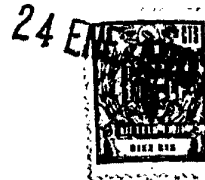


P.- 43.593

Pos GW 1457

375 204



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE C-07
SUBCLASE C

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de GLANZSTOFF AG.

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Glanzstoff-Haus, Wuppertal-Elberfeld,
República Federal Alemana


por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CLORURO DE
TRICLOROMETANSULFENILO"

(Clase Internacional CO7c)

19.1.70

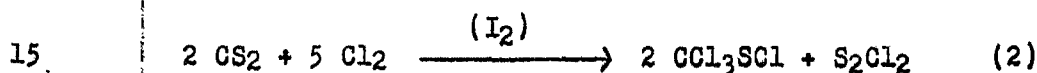
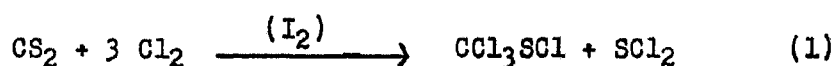
- 1 -

POOR
QUALITY

24 E 

El invento concierne a un procedimiento para la preparación de cloruro de triclorometansulfenilo (perclorometilmercaptano).

5 Hasta ahora, el cloruro de triclorometansulfenilo era preparado de un modo descrito por primera vez por Rathke, por cloración catalítica de sulfuro de carbono [Ann. 167, página 195 (1873)]. Como catalizador, se utilizaba casi exclusivamente yodo en una cantidad de adición de 0,1 a 1,0%. Por debajo de 30°C, la reacción transcurre de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2:



En esta reacción, además de dicloruro de azufre y dicloruro de diazufre, resultan también tetracloruro de carbono, tiofosgeno y otros compuestos como subproductos indeseables. Los subproductos volátiles más ligeros, tales como tetracloruro de carbono y dicloruro de azufre, pueden ser separados en efecto de la mezcla de reacción, por destilación, pero es extraordinariamente difícil separar de esta manera cloruro de triclorometansulfenilo y dicloruro de diazufre. Durante la destilación a presión normal, se descompone cloruro de triclorometansulfenilo a causa de su inestabilidad térmica. Con presión muy reducida se diferencian los puntos de ebullición del cloruro de triclorometansulfenilo y del dicloruro de diazufre solo limitadamente. Por lo tanto, para el aislamiento del cloruro de triclorometansulfenilo a partir de la mezcla de clo

30
19.1.70

375204

24 EN



ración se propusieron procedimientos que se basan en una conversión química de los cloruros de azufre en compuestos fácilmente separables.

5 Por ejemplo, se pueden destruir por hidrólisis los cloruros de azufre en medio acuoso, especialmente en la destilación con vapor de agua, [Organic Synthesis, Coll, vol. 1, 502 (1962); Authenrieth y Hefner, Ber. 58, 2151 (1925)] 7. En este caso resultan enormes cantidades de gas de escape (HCl, SO₂) y de azufre, técnicamente difíciles de controlar y dominar. La destrucción por hidrólisis puede llevarse a cabo también en presencia de un agente de oxidación, por ejemplo en presencia de cloro en exceso, (Patente Alemana 915.335). En este caso, a partir de los cloruros de azufre resultan ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Este procedimiento de separación es caro a causa de la gran cantidad de cloro que se ha de utilizar adicionalmente. También, otro modo de procedimiento, según el cual los cloruros de azufre, por reacción de la mezcla de cloración con dióxido de azufre, sulfitos neutros o ácidos, son transformados en politionatos, tiosulfato, 10 cloruros, etc., es complicado y caro (patente alemana 910.297). Además se conocieron procedimientos de separación según los cuales los cloruros de azufre, por acción de trióxido de azufre son transformados en azufre, cloruro de tionilo y dióxido de azufre (patente USA 2.664.442), o 15 por la acción de éteres o de alcoholes alifáticos son transformados en ácido clorhídrico, dióxido de azufre y azufre (patente USA 2.545.285).

