

347990

- 5 DIC.



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCIÓN

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS.

Domicilio: 1 & 4, Avenue de Bois-Préau, 92 - RUEIL-MALMAISON (Hauts de Seine) FRANCIA.-

Emunciado: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE SULFOXIDO POR OXIDACION".

Prioridad: de la solicitud de patente francesa número P.V. 86.570 del 7 de Diciembre de 1966

---

IG.



El presente invento se refiere a la preparación de sulfóxidos por oxidación de los sulfuros correspondientes por medio de hidroperóxidos de hidrocarburos o de alcoholes.

5 Conocida es ya la forma de oxidar los sulfuros en sulfóxidos por medio de hidroperóxidos. Sin embargo, esta reacción es lenta y se realiza generalmente con rendimientos muy escasos (L. Bateman, K.R. Hargrave, Proc. Roy. Soc. A 224, 389, 1954 o K.R. Hargrave, Proc. Roy. Soc. A 235, 55, 1956).

10 Se conocen igualmente procedimientos que permiten oxidar los sulfuros o sulfóxidos en sulfonas. Estas utilizan potentes oxidantes, tales como agua oxigenada o ácido peracético, pero generalmente costosos. Otros procedimientos de fabricación de las sulfonas utilizan agentes oxidantes menos costosos, en particular hidroperóxidos.

15 No se han llegado a obtener nunca sulfóxidos con un buen rendimiento utilizando agentes de oxidación poco costosos.

20 Se ha descubierto actualmente que pueden fabricarse sulfóxidos por oxidación de los sulfuros correspondientes con velocidades de reacción muy superiores a las obtenidas hasta ahora por los procedimientos conocidos, así como mejores rendimientos. Como quiera que el hidroperóxido utilizado como agente de oxidación se obtiene fácilmente a partir del hidrocarburo o del alcohol correspondientes, el precio de coste global de la oxidación de los sulfuros en sulfóxidos se encuentra sensiblemente reducido con relación a las técnicas conocidas.

25 El procedimiento del invento consiste en oxidar, en fase líquida, un sulfuro orgánico por medio de un hidroperóxido de hidrocarburo o de alcohol en presencia de un catalizador constituido por un compuesto (por ejemplo un óxido, ácido o sal) de un metal de valencia al menos igual a 5, que pertenezca a los

30



grupos IV a VII de la clasificación periódica de los elementos, utilizándose con preferencia el sulfuro orgánico en exceso molar con respecto al hidropéroxido.

5 A título de comparación, si se opera con compuestos de los metales anteriores, en los cuales el metal presenta un grado de valencia inferior a 5, y por ejemplo con naftenato de vanadio o acetilacetonato de molibdeno o de vanadio, la velocidad de reacción y la selectividad de sulfóxido son notablemente menos satisfactorias.

10 Entre estos metales, se utilizarán más particularmente molibdeno, tungsteno y vanadio y con preferencia molibdeno.

15 Se preferirán ante todo las sales de los ácidos y perácidos de metales citados anteriormente con bases nitrogenadas, relevándose estas sales más activas y más selectivas que los ácidos correspondientes.

20 Como ejemplos preferidos de estos ácidos, que pueden utilizarse tal cuales o, con preferencia, en forma de sales con bases nitrogenadas, mencionaremos los ácidos tungstíco, molibdíco o vanádico o los heteropoliácidos que contienen tungsteno, molibdeno o vanadio. Citaremos en particular el ácido tungstovanádico, el ácido molibdevanádico, el ácido fosfomolibdíco, el ácido selenomolibdíco, el ácido tiomolibdíco, el ácido borotungstíco, el ácido molibdotungstíco, el ácido fosfotungstíco, el ácido tungstomolibdíco, el ácido silicomolibdíco y el ácido tungstogermánico.

25 La base nitrogenada será una mono- o poli-amina alifática, cicloalifática o aromática, una base de amonio cuaternario o una base heterocíclica nitrogenada. Estas bases contendrán con preferencia, por molécula, de 1 a 50 átomos de carbono, preferentemente 5 a 25, y de 1 a 4 grupos aminas con 0 a 3 grupos hidroxil, sin  
30 que estos límites sean imperativos.



