

361815

PATENTE DE INVENCION

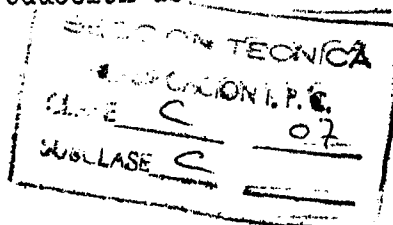
SB.YL.41808/BB.11.587.



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la producción de mercaptanes y sulfuros".



*Solicitante:* MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en: 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, EE.UU. de A.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento mejorado para la preparación de mercaptanes y sulfuros mediante condensación de compuestos olefinicamente insaturados con sulfuro de hidrógeno ó mercaptanes. Más particularmente, la inven-

5.



5. ción se relaciona con mejoras en la condensación de compuestos olefinicamente insaturados y sulfuro de hidrógeno y mercaptanes en presencia de un catalizador peroxídico en el cual está también presente un cocatalizador que comprende una ftalocianina de hierro.

10. El peróxido cataliza la condensación de sulfuro de hidrógeno y olefinas. La condensación catalizada se efectúa en oposición directa a la regla de Markownikoff. La patente norteamericana nº 2.531.602 señala que el cloruro de aluminio anhidro neutraliza el efecto di-

15. reccional y permite la formación de mercaptanes secundarios y terciarios en presencia del catalizador peroxídico. Según la patente norteamericana nº 2.925.443, el cloruro de aluminio anhidro no cataliza eficazmente la reacción de olefinas y sulfuro de hidrógeno en presencia

20. de un peróxido, mientras que el cloruro férrico anhidro cataliza fuertemente la condensación del tipo anti-Markownikoff. Los rendimientos son mucho mayores cuando la reacción se realiza a aproximadamente  $-70^{\circ}\text{C}$ , que a temperatura ambiente, pero los procedimientos a baja temperatura tropiezan con varias dificultades, tanto de trabajo

25. como económicas. Aunque se dijo que hasta el agua de hidratación era perjudicial para el efecto catalítico del cloruro férrico, según la patente norteamericana número 2.865.965 la adición de agua aumenta la velocidad de reacción y ofrece una conversión más completa en la reacción catalizada por peróxido con calor y presión, entre

30. el sulfuro de hidrógeno y olefinas. También se dijo que metales del Grupo VIII, finamente divididos, catalizan la adición anti-Markownikoff del sulfuro de hidrógeno a



5. compuestos olefinicamente insaturados, con calor y presión, en presencia de un peróxido orgánico, según la patente norteamericana nº 3.045.053, y que las mejores condiciones para ello serían presiones desde aproximadamente 35,15 hasta aproximadamente 140,62 kg/cm<sup>2</sup>, y temperaturas de 93 a 260°C.

10. La mejora de la presente invención comprende hacer reaccionar un compuesto olefinicamente insaturado con sulfuro de hidrógeno ó un mercaptán olefínico, en presencia de un catalizador peroxídico y una ftalocianina de hierro. La ftalocianina de hierro, empleada como cocatalizador, promueve la condensación a temperatura ordinaria, aparentemente del tipo anti-Markownikoff. En las condiciones preferidas, parece que la reacción es indiferente al agua. Las ftalocianinas de hierro incluyen por ejemplo, la ftalocianina ferrosa y la ftalocianina cloroférrica. La proporción del sulfuro de hidrógeno al compuesto olefinicamente insaturado es convenientemente del orden de 1 hasta 10 moles del sulfuro de hidrógeno por 1 mol de la olefina. Una proporción de aproximadamente 2 moles del sulfuro de hidrógeno por 1 mol del compuesto olefinicamente insaturado es, más ó menos, la mejor. Son convenientes cualesquiera de los peróxidos que se conocen para promover la adición del sulfuro de hidrógeno a olefinas, pero los peróxidos preferidos son los hidroperóxidos orgánicos; de éstos, se prefiere el hidroperóxido de cumeno o el hidroperóxido de terbutilo. La concentración preferida del hidroperóxido de cumeno es del orden de 7,5 hasta 10 partes en peso por 3 moles de la olefina. Otros hidroperóxidos -

15.

20.

25.

30.



- convenientes son el hidróperóxido de p-mentano, el hidróperóxido de pinano, el 2,5-dimetilhexano-2,5-dihidroperóxido, el hidróperóxido terbutílico y el hidróperóxido de diisopropil benceno. Otros catalizadores peroxidicos -
5. son el peróxido dterbutílico, el peróxido benzoílico, el peróxido de metiléter, el peróxido de metiletilcetona, el peróxido de acetona, el peróxido de acetaldehído, el peróxido de terpeno y el peróxido de tetralina.