25 De estas indicaciones se desprende lo costoso que es el tratamiento de la mezcla de cloración preparada

24 FEB 1970

5 de acuerdo con el procedimiento conocido. La proporción de subproductos es alta, y los rendimientos y la pureza del cloruro de triclorometansulfenilo son correspondientemente bajos. Además, este procedimiento de cloración solo se puede llevar a cabo de modo discontinuo.

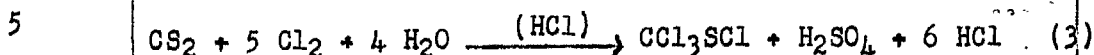
10 Son conocidos también procedimientos continuos para la preparación de cloruro de triclorometansulfenilo. De acuerdo con el procedimiento de la memoria de patente de la República Democrática Alemana número 36.260, la cloración se lleva a cabo en columnas cargadas con cuerpos de relleno en presencia de yodo en calidad de catalizador. En una zona de cloración de la columna, en la cual se mantiene una temperatura de 15 a 25°C, reaccionan 2,25-3 moles de cloro por cada mol de sulfuro de carbono, y el resto del cloro permanece disuelto en el sulfuro de carbono. Esta mezcla es transferida a una segunda columna, donde en una zona de reacción posterior, mantenida a 15-25°C, el cloro libre disuelto reacciona posteriormente con sulfuro de carbono. En este procedimiento, son necesarios largos períodos de permanencia, especialmente en la zona de reacción posterior. La mezcla de cloración consiste en 42% de subproductos poco volátiles y en 58% de una fracción de colas que contiene cloruro de triclorometansulfenilo. A partir de esta fracción de colas, mediante una destilación con vapor de agua, se puede aislar cloruro de triclorometansulfenilo con un rendimiento de solo 60 a 70% de la teoría.

19.1.70 30 Además es conocido, a partir de la DAS núm. 1.229.518, un procedimiento que se puede llevar a cabo también de modo continuo. De acuerdo con este procedimiento, la cloración se lleva a cabo en presencia de áci

24 EN



do clorhídrico acuoso al 5 hasta 38%, eventualmente en un disolvente clorado, por ejemplo en cloruro de triclorometan sulfenilo, a 0 hasta 46°C en torres de reacción. La reacción tiene lugar de acuerdo con la ecuación 3.



En efecto, el procedimiento, junto con una cantidad relativamente pequeña de subproductos, proporciona buenos rendimientos, pero exige también cloro para la conversión de los cloruros de azufre en H_2SO_4 y HCl .

10 El presente invento constituye un procedimiento de cloración muy sencillo y selectivo, que proporciona cloruro de triclorometansulfenilo con un rendimiento extraordinariamente alto. Por ajuste de proporciones molares y de condiciones de temperatura apropiadas se hace posible
15 hacer transcurrir la cloración bien sea casi exclusivamente de acuerdo con la ecuación (1), bien sea casi exclusivamente de acuerdo con la ecuación (2).

20 El objeto del presente invento es un procedimiento para la preparación de cloruro de triclorometansulfenilo a partir de sulfuro de carbono y cloro, que está caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en presencia de carbón activo. El procedimiento se lleva a cabo de la manera más conveniente utilizando un tubo de reacción lleno con carbón activo granulado, en el cual se
25 introducen sulfuro de carbono y cloro, manteniéndose en la zona de reacción una temperatura de -5 hasta 100°C, preferiblemente de -5 hasta 40°C. El procedimiento de acuerdo con el invento puede llevarse a cabo de diferentes maneras, tanto de modo continuo como también de modo

24 EN




discontinuo. Preferiblemente, se utiliza un dispositivo, de acuerdo con la figura 1. En la parte superior de un tubo de reacción 1 lleno con carbón activo granulado, se introduce a través de la conducción 3 sulfuro de carbono y en la parte inferior del tubo de reacción, a través de la conducción 2, cloro en la proporción molar de 1:2 hasta 1:4. En este modo de procedimiento los participantes en la reacción son conducidos por lo tanto en contracorriente en el recipiente de reacción. Mediante dispositivos de refrigeración apropiados, por ejemplo utilizando un tubo de reacción de doble envolvente y/o incorporando un serpentín de refrigeración 5 que atraviesa de modo uniforme la capa de carbón activo, se cuida de que se conserve una temperatura de reacción desde -5 hasta 100°C. La mezcla de cloración resultante es retirada a través de la conducción 4.