Como bases, citaremos por ejemplo monoetanolamina, trimetilamina, dietilamina, dihexilamina, hexadecilamina, ciclohexilamina, etilenodiamina, hexilendiamina, dietanolamina, trietanolamina, guanidina, o.toluidina, piperidina, pirrolidina, piperazina, quinoleina, amino-4 quinoleina, anilina, benzidina, dimetilnilina, difenilamina, p.fenilendiamina, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de feniltrimetil amonio.

Como ejemplos específicos de sales de bases nitrogenadas, mencionaremos:

- 10 - tetramolibdato de piridina
- dimolibdato de piperadina
- paramolibdato de dietilamina
- paramolibdato de piperidina
- trimolibdato de hexadecilamina
- 15 - trimolibdato de piperidina
- tetramolibdato de piperidina
- metavanadato de piperidina
- metavanadato de piridina
- heptatungstato de monoetanolamina
- 20 - heptatungstato de piperidina
- pentatungstato de toluidina
- fosfotungstato de piridina
- molibdotungstato de quinoleina
- boromolibdato de piperidina
- 25 - silicomolibdato de dietanolamina
- tungstovanadato de piperazina
- selenotungstato de trietilamina
- tiomolibdato de ciclohexilamina
- dimolibdato de benziltrimetilamonio
- 30 - peroxomolibdato de piridina, de piperidina, de



quinoleína o de 2,2'-bipiridina  
- peroxotungstato de piridina.

5 Se dará preferencia a los compuestos del molibdeno,  
en particular a los molibdatos de piridina o piperidina.

Estas sales pueden prepararse según métodos conoci-  
dos tales como los descritos, por ejemplo, por A.C. Krause y  
F.C. Krauskopf, Journal of the American Chemical Society, 1925,  
10 páginas 1689 - 1694, o por J. Bye y M.J. Neill, Bulletin de la  
Société Chimique de France, 1960, páginas 1130 - 1138.

Estos métodos consisten esencialmente en hacer re-  
accionar un ácido, por ejemplo tungstíco, molibdíco o vanádico  
en una base nitrogenada con preferencia en el seno de un disol-  
vente como por ejemplo agua, un alcohol o una mezcla agua-alcohol.  
15 También puede hacerse reaccionar una sal de uno de estos ácidos,  
por ejemplo una sal de sodio o de amonio, en una sal de la base,  
por ejemplo un clorhidrato o un sulfato de amina o de base hete-  
rocíclica. Otros métodos equivalentes de formación de sales re-  
sultarán evidentes para los especialistas, y el invento no se li-  
mita al empleo de un método particular.  
20

La oxidación en sulfóxidos según el procedimiento del  
invento es de una aplicación muy amplia. Puede realizarse sobre  
compuestos sulfurados que respondan a la fórmula  $R_1 - S - R_2$  en la  
cual  $R_1$  y  $R_2$ , idénticos o diferentes, son restos de hidrocarburos,  
25 especialmente radicales alquiles, arilos, cicloalquiles o aralqui-  
los sustituidos o no, y que contengan por ejemplo de 1 a 30 áto-  
mos de carbono y con preferencia de 1 a 10 átomos de carbono.

Los sulfuros pueden ser igualmente cíclicos (en par-  
ticular ciclos de 5 o 6 átomos de los cuales 1 átomo es de azu-  
fre y 4 o 5 átomos de carbono).  
30



Citaremos a título de ejemplo, sin pretender por tanto limitar el invento a la oxidación de estos compuestos, los sulfuros siguientes:

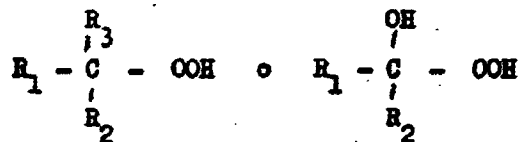
sulfuro de metilo, sulfuro de etilo, sulfuro de butilo, sulfuro de hexilo, sulfuro de fenilo, sulfuro de naftilo, sulfuro de bencilo, sulfuro de acridinilo, sulfuro de tritilo, tetrahidrotiofeno, ciclotiahexano, tia-9 xanteno, sulfuro de metilo y de fenilo, sulfuro de metilo y de butilo, fenotiazina.

El oxidante utilizado conjuntamente con el catalizador para oxidar los sulfuros orgánicos, de acuerdo con el invento, será un hidroperóxido de hidrocarburo o de alcohol o eventualmente una mezcla de 2 o varios de estos compuestos.

