



Nº.- 356.546

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: ETHYLENE-PLASTIQUE, S.A.

Residencia: 50 rue La Boétie - PARIS 8e - FRANCIA.

Enunciado: "PROCEDIMIENTO DE CONTROL DE LAS REACCIONES SUSCEPTIBLES DE DESARROLLARSE ENTRE UN ACIDO DE ALCENO O DE CICLOALCENO Y UN DERIVADO AZUFRADO DEL CARBONO".

Prioridad: de las solicitudes de patente francesas PV 115.972, del 27 de Julio de 1967 y PV 157.445 del 1 de Julio de 1.968.

- . - . -



El presente invento se refiere a un procedimiento para el control de las reacciones químicas entre un óxido de alceno o de cicloalceno y un sulfuro u oxisulfuro de carbono.

5 Conocida es la forma de realizar la condensación de un óxido de alceno y sulfuro de carbono por utilización de una mezcla catalítica constituida por un halogenuro alcalino, agua y un compuesto del tipo ácido sulfhídrico, halogenuro de alquilsulfonio o xantato; se conoce igualmente la forma de efectuar la condensación de un óxido de alceno y de oxisulfuro de carbono por utilización de una mezcla catalítica también constituida por un halogenuro alcalino, agua y un compuesto del tipo ácido sulfhídrico, halogenuro de alquilsulfonio o xantato; sabido es por último cómo se prepara el sulfuro de etileno por reacción entre el óxido de etileno y el sulfuro de carbono por utilización de una mezcla catalítica constituida por un halogenuro alcalino, agua y un yoduro de alquilsulfonio. Mas aunque las diversas reacciones enunciadas anteriormente parezcan relativamente próximas al plan formal tanto en lo que respecta a la composición de las mezclas de partida como por los sistemas catalíticos utilizados, era difícil, en presencia de una mezcla de dos compuestos reactivos del tipo óxido de alceno y sulfuro u oxisulfuro de carbono, orientar la o las reacciones hacia el compuesto deseado y regular suficientemente esta o estas reacciones para poder aplicar procedimientos continuos.

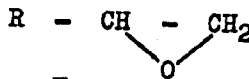
25 El objeto del presente invento es proporcionar, mediante una elección apropiada del sistema catalítico y de las condiciones operatorias, un medio para orientar la o las reacciones de un óxido de alceno o de cicloalceno sobre un sulfuro u oxisulfuro de carbono, a fin de obtener el compuesto deseado y, gracias a este medio, permitir eventualmente la realización de procedimientos con-

30



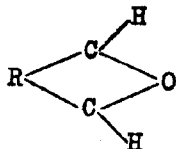
tinuos para la síntesis de moléculas orgánicas azufradas.

Los óxidos de alceno u óxidos de cicloalceno utiliza-
bles según el invento son los productos de fórmula:



5

6



en los cuales R es un radical saturado del tipo alifático que com-
prende como máximo 6 átomos de carbono.

10

Se ha comprobado, en efecto, que los catalizadores cons-
tituidos únicamente por cloruro de litio hidratado o bromuro de li-
tio hidratado eran específicos de las reacciones de condensación
entre un óxido de alceno y un sulfuro u oxisulfuro de carbono cuan-
do la temperatura de la reacción era inferior a 70°C aproximadamen-
te. Así pues, cuando se desea preparar un producto de condensación
de un óxido de alceno o de cicloalceno y un sulfuro u oxisulfuro
de carbono, debe utilizarse según el invento como único catalizador
el cloruro de litio hidratado o el bromuro de litio hidratado y, co-
mo temperatura de reacción, una temperatura inferior a 70°C. Debe
hacerse observar aquí que otros halogenuros alcalinos como los ante-
riormente conocidos no parecen presentar ni esta específica acción
ni una actividad suficiente.

15

20

Se denomina cloruro de litio hidratado o bromuro de li-
tio hidratado productos que comprenden aproximadamente 1 a 10% en
peso de agua. Pero, según el invento, puede también utilizarse clo-
ruro de litio o bromuro de litio anhidro y añadir de 1 a 10% en pe-
so, con relación al peso de estos catalizadores secos, de agua.

25

Evidentemente, el cloruro de litio hidratado y el bromu-
ro de litio hidratado no poseen la misma actividad catalítica sean
cuales fueren los productos de partida utilizados. Se ha comprobado,

30



5 en general, que el bromuro de litio hidratado es más activo que el cloruro de litio hidratado; pero dada la exotermicidad de las reacciones de condensación previstas y dada la necesidad de conservar la temperatura de la reacción en límites bastante estrechos, no es siempre deseable utilizar el catalizador más activo. Evidentemente pueden emplearse según el invento mezclas de estos dos catalizadores, lo cual permite un control más cuidadoso de la velocidad de las reacciones de condensación, que conduce al mono del ditio-carbonato de alceno o de cicloalceno.

10 Se ha comprobado igualmente que puede hacerse progresar la reacción entre un óxido de alceno o de cicloalceno y un sulfuro u oxisulfuro de carbono, es decir, efectuar bien una descomposición simple de los productos primarios de condensación formados, o una descomposición evolutiva de estos productos primarios de condensación, caracterizándose esta descomposición evolutiva por el hecho de que la descomposición de los productos primarios es seguida por una recombinación de oxisulfuro de carbono o de gas carbónico formado en la descomposición de estos productos primarios con el óxido de alceno o de cicloalceno, en exceso, presente en el medio de reacción y, eventualmente, posterior descomposición de los productos formados en esta recombinación.

15 La descomposición simple de los productos primarios definida anteriormente conduce siempre a la formación de tiiranos; la descomposición evolutiva definida anteriormente conduce igualmente a la formación de tiiranos pero también, cuando entran en juego reacciones con el gas carbónico, a la formación de carbonatos de alceno o de cicloalceno.

25 La "progresión" de esta reacción puede hacerse de dos formas:

30 - bien mediante caldeo del producto de condensación obten-



nido por la reacción de un óxido de alceno o de cicloalceno con un sulfuro u oxisulfuro de carbono a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C en presencia de los mismos catalizadores que los utilizados para la reacción de condensación y, eventualmente, de las materias primas de partida;

- o bien mediante utilización de un catalizador constituido por una resina de alquilsulfonio o yodo o yoduro de alquilo. En este caso, debe realizarse la reacción de "evolución" a una temperatura inferior a 70°C y con preferencia comprendida entre 20 y 60°C. Este nuevo catalizador debe operar por otra parte en presencia del o de los catalizadores de condensación (CLLi hidratado y/o BrLi hidratado). Si las reacciones de condensación y de evolución han de efectuarse en condiciones de temperatura diferentes (por ejemplo 40°C para la reacción de condensación y 60°C para la reacción de evolución) estas reacciones se efectuarán en dos reactores sucesivos o, eventualmente, en dos partes sucesivas de un mismo reactor de tipo tubular y el catalizador complementario (resina de alquilsulfonio, yodo, yoduro de alquilo) será inyectado en la mezcla que reacciona entre estos dos reactores o estas dos partes del mismo reactor; si por el contrario los productos de partida son tales que las reacciones de condensación y de evolución han de efectuarse a una misma temperatura, el catalizador complementario puede añadirse al comienzo o en una fase cualquiera de la reacción de condensación.