De acuerdo con otra forma de realización, el procedimiento puede llevarse a cabo también en el dispositivo representado en la figura 2. Este se diferencia del dispositivo representado en la figura 1 solamente en que la conducción de introducción de cloro gaseoso también desemboca en el extremo superior del tubo de reacción, y por lo tanto los participantes en la reacción son conducidos en isocorriente en el recipiente de reacción. En este modo de procedimiento, la reacción de cloro y sulfuro de carbono tiene lugar predominantemente en una zona relativamente corta en el extremo superior de la carga de carbón activo, de modo que también allí se libera la mayor parte del calor de reacción. La regulación del calor en la zona de reacción se hace por lo tanto más difícil en este

19.1.70

375204

24 EN 

modo de procedimiento que en el primeramente citado, donde el calor de reacción se libera en una zona más larga de carbón activo.

5 Dado que, tal como se ha indicado ya, el tratamiento de una mezcla de cloración que contiene dicloruro de diazufre es técnicamente costoso, la cloración se controla preferiblemente de tal modo que discurre de acuerdo con la ecuación 1. Se ha mostrado que se logran las condiciones más favorables cuando la proporción molar de sulfuro de carbono a cloro es de 1:3 hasta 1:4, y la temperatura de reacción se encuentra en el margen de -5 hasta +40°C. El sulfuro de carbono es clorado entonces predominantemente de acuerdo con la ecuación 1, de modo que además de cloruro de triclorometansulfenilo se forma predominantemente solo dicloruro de azufre. La mezcla de cloración contiene solo cantidades muy pequeñas de dicloruro de diazufre, que resultan de acuerdo con la ecuación 2.

15 La mezcla de cloración es tratada por destilación. Se obtiene una fracción de bajo punto de ebullición, que en el dicloruro de azufre esencial contiene pequeñas cantidades de cloro y sulfuro de carbono que no han reaccionado así como un poco de tetracloruro de carbono, y una fracción de mayor punto de ebullición, que contiene cloruro de triclorometansulfenilo y muy poco de dicloruro de diazufre. La porción de dicloruro de diazufre, con una realización apropiada de la reacción, es tan pequeña que el cloruro de triclorometansulfenilo no necesita normalmente ninguna purificación adicional. Sin embargo, puede ser purificada de manera conocida, por ejemplo por destilación con vapor de agua.

30
19.1.70



Se ha mostrado que el contenido de dicloruro de diazufre en el cloruro de triclorometansulfenilo bruto depende de la temperatura de reacción utilizada. Aumenta al aumentar la temperatura de reacción. En el caso de la reacción en isocorriente y de la utilización de una temperatura de reacción de 70°C, el cloruro de triclorometansulfenilo bruto contiene aproximadamente 6,4% de dicloruro de azufre. Si se disminuye la temperatura de reacción a 40°C, disminuye el contenido de dicloruro de diazufre a aproximadamente 2,5%. Cuando se utilizan temperaturas de reacción en el margen de 0 a 3°C, el cloruro de triclorometansulfenilo bruto contiene incluso solo 0,8 a 0,5% de dicloruro de diazufre. En el caso de reacciones en contracorriente, es más favorable todavía la selectividad del procedimiento de acuerdo con el invento. En este caso se alcanza un contenido de dicloruro de diazufre de solamente 0,6%, ya a una temperatura de reacción de 40°C.