El hidroperóxido de hidrocarburo se escogerá entre los hidroperóxidos de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o alquilaromáticos que contengan de 1 a 30 átomos de carbono y con preferencia de 4 a 12 átomos de carbono en la molécula.

Asimismo los hidroperóxidos de alcoholes se escogerán entre los hidroperóxidos de alcoholes secundarios normales o cíclicos eventualmente sustituidos por radicales alquilo o arilo y que contengan, con preferencia, de 3 a 30 átomos de carbono por molécula. No obstante será preferible utilizar los hidroperóxidos de hidrocarburos.

Los monchidroperóxidos de hidrocarburos o de alcoholes responden con preferencia a la fórmula:



en la cual R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tomados individualmente son radicales de hidrocarburos (en particular alquilo, cicloalquilo, arilo o arial-

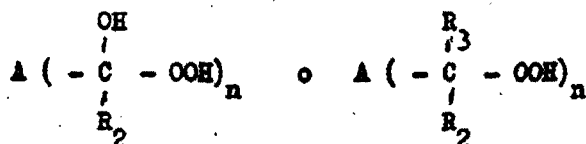


5

quilo) que contienen cada uno de 1 a 20 átomos de carbono, o forman conjuntamente con el átomo de carbono inmediato un ciclo que comprende de 5 a 8 átomos de carbono con eventualmente restos de hidrocarburos. R<sub>3</sub> se escoge del mismo grupo que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> o representa un átomo de hidrógeno.

También pueden utilizarse polihidroperóxidos, de suerte que los hidroperóxidos responderán más generalmente a la fórmula:

10



15

en la cual A es un resto de hidrocarburo de valencia n (con preferencia n = 1,2 o 3) que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, con preferencia 4 a 12, y los otros radicales se definen como anteriormente.

20

Como ejemplos no limitativos de oxidantes que responden a la primera categoría de productos, citaremos hidroperóxido de ciclohexano, hidroperóxido de t. butilo, hidroperóxido de metil-4 pentano, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenceno.

25

Como ejemplos no limitativos de oxidantes que responden a la segunda categoría, citaremos hidroperóxido de ciclohexanol, hidroperóxido de metil-fenil-carbinol, hidroperóxido de benzohidrol.

El hidroperóxido será utilizado con preferencia en forma de producto bruto de oxidación de un hidrocarburo o de un alcohol, en fase líquida, por medio de oxígeno molecular.

30

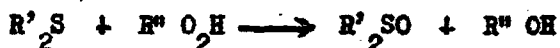
Para la fabricación de este producto bruto, podrá utilizarse el oxígeno puro o diluido, por ejemplo en forma de



aire, la temperatura se hallará comprendida entre 60 y 150°C aproximadamente y la presión entre 1 y 50 kg/cm<sup>2</sup>. Se escogerá generalmente un grado de conversión inferior a un 30% y con preferencia comprendido entre 2 y 20%, a fin de obtener el hidropéroxido con una selectividad elevada.

El producto bruto ha demostrado ser un agente de oxidación de los sulfuros particularmente eficaces, teniendo tales sub-productos tales como los alcoholes y los ácidos una acción favorable sobre la reacción.

Por otra parte se observa, según el esquema global de la reacción:



que la oxidación de los sulfuros va acompañada de la formación de alcohol.

La reacción podrá realizarse en un disolvente inerte tal como un hidrocarburo saturado o aromático, eventualmente sustituido por un halógeno, un alcohol normal o cíclico, un ácido carboxílico o equivalente.

Se efectúa generalmente la oxidación de los sulfuros en solución en el hidrocarburo o el alcohol que haya servido para la preparación del hidropéroxido.

La oxidación se efectúa en un ciclo de temperaturas preferentemente comprendido entre 10 y 50°C. Las temperaturas inferiores a 50°C conducen en efecto a la formación casi exclusiva de sulfóxido en tanto que operando a temperaturas más elevadas (por ejemplo superiores a 60°C) se obtienen simultáneamente cantidades apreciables de sulfona, lo cual reduce el rendimiento en sulfóxido. Es por tanto imperativo no sobrepasar nunca los 60°C en el curso de la reacción.

Para mejorar la selectividad será conveniente emplear



un gran excedente de sulfuro con relación al hidroperóxido, por ejemplo de 2 a 6 veces (en moles) la cantidad estequiométrica.

Las cantidades preferidas de catalizador serán del orden de 0,001 a 4% en peso con relación al peso de sulfuro que ha de oxidarse.

Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el invento:

EJEMPLO 1

Se pone en contacto a 40°C 400 cm<sup>3</sup> de una solución benzénica, contentiva de 93 g de sulfuro de fenilo, con 45,6 g de hidroperóxido de t. butilo en presencia de 0,2 g de ácido molibdico.

Después de 8 horas de oxidación, se observa que ha sido consumido un 98% del hidroperóxido. Se recoge 88,3 g de difenilsulfóxido prácticamente exento de difenilsulfona. (El punto de fusión del producto es de 70-72°C).

EJEMPLO 2

Se repite el ejemplo 1 utilizando como catalizador 0,2 g de ácido molibdovanádico. Permaneciendo todas las demás condiciones inalterables, se obtiene 85,2 g de difenilsulfóxido.

EJEMPLO 3

Se repite el ejemplo 1 reemplazando el catalizador por 0,2 g de paranolibdato de piperidina. Permaneciendo todas las demás condiciones idénticas, se comprueba que después de 2 horas 30 minutos se ha consumido un 99% del hidroperóxido. Se forma 95,1 g de difenilsulfóxido. Obsérvese, comparando los ejemplos 1 y 2 con el ejemplo 3, que es preferible utilizar una sal del ácido y de una base nitrogenada como catalizador de oxidación en lugar del ácido.



#### EJEMPLO 4

Se repite el ejemplo 3 utilizando sin embargo 186 g de difenilsulfuro sin modificar las otras condiciones.

El rendimiento en difenilsulfuro alcanza 97,8 g, lo cual demuestra que un exceso de sulfuro, con respecto a la estequiometría, es favorable.

#### EJEMPLO 5

Se oxida etilbenceno mediante una corriente de oxígeno molecular introducida en el reactor a una presión de 7 kg/cm<sup>2</sup> y con un caudal de 70 litros por litro y por hora (conducido en las condiciones normales). El reactor se mantiene a la temperatura de 135-140° durante esta oxidación.

Se utiliza 588 g del producto así obtenido, y que contiene 67 g de hidroperóxido de etilbenceno, 1,6 g de metilfenilcarbinol y 3,8 g de acetofenona, para oxidar 92 g de sulfuro de fenilo en presencia de 0,30 g de catalizador constituido por paramolibdato de piperidina de fórmula  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})_6$ .

La mezcla es llevada a 40°C durante 2 horas. Queda entonces 1,58 g de hidroperóxido, o sea una transformación de 97,5%.

La solución contiene 96 g de difenilsulfóxido, 2,5 g de difenilsulfuro y 56 g de metil-fenilcarbinol. (Este último procede principalmente de la reducción del hidroperóxido de etilbenceno).

#### EJEMPLO 6

A 250 cm<sup>3</sup> de benceno, colocado en un reactor de acero inoxidable y conteniendo en suspensión 0,15 g de paramolibdato de piperidina, se le añade 62 g de sulfuro de metilo y 45 g de hidroperóxido de terciobutilo. El medio reaccional se mantiene a 45°C con agitación.



Tras la desaparición total del hidropéroxido, se recoge 37,5 g de dimetilsulfóxido y 31 g de sulfuro de metilo no consumido.