Los diversos catalizadores según el invento se utilizan con preferencia en un disolvente apropiado. Este último debe ser un cuerpo no protónico, buen disolvente del o de los catalizadores considerados y tener, con preferencia, una constante dieléctrica superior a aproximadamente 3 a 25°C. Entre los disolventes utilizables, pueden señalarse el clorobenceno, el tetrahidrofurano, el orto-diclo-



30 JUN

5 robenceno, el dimetilsulfóxido y los carbonatos de alceno. Las pruebas experimentales han mostrado que el disolvente preferido según el invento es el tetrahidrofurano, el cual presenta una constante dieléctrica de 7,4 a 25°C y en el cual la solubilidad del bromuro de litio es del orden de 26%. El empleo del tetrahidrofurano como disolvente presenta la ventaja de permitir un arranque homogéneo de la reacción y permite igualmente el control de reacciones secundarias indeseables como, por ejemplo, las reacciones de polimerización de los óxidos de alcenos utilizados como productos de partida cuando éstos se hallan en presencia de catalizadores como el bromuro de litio.

10 Se comprende que el conocimiento perfecto de la misión y de las condiciones de acción de los diversos catalizadores según el invento permite la realización, en continuo, de la síntesis de los diversos productos que pueden obtenerse por reacción de un óxido de alceno con el sulfuro o el oxisulfuro de carbono. Así, por ejemplo, cuando se utiliza como catalizador el cloruro de litio hidratado y/o el bromuro de litio hidratado, se operará en dos reactores sucesivos uno de los cuales, mantenido a temperatura inferior a 60°C, servirá de reactor de condensación y el otro, mantenido a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C y que recibe los reactivos y los catalizadores procedentes del primer reactor, servirá de reactor de descomposición de los productos de condensación. Puede igualmente utilizarse a la vez un catalizador de condensación y un catalizador de evolución, en un solo reactor (en forma de columna por ejemplo) mantenido a una temperatura inferior a 70°C y en la cual se inyectará, en cabeza, además del óxido de alceno o de cicloalceno y del sulfuro u oxisulfuro de carbono, el catalizador de condensación y en cabeza o a un nivel apropiado, el catalizador de evolución. Es evidente que al menos uno de los catalizadores puede ser

15

20

25

30



introducido en el reactor, antes de la inyección de los reactivos, utilizando un soporte conveniente.

Los aparatos susceptibles de ser utilizados para efectuar las reacciones según el invento se hallan esquematizados en las figs. 1, 2, 3 y 4. La fig. 5 representa el diagrama infrarrojo del ditiocarbonato de buteno. En estos esquemas se han indicado las referencias siguientes:

A - columna o reactor de condensación

B - columna o reactor de "evolución"

C - reactor de "descomposición simple"; este reactor, dado su trabajo a una temperatura relativamente elevada (100 a 150°C) hace igualmente función de globo de destilación para separar las fracciones ligeras de las fracciones pesadas de la mezcla que ha reaccionado en el curso de la reacción

D - condensadores

E - receptores.

En el aparato esquematizado en la fig. 1 se realiza, según el invento, una reacción de condensación en el reactor A entre un óxido de alceno o de cicloalceno y el sulfuro u oxisulfuro de carbono. Este reactor (o columna) de condensación comprende, en cabeza, entradas para los reactores y, a diversos niveles, entradas para el catalizador, entendiéndose que este catalizador puede igualmente introducirse en mezcla con uno de los reactivos cuando ello sea posible. Este reactor de condensación va provisto de una camisa termostática que permite el control de la temperatura en el interior del reactor. Los productos que han reaccionado pasan a continuación al "reactor de descomposición simple" C el cual se mantiene, por medio de una camisa termostática, a la temperatura deseada.

En el curso de esta descomposición o, eventualmente, al



final de la misma, se efectúa una destilación rápida de la mezcla y los productos obtenidos, condensados por una parte en D_3 y por otra parte en D_1 y D_2 , son recogidos en los receptores E.

5 El aparato esquematizado en la fig. 2 es idéntico al representado en la fig. 1, pero no comprende reactor de descomposición simple; se utiliza por tanto únicamente para las reacciones de condensación sin descomposición ni evolución. En el aparato esquematizado en la fig. 3 se realiza, según el invento, una reacción de condensación y una reacción de evolución en una misma columna A-B. Esta columna comprende entradas de reactivos y entradas de catalizador, una de las cuales está con preferencia situada al comienzo de la zona de "evolución" de la columna; esta columna está provista de camisas termostáticas dispuestas de tal manera que pueda regularse independientemente la temperatura de la zona superior (A) y de la zona inferior de la columna. Los productos que han reaccionado se introducen en el reactor C que en este caso desempeña únicamente la misión de globo de destilación; los productos obtenidos condensados respectivamente en D_3 y en D_1 y D_2 son recogidos en los receptores E.

10 El aparato esquematizado en la fig. 4 es análogo al representado en la fig. 3, pero no contiene globo de destilación C.

15 Los ejemplos no limitativos que siguen ilustran el invento.

EJEMPLO 1

25 Preparación en continuo de ditiocarbonato de etileno por condensación simple de sulfuro de carbono y de óxido de etileno.

30 La instalación utilizada representada por la fig. 2 está formada esencialmente por una columna de vidrio (puede utilizarse igualmente para la realización de esta columna un material inerte como acero inoxidable por ejemplo) de 1,20 m de altura y de 2,5 cm



de diámetro interior. Se prevén orificios para la toma de las temperaturas (pares termoeléctricos) o la inyección de los catalizadores en el $1/5 - 2/5 - 3/5$ y $4/5$ del largo y sirven al propio tiempo de respiraderos en caso de sobrepresión.

