

34174

P.- 33.648

BTH SB. 11.889/BB8922



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR TIOETERES"

5 La presente invención se refiere a un nuevo método para preparar tioéteres aromáticos y heterocíclicos, haciendo reaccionar un sulfuro de metal alcalino con un compuesto aromático o heterocíclico halógeno-sustituido, en una amida disolvente, y a ciertos nuevos compuestos así producidos.

Tal como se usa en la Memoria y Reivindicaciones, con el término "tioéteres" se quiere decir un compuesto que tenga al menos un grupo Y-S-Y en la molécula, y se



incluyen los compuestos que contienen además uno o más grupos Y-O-Y, donde Y representa un grupo aromático o heterocíclico. Se han preparado tioéteres aromáticos condensando una mezcla de un cloruro aromático, un sulfuro de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, y azufre, y también haciendo reaccionar hidrocarburos aromáticos no sustituidos con azufre o haluros de azufre, en presencia de un catalizador tal como cloruro de aluminio o yodo. Sin embargo, cada uno de los métodos antes descritos tiene serias desventajas, que han limitado su utilización comercial. Por ejemplo, el primer método descrito produce la formación de tioéteres resinosos que se pueden caracterizar por la estructura $Ar-S_x-(Ar-S_x)_n-Ar$, donde x tiene un valor de 1 a 3, y n tiene un valor de 5 a 7. Este método también es limitado, ya que no permite producir los tioéteres más sencillos en los que, en la caracterización anterior, x es 1 y n tiene un valor de 0 a 3. En el caso del método que implica el uso de un catalizador, no se pueden producir los sulfuros más complejos, y es extremadamente difícil eliminar del producto final el cloruro de aluminio o el yodo.

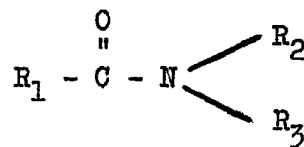
También es sabido que se pueden preparar sulfuros de difenilo nitro-sustituídos haciendo reaccionar haluros de fenilo nitro-sustituídos, en los que hay un grupo nitro en orto o para respecto al halógeno, con sulfuro sódico, en alcoholes. En tal método, el grupo nitro, que es un grupo fuertemente separador de electrones, activa al halógeno para el ataque por el sulfuro sódico. Sin embargo, este método es muy limitado, ya que solo se pueden preparar sulfuros de di-(nitrofenilo).



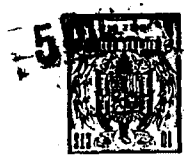
Por tanto, un objeto de la invención es proporcionar un nuevo método para preparar tioéteres aromáticos que contienen de 2 a 8 anillos aromáticos, y tioéteres heterocíclicos que contienen nitrógeno o azufre como heteroátomo. Más en particular, un objeto de la invención es proporcionar un nuevo método para preparar tioéteres aromáticos y tioéteres heterocíclicos, que es comercialmente factible y por el cual se obtienen productos relativamente puros. Otro objeto de la invención es producir nuevos tioéteres aromáticos y tioéteres heterocíclicos.

Según el procedimiento de la invención, se preparan tioéteres aromáticos y tioéteres heterocíclicos haciendo reaccionar: (a) un compuesto halógeno-sustituido representado por la fórmula $R(X)_n$, donde R se elige del grupo que consta de (1) radicales aromáticos y radicales aromáticos sustituidos, y (2) radicales heterocíclicos donde los heteroátomos se eligen del grupo que consta de nitrógeno y azufre, y X es un halógeno y n es un entero de 1 a 4; con (b) un sulfuro de metal alcalino representado por la fórmula Me_kH_lS , donde Me se elige del grupo que consta de sodio, potasio y litio, k es un entero de 1 a 2, l es un entero de 0 a 1, y la suma de k más l es 2; en una amida disolvente elegida del grupo que consta de alquilcarboxamidas representadas por la estructura:

25



30 pirrolidonas representadas por la estructura:



haloarilo, tioarilo, politioarilo (2 a 4 núcleos), halo
tioarilo, hidroxilo, haloalcohilo, haloariloxi, y simila-
res.

5 En la práctica del procedimiento de la presen-
te invención, el sulfuro de metal alcalino, compuesto ha-
lógeno-sustituído y amida disolvente se combinan, en or-
den indiferente, y la mezcla resultante se calienta duran-
te un período de tiempo suficiente para completar la reac-
ción. Después se elimina el disolvente, y el producto de-
10 seado se separa de la masa de reacción por técnicas usua-
les, tal como por extracción con disolventes y destila-
ción.

Al efectuar el procedimiento, se pueden usar
temperaturas del calderín de aproximadamente 100 a aproxi-
15 madamente 350°C; sin embargo, las temperaturas serán gene-
ralmente mayores de 150°C. Las temperaturas preferidas
son del orden de aproximadamente 180 a 210°C. El procedi-
miento de la invención se puede llevar fácilmente a la
práctica, trabajando por encima de la presión atmosférica,
20 en cuyo caso se puede emplear cualquier temperatura por
debajo de las temperaturas de descomposición de los reac-
cionantes o disolvente. Sin embargo, por conveniencia, no
se usarán temperaturas mayores de aproximadamente 300 a
400°C.

25 Además, se dispone más fácilmente de los sul-
furos de metal alcalino en la forma hidratada. Por tanto,
si se usa un hidrato, el agua de hidratación se puede eli-
minar antes de mezclar los reaccionantes, o como inciden-
te del procedimiento de calentamiento de la mezcla de
30 reacción. En vez de los sulfuros de metal alcalino se pue-



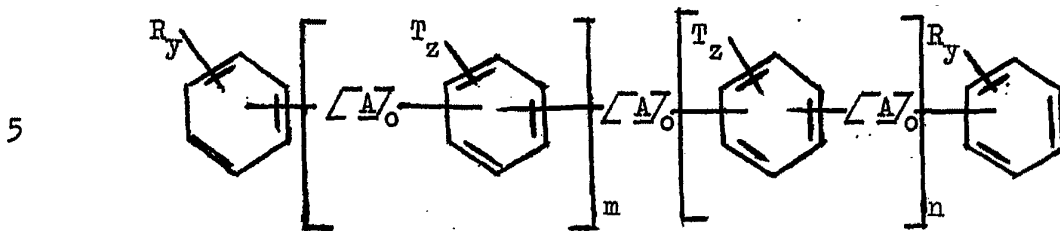
den usar hidrosulfuros de metal alcalino, que tienen la fórmula $MeHS$, donde Me tiene el mismo significado que antes. Son ejemplos típicos de hidrosulfuros de metal alcalino el hidrosulfuro sódico, hidrosulfuro potásico e hidrosulfuro de litio. Aunque no es crítico, se prefiere efectuar la reacción en atmósfera de nitrógeno, para evitar la posible oxidación de tioles intermedios.

Los métodos de la técnica anterior están generalmente restringidos al uso de compuestos cloro- y bromo-sustituídos, y requieren un activador para hacer reaccionar el halógeno en el núcleo aromático. Sin embargo, en el presente método no se requiere activador, y se puede usar cualquier miembro de la familia de los halógenos, incluyendo el fluor. Además, se ha de observar que los haluros aromáticos útiles en el método de la invención no son solo aquellos que contienen una especie única de halógeno, sino que también se incluyen aquellos que contienen diferentes haluros, tal como los compuestos bromo-cloro, cloro-fluoro, cloro-yodo, y similares.

Los compuestos aromáticos producidos según el método de la invención pueden ser mezclas isómeras, o esencialmente un sólo isómero, estando determinada la naturaleza del producto por el material de partida. Por ejemplo, para producir sulfuro de bis-(*m*-clorofenilo) esencialmente puro, se emplearía *m*-diclorobenceno como material de partida. Se pueden producir productos isómeros mixtos empleando materiales de partida que consisten en una mezcla isómera de reaccionantes halogenados.

Los nuevos tioéteres que se pueden preparar según el método de la invención se pueden representar por

la fórmula:



(I)

10 donde R se elige del grupo que consta de grupos alcoholo y alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo e hidrógeno; T se elige del grupo que consta de grupos alcohilo y alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, e hidroxilo; A se elige del grupo que consta de oxígeno y azufre, con tal de que al menos uno de los grupos A sea azufre; \underline{y} , \underline{m} y \underline{n} son enteros de 0 a 3, con tal de que la suma $\underline{m} + \underline{n}$ sea al menos 1; \underline{z} es un entero de 1 a 3; y \underline{o} es un entero de 0 a 1, con tal de que al menos una \underline{o} sea igual a 1.

15

20 Los compuestos de estructura I se pueden preparar por el procedimiento de la invención, empleando como reaccionantes con sulfuro de metal alcalino, bifenilo monohalógeno-sustituído, éteres y tioéteres aromáticos que tienen de 2 a 4 anillos de fenilo, en los que los sustituyentes corresponden a R_y y T_z , y el halógeno está en un anillo aromático terminal. Son ejemplos de éteres y tioéteres aromáticos monohalógeno-sustituídos los halobencenos y halobencenos sustituidos en los que los sustituyentes R_y y T_z son radicales éter clorodixilílico, sulfuro de bromodicresilo, éter fluoroditolílico, 1-cloro-3-xililoxibenceno, 1-fluoro-4-tolilmercaptobenceno, 1-(m-cloro-