- Los compuestos olefinicamente insaturados, útiles en el procedimiento, comprenden compuestos tanto cíclicos como cíclicos, que contengan insaturación olefinica, por ejemplo eteno, propeno, butenos, pentenos, hexenos, 2-metilpenteno-1, 2-metilpenteno-2, heptenos, 2,4,4-trimetilpenteno-1, 2,4,4-trimetilpenteno-2, octeno-1, octeno-2, nonenos, deceno-1, undeceno-1, dodeceno-1, dodeceno-2, 2,2,4,6,6-pentametilhepteno-1, 2,4,4,6,6-pentametilhepteno-2, 2,4,4,6,6-pentametilhepteno-1, trideceno-1, tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, ceteno-1, ceteno-2, ciclopenténo, metilpenteno, ciclohexeno, cicloocteno, ciclododeceno, metilhexeno, estireno, norbornileno, alfa-metilestireno, canfeno, pineno, bornileno, limoneno, y dipenteno. Si así se desea, se puede hacer variar el orden de adición de los ingredientes, pero es conveniente agregar el peróxido a la mezcla de los demás
10. ingredientes.
15. Esto ofrece un método conveniente de controlar la reacción.
- 20.
- 25.

Los siguientes ejemplos específicos de la invención ilustran la mejor manera de llevarla a la práctica, sin ser de manera alguna, limitativos.



Ejemplo 1

- A 210 partes en peso de ciclohexeno se agrega 0,01 partes en peso de ftalocianina cloroférrica. La mezcla se introduce en una autoclave, se enfría, y -
5. se le agregan 200 partes en peso de sulfuro de hidrógeno. La temperatura se lleva hasta aproximadamente 210°C y se agrega, en pequeñas porciones bajo presión de nitrógeno, una solución de 7,5 partes en peso de hidroperóxido de cumeno al 70 % en 36 partes en peso de ciclohexeno.
10. Después de cada adición, la temperatura sube ligeramente, indicando una reacción. Después de completar la adición del hidroperóxido de cumeno, la mezcla se agita media hora más, se ventila, y la mezcla de reacción se analiza con respecto a su contenido en mercaptán y monosulfuro. Se obtienen aproximadamente 310 partes en peso de mezcla de reacción, conteniendo un 63-65 % de mercaptán ciclohexílico y aproximadamente un 6,6 % de sulfuro diciticlohexílico.

- El rendimiento se reduce sólo ligeramente
20. (294 partes en peso del producto, conteniendo un 58 % de mercaptán ciclohexílico), cuando una mezcla de ciclohexeno y ftalocianina cloroférrica se agrega a una mezcla de sulfuro de hidrógeno é hidroperóxido de cumeno.

- Empleando 0,1 partes en peso de cloruro férrico anhidro en lugar de la ftalocianina cloroférrica en
25. el primer procedimiento del ejemplo 1, se obtienen, después de ventilar, 261 partes de mezcla de reacción que contiene sólo un 22,4 % de mercaptán ciclohexílico. El rendimiento es insignificante, si con el cloruro férrico se agrega un poco de agua. En cambio, la adición de
- 30.



24 DIC 1968

82 partes en peso de agua a la mezcla de ciclohexeno y ftalocianina cloroférrica proporciona 315 partes en peso de mezcla de reacción conteniendo un 66 % de mercaptán ciclohexílico.

5. Ejemplo 2

En el procedimiento del ejemplo 1, el sulfuro de hidrógeno se aumenta hasta 270 partes en peso y el hidroperóxido de cumenos hasta 12,5 partes en peso, quedando el total del ciclohexeno en 246 partes en peso.

10. Se obtienen 326 partes en peso de una mezcla de reacción, que contiene un 70,8 % de mercaptán ciclohexílico y un 6,6 % de sulfuro diciticlohexílico.

15. Empleando el hidroperóxido terbutílico en lugar del hidroperóxido de cumeno en el procedimiento del ejemplo 1, se obtiene también una mezcla de reacción que contiene aproximadamente un 70 % de mercaptán ciclohexílico. Al aumentar el hidroperóxido terbutílico a 10,0 partes en peso y hacerlo reaccionar a 35-40°C, se obtienen 316,5 partes en peso de una mezcla de reacción que contiene un 75,7 % de mercaptán ciclohexílico y un 7,5 % de sulfuro diciticlohexílico.

20.