5 Se llena esta columna a una altura de 1 m con 130 g de piedra pómez en gruesos granos (5 a 7 mm aproximadamente) impregnada previamente de cloruro de litio dando un porcentaje de 14% de Cl- y 1,75% de agua, o sea 0,51 mol de $ClLi$ hidratado a 10%. Este catalizador se prepara por adición de la piedra pómez a una solución concentrada de $ClLi$ en alcohol metílico (50 g/200cm³) y después filtración y secado al vacío a 60°C.

10 El óxido de etileno y el sulfuro de carbono en mezcla se hallan contenidos en un depósito de doble pared mantenido hacia 0, -10° situado en la parte superior de la columna. Una válvula permite regular el caudal de los reactivos.

15 La mezcla de reacción que sale de la columna se enfría al pasar por un refrigerante de agua y después se recoge en un depósito, el cual va unido a un separador mantenido a -70° por carbón-hielo, para retener los productos ligeros. A la salida del separador, un soplador de burbujas permite controlar si existe un caudal gaseoso.

20 Si es necesario, puede enfriarse el depósito mediante un baño de hielo.

25 Los reactivos son introducidos en cabeza de la columna en la proporción 1,5 mol de óxido por 1 mol de CS^2 a razón de 0,45 mol/hora de CS^2 . La reacción es exotérmica y la temperatura se mantiene entre 40 y 50° mientras dura la adición de los reactivos.

30 En el ejemplo descrito, se detuvo la reacción al cabo de 4 h $1/2$ o sea después de añadir 2 moles de CS^2 .

 Se lavó la columna con tolueno para recoger el máximo de



ditiocarbonato. Se recogieron así 300 g de productos cuya composición era la siguiente:

		Peso %	Moles en la prueba	Mol/mol de CS ² transformado
5	Oxido	8,9	-	
	CS ²	4,0	0,157	
	Episulfuro	4,4	0,222	0,120
	Tolueno	13,3	-	- 0,955
	Monotiocarbonato	7,1	0,213	0,115
10	Ditiocarbonato	53,2	1,330	0,720
	Carbonato de etileno ditiol	1,8	0,044	0,023
	Tritiocarbonato	7,1	0,158	0,085

15 En otra operación, se prosiguió la reacción durante varias horas antes de observar un ligero retardo debido al arrastre progresivo del catalizador por los reactivos; la velocidad de reacción fue restablecida a su valor inicial por la adición continua o periódica de una cantidad conveniente de catalizador y así pudo proseguirse la preparación del ditiocarbonato durante largo tiempo.

20 EJEMPLO 2

25 Se repite el ejemplo 1 reemplazando el óxido de etileno por óxido de 1,2-butileno. La reacción es poco exotérmica y se mantiene la columna entre 50 y 60° por un caldeo exterior (circulación de fluido termostático por una doble cubierta). Por mol de CS² añadido y completamente reaccionado, se recoge una mezcla que contiene 0,91 mol de ditiocarbonato de 1-2 butileno (etil 5 oxatiolano 1-3 tiona 2), 0,3 mol de episulfuro de buteno, 0,02 mol de monotiocarbonato y óxido de buteno en exceso. El ditiocarbonato de buteno fue extraído del catalizador mediante lavado con agua y después se-
30 cado con sulfato de sosa anhidro y se eliminaron los productos ligeros



por concentración al vacío (1 mm de Hg) a 50°C.

He aquí las propiedades físicas de un ditiocarbonato que da un porcentaje de 95,5% por análisis cromatográfico en fase gaseosa y que contiene 1% de productos ligeros (episulfuro - epóxido) 3% de etil 5 oxatiolano 1-3 ona 2 y trazas de etil ditiolano 1-3 ona 2.

Masa volúmica (g/cm ³ a 20°)	1,24
Índice de refracción a 23°	1,580
PF	-80 a -78°C

El espectro IR se facilita adjunto (fig. 5).

EJEMPLO 3

El ditiocarbonato de etileno puede prepararse en continuo, según el invento, a partir de los mismos reactivos que en el ejemplo 1 y utilizando como catalizador bromuro de litio hidratado a 2,4% en solución 3N en el tetrahidrofurano.

La instalación utilizada es idéntica a la descrita en el ejemplo 1, pero el revestimiento de la columna se efectúa con piedra pómez seca, no impregnada de catalizador.

Para iniciar la reacción se moja la piedra pómez con 2 cm³ de solución catalítica inyectada en cabeza de la columna.

A continuación, se introduce la mezcla óxido CS² en la proporción molar 1,5/1 a razón de 0,75 mol de CS² hora. Se prosigue la adición de la solución catalítica al 1/5, 2/5 y 3/5 de la columna en la relación volumétrica 5/1 1/1, o sea con ayuda de jeringa cuyo avance del pistón es accionado por un motor de velocidad constante, o sea manualmente con ayuda de pipeta y de pera de caucho. La adición de los catalizadores dura tanto como la adición de los reactivos.

La proporción es de 0,02 mol de BrLi hidratado (a 2 a 3% de agua) por mol de CS² añadido.



El arranque de la reacción es inmediato y el calor desprendido mantiene la columna entre 30 y 40° en tanto dura la adición de los reactivos y del catalizador.

5 Por ejemplo, después de 2 h 1/2 de marcha (adición de 1,83 mol de CS²), se recogen 160 g de productos pesados y 85 g de productos ligeros en el separador enfriado por carbón hielo, cuyas composiciones son las siguientes:

	Peso %	Moles/mol de CS ² transformado
<u>Pesados - 160 g</u>		
10 Oxido + episulfuro	10 %	
Monotiocarbonato	10 %	0,105
Carbonato de etileno ditio	4	0,036
Ditio carbonato	72 % - 0,96 mol	0,635
Tritiocarbonato	4 %	0,032
<u>Ligeros - 85 g</u>		
15 Oxido	68 %	
CS ²	26 % - 0,29 mol	
Episulfuro	2 %	
THF	3 %	

20 EJEMPLO 4

Se repite el ensayo anterior utilizando como producto de partida, en lugar de óxido de etileno, óxido de propileno.

25 Por mol de CS² utilizado se recoge una mezcla que contiene 0,78 mol de ditio carbonato de propileno, óxido de propileno en exceso y pequeñas cantidades de monotiocarbonato y episulfuro de propileno.

EJEMPLO 5

30 Síntesis en continuo de tiorano a partir de una mezcla constituida en la partida por óxido de etileno y sulfuro de carbono. La instalación utilizada está representada en la fig. 1.



En su primera parte, es idéntica a la descrita en el ejemplo 3.

5 A la salida de la columna de condensación, la mezcla de reacción, rica en ditiocarbonato y contentiva del catalizador de condensación, es enviada a medida que se forma a una segunda columna dotada de termostato y provista de un relleno inerte, por ejemplo hélices de vidrio (Columna C). En esta segunda columna, se opera la descomposición de los productos de condensación con formación de episulfuro de COS y de trazas de CO².