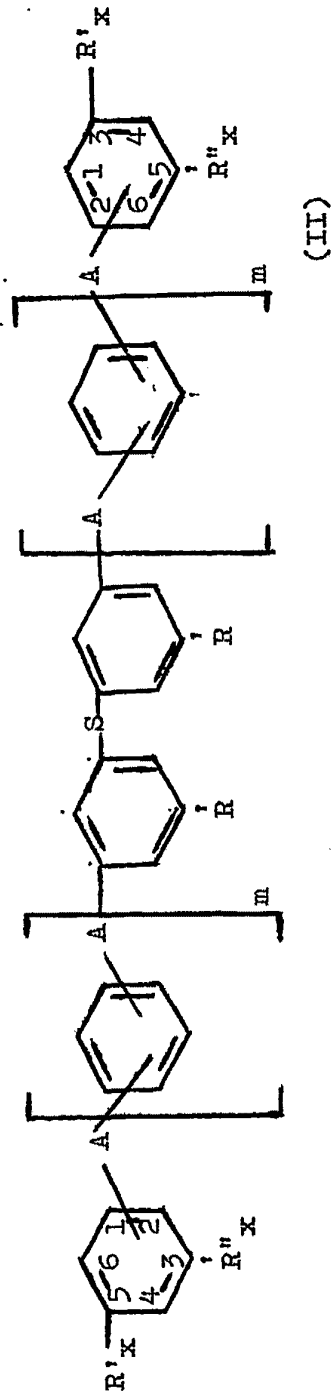
25

30



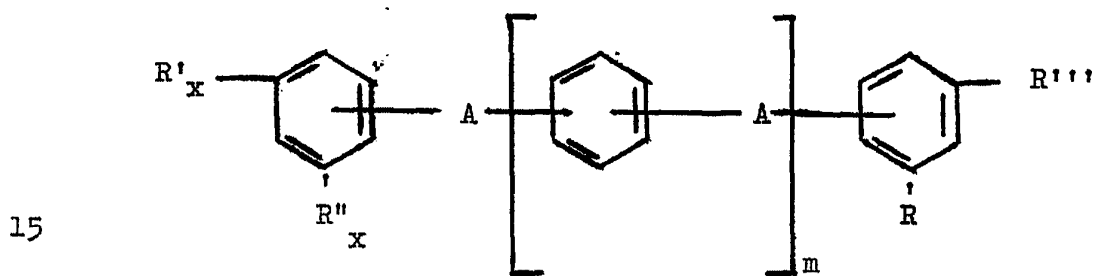
fenoxi)-3-(m-etilfenoxi)-benceno, 1-(m-fluorofenoxi)-4-(o-metoxifenoxi)-benceno y éter 3-(m-clorofenoxi)-3'-(fenoxi)-difenílico.

5 Los nuevos tioéteres halogenados que se pueden preparar según el método de la invención se pueden representar por la fórmula:





donde R, R' y R'' son halógeno cada una, \underline{x} es un entero de 0 a 1, y A se elige del grupo que consta de oxígeno y azu
fre, y \underline{m} es un entero de 0 a 2, con tal de que ambos gru
pos fenilo terminales estén unidos a A en posiciones si
5 milares, equidistantes en el anillo desde tanto R'_x como
R''_x, es decir, en las posiciones 1 ó 4, como se indica.
Los compuestos de la estructura II se preparan según el
método de la invención empleando éteres y tioéteres aro
máticos halogenados, que se pueden representar por la
10 fórmula:



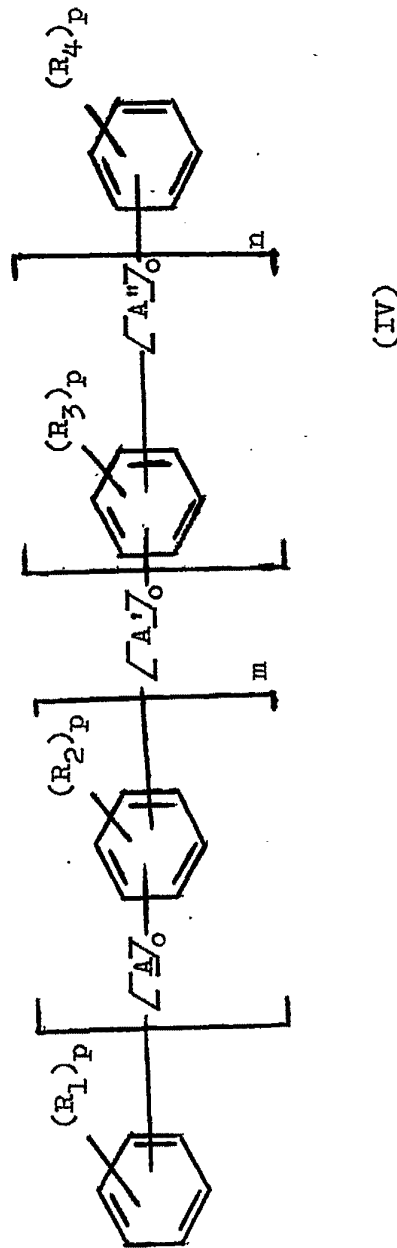
(III)

donde R, R', R'', A, \underline{x} y \underline{m} tienen los mismos significados
que antes, R''' es halógeno, y con tal de que ambos termi
20 nales estén unidos a A en posiciones similares, equidis
tantes en el anillo desde los grupos sustituyentes.

Para preparar compuestos de fórmula II, se ha
hallado que se obtiene el máximo rendimiento del producto
deseado empleando una relación molar, entre éter o tioéter
25 aromático halogenado y sulfuro de metal alcalino, mayor
que 2:1, respectivamente. Otras condiciones de reacción
son como se exponen en lo que sigue. El compuesto deseado
se puede recuperar de la mezcla de reacción después de
eliminar la amida disolvente, por métodos usuales tales
30 como destilación fraccionada.



Se pueden preparar según el método de la invención mezclas de nuevos tioéteres sustituidos, empleando éteres y tioéteres aromáticos polihalogenados asimétricos que tienen de 1 a 4 anillos de fenilo, y mezclas de los mismos, como reaccionantes con sulfuros de metal alcalino. Las mezclas de nuevos tioéteres sustituidos comprenden compuestos que se pueden representar por la fórmula:





antes; m y n son enteros de 0 a 2, con tal de que la suma de $m + n$ no sea mayor que 3; o es un entero de 0 a 1; p es un entero de 1 a 3; hal significa halógenos reactivos; t es un entero de 1 a 3; y con tal de que haya al menos 2
5 halógenos dispuestos asimétricamente dentro de la molécula; y (B) mezclas de ellos. Los halógenos reactivos se representan por hal en la anterior fórmula V, para distinguirlos de los halógenos representados por R , R_1 y R_2 , que no reaccionan. Se hace la distinción para indicar que cuando se emplea una cantidad de sulfuro de metal alcalino
10 que es menor que la cantidad estequiométrica requerida para que reaccionen todos los halógenos del haluro aromático reaccionante, el producto contendrá halógeno. La distinción es solamente gráfica, y no se pretende que tenga
15 ningún significado respecto a la posición en el anillo, ni cualquier otro detalle estructural que influiría en la reacción del haluro con el sulfuro de metal alcalino.

Son ejemplos típicos de compuestos halogenados asimétricamente, útiles en el método de la invención, el
20 sulfuro de 3,3',5-triclorodifenilo, sulfuro de 2-metoxi-3,3',5-triclorodifenilo, sulfuro de 2,4-diclorodifenilo, éter 2,4'-diclorodifenílico, 2,4,4'-triclorobifenilo, sulfuro de 2,2'-dicloro-3-fenoxi-3'-fenilmercaptodifenilo, éter 2,3-dicloro-4-metoxidifenílico, sulfuro de 2,3'-di-
25 til-4,4'-(*m*-clorofenoxi)-difenilo, éter 2,4-difluorodifenilo, éter 2,4-dicloro-3-metoxidifenílico, 2,4-difluoro-3-(*o*-fluorofenilmercapto)-5-fenoxibenceno, 1,3-dibromo-2-(*m*-bromofenilmercapto)-4-fenoxibenceno, 1,2-dicloro-3-(*p*-clorofenoxi)-6-(*o*-metoxi-*p*-clorofenoxi)-benceno, 1,3,5-
30 tricloro-2-*ar*-clorofenilmercapto-6-fenilmercaptobenceno y



sulfuro de ar,ar'-dicloro-4,4'-bis-(p-metilfenilmercapto)
-difenilo.

El procedimiento de la invención se ilustra
por los siguientes ejemplos no limitativos.

5

Ejemplo 1

En un recipiente de reacción adecuado, que con
tiene accesorios usuales tales como un agitador, medios
de calentamiento y medios para medir las temperaturas del
calderín y del vapor, y provisto de un colector Dean
10 Stark, se cargaron 120 ml de N-metil-2-pirrolidona, se-
guidos por adición de 32 g de sulfuro sódico hidratado
(61% de sulfuro sódico seco). La mezcla resultante se ca-
lentó en atmósfera de nitrógeno, y se trató a reflujo a
15 aproximadamente 180°C. Se elevó la temperatura lentamente
hasta 205°C, durante el cual tiempo se eliminó el agua y
cualesquier impurezas volátiles. Luego se enfrió algo la
masa de reacción, y después se cargaron al recipiente de
reacción 88,2 g de m-diclorobenceno. La mezcla resultan-
20 te se calentó entonces a reflujo (184°C), tras lo cual
se elevó lentamente la temperatura del calderín hasta
aproximadamente 197°C, en un período de aproximadamente
12 horas. Después se separaron del producto de reacción,
a temperatura de 250°C, el disolvente y m-diclorobenceno
25 que no había reaccionado. Luego se enfrió la masa de reac-
ción, y se lavó con solución de hidróxido sódico y con
agua. Después se extrajo el producto, usando benceno, se
filtró, y se destiló, proporcionando sulfuro de bis-(m-
clorofenilo), que tiene un intervalo de ebullición de
30 127 a 129°C, a 0,6 mm Hg.



Ejemplo 2

Se repitió el método del Ejemplo 1, pero sustituyendo el sulfuro sódico por 11,4 g de sulfuro de litio. Se obtuvieron resultados similares.

5

Ejemplo 3

Utilizando el método del Ejemplo 1, se hizo reaccionar éter ar-fenoxi-ar'-clorofenoxidifenílico con sulfuro sódico, en N-metil-2-pirrolidona. La reacción se efectuó durante un período de aproximadamente 15 horas, a temperaturas del calderín comprendidas entre aproximadamente 190 y 210°C. Después se purificó el producto como en el Ejemplo 1, proporcionando sulfuro de bis-(fenoxi fenoxifenoxifenilo).

10

15

Ejemplo 4

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 800 ml de N-metil-2-pirrolidona, 181,6 g de 1,3,5-triclorobenceno y 63,9 g de sulfuro sódico hidratado (39,0 partes de sulfuro sódico seco). La mezcla de reacción resultante se calentó a aproximadamente 202°C mientras se eliminaba agua, seguido por tratamiento a reflujo durante 13 horas, a temperaturas comprendidas entre 195 y 205°C. Después se separó el disolvente, y la masa de reacción se enfrió hasta aproximadamente 50°C. Luego se sometió la masa de reacción a extracción con benceno, y los materiales extraídos se lavaron con agua, seguido por destilación fraccionada, para producir el producto deseado, sulfuro de bis-(3,5-diclorofenilo), que tiene un intervalo de ebullición de 214 a 230°C, a 10 mm Hg.