Evidentemente, a temperaturas más elevadas se forma dicloruro de diazufre a partir de sulfuro de carbono y del dicloruro de azufre resultante como compuesto intermedio. De la exactitud de esta suposición responde el hecho de que en la reacción de sulfuro de carbono con dicloruro de azufre en presencia de carbón activo a temperaturas en el margen de 70 a 90°C se forman cloruro de triclorometansulfenilo y dicloruro de diazufre. La reacción tiene lugar con rapidez y con elevado rendimiento.

Sin embargo, se puede controlar la cloración de sulfuro de carbono con cloro de tal modo que discorra predominantemente de acuerdo con la ecuación 2. En este

30
19.1.70

24 EN



caso, se mantiene una proporción molar de sulfuro de carbono a cloro de 2:5 y una temperatura de reacción dentro del margen de 40 a 100°C.

5 El carbón activo utilizado deberá estar libre de hierro, con el fin de impedir la formación de tetracloruro de carbono como subproducto. El carbón activo técnico contiene hierro la mayor parte de las veces. Sin embargo, puede ser preparado para el procedimiento de acuerdo con el invento de manera sencilla. El carbón activo que contiene hierro es lavado en primer lugar con ácido clorhídrico acuoso diluido hasta quedar libre de hierro, a continuación con agua hasta quedar libre de ácido, y finalmente es seco. Se aconseja utilizar tipos de carbón activo lo más resistentes que sea posible a la abrasión, con una granulación de 2,5 a 4 mm.

10 En comparación con los conocidos procedimientos de cloración, que se basan en el método de Rathke, el procedimiento de acuerdo con el invento se caracteriza por que, conservando las proporciones molares preferidas, resultan como subproductos solamente dicloruro de azufre y solo pequeñas cantidades de tetracloruro de carbono. Por el contrario, no se forma ningún subproducto de elevado punto de ebullición, de modo que no son necesarios costosos procedimientos de separación para el aislamiento del cloruro de triclorometansulfenilo. Además desaparece la utilización, separación y recuperación de yodo. La cloración en presencia de carbón activo discurre de modo extraordinariamente rápido, selectivo, y casi cuantitativo, y hace posible por consiguiente altos caudales. El procedimiento de la



memoria de patente de la República Democrática Alemana puede ser realizado, en efecto, de modo continuo, pero el dispositivo necesario para este es esencialmente más complicado que el propuesto para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento. Además, no se logran rendimientos casi tan buenos como en el procedimiento de acuerdo con el invento.

5

La ventaja especial del procedimiento de acuerdo con el invento en comparación con el procedimiento de la DAS núm. 1.229.518 consiste en un consumo de cloro esencialmente menor. Además, en lugar de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, que son baratos, se obtiene como producto acompañante dicloruro de azufre, que es valioso. La carga de carbón activo empleada en el procedimiento de acuerdo con el invento posee, incluso después de largo empleo, una actividad no disminuida.

10

15

Ejemplo 1. Se utilizó un dispositivo representado esquemáticamente en la figura 1.

Consta de un tubo de reacción de doble envoltente (1) de 100 cm de longitud con un diámetro interno de 25 mm. En el espacio interno del tubo de reacción se encuentra un serpentín de refrigeración (5) que hace posible enfriar de modo uniforme el contenido del tubo de reacción. El tubo de reacción está equipado con conducciones de introducción para sulfuro de carbono (3) y para cloro (2), y una conducción de evacuación para la mezcla de cloración (4).

20

25

El tubo de reacción es cargado con 0,4 litros de carbón activo granulado, exento de hierro y seco. El carbón activo posee una granulación de 2,5 mm y una su-

30

19.1.70

24 E 

5 perficie de 1200 a 1500 m²/g. A través de la conducción 2. se añaden dosificadamente por hora 29 g de sulfuro de carbono y a través de la conducción 3 se añaden dosificadamente por hora 98 g de cloro, correspondientemente a una proporción molar de sulfuro de carbono:cloro = 1:3,64. La cantidad de agua de refrigeración y la temperatura de refrigeración se escogen de tal manera que en el interior del tubo de reacción se mantiene una temperatura de 40°C.