10 Se ha comprobado que a la salida de esta segunda columna, ya se haya utilizado para la condensación de los productos de partida cloruro de litio hidratado según el ejemplo 1 o bromuro de litio hidratado según el ejemplo 3 o incluso una mezcla de estos dos catalizadores, se obtiene siempre el tiorano con buenos rendimientos.

15 Así, se repite el ejemplo 3 pero se envía la mezcla de reacción a medida que se forma al 1er tercio superior de la segunda columna caldeada entre 110 y 150 y con preferencia entre 130 y 145°C.

20 Se condensan los vapores que se escapan en cabeza de la columna primero en un condensador de agua (D₁), y después en un condensador mantenido hacia -10° (D₂). Se recoge una mezcla que contiene óxido de etileno, episulfuro y un poco de THF.

25 En estas condiciones, se escapan por el respiradero el sulfuro de carbonilo y el gas carbónico incondensables.

El rendimiento en episulfuro es del orden de 80% en moles con respecto al CS² utilizado y además completamente transformado.

30 Por ejemplo, para un intervalo de 2 h de marcha continua se recogen 113 g de una mezcla que contiene óxido de etileno,



tetrahidrofurano y 63,7 % de episulfuro, o sea 80 % en moles con relación al CS^2 utilizado y completamente transformado.

5 En la parte inferior de la columna caliente se desliza una mezcla difícilmente analizable en razón de su naturaleza y que se recoge en E tras pasar por el refrigerante D_3 : Contiene, en efecto, un poco de tritio carbonato y de carbonato de etileno, ditioi no descompuestos, así como polímeros azufrados de estructuras no definidas. En el ejemplo citado se recogen aproximadamente 35 g, en 2 h, de productos pesados.

10 EJEMPLO 6

Se comienza de nuevo la prueba anterior (nº5) reemplazando el óxido de etileno por óxido de propileno. Se mantiene la segunda columna entre 145 y 150°. Se recoge una mezcla de óxido de propileno, de THF y de metiltiirano. El rendimiento en metiltiirano es de 85 a 90% en moles con relación al CS^2 utilizado y completamente transformado.

Se nota a veces la presencia de 1 a 2% de acetona procedente de una isomeración de óxido de propileno.

EJEMPLO 7

20 La síntesis del tiirano puede también efectuarse según el invento utilizando dos reactores sucesivos: tales como los representados en la fig. 4.

25 A y B - El primer reactor A es idéntico al utilizado en el ejemplo 1. Está completado por una columna B de igual diámetro y de 0,60 m de largo, termostatada por paso de fluido por una doble cubierta, y por dos refrigerantes D_1 y D_2 .

30 Se llena la primera columna de piedra pómez impregnada de cloruro de litio según el ejemplo 1 y la segunda columna con 30 g de bolas (ϕ 0,2 a 0,8 m) de resina de poliestireno sulfónico en forma de clorhidrato preparada según procedimientos conocidos (por



ejemplo: USP nº 2,895.925 - DAS nº 1,075.832) por reacción de sulfuro de dimetilo con bolas de poliestireno clorometilado y con un factor de 1,6 miliequivalente por gramo de resina, de cloro en forma de cloruro de sulfonio.

5 Lo mismo que en el ejemplo 1, se mantiene la primera columna entre 25 y 50° por el calor de reacción. La segunda es termostatada a 45°.

10 Se alimenta la primera columna (A) con una mezcla de CS² y óxido de etileno en la proporción de 1 mol de CS² por 3 moles de óxido, a razón de 0,75 mol de CS²/hora; desde allí, se desliza la mezcla de reacción directamente a la segunda columna (B) y después a los refrigerantes.

15 Se recoge, en solución en el exceso de óxido, episulfuro con un rendimiento de 1,612 mol por mol de CS² transformado. Pero una parte notable de CS² no reacciona en razón del tiempo demasiado corto de permanencia en la columna. Este rendimiento indica que la estequiometría teórica de la reacción es de 2 moles de episulfuros por 1 mol de CS². En los ejemplos anteriores (5 y 6), no era más que del orden de 1 mol de episulfuro por 1 mol de CS².
20 La mezcla de reacción contiene además pequeñas cantidades de monotiocarbonato (2%) y de ditiocarbonato (3%) no transformado en episulfuro.

25 Lo que muestra el efecto catalítico de las resinas de alquilsulfonio en forma de halogenuro sobre la evolución de la reacción cuando se utilizan al mismo tiempo que los catalizadores de condensación.

EJEMPLO 8

30 Se utiliza la misma instalación que la descrita en el ejemplo 7 (fig. 4), pero las dos columnas no contienen más que piedra pómez no impregnada - (columna A y B refrigerantes C₁ y C₂).



El depósito en cabeza de columna contiene los reactivos: óxido de etileno más CS^2 en la proporción molar de 3 por 1. Esta mezcla contiene además 0,03 mol de yoduro de metilo por mol de CS^2 como catalizador de evolución. El conjunto de estos 2 reactivos y del catalizador es enviado a la primera columna a razón de 0,15 mol/h de CS^2 aproximadamente.

Una solución hecha de 0,015 mol de $ClLi$ y 0,006 mol de $BrLi$ en 20 cm³ de THF es inyectada regularmente al 1/5, 2/5, y 3/5 de la altura de la primera columna por cada mol de CS^2 (misma forma de adición del catalizador de condensación que en el ejemplo 3). El calor de reacción mantiene esta primera columna entre 30 y 50°. La segunda columna se mantiene a 45° con ayuda de un fluido termostático.

El análisis de la mezcla de reacción global recogida en el curso de la marcha a la salida de los refrigerantes se encuentra expuesta en la tabla I anexa.

Bien para 197 g de producto recogido correspondiendo a 0,845 mol de CS^2 la producción de 1,31 mol de episulfuro, o bien 1,55 mol de episulfuro por mol de CS^2 utilizado y transformado.

Se utilizó una misma columna durante 3 semanas sin que cambiaran los rendimientos en episulfuro, aunque el trabajo se detuviera durante la noche y cada fin de semana.