20

25

30



Ejemplo 5

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 92 ml de N-metil-2-pirrolidona, 55,2 g de sulfuro de m-clorofenil fenilo y 16,0 g de sulfuro sódico hidratado (61% sulfuro sódico seco). Luego se calentó la masa de reacción en atmósfera de nitrógeno durante aproximadamente 12 horas, a temperaturas del calderín comprendidas entre aproximadamente 170 y aproximadamente 215°C. Después se separó el disolvente, y el residuo se enfrió y trató con hidróxido sódico acuoso. La capa acuosa inferior se separó y extrajo con benceno, y el material extraído se lavó con agua. Luego se separó la capa de benceno, se separó el benceno, y se fraccionó el residuo, proporcionando el producto deseado, que es sulfuro de bis-(m-fenil mercaptofenilo), que tiene un intervalo de ebullición de 252 a 256°C a 0,5 mm Hg, y un punto de fusión de 55 a 56°C.

Ejemplo 6

De la misma forma que en el Ejemplo 5, se hizo reaccionar sulfuro de o-bromofenil fenilo con sulfuro sódico, en N-metil-2-pirrolidona, proporcionando sulfuro de bis-(o-fenilmercaptofenilo).

Ejemplo 7

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 744 ml de N-metil-2-pirrolidona, 409,34 g de cloruro de m-fenoxifenilo y 160 g de sulfuro sódico hidratado (análisis, 61% de sulfuro sódico). Luego se calentó la masa de reacción en atmósfera de nitrógeno, durante aproxi-



madamente 15 horas, a temperaturas del calderín comprendi
das entre aproximadamente 172 y aproximadamente 213°C. Du
rante este período de calentamiento se recogieron en el
colector Dean Stark aproximadamente 65 ml de destilado.
5 Luego se separó el disolvente, se añadió agua al residuo,
y la mezcla resultante se calentó (90°C) y filtró. El fil
trado se sometió después dos veces a extracción con tolu
eno, se combinaron los extractos en tolueno, y los extrac
tos combinados se lavaron a 55°C con hidróxido potásico
10 al 2%. La capa orgánica lavada se lavó luego tres veces
con agua, tras lo cual se separó el tolueno. Se fraccionó
el residuo, proporcionando sulfuro de bis-(m-fenoxifenil
o), líquido amarillo claro; p. eb., 227°C a 0,1 mm Hg;
p. f., 27 a 29°C.

15

Ejemplo 8

De la misma forma que en el Ejemplo 7, se hizo
reaccionar cloruro de m-fenoxifenilo con hidrosulfuro só
dico (análisis 67% de hidrosulfuro sódico), proporcionan
do sulfuro de bis-(m-fenoxifenilo).
20

Ejemplo 9

De la misma forma que en el Ejemplo 7, se hizo
reaccionar éter m-clorofenil fenílico con sulfuro sódico,
en pirrolidona, proporcionando sulfuro de bis-(m-fenoxi
fenilo).
25

Ejemplo 10

Siguiendo en general el método del Ejemplo 7,
se hicieron reaccionar 415,5 partes de cloruro de m-(m-fe
30



noxifenoxi)-fenilo y 11,9 partes de sulfuro sódico hidratado (análisis, 61%), en N-metil-2-pirrolidona, proporcionando sulfuro de bis- \overline{m} -(m-fenoxifenoxi)-fenilo; p. eb., 325°C a 0,1 mm Hg.

5

Ejemplo 11

En un recipiente de reacción adecuado se añadieron 150 g de sulfuro sódico (análisis, 62,9%), 950 ml de N-metil-2-pirrolidona, y 658 g de cloruro de m-(m-fenilmercaptofenilmercapto)-fenilo. La mezcla de reacción se trató a reflujo durante 20 horas, a una temperatura del calderín de aproximadamente 212°C. Luego se enfrió rápidamente la mezcla de reacción con 800 ml de hidróxido sódico al 2%, y 150 ml de benceno, dividiendo así la mezcla de reacción en capas acuosa y orgánica. Se separaron las capas, y la capa acuosa se lavó dos veces con benceno. Los lavados de benceno se combinaron con la porción orgánica principal. En la porción orgánica se formó un precipitado cristalino que se separó por filtración y se secó. La recristalización con benceno produjo sulfuro de bis- \overline{m} -(m-fenilmercaptofenilmercapto)-fenilo, con pureza del 97,6%.

10

15

20

Ejemplo 12

De la misma forma que en el Ejemplo 7, se hicieron reaccionar 248,1 g de cloruro de m-fenoxifenilo, 188,1 g de sulfuro de m-clorofenil fenilo y 153,6 g de sulfuro sódico hidratado (análisis, 61%), en 650 ml de N-metil-2-pirrolidona, proporcionando una mezcla de (a) sulfuro de bis-(m-fenoxifenilo), (b) sulfuro de m-fenil-

30



mercaptofenil m-fenoxifenilo, y (c) sulfuro de bis-(m-fenil mercaptofenilo), en relación en peso entre (a):(b):(c) igual a 36:48:16, respectivamente.

Ejemplo 13

5

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 120 ml de N-metil-2-pirrolidona, 88,2 g de m-diclorobenceno y 27,6 g de sulfuro potásico anhidro. La mezcla resultante se trató a reflujo durante 12 horas, bajo atmósfera de nitrógeno, a temperaturas comprendidas entre 175 y 179°C. Después se separó el disolvente, y el residuo del calderín se trató luego con 100 g de hidróxido sódico al 10%. El residuo tratado se extrajo luego con benceno, y el producto deseado, sulfuro de bis-(m-clorofenilo), se recuperó del extracto separando el benceno por destilación.

10

15

Ejemplo 14

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 170 g de N-metil-2-pirrolidona y 29,9 g de sulfuro sódico (análisis, 62,9%). La mezcla resultante se calentó a aproximadamente 205°C mientras se separaba agua, tras lo cual se añadieron 47,4 g de 2-clorotiofeno, y la mezcla resultante se trató a reflujo durante 48 horas a aproximadamente 160°C. La mezcla de reacción se enfrió y trató con 300 ml de agua, lo que produjo la formación de una capa acuosa y una orgánica. La capa orgánica se separó, se lavó con agua y se secó, dejando el producto deseado, sulfuro de tienilo, líquido que hierve a de 87 a 92°C (0,5 mm Hg).

20

25

30

Ejemplo 15



En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 170 ml de N-metil-2-pirrolidona y 30,1 g de sulfuro sódico (análisis, 62,4%). La masa de reacción se calentó en atmósfera de nitrógeno, a una temperatura del calderín de 203°C, separando agua, tras lo cual se añadieron 45,5 g de 2-cloropiridina. La mezcla de reacción se trató a reflujo durante 4 1/2 horas a 165°C, tras lo cual se enfrió. La mezcla se destiló a vacío, aproximadamente a 110°C y 1 mm Hg, dejando un residuo que se lavó dos veces con agua y se destiló a vacío, produciendo el producto deseado, sulfuro de piridilo, que hierve a 148°C, 1 mm Hg.

Ejemplo 16

En un recipiente de reacción adecuado se añadieron 204 g de sulfuro de 2,4,4'-triclorodifenilo, 54,1 g de sulfuro sódico (análisis, 62,4%) y 270 g de N-metil-2-pirrolidona. La mezcla de reacción se calentó a aproximadamente 200°C, y se trató a reflujo durante 14 horas. Se separó el disolvente de la mezcla de reacción, y se diluyó con tolueno y solución diluida de hidróxido sódico. La capa de tolueno se lavó con agua. El tolueno se separó por destilación, dejando una mezcla de (a) sulfuro de 2,2'-bis-(p-clorofenilmercapto)-5,5'-diclorodifenilo, (b) sulfuro de 2,4'-bis-(p-clorofenilmercapto)-5,3'-diclorodifenilo, (c) sulfuro de 2-(p-clorofenilmercapto)-5-cloro-4'-(o,p-diclorofenilmercapto)-difenilo, (d) sulfuro de 3,3'-dicloro-4,4'-bis-(p-clorofenilmercapto)-difenilo, (e) sulfuro de 3-cloro-4-(p-clorofenilmercapto)-4'-(o,p-diclorofenilmercapto)-difenilo, y (f) sulfuro de 4,4'-



bis-(o,p-diclorofenilmercapto)-difenilo.

Ejemplo 17

5 En un recipiente de reacción adecuado se car-
garon 32 g de sulfuro sódico (análisis, 61,0%) y 125 g de
N-metil-2-pirrolidona. La mezcla se calentó a una tempera-
tura de 210°C, separando agua, tras lo cual se añadieron
112,5 g de m-trifluorometilbromobenceno. La mezcla de
10 reacción se trató a reflujo durante 21 1/2 horas, a tempe-
raturas del calderín comprendidas entre 175 y 202°C, 19
horas de las cuales fueron a temperatura de 222°C. Luego
se lavó la mezcla de reacción con 150 g de agua y 150 g
de benceno. La capa de benceno se separó de la capa acuo-
sa, se secó y se destiló a 100°C, bajo todo el vacío del
15 aspirador, para separar el benceno. El producto se purifi-
có por destilación a 0,1 mm de presión y temperaturas com-
prendidas entre 91 y 93°C. El análisis del producto puri-
ficado indicó que era sulfuro de bis-(m-trifluorometilfe-
nilo), con pureza del 99,3%.

20

Ejemplo 18

En un reactor adecuado se añadieron 100 ml de
N-metil-2-pirrolidona y 12,4 g (análisis, 62,9%) de sulfu-
ro sódico. Se calentó la mezcla, para separar agua, tras
25 lo cual se añadieron 28 g de m-difluorobenceno. La mezcla
de reacción se trató a reflujo durante 7 horas, a tempera-
turas del calderín comprendidas entre 140 y 172°C, tras
lo cual se separó la pirrolidona de la mezcla de reacción,
por destilación. El residuo se enfrió rápidamente con 100
30 g de hidróxido sódico al 1% y 50 ml de benceno, formando



así tres capas, un sólido blanco en el fondo, una capa acuosa intermedia y una capa superior de benceno. Las dos capas inferiores se separaron de la capa de benceno, y se volvieron a lavar con benceno. Los lavados de benceno se combinaron con la capa principal de benceno, y se sometieron a extracción con 100 g de agua. Luego se separó el benceno por destilación, dejando un producto que se sometió a destilación fraccionada, produciendo principalmente sulfuro de bis-(m-fluorofenilo) que tenía un intervalo de ebullición de 88 a 89°C, a 0,7 mm Hg, y m-bis-(m-fluorofenilmercapto)-benceno, que tenía un intervalo de ebullición de 179 a 186°C, a 0,8 mm Hg.

