos y el promotor solamente. En estas condiciones, se consiguen conversiones de aproximadamente el 80% y rendimientos de aproximadamente un 90% en el transcurso de 0,5-24 horas, normalmente de 2 horas.

15. Este único procedimiento puede realizarse de modo discontinuo o en una operación continua. Con el fin de aumentar la conversión sobre la del primer paso, el producto se puede separar de los reactivos no reaccionados y éstos reciclarse.

20. Al final de la reacción, los reactivos se separan convenientemente del producto mediante destilación. Se puede efectuar una purificación adicional del producto mediante destilación fraccional, cromatografía y otros procedimientos conocidos, si se desea.

25. Los ejemplos siguientes ilustran el invento y el aumento de producción y conversión conseguidos por el mismo

30.



mo. Estos ejemplos se ofrecen a título de ilustración solamente y no limitan en ningún sentido su alcance, según se describe en esta memoria.

Ejemplo 1

5. Se pusieron en tubos pyrex 2 moles de tri -  
cloroetileno, 1 mol de dicloruro de azufre y un pro-  
motor de di-isopropilamina en las cantidades indica-  
das basadas en el tricloroetileno. Entonces se cerró  
herméticamente cada tubo y se calentó a una tempera-  
10. tura de 110-112<sup>o</sup>C. Al cabo de dos horas se quitaron  
los tubos y se analizaron mediante cromatografía de  
líquido y gas. En todos los casos, el color rojo ca-  
racterístico del SCl<sub>2</sub> había desaparecido rápidamente,  
15. indicando que la reacción había sido completa al ca-  
bo de un corto periodo. La tabla siguiente da el aná-  
lisis de cromatografía de líquido y gas del 1,1,2,2-  
tetracloroetilsulfenilcloruro (TES) y pentacloroeta-  
no (PCE) expresado como la proporción TES:PCE deter-  
minada por las alturas cumbres relativas.

20.	Promotor	Proporción aprox. TES:PCE	
	ppm	1 hora	2 horas
	0	1:10	1:10
	50	3,0:1	4,3:1
	100	6,9:1	6,7:1
25.	500	5,6:1	5,6:1

30. Estas pruebas comparativas demuestran que  
la presencia de tan solo 50 ppm de promotores de es-  
te invento casi invierten la preferencia en las rea-  
cciones entre el dicloruro de azufre y el tricloroe-  
tileno. Sin promotor, el producto resulta ser casi ex



clusivamente pentacloroetano; mientras que con promotor resulta ser en su mayor parte tetracloroetilsulfenil cloruro.

#### Ejemplo 2

5. Se pusieron en cada uno de 4 tubos de pyrex una porción de 1 mol de dicloruro de azufre que contenía 500 ppm de tributilfosfato y una porción de 2 moles de tricloroetileno. Se cerraron los tubos herméticamente y se calentaron a  $110^{\circ}\text{C}$  quitándolos al cabo de  $\frac{1}{2}$ , 1 y 2 horas para el análisis cromatográfico del contenido. La tabla siguiente da los resultados medios de estos análisis expresados como la proporción de 1,1,2,2-tetracloroetilsulfenil cloruro (TES) a pentacloroetano (PCE) determinados por los máximos relativos.

15.	<u>Tiempo</u>	<u>Proporción de TES:PCE</u>
	$\frac{1}{2}$	5,6:1
	1	6,9:1
	2	8,1:1

#### Ejemplo 3

20. Se pusieron en cada uno de 4 tubos de pyrez una porción de 1 mol de dicloruro de azufre que contenía un 0,1% de dietilfosforoclorurato y una porción de 1 mol de tricloroetileno que contenía 100 ppm de di-isopropilamina. Se cerraron los tubos herméticamente y se calentaron a  $115^{\circ}\text{C}$  durante 8 horas, al final de cuyo periodo se analizaron los contenidos mediante cromatografía de líquido y gas. La conversión media a TES basada en el tricloroetileno fué del 79% y la producción del 97%. La proporción de TES:PCE fué de 31:1.

#### Ejemplo 4



5. Se pusieron en cada uno de 4 tubos de pyrex 1 porción de 1 mol de dicloruro de azufre y una porción de 2 moles de tricloroetileno que contenía 200 ppm de un promotor con un contenido del 85-90% en peso de trietilamina. Se cerraron los tubos herméticamente y se calentaron a 110-114°C durante 2 horas, después de la cual se analizó el contenido de cada tubo mediante cromatografía de líquido y gas. La proporción relativa de TES:PCE basada en los máximos fué de 5,75:1.

10. Ejemplo 5

15. Una carga de 52,09 kgs de  $SCl_2$  a la que se habían añadido 1,36 kgs de trietilfosfato se añadió a un recipiente Pfaudler que contenía 59,79 kgs de tricloroetileno al que se habían añadido 163 gramos de di-isopropilamina. El recipiente se calentó a 120-140°C y después de unas horas se dió por finalizada la reacción. Se analizó el contenido del recipiente y se averiguó que su contenido era el siguiente:

	<u>Composición</u>	<u>Peso %</u>
20.	$SCl_2$ no reaccionado	9,3
	TCE no reaccionado	11,7
	$S_2Cl_2$	2,9
	PCE	6,8
	TES	69,3

25. Se calculó que el rendimiento fué del 87%

30. Según se hara evidente a los expertos en la materia, se pueden realizar o seguir diversas modificaciones de este procedimiento, a la vista de las explicaciones y descripción anteriores, sin salirse del espíritu o alcance del invento o del alcance de las re



reivindicaciones adjuntas.

- N O T A -

- 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 a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el número Ser. 483.852 de 30 de Agosto de 1.965, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España sobre: "Procedimiento para la preparación selectiva de cloruro de 1,1,2,2-tetracloroetilsulfonilo", caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la preparación selectiva de cloruro de 1,1,2,2-tetracloroetilsulfenilo, caracterizándose porque se hace reaccionar tricloroetileno con dicloruro de azufre a una temperatura del orden de 50-200°C en presencia de compuestos elegidos del grupo consistente en trialquilfosfatos, dialquilfosforocloruratos, aminas secundarias y terciarias alifáticas saturadas y aminas heterocíclicas nucleares.
  - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos elegidos del grupo consistente en trialquilfosfatos, dialquilfosforocloruratos, aminas secundarias y terciarias alifáticas saturadas y aminas heterocíclicas nucleares se hallan pre-



entes en una cantidad del orden de aproximadamente 0,01 a 0,2 por ciento del peso de la mezcla de la reacción.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de trialquilfosfato.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque los grupos alquil de dicho trialquilfosfato tienen de 2 a 4 átomos carbonos.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un dialquilfosforoclorurato.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque los grupos alquilo de dicho dialquilfosforoclorurato tienen de 2 a 4 átomos carbonos.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de una amina secundaria alifática saturada con 2 a 12 átomos de carbono.

20. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de una amina terciaria alifática saturada con 3 a 18 átomos de carbono.

25. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque dicha amina terciaria alifática saturada es trietilamina.

30. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar de dicloruro de azufre a tricloroetileno de 1:0,1 a 1:10 a, verificándose la reacción a una temperatura del orden de 100-



-150° C durante 0,5 horas por lo menos.

"11.-"Procedimiento para la preparación selectiva de cloruro de 1,1,2,2-tetracloroetil sulfenilo".  
tal y como queda substancialmente descrita la presente memoria,

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

- 2 AGO. 1966

Madrid,

CHEVRON RESEARCH COMPANY.

J. GOMEZ ALBO Y COLA  
por Francisco A. GARCIA BRAVO

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name of Francisco A. Garcia Bravo.