En otras pruebas parecidas, se reemplazó el yoduro de metilo por otros alquil-yoduros, tales como yoduro de propilo o de etilo como catalizador de evolución. En lo que respecta al catalizador de condensación, puede reemplazarse igualmente la mezcla de bromuro de litio hidratado y de cloruro de litio hidratado por una u otra de estas sales, utilizada sola. Pero una mezcla de estos dos catalizadores permite controlar mejor la velocidad de la reacción de condensación entre el óxido de alceno y el derivado azufrado del



5 carbono (sulfuro u oxisulfuro de carbono). Así, utilizando 0,04 mol de bromuro de litio en solución en tetrahidrofurano y 0,02 mol de yoduro de metilo, añadidos los reactivos, se repitió el ejemplo anterior y se obtuvo 1,33 mol de episulfuro por mol de sulfuro de carbono inicialmente utilizado y completamente transformado.

EJEMPLO 9

10 Se comienza de nuevo la misma prueba que se describe en el ejemplo 8, pero se reemplaza el yoduro de metilo por 0,003 átomos de yodo disuelto en 5 cm³ de THF e inyectado a los 2/5 de la columna por mol de CS². La solución de los catalizadores de condensación es inyectada al 1/5 - 3/5 de la columna - en las mismas proporciones que en el ejemplo 8.

15 Durante un periodo de varias horas se recogieron 207 g de una mezcla correspondiente a la adición de una cantidad igual de la mezcla CS² + óxidos + catalizadores, o sea a 0,880 mol de CS².

La mezcla de reacción contenía, además del exceso de óxido y el THF:

- 0% CS²
- 20 37,5% de episulfuro
- 17,5% de carbonato de etileno
- 2,5% de monotiocarbonato de etileno
- 4,5% de carbonato de etileno ditiol
- 1,0% de ditiocarbonato de etileno
- 25 6,0% de tritiocarbonato de etileno

o sea un rendimiento de 1,47 mol de episulfuro por mol de CS² utilizado y totalmente reaccionado.

EJEMPLO 10

30 De una manera general, las mezclas de reacción recogidas en los ejemplos 8 y 9 contienen los catalizadores de condensación



5 y de evolución. Se ha encontrado ventajoso separar el episulfuro de estos catalizadores por destilación en continuo a la salida de las columnas de síntesis. Para ello, se utiliza la misma instalación que se describe en el ejemplo 5 y se representa en la fig. 3. La columna caliente C, llena de espirales de vidrio, se mantiene a 140° y la mezcla reaccional, a medida que se forma, llega al 1/3 superior de su altura. El fraccionamiento es inmediato y, además, parte de los mono y ditiocarbonatos que permanecen en la mezcla a la salida de la columna B se encuentran sometidos a destilación destructiva en la columna C.

10 Lo anterior se traduce en un ligero aumento de rendimiento en episulfuro.

He aquí por ejemplo los productos recogidos en un ejemplo idéntico al ejemplo 8.

- 15 - Productos pesados recogidos en la parte inferior de la columna caliente: 68 g.
- Productos ligeros condensados por los refrigerantes: 145 g. O sea en total 213 g. Su composición es la siguiente, que corresponde a 0,914 mol de CS², en mezcla con las cantidades correspondientes de óxido y de catalizadores.
- 20

El análisis de la mezcla de reacción global recogida en el curso de marcha a la salida de los refrigerantes se halla expuesta en la tabla II anexa.

25 O sea un rendimiento global en episulfuro de 1,565 mol por mol de CS² utilizado y totalmente transformado y un rendimiento en episulfuro exento de catalizador y en simple mezcla con óxido de etileno y THF de 1,433 mol por mol de CS².

30 El episulfuro retenido en la fracción pesada y el carbonato de etileno, cuyos valores comerciales son apreciables, pueden recuperarse por destilación a presión reducida en primer lugar



a 100 mm de mercurio para recuperar el episulfuro y después a 0,1 a 1 mm de mercurio para destilar el carbonato de etileno.

EJEMPLO 11

5 En las mismas condiciones que las descritas en el ejemplo 8, se reemplaza el óxido de etileno por óxido de ciclohexano. La primera columna (A) es caldeada por la reacción hacia +50°C. La segunda columna (B) es termostatada a 45°C. Se recoge en la parte inferior de la columna una mezcla que se somete a análisis cromatográfico en fase gaseosa; esta mezcla, además de óxido en exceso y THF, contiene 35% de productos pesados no elegidos en cromatografía y 27% de episulfuro. Reacciona todo el CS² - o sea en las condiciones del ensayo un rendimiento de 0,86 mol de episulfuro por mol de CS².

EJEMPLO 12

15 Se utiliza la misma instalación que la descrita en el ejemplo 3 y representada en la fig. 2, llenándose la columna A con piedra pómez no impregnada.

20 Se carga el depósito de reactivos con óxido de propileno puro que se vierte en la columna a razón de 0,13 mol/hora. Por el orificio situado en el 1/5 superior de la columna, se envía sulfuro de carbonilo a presión ambiente con un caudal de 1,5 l/hora, (0,066 mol/h). Este sulfuro de carbonilo proviene de un cilindro de gas comprimido (Matheson), equipado con un monodetentor y un medidor de caudal. La relación molar óxido/COS es de 2.

25 En los 2/5 y en los 3/5 de la columna, se inyecta una solución catalítica a razón de 0,02 mol de BrLi hidratado a 2,4% en solución en 20 cm³ de tetrahidrofurano por mol de COS.

30 El orificio situado en cabeza de la columna comprende un dispositivo de salida de gases. Cuando la reacción está bien regulada, no se desprende ningún gas.



Debe mantenerse la temperatura de la columna entre 28 y 30° y no exceder de los 30°. Si es necesario, se refrigera la columna mediante paso de agua por un arrollamiento exterior.

5 Se recoge en la parte inferior de la columna una mezcla de óxido de propileno en exceso monotiocarbonato de propileno (metil 5 oxatolano 1-3 ona 2) y episulfuro de propileno (metil-tiirano).

10 El rendimiento de transformación con respecto a COS es prácticamente cuantitativo. Por un mol de COS se forma del orden de 0,86 mol de monotiocarbonato y 0,14 mol de episulfuro.

EJEMPLO 13

15 Se utiliza la misma instalación que en el ejemplo 5 y que se representa en la fig. 1 (columnas A y C - refrigerantes D₁ y D₂).

20 Se reanuda la prueba descrita en el ejemplo 12, pero la mezcla de reacción, a medida que se forma, es enviada al 1/3 superior de la columna caliente mantenida a 145 - 150°. Se desprende del CO² y, a la salida del sistema de condensación, se recoge el exceso de óxido con el THF, el episulfuro de propileno y trazas de acetona.

El rendimiento en episulfuro es de 0,92 mol por mol de COS utilizado.