Ejemplo 19

Se repitió el método del Ejemplo 17, pero la N-metil-2-pirrolidona se sustituyó por 100 ml de metilacetamida. Se obtuvieron resultados similares.

Ejemplo 20

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 28,61 g de sulfuro sódico (análisis, 61%), 205 ml de N,N-dimetilacetamida y 52,8 g de sulfuro de m-clorofenilfenilo. La mezcla de reacción se calentó a temperaturas comprendidas entre 195 y 200°C, durante un período de aproximadamente 15 horas. Una vez terminada la reacción, la N,N-dimetilacetamida se separó por destilación. El residuo se enfrió rápidamente con agua, formando capas orgánica y acuosa, y luego se filtró. Se separaron las capas orgánica y acuosa del filtrado, y la capa acuosa se sometió a extracción con 350 g de benceno. El extracto en ben



ceno se combinó con la capa orgánica principal, y la combinación se extrajo con dos porciones de 100 g de hidróxi-
do sódico al 3%, seguidas por tres porciones de 100 ml de
5 agua. Luego se separó el benceno por destilación, a una
temperatura de 210°C, produciendo un residuo que se puede
fraccionar, produciendo sulfuro de bis-(m-fenilmercaptofe-
nilo).

Ejemplo 21

10 En un reactor adecuado se añadieron 200 ml de
N-metilacetamida y 37,5 g (análisis, 62,9%) de sulfuro
sódico. La mezcla se calentó para separar el agua, tras
lo cual se añadieron 48 g de fluorobenceno. La mezcla de
reacción se trató a reflujo durante 12 horas, a tempera-
15 turas del calderín comprendidas entre 175 y 200°C, tras
lo cual la acetamida se separó de la mezcla de reacción,
por destilación. El producto se purificó según el método
del Ejemplo 19, produciendo sulfuro de difenilo.

Ejemplo 22

20 De la misma forma que en el Ejemplo 20, se hi-
zo reaccionar éter m-fluorofenil fenílico con sulfuro po-
tásico, en N-metilbutiramida, proporcionando sulfuro de
bis-(m-fenoxifenilo).

25

Ejemplo 23

En un reactor adecuado se añadieron 12,4 g de
sulfuro sódico (análisis, 62,9%) y 200 ml de N-metil-2-
pirrolidona. La mezcla se calentó a reflujo, expulsando
30 agua, tras lo cual se añadieron 26,1 g de m-clorofluoro-



benceno y se continuó el reflujo a aproximadamente 196°C durante 6 horas. La pirrolidona disolvente se separó por destilación, y el residuo se trató con 200 g de hidróxido sódico al 1%, y 50 ml de benceno. La mezcla formó capas
5 acuosas y orgánicas que se separaron. La capa acuosa se lavó con benceno, tras lo cual se combinaron los lavados de benceno con la capa orgánica principal. El benceno se separó por destilación bajo presión reducida. El fraccionamiento del producto crudo produjo principalmente sulfuro de bis-(m-clorofenilo).
10

Ejemplo 24

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron 12,5 g de sulfuro sódico trihidratado y 80 g de N-metil-2-pirrolidona, bajo nitrógeno. Se separó agua del sistema, elevando la temperatura del calderín hasta 205°C. Después de un ligero enfriamiento, se añadieron al calderín 56,1 g de sulfuro de 3,5-diclorodifenilo. La mezcla de reacción se trató a reflujo durante 16 horas, luego se
15 enfrió rápidamente a temperatura ambiente con 100 ml de lejía al 1%. Después de filtrar a 70°C, la capa orgánica se separó, se combinó con un extracto bencénico de la capa acuosa, y se lavó una vez con agua. El benceno se separó de la capa orgánica por destilación atmosférica, y luego la destilación bajo vacío del residuo crudo produjo
20 el deseado sulfuro de 3,3'-dicloro-5,5'-bis-(fenilmercapto)-difenilo.
25

Ejemplo 25

30 De la misma forma que en el Ejemplo 23, se con



densó éter 3,5-diclorofifenílico con sulfuro sódico, en N-metil-2-pirrolidona, produciendo sulfuro de 3,3'-dicloro-5,5'-difenoxidifenilo.

Ejemplo 26

5

De la misma forma que en el Ejemplo 19, una mezcla equimolar de éter 3,5-diclorodifenílico y sulfuro de 3,5-diclorodifenilo se condensó con sulfuro sódico, en N-metil-2-pirrolidona. La reacción se efectuó durante 20
10 horas, a una temperatura del calderín comprendida entre 205 y 215°C. El producto fue una mezcla de sulfuro de 3,3'-dicloro-5,5'-difenoxidifenilo, sulfuro de 3,3'-dicloro-5-fenoxi-5'-fenilmercaptodifenilo y sulfuro de 3,3'-dicloro-5,5'-bis-(fenilmercapto)-difenilo.

15

Ejemplo 27

De la misma forma que en el Ejemplo 20, se condensó éter m-fenoxifenil triclorofenílico con sulfuro sódico, en N-metil-2-pirrolidona. Se obtuvo una mezcla isómera de sulfuros de ar,ar'-bis-(m-fenoxifenoxi)-ar,ar'-diclorodifenilo.
20

Ejemplo 28

En un recipiente de reacción adecuado se cargaron, bajo nitrógeno, 12,5 g de sulfuro sódico (análisis, 62,4%) y 55 ml de N-metil-2-pirrolidona. Después de separar agua de la mezcla, se añadieron 30,6 g de 2,5-diclorotiofeno al recipiente de reacción, y la mezcla se trató a reflujo durante aproximadamente 10 horas, a temperatura de aproximadamente 178°C. Luego se enfrió rápidamente la
25
30



mezcla de reacción con 100 ml de hidróxido sódico al 1%
y 100 ml de benceno, y se transfirió a un embudo separa-
dor. Se separaron las capas orgánica y acuosa. La capa de
benceno se filtró, y el filtrado se lavó sucesivamente con
5 hidróxido sódico al 1% y con agua. El benceno se separó
por destilación, dejando un residuo que, por fracciona-
miento, produjo sulfuro de 5,5'-dicloro-2,5'-ditienilo.

Ejemplo 29

10 De la misma forma que en el Ejemplo 28, se
condensó 2,6-dicloropiridina con sulfuro sódico, en N-me-
til-2-pirrolidona, produciendo sulfuro de 6,6'-dicloro-
2,2'-dipiridilo.

Las amidas disolventes preferidas son las
15 amidas terciarias, de las que son ejemplos típicos la di-
metilformamida, dimetilacetamida, dietilacetamida, dime-
tilpropionamida, dimetilbutiramida, diisopropilacetamida,
dimetilcaproamida, dimetillauramida, dimetilpalmitamida,
dimetilestearamida, dicitclohexilformamida, dicitclohexila
20 cetamida, metiletilformamida, metiloctadecilacetamida, y
similares, y N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona,
N-propil-2-pirrolidona, N-octil-2-pirrolidona, N-octade-
cil-2-pirrolidona, y similares.

Otras amidas disolventes que también se pue-
den usar en el método de la invención con las amidas se-
25 cundarias tales como metilacetamida, etilformamida, ci-
clohexilacetamida, ciclohexilformamida, metilestearamida,
metilpalmitamida, metillauramida, metilcaproamida, iso-
propilacetamida, N-metilbutiramida, metilpropionamida, y
30 similares.



También se pueden usar amidas de ácidos de fósforo y azufre. Son ácidos típicos de fósforo los ácidos fosfónico y fosfínico, ácido fosfórico, ácido fosforoso y ácidos fosfonosos. Son ácidos típicos de azufre los ácidos sulfónicos y sulfínicos, ácido sulfúrico y ácido sulfuroso. Más específicamente, son ejemplos de amidas de ácidos de fósforo la triamida hexametilfosfórica, amida P,P-dimetil-N,N-dimetilfosfínica, diamida pentametilfosfónica, diamida P-etil-N,N,N',N'-tetrametilfosfónica, amida N,N-dimetil-P-fenilfosfonosa, amida P-butil-N,N,N',N'-tetrametilfosfónica, triamina hexaetilfosfórica, diamida tetrametilfosforosa, amida P-metil-N,N,N',N'-tetraetilfosfónica, amida P,P-dietil-N,N-dimetilfosfínica, y amida N,N-dimetil-P-etilfosfonosa. Son ejemplos de amidas de ácidos de azufre la tetrametilsulfamida, amida tetrametil sulfurosa, N,N-dietilbencenosulfonamida, amida N,N-dibutylbencenosulfínica, tetraetilsulfamida, amida tetraetilsulfurosa, N,N-dimetilbencenosulfonamida, y amida N,N-dimetilbencenosulfínica.

Respecto al compuesto halógeno-sustituído, $R(X)_n$, otros ejemplos de radicales aromáticos sustituidos que pueden estar representados por R son el xililo, xilileno, mesitilo, etilfenilo, n-propilfenileno, isopropilfenilo, n-propilfenilo, n-butilfenilo, terc-butilfenileno, amilfenilo, diisopropilfenilo, caprilfenileno, octilfenilo, nonilfenilo, decilfenilo, laurilfenilo, laurilfenileno, tridecilfenilo, hexadecilfenilo, estearilfenilo, cera fenólica, metilfenileno, hidroxifenileno, hidroxifenilo, metilhidroxifenilo, metilhidroxifenileno, butoxifenilo, lauroxifenilo, lauroxifenileno, metilmetoxifenilo, etilme-



toxifenilo, etilclorofenilo, isopropilclorofenileno, fe-
nantrilo, antrilo, metilisopropilfenantrilo, cloronaftilo,
benzohidrilo, bifenililo, bifenileno, perfluoroetilfenilo,
perfluorometilfenilo, perfluorobutilfenilo, halofenilo y
5 similares. Además, se pueden usar haluros tales como los
mono- y dihalonaftalenos, ar-mono- y ar-dihalobenzofeno-
nas, halotiofenos, halofenotiazinas, mono-, di- y trihalo
fenilos, halopirazinas, halopirroles, halopirimidinas,
haloquinolinas, haloisquinolinas, halobenzotiazoles, ha-
10 lobenzoimidazoles, halobencenosulfonatos, y similares.