10 Por la conducción 4 se retira una mezcla de reacción que está compuesta de la siguiente manera:

Cloruro de triclorometansulfenilo	54,0%
Dicloruro de azufre	30,3%
Dicloruro de diazufre	0,3%
Tetracloruro de carbono	1,1%
15 Sulfuro de carbono	0,18%
Cloro	14,1%

De esto se deduce un grado de transformación de sulfuro de carbono de 99,2%. Los rendimientos, referidos al sulfuro de carbono que ha reaccionado, son:

20 Cloruro de triclorometansulfenilo	96,6%
Dicloruro de azufre	97,8%
Dicloruro de diazufre	1,4%
Tetracloruro de carbono	2,6%

25 Después de separar por destilación los componentes de más bajo punto de ebullición (cloro, sulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, dicloruro de azufre) queda cloruro de triclorometansulfenilo con 0,55% de dicloruro de diazufre.

30 Ejemplo 2.- Se procede de acuerdo con el modo descrito en el Ejemplo 1, pero se introducen por hora



64,2 g de sulfuro de carbono y 210,0 g de cloro, correspondientemente a una proporción molar de sulfuro de carbono: cloro = 1:3,5. La mezcla de reacción resultante está compuesta de la siguiente manera:

5	Cloruro de triclorometansulfenilo	54,2%
	Dicloruro de azufre	31,6%
	Dicloruro de diazufre	0,45%
	Tetracloruro de carbono	1,2%
	Sulfuro de carbono	0,8%
10	Cloro	11,8%

De esto se deduce un grado de transformación de sulfuro de carbono de 96,6%. Los rendimientos, referidos al sulfuro de carbono que ha reaccionado, son:

	Cloruro de triclorometansulfenilo	97,5%
15	Dicloruro de azufre	98,6%
	Dicloruro de diazufre	1,4%
	Tetracloruro de carbono	2,5%

Después de separar por destilación los componentes de más bajo punto de ebullición queda cloruro de triclorometansulfenilo con 0,8% de dicloruro de diazufre.

Ejemplo 3. Se utilizó un dispositivo representado esquemáticamente en la figura 2.

Se procede del modo descrito en el Ejemplo 1, pero se introducen por hora 29,8 g de sulfuro de carbono y 88,0 g de cloro correspondientemente a una proporción molar de sulfuro de carbono:cloro = 1:3,22 a una temperatura de reacción de 17°C.

La mezcla de reacción resultante está compuesta de la siguiente manera:

30
19.1.70

24 E

	Cloruro de triclorometansulfenilo	61,2%
	Dicloruro de azufre	34,1%
	Dicloruro de diazufre	0,8%
	Tetracloruro de carbono	0,2%
5	Sulfuro de carbono	0,02%
	Cloro	3,6%

De esto se deduce un grado de transformación de sulfuro de carbono de 99,9%. Los rendimientos, referidos al sulfuro de carbono que ha reaccionado, son:

10	Cloruro de triclorometansulfenilo	99,6%
	Dicloruro de azufre	97,6%
	Dicloruro de diazufre	2,4%
	Tetracloruro de carbono	0,4%

Después de separar por destilación los componentes de más bajo punto de ebullición queda cloruro de triclorometansulfenilo con 1,35% de dicloruro de diazufre.