EJEMPLO 14

25 Se disuelve en tetrahidrofurano 0,05 mol de bromuro de litio hidratado al 2%, y después se envía a esta solución, mantenida a una temperatura de 20 a 25°C y a razón de 4 a 6 l/h a presión atmosférica, una mezcla que contiene de 1 a 1,5 parte de oxisulfuro de carbono y 1 parte de óxido de etileno. La cantidad total de óxido de etileno utilizada es de 1 mol.

30 Se obtiene, con un rendimiento superior a 85% con relación



al óxido de etileno transformado, monotiocarbonato de etileno. Este monotiocarbonato de etileno puede extraerse de la mezcla obtenida por cualquier método apropiado, en particular por destilación al vacío, a un valor pH de 6, en presencia de un poco de ácido p-tolueno-sulfónico.

EJEMPLO 15

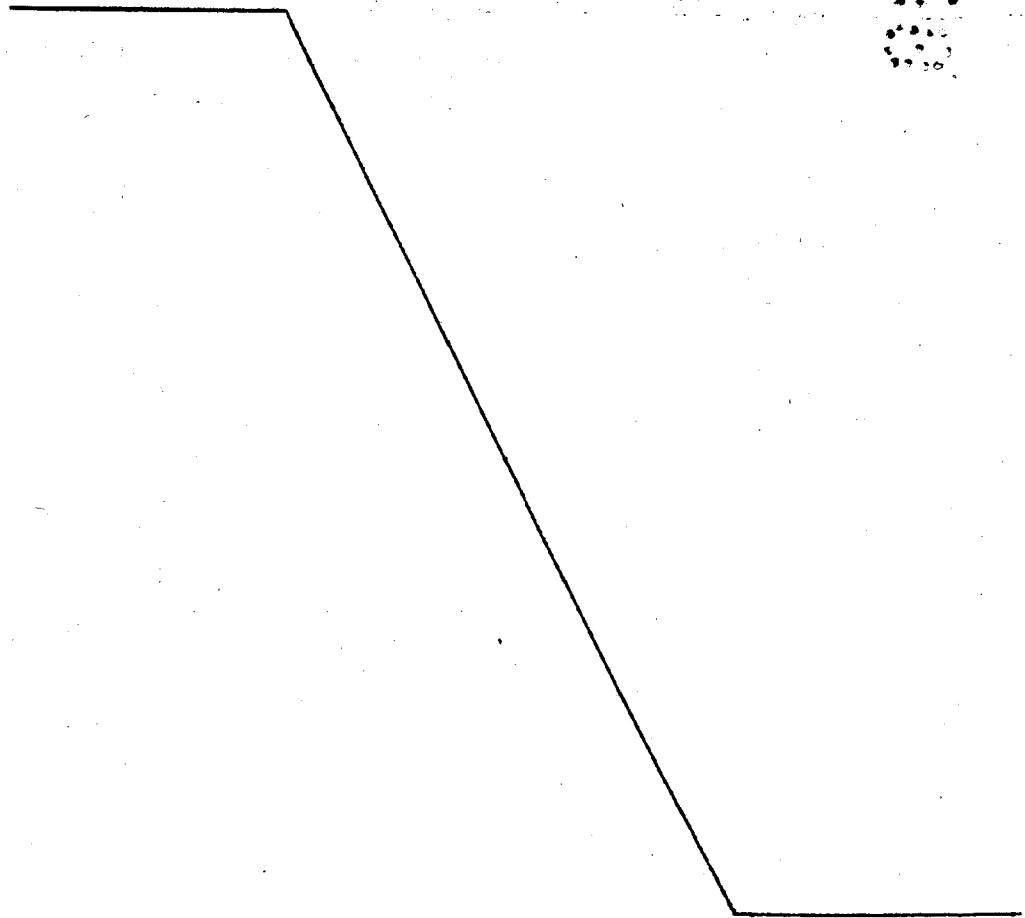
Se disuelve en 1 mol de óxido de propileno 0,015 mol de bromuro de litio hidratado al 2%. Se hace burbujear a presión atmosférica, en la solución obtenida, a razón de 2 a 3 l/h, óxido de sulfuro de carbono, manteniendo la temperatura a 30°C. Se obtiene, con un rendimiento superior a un 80% con relación al óxido de propileno transformado, monotiocarbonato de propileno que puede recogerse por destilación al vacío.

5
10
15

20

25

30





- 22 - 1959 TDC 13

30

TABLA I

ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Duración de marcha en horas	Peso de productos recogidos	Oxido CS ²		THF		Oxido CS ²		THF		Oxido CS ²		THF	
		Negro de terminado	37,5	Negro de terminado	21	Negro de terminado	8	Negro de terminado	5	Negro de terminado	1	Negro de terminado	9
1h 30	28g	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
2h 30	60g	"	41,3	"	19,5	"	3	"	0	"	3	"	6
3h 30	33g	"	42,4	"	19,5	"	3	"	0	"	0	"	5
5h 30	36g	"	37,5	"	21	"	1,5	"	0	"	1,8	"	4
6h 30	40g	"	40	"	21	"	1	"	0	"	1,0	"	3

TABLA II

Duración de marcha en horas	Peso de productos recogidos	Oxido CS ²		THF		Oxido CS ²		THF		Oxido CS ²		THF	
		Negro de terminado	10	Negro de terminado	37	Negro de terminado	6	Negro de terminado	5	Negro de terminado	0,5	Negro de terminado	9
1h 30	28g	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
2h 30	60g	"	10	"	37	"	6	"	5	"	0,5	"	9
3h 30	33g	"	"	"	"	"	0	"	0	"	0	"	0
5h 30	36g	"	54,2	"	0	"	0	"	0	"	0	"	0
6h 30	40g	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"