Son ejemplos de otros compuestos aromáticos
sustituídos, útiles en el método de la invención, los ha-
luros aromáticos, 1-cloro-2-fluorobenceno, 1-cloro-3-fluo-
robenceno, 1-cloro-4-fluorobenceno, 1,2-diclorobenceno,
15 1-bromo-3-fluorobenceno, 1-bromo-2-clorobenceno, 1-bromo-
3-clorobenceno, 1,3-dibromobenceno, 1-yodo-3-clorobenceno,
1-yodo-4-bromobenceno, 1-yodo-3-fluorobenceno, 1,4-diyodo
benceno, 1-cloro-2,3-difluorobenceno, 1-cloro-2,4-difluo-
robenceno, 1,2,4-triclorobenceno, 1,3,5-triclorobenceno,
20 1-bromo-3,4-diclorobenceno, 1-bromo-3,4-difluorobenceno,
1-yodo-2,5-difluorobenceno, 1-yodo-3,5-diclorobenceno,
1-yodo-2,3-dibromobenceno, y similares; sulfuros tales
como 1-cloro-2-fenilmercaptobenceno, 1-cloro-3-fenilmer-
captobenceno, 1-cloro-4-fenilmercaptobenceno, 1-bromo-3-
25 fenilmercaptobenceno, 1-bromo-4-fenilmercaptobenceno,
1-yodo-2-fenilmercaptobenceno, 1-yodo-3-fenilmercaptoben-
ceno, 1-cloro-2-fenilmercapto-4-fluorobenceno, 1-bromo-3-
fenilmercapto-2-clorobenceno, 1-yodo-2-fenilmercapto-3-
clorobenceno, 1,2-dicloro-3-fenilmercaptobenceno, 1,2-di-
30 bromo-4-fenilmercaptobenceno, 1,3,5-tricloro-2-(3,5-diclo



rofenilmercapto)-4-fluorobenceno, 2,4-dibromo-3-(2,4-dibromofenilmercapto)-5-clorobenceno, 1-fluoro-2-fenilmercapto-3-fluorobenceno, sulfuro de 3-fenilmercapto-3'-(m-clorofenilmercapto)-difenilo, 1-bromo-2-(3-bromofenilmercapto)-4-bromobenceno, 1-yodo-2-(3-yodofenilmercapto)-4-yodobenceno, 1-fenilmercapto-3-(m-clorofenilmercapto)-benceno; éteres tales como éter 4-clorodifenílico, éter 2-clorodifenílico, éter 3-bromodifenílico, éter 4-yododifenílico, éter 4-fluorodifenílico, éter 4-(p-clorofenoxi)-difenílico, éter 2-(o-bromofenoxi)-difenílico, éter 4-(m-clorofenoxi)-difenílico, éter 3-fenoxi-3'-(m-clorofenoxi)-difenílico, éter 3-(p-yodofenoxi)-difenílico, éter 4-(o-clorofenoxi)-difenílico, 1-cloro-2-fenoxifenil-4-fluorobenceno, 1-bromo-3-fenoxifenil-2-clorobenceno, 1-yodo-2-fenoxifenil-3-clorobenceno, 1,2-dicloro-3-fenoxifenilbenceno, 1,2-dibromo-4-fenoxifenilbenceno, 1,3,5-tricloro-2-(3,5-diclorofenoxifenil)-4-fluorobenceno, 2,4-dibromo-3-(2,4-dibromofenoxifenil)-5-clorobenceno, 1-fluoro-2-fenoxifenil-3-fluorobenceno, 1-bromo-2-(3-bromofenoxifenil)-4-bromobenceno, y 1-yodo-2-(3-yodofenoxifenil)-4-yodobenceno.

El método de la invención se puede usar para producir polímeros lineales de politerfenílico, insolubles en benceno, empleando materiales de partida dihalofenílicos orto o para-sustituídos. Tales polímeros contienen halógenos en los anillos terminales, en posición orto o para respecto al átomo de azufre que forma puente entre cada anillo fenílico terminal y los anillos fenílicos interiores. Se pueden emplear halógenos mixtos, tal como, por ejemplo p-fluoroclorobenceno y p-clorobromobenceno, o los correspondientes isómeros orto. También se pueden em-



plear isómeros orto y para de sulfuros de dihalodifenilo, para producir polímeros tales como, por ejemplo, sulfuro de 2,2'-diclorodifenilo, sulfuro de 4,4'-diclorodifenilo, sulfuro de 2,4'-difluorodifenilo, sulfuro de 2,4'-dibromo
5 difenilo y sulfuro de 2,2'-diyododifenilo. La formación de polímero se disminuye empleando gran exceso de material de partida orto o para dihaloarílico, respecto al sulfuro de metal alcalino, por ejemplo una relación molar, entre orto o para dihaloarilo y sulfuro de metal alcalino, ma-
10 yor de aproximadamente 4:1, respectivamente. Cuando se em-
plea gran exceso de material de partida dihaloarílico, se obtienen productos de bajo peso molecular, tal como cuando se emplean isómeros m-dihalo.

Otros polihalotiofenos útiles en el método de la invención para preparar sulfuros de haloditienilo son
15 el 2,4-diclorotiofeno, 3,4-dibromotiofeno, 2,3,4,5-tetra-
clorotiofeno, 3,4,5-triclorotiofeno, 2,5-dibromotiofeno, 2,3,4,5-tetrabromotiofeno, 2,5-diyodotiofeno, 3,4-diyodo-
tiofeno, 2,3,4,5-tetrayodotiofeno, 2,5-difluorotiofeno,
20 3,4-difluorotiofeno, y 2,3,4,5-tetrafluorotiofeno.

En la producción de sulfuro de dipiridilo según el método de la invención, se pueden emplear monohalo
piridinas tales como bromopiridina, yodopiridina y fluoro
piridina. Se pueden preparar sulfuros de halopiridilo, se
25 gún el método de la invención, empleando polihalopiridina,
por ejemplo 2,4-dicloropiridina, 2,3,5-tricloropiridina,
2,3,4,5-tetracloropiridina, 2,4-dibromopiridina, 2,3,5-
tribromopiridina, 2,3,4,5-tetrabromopiridina, 2,4-diyodo-
piridina, 2,3,5-triyodopiridina, 2,4-difluoropiridina,
30 2,3,5-trifluoropiridina y 2,3,4,5-tetrafluoropiridina.



Los compuestos de la invención son útiles como flúidos funcionales, incluso a altas temperaturas, del orden de 371°C, los cuales se usan como flúidos de transmisión de fuerza, para la transmisión de presión, energía o par en mecanismos accionados por presión o par hidráulicos, tales como, por ejemplo, los "flúidos hidráulicos" para transmitir presión hidráulica a los cilindros de presión de prensas hidráulicas, o en dispositivos para la absorción y disipación de energía, tales como absorbedores de choque o mecanismos de retroceso, o para la transmisión de par mediante acoplamientos hidráulicos, del tipo de convertidores de par. Los flúidos funcionales de la invención se pueden usar también como flúidos amortiguadores, que son composiciones líquidas usadas para amortiguar vibraciones mecánicas, o para resistir a otros movimientos mecánicos rápidos. Los flúidos funcionales de la invención son también útiles para su uso como lubricantes sintéticos entre partes mecánicas sometidas a movimiento relativo, como bases para grasas sintéticas, como material líquido de los filtros de los sistemas de acondicionamiento de aire, como compuestos de encapsulación y como medios dieléctricos en equipo electrónico, tal como condensadores. Cuando se usan como flúidos funcionales, los compuestos de la invención se pueden usar por sí mismos, o se pueden usar en combinación con diversos agentes de adición, tales como inhibidores de oxidación, inhibidores de herrumbre, agentes contra la formación de espuma, detergentes, mejoradores del índice de viscosidad que sean compatibles con ellos, etc, siempre que el uso específico requiera tales agentes de adición. En algunos casos, los compuestos



de la invención son sólidos a temperatura ambiente, y por tanto son adecuados como flúidos funcionales a temperaturas superiores a su punto de fusión.

5 Aunque la invención se ha descrito respecto a diversos ejemplos y realizaciones específicos, se entiende que la invención no está limitada a ellos, y que se puede llevar a la práctica de diversas formas, dentro del ámbito de las siguientes reivindicaciones.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 7 de Diciembre de 1.965, bajo el número 512.206, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

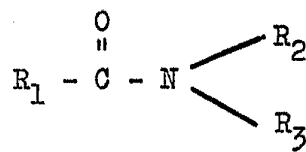
N O T A

15 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:

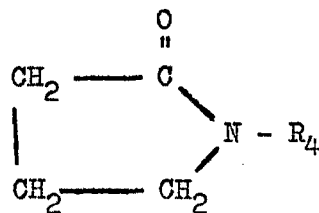
20 1.- Procedimiento para preparar tioéteres, que comprende hacer reaccionar: (a) un compuesto halógeno-sustituido, representado por la fórmula $R(X)_n$, donde R se elige del grupo que consta de (1) radicales aromáticos y radicales aromáticos sustituidos, y (2) radicales hetero-
24 cíclicos en los que los heteroátomos se eligen del grupo



que consta de nitrógeno y azufre, X es un halógeno y n es un entero de 1 a 4; con (b) un sulfuro de metal alcalino representado por la fórmula $Me_k H_l S$, donde Me se elige del grupo que consta de sodio, potasio y litio, k es un entero de 1 a 2, l es un entero de 0 a 1, y la suma de k y l es 2; (c) en una amida disolvente, elegida del grupo que consta de alcoholcarboxamidas representadas por la estructura:

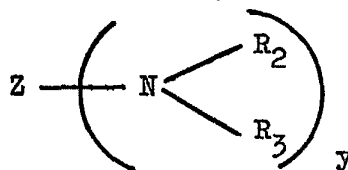


pirrolidonas representadas por la estructura:



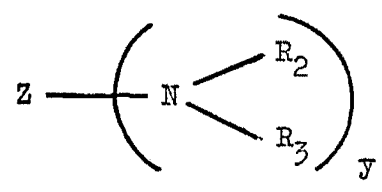
donde R_1 se elige del grupo que consta de $-N \begin{cases} R_2 \\ R_3 \end{cases}$, arilo,

10 hidrógeno y radicales alcohol de 1 a 18 átomos de carbono, R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohol de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcohol, y R_4 se elige del grupo que consta de hidrógeno
15 y radicales alcohol de 1 a 18 átomos de carbono; y amidas representadas por la estructura:





no, R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcohilo, y R_4 se elige del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono; y amidas representadas por la estructura:



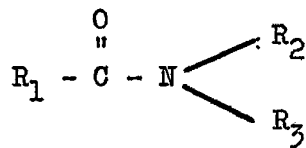
donde Z es un resto de un radical ácido, elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, donde X es fluor.