Ejemplo 4.- Se procede del modo descrito en el Ejemplo 3, pero se introducen por hora 29,0 g de sulfuro de carbono y 67,6 g de cloro correspondientemente a una proporción molar de sulfuro de carbono : cloro de 1:2,5 a una temperatura de reacción de 90°C. La mezcla de reacción resultante está compuesta de la siguiente manera:

	Cloruro de triclorometansulfenilo	66,2%
	Dicloruro de azufre	2,8%
25	Dicloruro de diazufre	27,3%
	Tetracloruro de carbono	3,3%
	Sulfuro de carbono	0,4%

De esto se deduce un grado de transformación de sulfuro de carbono de 98,7%. Los rendimientos, referidos al sulfuro de carbono que ha reaccionado, son:



3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la parte superior de un tubo de reacción cargado con carbón activo granulado se introducen sulfuro de carbono y cloro en la proporción molar de 1:2 hasta 1:4, y en el extremo inferior del tubo de reacción se retira la mezcla que se forma, a base de cloruro de triclorometansulfenilo y de cloruros del azufre.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque en la parte superior de un tubo de reacción cargado con carbón activo granulado se introducen sulfuro de carbono y en la parte inferior del tubo de reacción se introduce cloro, siendo la proporción molar de sulfuro de carbono y cloro de 1:2 hasta 1:4, y en la parte inferior del tubo de reacción se retira la mezcla que se forma a base de cloruro de triclorometansulfenilo y de cloruros del azufre.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque la proporción molar de sulfuro de carbono a cloro es de 1:3 hasta 1:4.

6.- Procedimiento para la preparación de cloruro de triclorometansulfenilo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

375204

19.1.70



Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 ENE 1970
P.A.

Alberto de Elizalde
Por Poder.

375204

ESCALA VARIABLE

Alberio de Elizabete
For. Rodas

Fig. 1

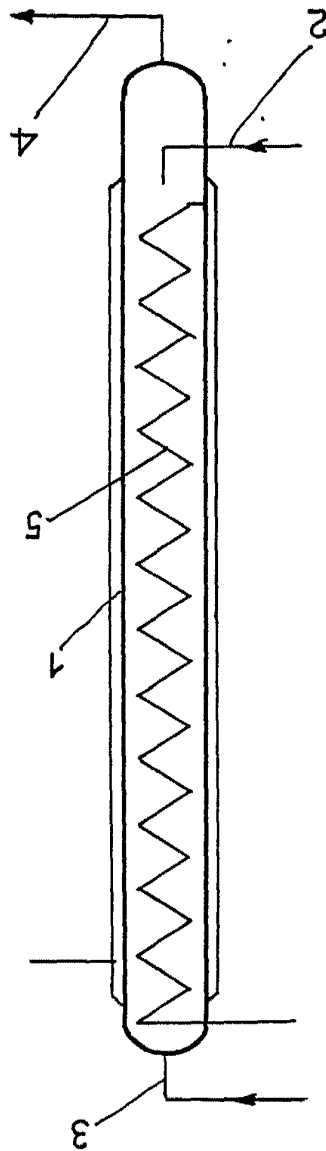
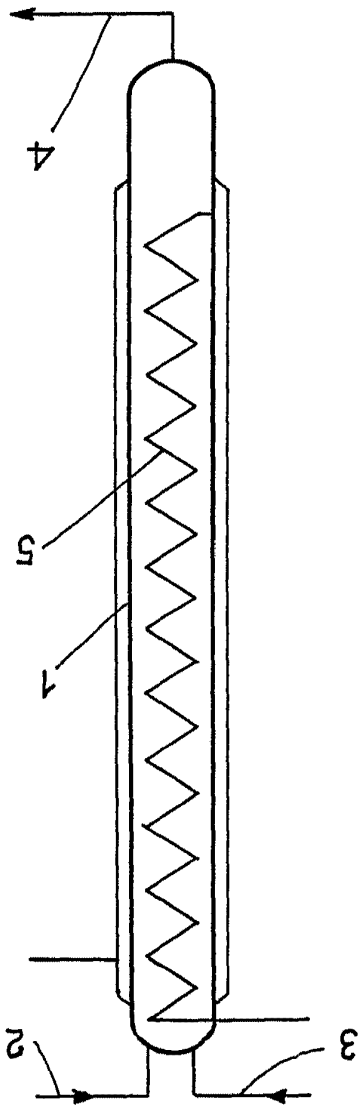


Fig. 2



24E

375204

HOJA UNICA

TIPOGRAFIA