1

5

10

15

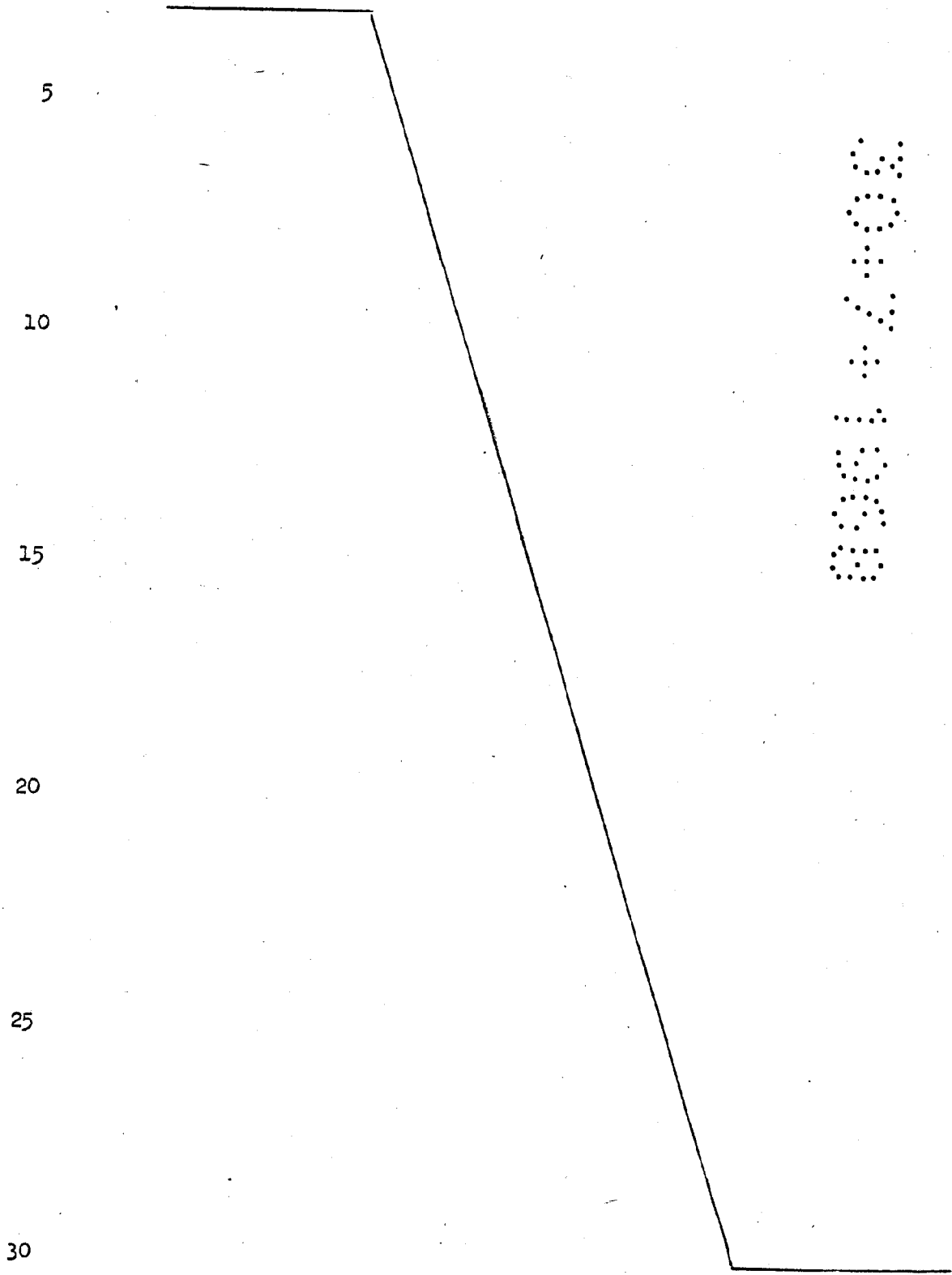
20

25

30



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



SECRET



REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de control de las reacciones suscepti-
bles de desarrollarse entre un ácido de alceno o de cicloalceno y
un derivado azufrado del carbono, caracterizado por el hecho de que
se utiliza a una temperatura inferior a los 70°C al menos un cata-
lizador de condensación escogido entre el cloruro de litio hidrata-
do y el bromuro de litio hidratado, y que, en el caso en que se
desea preparar tiirano, se descompone el producto de condensación
obtenido, en presencia del mismo catalizador, a una temperatura
10 comprendida entre 100 y 150°C, o se añade al comienzo o en el curso
de la reacción, efectuada a una temperatura inferior a 70°C, un
catalizador de evolución escogido entre los compuestos siguientes:
resina de alquilsulfonio, yodo, yoduro de alquilo.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado por el hecho de que se utiliza como productos de partida óxido
de etileno y sulfuro de carbono u oxisulfuro de carbono, que la
reacción de condensación se efectúa utilizando como catalizador bro-
muro de litio o cloruro de litio, en presencia de un disolvente no
protónico que tenga una constante dieléctrica superior a 3 a 25°C
20 aproximadamente, con preferencia en presencia de tetrahidrofurano,
y a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado por el hecho de que se utiliza como productos de partida óxido
de propileno y sulfuro u oxisulfuro de carbono y que la reacción de
condensación se efectúa a una temperatura comprendida entre 20 y 60°C.

 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado por el hecho de que la reacción de condensación se efectúa en
continuo.

30 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado por el hecho de que la reacción de condensación y la reacción



30

de descomposición se efectúan en continuo en dos recipientes sucesivos.

5

6. Procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la reacción de condensación y las reacciones de evolución se efectúan en continuo.

10

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE CONTROL DE LAS REACCIONES SUSCEPTIBLES DE DESARROLLARSE ENTRE UN ACIDO DE ALCENO O DE CICLOALCENO Y UN DERIVADO AZUFRADO DEL CARBONO".

Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de venticinco páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

Madrid, 26 de Julio de 1968:

15

BERNARDO UNGRIA
P.P.

20

25

30

29 10 1938
10 2 1938
PATENT OFFICE
MADRID, SPAIN

FIG.1

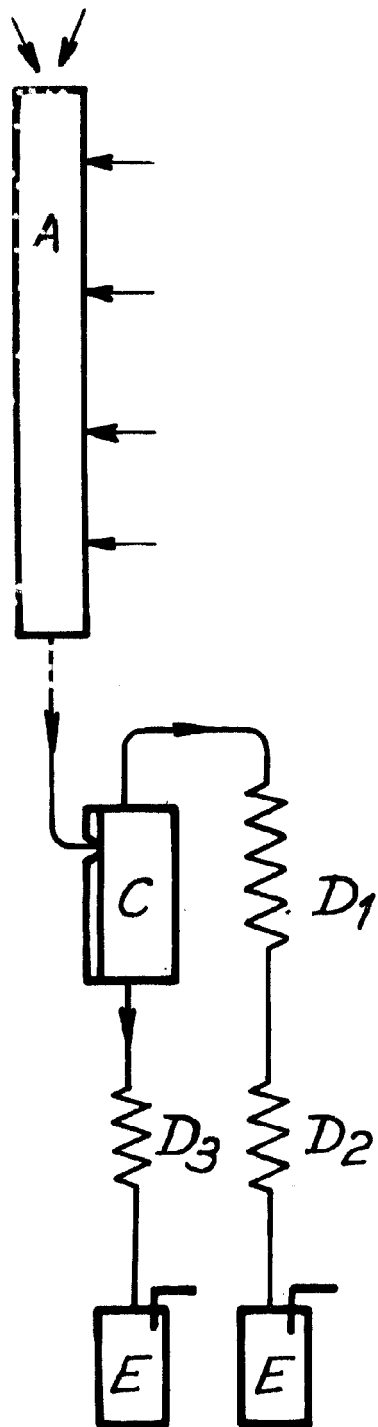
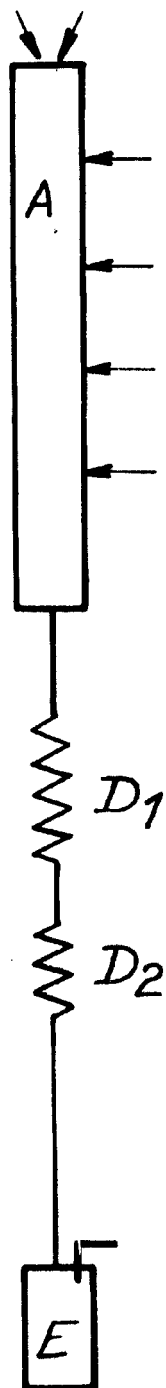