5.- Procedimiento para preparar tioéteres, que comprendé hacer reaccionar (a) un compuesto halógeno-sustituido, representado por la fórmula $R(X)_n$, donde R es un radical heterocíclico en el que los heteroátomos se eligen del grupo que consta de nitrógeno y azufre, X es un halógeno y n es un entero de 1 a 4; con (b) un sulfuro de metal alcalino representado por la fórmula Me_kH_lS , donde Me se elige del grupo que consta de sodio, potasio y litio, k es un entero de 1 a 2, l es un entero de 0 a 1, y la suma de k y l es 2; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de alcohilcarboxamidas representadas por la estructura:

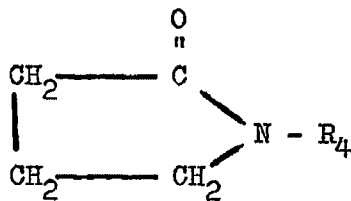


7.- Procedimiento para preparar un sulfuro de halodifenilo, que comprende hacer reaccionar (a) un dihalobenceno; y (b) un sulfuro de metal alcalino, Me_kH_lS , donde Me se elige del grupo que consta de sodio, potasio y litio, k es un entero de 1 a 2, l es un entero de 0 a 1, y la suma de k y l es igual a 2; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de alcoholcarboxamidas representadas por la estructura:

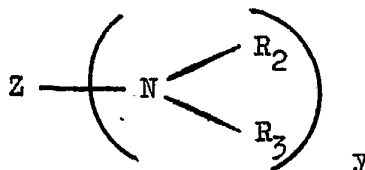


donde R_1 se elige del grupo que consta de $-N \begin{cases} R_2 \\ R_3 \end{cases}$, arilo,

hidrógeno y radicales alcohol de 1 a 18 átomos de carbono, y R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohol de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcohol, pirrolidonas representadas por la estructura:



donde R_4 se elige del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohol de 1 a 18 átomos de carbono; y amidas representadas por la estructura:

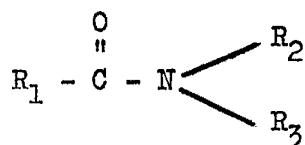




donde Z es un resto de un radical ácido elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, \underline{y} es un ente ro de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen el mismo significado que an tes.

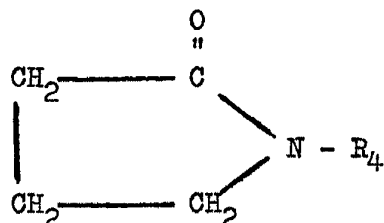
5 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, donde (a) es m-difluorobenceno.

9.- Procedimiento para preparar un sulfuro de bis-(fenoxifenilo), que comprende hacer reaccionar (a) sulfuro sódico; y (b) un haluro de fenoxifenilo; (c) en
10 una amida disolvente elegida del grupo que consta de alcohilcarboxamidas representadas por la estructura:



donde R_1 se elige del grupo que consta de $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$, arilo,

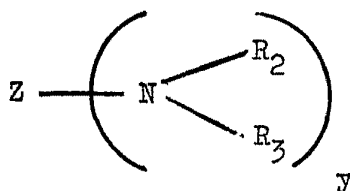
15 hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, y R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcohilo; pirrolidonas representadas por la estructura:



19 donde R_4 se elige del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono; y amidas



representadas por la estructura:



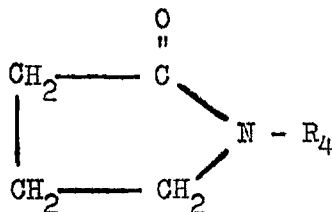
5

donde Z es un resto de un radical ácido elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R₂ y R₃ tienen el mismo significado que antes.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, donde (b) es un fluoruro de fenoxifenilo.

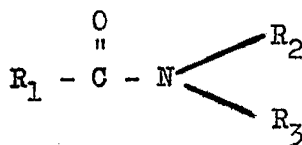
11.- Procedimiento para preparar un sulfuro de bis-(fenilmercaptofenilmercaptofenilo), que comprende hacer reaccionar (a) sulfuro sódico; y (b) un haluro de fenilmercaptofenilmercaptofenilo; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de pirrolidonas representadas por la estructura:

10



donde R₄ se elige del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono; alcoholcarboxamidas representadas por la estructura:

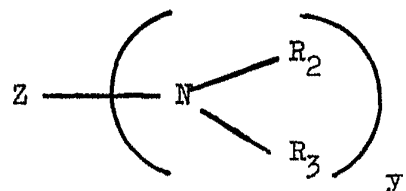
16





donde R_1 se elige del grupo que consta de $-N \begin{matrix} R_2 \\ R_3 \end{matrix}$, arilo,

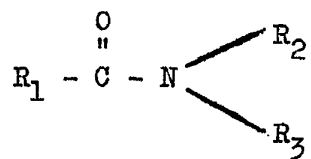
5 hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, y R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcohilo; y amidas representadas por la estructura:



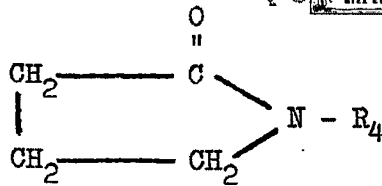
10 donde Z es un resto de un radical ácido elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen los mismos significados que antes.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, donde (b) es 1-fenilmercapto-3-(m-fluorofenilmercapto)-benceno.

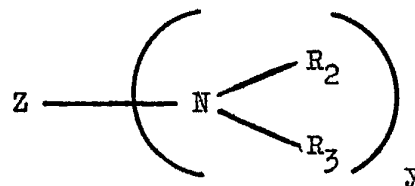
15 13.- Procedimiento para preparar sulfuro de bis(m-clorofenilo), que comprende hacer reaccionar (a) sulfuro sódico; y (b) m-diclorobenceno; (c) en una carboxamida disolvente elegida del grupo que consta de alcohilcarboxamidas representadas por la estructura:



19 pirrolidonas representadas por la estructura:



donde R_1 se elige del grupo que consta de $-\text{N} \begin{cases} R_2 \\ R_3 \end{cases}$, arilo, hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, y R_2 , R_3 y R_4 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcohilo; y amidas representadas por la estructura:

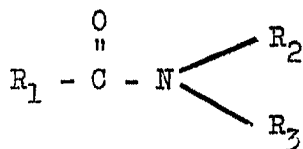


donde Z es un resto de un radical ácido elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes.

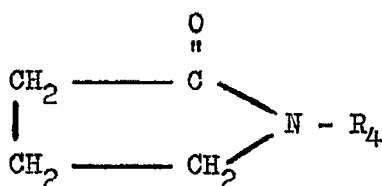
14.- Procedimiento según la reivindicación 13, donde la carboxamida disolvente es N-metil-2-pirrolidona.

15.- Procedimiento para preparar sulfuro de bis-(m-fenilmercaptofenilo), que comprende hacer reaccionar (a) sulfuro sódico; y (b) sulfuro de m-clorofenil fenilo; (c) en una carboxamida disolvente elegida del grupo que consta de alcoholcarboxamidas representadas por la es

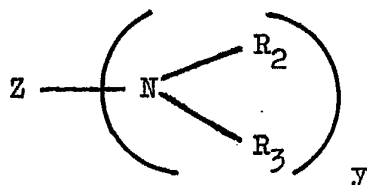
estructura:



pirrolidonas representadas por la estructura:



5 donde R_1 se elige del grupo que consta de $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array}$, arilo, hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, y R_2 , R_3 y R_4 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcohilo; y amidas representadas por la estructura:



10 donde Z es un resto de un radical ácido elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes.

14 16.- Procedimiento según el punto 15, donde



la carboxamida disolvente es N-metil-2-pirrolidona.

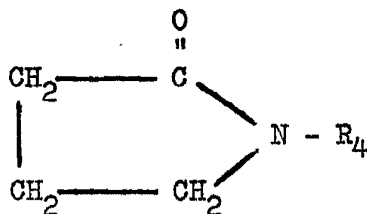
17.- Procedimiento para preparar sulfuro de bis-(m-fenoxifenilo), que comprende hacer reaccionar en N-metil-2-pirrolidona (a) sulfuro sódico; y (b) cloruro de m-fenoxifenilo.

5

18.- Procedimiento para preparar sulfuro de 3,3'-bis-(m-fenoxifenoxi)-difenilo, que comprende hacer reaccionar en N-metil-2-pirrolidona (a) sulfuro sódico; y (b) cloruro de m-(m-fenoxifenoxi)-fenilo.

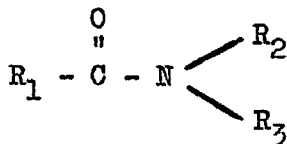
10

19.- Procedimiento para preparar un sulfuro de bis-(fenoxifenoxi)-fenilo, que comprende hacer reaccionar (a) sulfuro sódico; y (b) un haluro de fenoxifenoxifenilo; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de pirrolidonas representadas por la estructura:



15

donde R_4 se elige del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono; alcoholcarboxamidas representadas por la estructura:



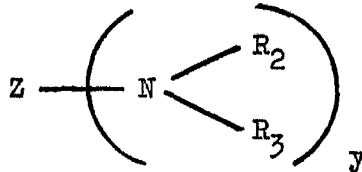
donde R_1 se elige del grupo que consta de $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$, arilo,

19

hidrógeno, y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono



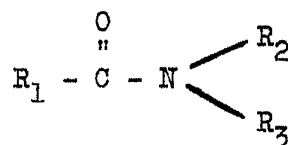
no, y R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcoholo; y amidas representadas por la estructura:



5 donde Z es un resto de un radical ácido elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un ente ro de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes.