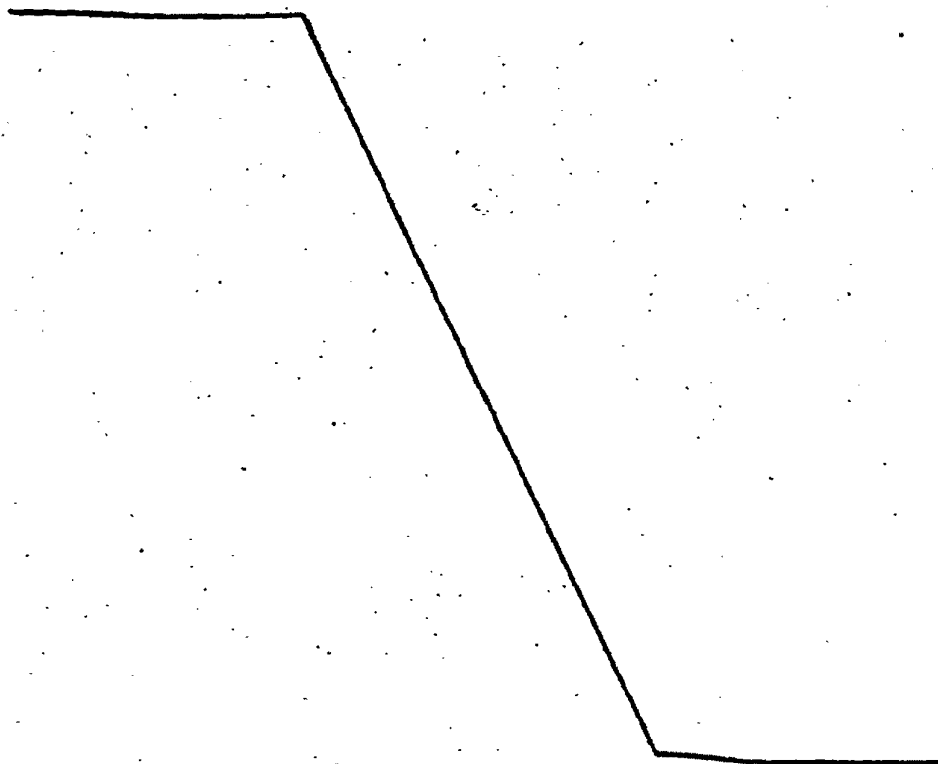
EJEMPLO 7

5

Se lleva a 38°C una solución que contiene 140 g de sulfuro de butilo, 92 g de una solución de hidropéroxido de cumeno constituida por 83% en peso de hidropéroxido (y el complemento en cumeno) y 0,08 g de paramolibdato de piperidina. Después de 160 minutos de reacción, se ha consumido un 95% del hidropéroxido. La solución contiene entonces 73,5 g de dibutilsulfóxido y el exceso de sulfuro de butilo (como en el ejemplo 5) o sea 72,5 g.

10

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:





REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de sulfóxido por oxidación, en fase líquida, de sulfuro orgánico por medio de hidroperóxido de hidrocarburo o hidroperóxido de alcohol, caracterizado por el hecho de que se opera en presencia de un catalizador constituido por al menos un compuesto de metal de los grupos IV a VII de la clasificación periódica de los elementos, en un estado de valencia al menos igual a 5, a una temperatura inferior a los 60°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador es una sal de un ácido derivado de un metal de los grupos IV a VII con una base nitrogenada que contiene de 1 a 50 átomos de carbono por molécula con 1 a 4 grupos amina y 0 a 3 grupos hidroxilo.

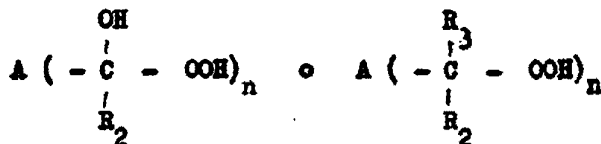
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador es una sal de un ácido molibdico, tungstico o vanádico con una base nitrogenada.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se opera entre 10 y 50°C.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se opera con un exceso de sulfuro con relación al hidroperóxido.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se opera con los reactivos en la proporción de 2 a 6 moles de sulfuro por mol de hidroperóxido.

7. Procedimiento de fabricación de sulfóxido por oxidación, en fase líquida, de un sulfuro orgánico de fórmula  $R_1 - S - R_2$  en la cual  $R_1$  y  $R_2$  son restos de hidrocarburos que contienen cada uno de 1 a 30 átomos de carbono, o forman juntos un ciclo de 5 o 6 átomos, por medio de un hidroperóxido, de fórmula



5 en la cual A es un resto de hidrocarburo de valencia 1 a 3, que  
contiene 1 a 30 átomos de carbono, R<sub>2</sub> es un radical de hidrocar-  
buro que contiene 1 a 20 átomos de carbono, que pueden formar un  
ciclo con el resto A, y R<sub>3</sub> se toma del mismo grupo que R<sub>2</sub> o re-  
presenta el átomo de hidrógeno, caracterizándose dicho procedi-  
10 miento por el hecho de que se opera a una temperatura siempre in-  
ferior a los 60°C, en presencia de un compuesto de metal de los  
grupos IV a VII en un estado de valencia al menos igual a 5.

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha  
de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO  
15 DE PREPARACION DE SULFOXIDO POR OXIDACION".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-  
sente Memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanogra-  
fiadas.

Madrid, 5 de Diciembre 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.

20

25

30