Ejemplo 3

25. El ciclohexeno recuperado se puede usar nuevamente en otras reacciones más. 93,5 partes en peso de ciclohexeno fresco ó reciclado, con adición de 0,01 partes en peso de ftalocianina cloroférrica, se introducen en el autoclave y se les agregan 95 partes en peso de sulfuro de hidrógeno. En un recipiente de presión separado se introducen 16,4 partes en peso de ciclohexeno y 6,4 partes en peso de hidroperóxido de cumeno. La tem-

30.



- peratura del autoclave se lleva hasta aproximadamente 20°C, y la solución de peróxido se introduce en forma continua ó en porciones durante un período de una hasta dos horas, dejando subir hasta 30-35°C la temperatura de la mezcla de reacción. Después de completar la adición, la reacción se dejar continuar durante -
5. aproximadamente una hora; el sulfuro de hidrógeno se descarga y se recupera si así se desea. La mezcla de reacción se transfiere a un alambique dotado de una -
10. columna apropiada y se destila. La primera fracción hasta 130°C, de 33,8 partes en peso conteniendo principalmente ciclohexeno, se recicla. La segunda fracción, que hierve a 158-160°C, es el mercaptán ciclohexílico, del que se obtienen aproximadamente 100 partes en peso. Queda un residuo de aproximadamente 14 partes en peso.

- Otras olefinas se hacen reaccionar de manera similar, y resultados típicos se consignan en la -
20. tabla más adelante. A la cantidad indicada de la olefina, en la gama de 1,5 a 3,0 moles, se agrega 0,02 partes en peso del cocatalizador, la ftalocianina cloroférrica. La mezcla se introduce en un autoclave, se enfría, y se le agrega sulfuro de hidrógeno. El -
25. sulfuro de hidrógeno se destila a la mezcla de reacción desde una fuente a temperatura ambiente, enfriando hasta una temperatura más baja el autoclave y su contenido. El enfriamiento hasta 0-10°C permite una velocidad de destilación razonable. El catalizador -
30. (hidroperóxido de cumeno al 70 %), se disuelve en un disolvente apropiado y se agrega gradualmente a la mez-

24 DIC 1961

- cla de reacción. El disolvente puede ser una porción de la olefina a reaccionar, o un disolvente inerte con respecto a los reactantes, por ejemplo ciclohexano o benceno. En la tabla, la carga de olefina es el total e incluye la agregada con el peróxido. La adición del catalizador se puede iniciar cuando la mezcla de reacción se encuentra a 5-20°C, y comúnmente la acompaña un aumento de temperatura. De ser necesario, se aplica un enfriamiento para que la temperatura de la mezcla de reacción no suba a más de 40°C aproximadamente. Después de la adición del catalizador hidroperoxidico, la mezcla de reacción se ventila, ya sea inmediatamente ó después de dejar continuar la reacción durante 15-30 minutos. Luego, el producto de la reacción se analiza con respecto al mercaptán. En el caso de las olefinas poco solubles para el sulfuro de hidrógeno, es conveniente la reacción en un disolvente mútuo.

5. Columna 1: olefina  
 Columna 2: partes en peso de la misma  
 10. Columna 3: partes en peso de sulfuro de hidrógeno  
 Columna 4: (a) partes en peso del catalizador  
 - - (b) tiempo de alimentación del catalizador, minutos  
 Columna 5: partes en peso del producto  
 Columna 6: porcentaje de mercaptán en el producto  
 15. Columna 6: porcentaje de mercaptán en el producto

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	
				(a)	(5)		
neohexeno		210	240	3	15	288	68 (xx)
hexeno		252	213	7,5	60	325	69,8
ciclopenteno		136	165	7,5	32	217	53,2
diisobutileno		168(x)	200	6,0	30	346	37,0
cicloocteno		165(x)	200	8,0	34	324	19,0

30.



(x) también se agregan 100 partes en peso de benceno  
 (xx) por destilación fraccionada se obtienen 139 partes  
 en peso de 3,3-dimetilbutanodiol, p.ebull. 134-  
 136°C.

5. Otras reacciones, que ilustran el procedimiento con otras olefinas, se consignan en la siguiente tabla. -  
 A la cantidad indicada de la olefina se agrega 0,025 partes en peso de la ftalocianina cloroférrica. La mezcla se introduce en un autoclave, se enfría, y el sulfuro de hidrógeno se agrega bajo presión a 10°C, luego la mezcla se deja calentar hasta 20°C. El hidroperóxido de cumeno se agrega con una porción de la olefina a 20°C durante un período de aproximadamente media hora. En la siguiente tabla, la carga de olefina es el total e incluye la porción agregada con el peróxido. La mezcla de reacción se mantiene a 30-40°C durante una hora después de haber agregado todos los ingredientes, y se destila en vacío. Los puntos de ebullición indicados se entienden bajo una presión de 20 mm de Hg:

10. Columna 1: olefina  
 Columna 2: partes en peso de la misma  
 Columna 3: partes en peso del sulfuro de hidrógeno  
 Columna 4: partes en peso del hidroperóxido de cumeno  
 Columna 5: partes en peso del producto  
 15. Columna 6: porcentaje de mercaptán en el producto

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
aguarrás		422,5	210	7,5	22;p.e.105-120°C	97(1)
alfa-pineno		422,5	210	7,5	20;p.e.120-130°C	100
2-metilpenteno-1		261	290	7,5	(2)	84,3
2-metilpenteno-2		154	132	7,5	(3)	68,8

30.



(1) Por valoración con iodo, un 97 % de mercaptán bormílico.

5. Por calentamiento hasta 50°C durante 8 horas y destilación, el rendimiento aumenta a 77 partes en peso de la fracción de mercaptán, punto de ebullición 100-110°C.

La fracción contiene un 91,8 % de mercaptán.

(2) La destilación proporciona 241 partes en peso de mercaptán, punto de ebullición 45-54°C.

10. (3) La destilación proporciona 114 partes en peso de mercaptán, punto de ebullición 42-45°C.

15. El procedimiento es conveniente para la preparación de sulfuros tanto asimétricos como simétricos, por condensación de mercaptanes con compuestos olefínicamente insaturados. Parece que son convenientes en el procedimiento cualesquiera de los mercaptanes orgánicos, los que incluyen el mercaptán metílico, los mercaptanes correspondientes a los susodichos compuestos olefínicamente insaturados, el mercaptán fenílico, el mercaptán tolfílico, y los mercaptanes heterocíclicos, por ejemplo el mercaptobenzotiazol. Se prefieren los mercaptanes hidrocarburos cuyo hidrocarburo es alquilo ó alicíclico, con 1 hasta 12 átomos de carbono.

25. A título ilustrativo del uso de un mercaptán en el procedimiento, 25 partes en peso de ciclohexeno, 1 parte en peso de hidropéroxido de cumeno al 70 %, 10 partes en peso de mercaptán de ciclohexílico, y 0,025 partes en peso de ftalocianina cloroférrica, se agitan juntas durante unos cuantos minutos. La mezcla de reacción  
30. resultante contiene un rendimiento del 32,8 % de sulfuro



diciclohexílico, basado sobre el mercaptán ciclohexílico, mientras que en ausencia de la ftalocianina cloroférrica el rendimiento es inferior al 1 %.

5. La presente invención abarca todos los cambios y modificaciones de los ejemplos ofrecidos a título explicativo, que no se aparten del espíritu y alcance de la invención.

10. El contenido de cada una de las siguientes reivindicaciones ha de ser interpretado como parte de la descripción general de la presente invención.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 26 de diciembre de 1967, bajo el nº 693.110, acogándose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años, en España, sobre: "Procedimiento para la producción de mercaptanes y sulfuros";
20. caracterizándose por lo siguiente:
- 25.

30. 1.- Procedimiento para la producción de mercaptanes y sulfuros, caracterizado porque comprende hacer reaccionar un compuesto de azufre elegido del grupo consistente en sulfuro de hidrógeno y mercaptanes orgánicos, con un compuesto olefinicamente insaturado, en presencia

24 DIC.



de un peróxido y una ftalocianina de hierro.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como ftalocianina de hierro se hace reaccionar ftalocianina cloroférrica.

5. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como compuesto olefinicamente insaturado se hace reaccionar un compuesto elegido del grupo consistente en una olefina alicíclica - con 5 hasta 12 átomos de carbono y una olefina acíclica con 5 hasta 8 átomos de carbono, y como peróxido se hace reaccionar un hidróperóxido orgánico.

10. 4.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como compuesto olefinicamente insaturado se hace reaccionar, con preferencia, un compuesto seleccionado del grupo consistente en ciclohexeno y neohexeno, y como peróxido el hidróperóxido de cumeno.

15. 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa añadiendo el peróxido al compuesto olefinicamente insaturado, compuesto de azufre y ftalocianina de hierro.

20. 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 5 y 40°C, aproximadamente.

25. 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como mercaptán orgánico se hace reaccionar un mercaptán hidrocarburo, en el que el hidrocarburo es alquílico ó alicíclico con 1 hasta 12 átomos de carbono.
- 30.

8.- Procedimiento para la producción de mercaptanos y sulfuros; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

5. Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid,

24 DIC. 1968

MONSANTO COMPANY.

J. GOMEZ ARCEO Y MODEI  
Firmado: F. Hernández Rata