10 20.- Procedimiento para preparar una mezcla de tioéteres, que comprende hacer reaccionar en N-metil-2-pirrolidona (a) sulfuro sódico; y (b) una mezcla de éter m-clorofenil fenílico y sulfuro de m-clorofenil fenilo.

15 21.- Procedimiento para preparar sulfuro de bis-(3,5-diclorofenil), que comprende hacer reaccionar (a) 1,3,5-triclorobenceno; y (b) sulfuro sódico; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de alco hilcarboxamidas representadas por la estructura:

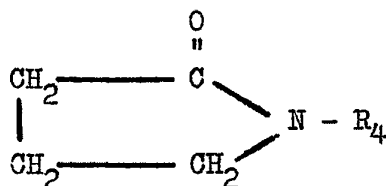


donde R_1 se elige del grupo que consta de $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$, arilo,

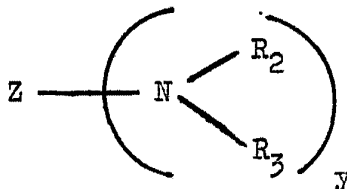
21 hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, y R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal



de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcoholilo; pirrolidonas representadas por la estructura:



5 donde R_4 se elige del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcoholilo de 1 a 16 átomos de carbono; y amidas representadas por la estructura:

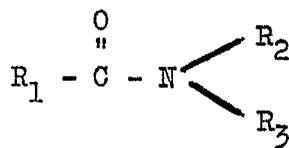


donde Z es un resto de un radical ácido, elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes.

10

22.- Procedimiento para preparar un sulfuro de dipiridilo, que comprende hacer reaccionar (a) un sulfuro de metal alcalino, $\text{Me}_k\text{H}_{1-k}\text{S}$, donde Me se elige del grupo que consta de sodio, potasio y litio, k es un entero de 1 a 2, k es un entero de 0 a 1, y la suma de k y $1-k$ es igual a 2; y (b) una halopiridina; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de alcoholcarboxamidas representadas por la estructura:

15

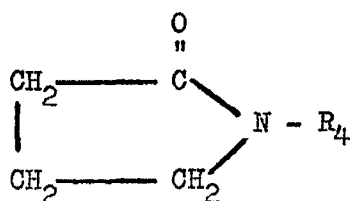




donde R_1 se elige del grupo que consta de $-N$ $\begin{cases} R_2 \\ R_3 \end{cases}$, arilo,

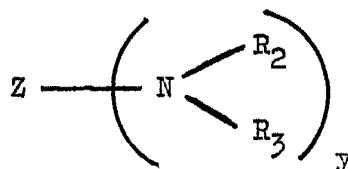
hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, y R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los radicales R_2 y R_3 sea un radical alcohilo; pirrolidonas representadas por la estructura:

5



donde R_4 se elige del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohilo de 1 a 18 átomos de carbono; y amidas representadas por la estructura:

10



donde Z es un resto de un radical ácido elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes.

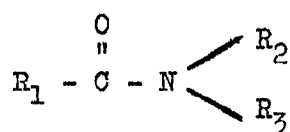
15

23.- Procedimiento para preparar sulfuro de ditienilo, que comprende hacer reaccionar (a) un sulfuro de metal alcalino, $\text{Me}_k\text{H}_l\text{S}$, donde Me se elige del grupo que consta de sodio, potasio y litio, k es un entero de 1 a 2, l es un entero de 0 a 1, y la suma de k y l es igual a 2; y (b) un halotiofeno; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de alcohilcarboxamidas repre

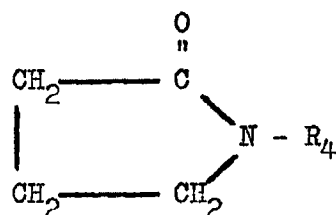
21



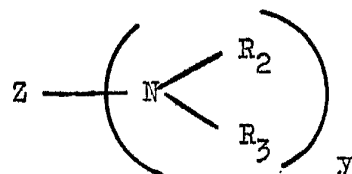
sulfuro de metal alcalino, Me_kH_lS , donde Me se elige del grupo que consta de sodio, potasio y litio, k es un entero de 1 a 2, l es un entero de 0 a 1, y la suma de k y l es igual a 2; y (b) una dihalopiridina; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de alcoholcarboxamidas representadas por la estructura:



donde R_1 se elige del grupo que consta de $-N \begin{cases} R_2 \\ R_3 \end{cases}$, arilo, hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, y R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcoholo; pirrolidonas representadas por la estructura:



donde R_4 se elige del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono; y amidas representadas por la estructura:

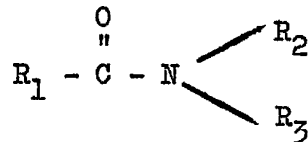


donde Z es un resto de un radical ácido elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un ente



ro de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen el mismo significado que an
tes.

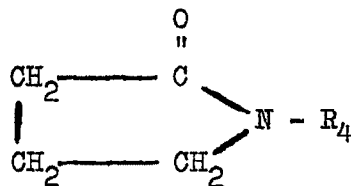
25.- Procedimiento para preparar un sulfuro
de haloditienilo, que comprende hacer reaccionar (a) un
5 sulfuro de metal alcalino, Me_kH_lS , donde Me se elige del
grupo que consta de sodio, potasio y litio, k es un ente-
ro de 1 a 2, l es un entero de 0 a 1, y la suma de k a l
es igual a 2; y (b) un dihalotiofeno; (c) en una amida di
solvente elegida del grupo que consta de alcoholcarboxami-
10 das representadas por la estructura:



donde R_1 se elige del grupo que consta de $-N \begin{cases} R_2 \\ R_3 \end{cases}$, arilo,

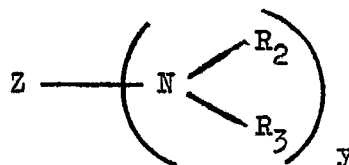
hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbo-
no, y R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno
y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal

15 de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical
alcoholo; pirrolidonas representadas por la estructura:



donde R_4 se elige del grupo que consta de hidrógeno y ra-
dicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono; y amidas re

19 presentadas por la estructura:



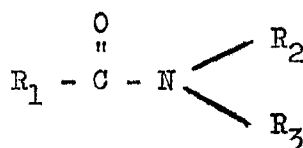


donde Z es un resto de un radical ácido, elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R₂ y R₃ tienen el mismo significado que antes.

5

10

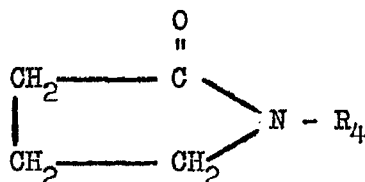
26.- Procedimiento para preparar un sulfuro de halofenilo, que comprende hacer reaccionar (a) un sulfuro de metal alcalino, Me_kH_lS, donde Me se elige del grupo que consta de sodio, potasio y litio, k es un entero de 1 a 2, l es un entero de 0 a 1, y la suma de k y l es igual a 2; y (b) un dihaluro aromático que contiene dos halógenos diferentes; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de alcoholcarboxamidas representadas por la estructura:



donde R₁ se elige del grupo que consta de $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$, arilo,

15

hidrógeno y radicales alcohol de 1 a 18 átomos de carbono, y R₂ y R₃ se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohol de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R₂ y R₃ sea un radical alcohol; pirrolidonas representadas por la estructura:

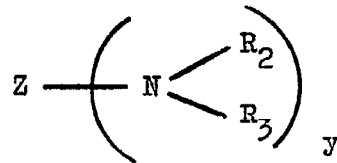


21

donde R₄ se elige del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcohol de 1 a 18 átomos de carbono; y amidas re



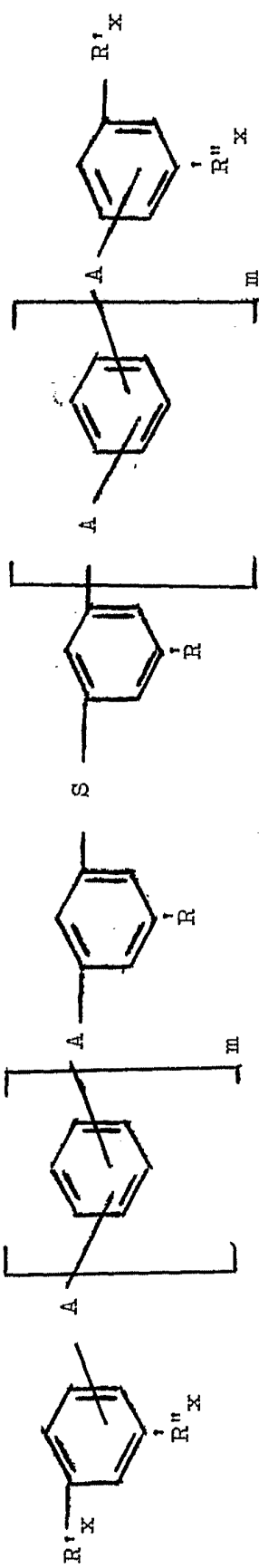
presentadas por la estructura:



5 donde Z es un resto de un radical ácido elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R₂ y R₃ tienen el mismo significado que antes.

27.- Procedimiento para preparar sulfuro de bis-(m-clorofenilo), que comprende hacer reaccionar en N-metil-2-pirrolidona (a) sulfuro sódico; y (b) m-clorofluorobenceno.