FIG.2



DEPOSITO DE PATENTES
MADRID, ESPAÑA, 1938 DE 10.12
BERNARDINI UNGRÍA
P.E.

24 OCT 1950

FIG.3

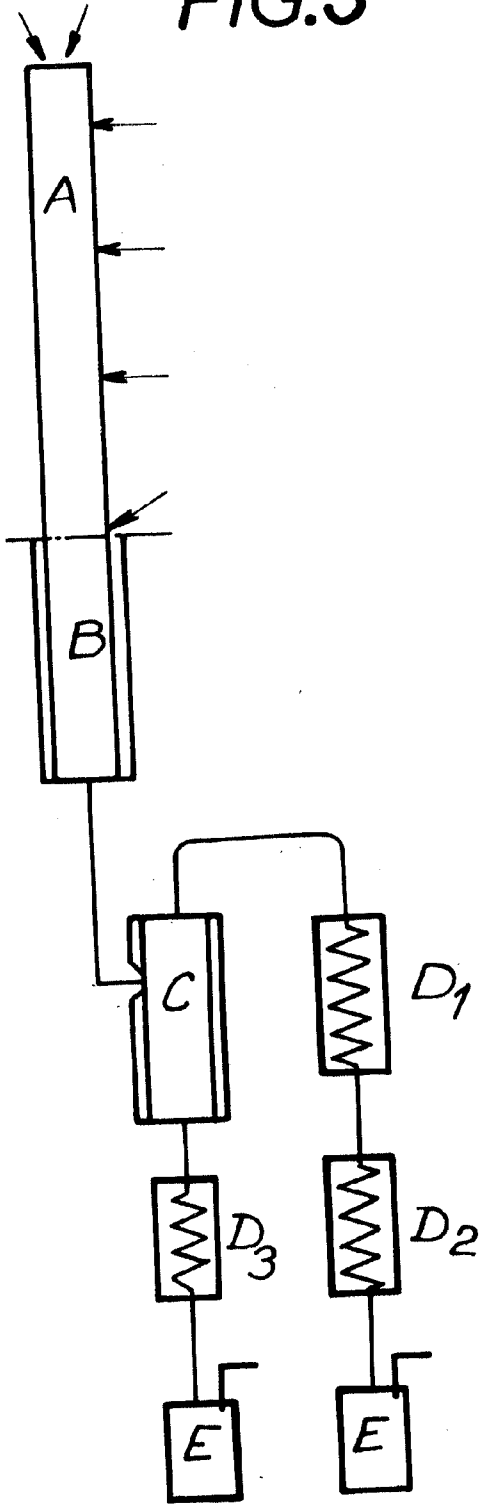
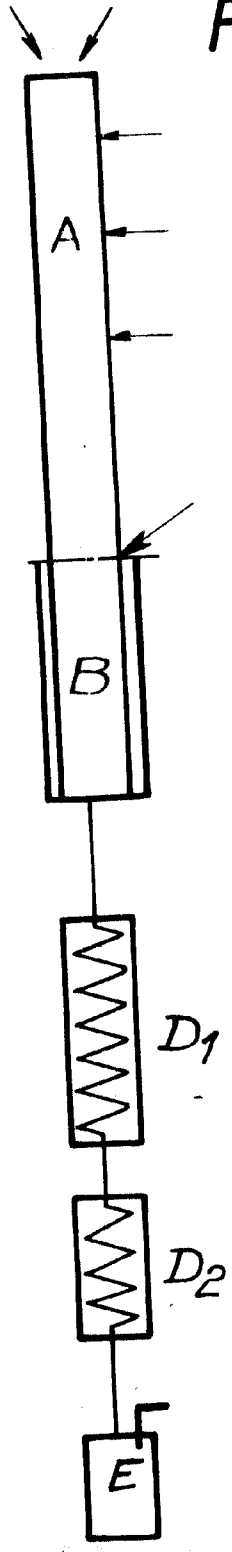


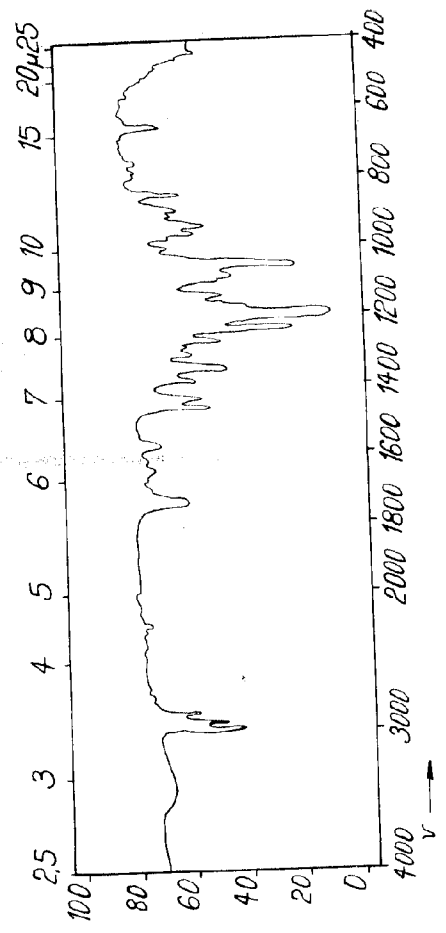
FIG.4



MADRID, DE I.D.E. DE I.D.E.
BERNARD UGRIJA
P.P.



FIG.5



IIC
 MADRID, 26 DE JULIO DE 19 88.
 BERNARDO UNGERIA
 P. E.