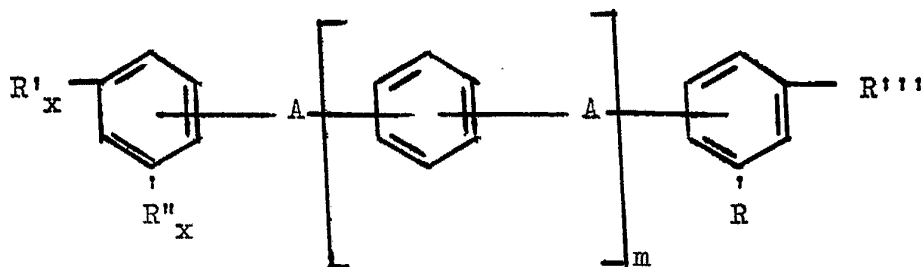
10 28.- Procedimiento para prepara un compuesto representado por la fórmula:



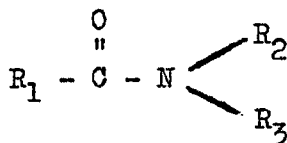


6 donde R, R' y R'' son halógeno cada una, \underline{x} es un entero de 0 a 1, y A se elige del grupo que consta de oxígeno y azufre, y \underline{m} es un entero de 0 a 2, con tal de que ambos grupos fenilo terminales estén unidos a A en posiciones similares, equidistantes en el anillo respecto tanto a R'_x como a R''_x, que comprende hacer reaccionar (a) un sulfuro de metal alcalino, Me_kH_lS, donde Me se elige del grupo que consta de sodio, potasio y litio, \underline{k} es un entero de 1 a 2, \underline{l} es un entero de 0 a 1, y la suma de \underline{k} y \underline{l} es igual a 2; y (b) un compuesto representado por la fórmula:

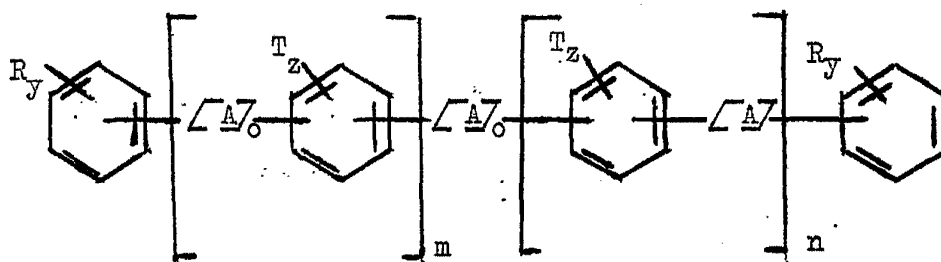
10



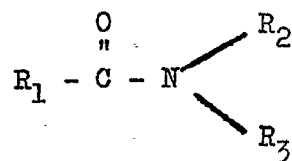
15 donde R, R', R'' y R''' son halógeno, A se elige del grupo que consta de oxígeno y azufre, \underline{x} es un entero de 0 a 1, y \underline{m} es un entero de 0 a 2, con tal de que ambos anillos terminales estén unidos a A en posiciones similares, equidistantes en el anillo respecto a los grupos sustituyentes; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de alcoholcarboxamidas representadas por la estructura:



19 pirrolidonas representadas por la estructura:

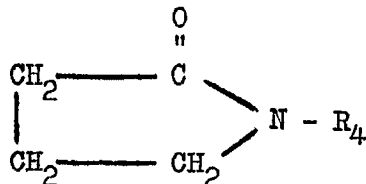


donde R se elige del grupo que consta de grupos alcoholo
 y alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo
 e hidrógeno, T se elige del grupo que consta de grupos al
 cohilo y alcoxi que tienen de 1 a 20 átomos de carbono,
 e hidroxilo, A se elige del grupo que consta de oxígeno y
 5 azufre, con tal de que al menos una de las A sea azufre,
y, m y n son enteros de 0 a 3, con tal de que la suma de
m + n sea al menos igual a 1, z es un entero de 1 a 3, y
o es un entero de 0 a 1, con tal de que al menos una de
 10 las o sea igual a 1, el cual comprende hacer reaccionar
 (a) un sulfuro de metal alcalino, Me_kH_lS , donde Me se eli
 ge del grupo que consta de sodio, potasio y litio, k es
 un entero de 1 a 2, l es un entero de 0 a 1, y la suma de
k y l es igual a 2; y (b) un éter aromático sustituido mo
 15 nohalogenado, que tiene de 1 a 4 anillos de fenilo, donde
 los sustituyentes se eligen del grupo que consta de radi
 cales alcoholo y alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de
 carbono, y radicales hidroxilo, y donde el halógeno está
 en un anillo terminal; (c) en una amida disolvente elegi
 20 da del grupo que consta de alcoholcarboxamidas representa
 das por la estructura:





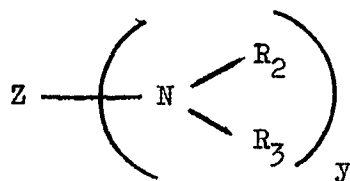
pirrolidonas representadas por la estructura:



donde R_1 se elige del grupo que consta de $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{array}$, anilo,

hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, R_2 y R_3 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcoholo, y R_4 se elige del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono; y amidas representadas por la estructura:

5

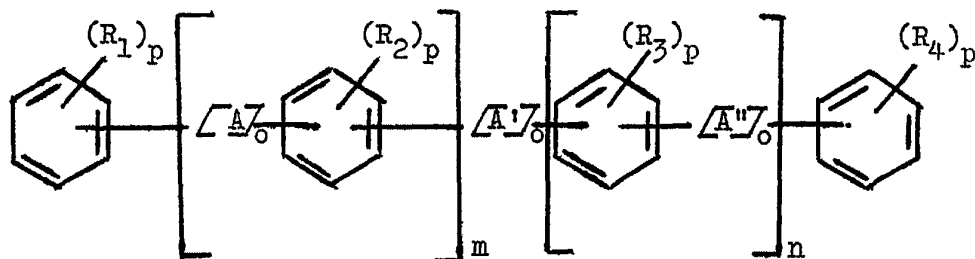


10

donde Z es un resto de un radical ácido, elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes.

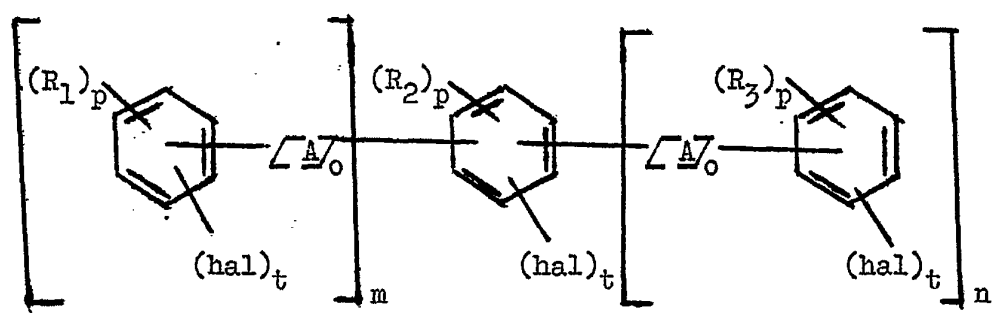
15

32.- Procedimiento para preparar una mezcla que comprende compuestos representados por la fórmula:





donde R_1 , R_2 , R_3 y R_4 se eligen, cada una, del grupo que consta de alcoholo, alcoxi, haloalcoholo, teniendo dichos radicales alcoholo y alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo, radicales arilo, radicales ariloxi, radicales fenilmercapto, radicales halorarilo, radicales alcarilo, hidrógeno y halógeno, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 no sea hidrógeno, A, A' y A'' se eligen, cada una, del grupo que consta de oxígeno y azufre, con tal de que al menos una de las A, A' y A'' sea azufre, \underline{m} y \underline{n} son enteros de 0 a 3, con tal de que la suma de $\underline{m} + \underline{n}$ sea al menos igual a 1, \underline{p} es un entero de 1 a 3, y \underline{q} es un entero de 0 a 1, con tal de que al menos una de las \underline{q} sea igual a 1, que comprende hacer reaccionar (a) un compuesto aromático halogenado asimétricamente, elegido del grupo que consta de (1) compuestos representados por la fórmula:

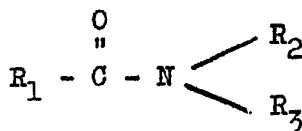


donde R_1 , R_2 y R_3 se eligen, cada una, del grupo que consta de alcoholo, alcoxi, haloalcoholo, teniendo dichos radicales alcoholo y alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, hidroxilo, radicales arilo, radicales ariloxi, radicales fenilmercapto, radicales haloarilo, radicales alcarilo, hidrógeno y halógeno, A se elige del grupo que consta de

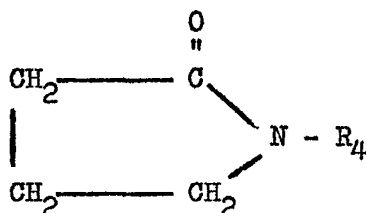


5 oxígeno y azufre, \underline{m} y \underline{n} son enteros de 0 a 2, con tal de que la suma de $\underline{m} + \underline{n}$ no sea mayor de 3, \underline{o} es un entero de 0 a 1, \underline{p} es un entero de 1 a 3, hal significa halógenos reactivos, \underline{t} es un entero de 1 a 3, con tal de que haya al menos dos halógenos dispuestos asimétricamente dentro de la molécula, y (2) mezclas de los mismos; con (b) un sulfuro de metal alcalino, $\text{Me}_k\text{H}_l\text{S}$, donde Me se elige del grupo que consta de sodio, potasio y litio, \underline{k} es un entero de 1 a 2, \underline{l} es un entero de 0 a 1, y la suma de \underline{k} y \underline{l} es igual a 2; (c) en una amida disolvente elegida del grupo que consta de alcoholcarboxamidas representadas por la estructura:

10



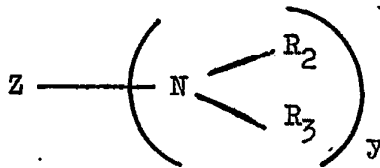
pirrolidonas representadas por la estructura:



donde R_1 se elige del grupo que consta de $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{R}_2 \\ \diagdown \text{R}_3 \end{array}$, arilo,

15 hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, R_2 , R_3 y R_4 se eligen del grupo que consta de hidrógeno y radicales alcoholo de 1 a 18 átomos de carbono, con tal de que al menos uno de los grupos R_2 y R_3 sea un radical alcoholo; y amidas representadas por la estructura:

19



donde Z es un resto de un radical ácido, elegido del grupo que consta de ácidos de fósforo y de azufre, y es un entero de 1 a 3, y R_2 y R_3 tienen el mismo significado que antes.

5

33.- Procedimiento para preparar tioéteres.

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

Esta Memoria consta de cincuenta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

5 DIC 1966
P. A.

Alberto de Eizaburu
Alberto de Eizaburu
For Forer.