

27 FEB 1971



P.- 47.072

Pos GW 1523  
Sp.

88700

**Memoria descriptiva**

**388700**

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** 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 TIOUREAS"**  
(Clase Internacional C07c)

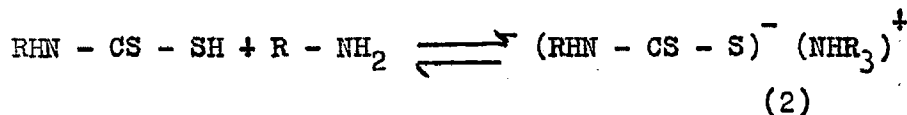
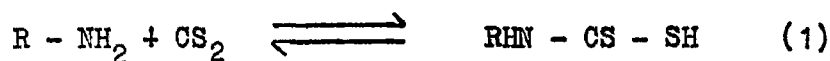
388700

27 FEB 1951

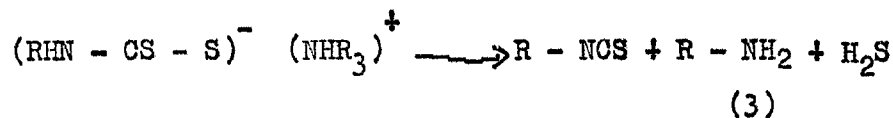


El presente invento concierne a un procedimiento para la preparación de tioureas simétricas 1,3-disustituídas con radicales alifáticos y cicloalifáticos, a partir de aminas primarias y sulfuro de carbono.

Los tioureas 1,3-disustituídas pueden ser preparadas de manera conocida por reacción de aminas primarias alifáticas o cicloalifáticas con sulfuro de carbono. En este caso, en una primera etapa de reacción, de acuerdo con la ecuación 1, se forma un ácido ditiocarbámico, que en casi todos los casos reacciona posteriormente con un segundo mol de amina, de acuerdo con la ecuación 2, para formar el correspondiente ditiocarbamato de amonio sustituido.



Los ditiocarbamatos de amonio sustituidos, que son preparados a partir de aminas alifáticas o cicloalifáticas, son estables. Los que son preparados a partir de aminas aromáticas son poco estables, y en general no pueden ser aislados, sino que, de acuerdo con las ecuaciones 3 y 4, se descomponen con formación de tioureas 1,3-disustituídas.



27 FEB



5 Los ditiocarbamatos que se pueden obtener -  
a partir de aminas alifáticas o cicloalifáticas se des--  
componen sólo bajo la acción del calor de acuerdo con --  
10 las ecuaciones 3 y 4, con formación de las correspon--  
dientes tioureas (D.C. Schoroeder, Chem. Reviews 55 --  
(1955), páginas 189 y siguientes). En la preparación --  
de tioureas sustituidas por radicales alifáticas o ciclo  
alifáticos se puede llevar a cabo primero la reacción --  
por adición de sulfuro de carbono con la amina a bajas -  
temperaturas, aislar luego el ditiocarbamato y transfor-  
mar éste a continuación a temperaturas más elevadas en -  
la tiourea disustituida. Sin embargo, también se puede  
15 llevar a cabo la reacción en una única etapa de procedi-  
miento a temperaturas más elevadas, sin aislar el ditio-  
carbamato.

Por otro lado, se pueden preparar tiou- -  
reas sustituidas por radicales alifáticos o cicloalifá--  
20 ticos, por reacción de aminas con tiofosgeno (l.c. pági-  
na 193). Este procedimiento no es apropiado para la - -  
preparación técnica de tioureas disustituidas, dado que  
el tiofosgeno es relativamente caro. Además, se pueden  
preparar tioureas disustituidas con radicales alifáti- -  
25 cos o cicloalifáticos por reacción de ésteres de ácido -  
isotiociánico con aminas (l. c. página 194). Este pro--  
cedimiento sirve usualmente para la preparación de tio--  
ureas sustituidas asimétricamente. Este es menos apro--  
30 piado en calidad de procedimiento técnico para la prepa-

388700

27 FEB 1951



5 ración de tioureas sustituidas simétricamente, dado que los ésteres de ácido isotiocianico deben ser preparados previamente por reacción de halogenuros de alcoholo con sales de ácido tiocianico o por transposición de ésteres de ácido tiocianico o a partir de sales de ácido ditiocarbámico.

10 Se ha encontrado ahora que aminas alifáticas y cicloalifáticas primarias reaccionan con sulfuro de carbono en presencia o en ausencia de un disolvente con rapidez y con elevado rendimiento, con formación de tioureas 1,3-disustituidas con radicales alifáticos o cicloalifáticos, si la reacción se lleva a cabo en presencia de carbón activo.

15 En la preparación de tioureas sustituidas con radicales aromáticos a partir de arilaminas primarias y sulfuro de carbono ya se emplearon en calidad de catalizadores sustancias tales como las que se utilizaban para decolorar aceites y grasas, por ejemplo carbones de decoloración de diferentes procedencias, tierra de batán, tierra de blanqueo, Frankonit y Tonsil. Dado que era sabido que los ditiocarbamatos aromáticos que resultan de modo intermedio en la reacción son inestables y, sin acción de catalizador, se descomponen ya inmediatamente con formación de tioureas, no se podía esperar que el carbón activo fuese capaz de influir catalíticamente en dicho modo sorprendente sobre la transformación térmica de ditiocarbamatos alifáticos y cicloalifáticos en las correspondientes tioureas.

30 En el procedimiento de acuerdo con el invento se pueden emplear en calidad de aminas primarias,



a modo de ejemplo, los siguientes compuestos: etilamina, n-propilamina, n-butilamina, n-hexilamina, ciclohexilamina, n-hexadecilamina, iso-propilamina y ter-butilamina. La amina y el sulfuro de carbono son empleados en la proporción molar de 3:1 hasta 1:1, preferiblemente en la proporción estequiométrica. La reacción tiene lugar a temperaturas de 20 hasta 250° C, preferiblemente de 30 hasta 220°C.

5 El procedimiento de acuerdo con el invento puede llevarse a cabo de diferentes maneras, tanto de modo continuo como también de modo discontinuo, tanto en presencia como también en ausencia de un disolvente inerte.

10 El procedimiento de acuerdo con el invento se lleva a cabo preferiblemente en un tubo de reacción relleno con carbón activo granulado, en el cual se introducen la amina y el sulfuro de carbono, manteniéndose en la zona de reacción una temperatura de 50 hasta 220° C. Convenientemente se introducen la amina y el sulfuro de carbono en cantidades estequiométricas en la parte superior de un tubo de reacción relleno con carbón activo granulado, se retira el producto de reacción en el extremo inferior del tubo de reacción en forma de masa fundida y se le deja cristalizar.

15 En este modo de procedimiento se utiliza preferiblemente una temperatura de reacción que se encuentra por encima del punto de fusión de los productos intermedios y del producto final. En general, la tiourea sustituida funde a temperatura más elevada que el ditiocarbamato de amina que resulta de modo intermedio.

20

25

30

388700



27 FEB 1977

En estos casos, en calidad de temperatura de reacción se escoge una temperatura situada un poco por encima de la temperatura de fusión de la tiourea que ha de ser preparada. En el caso en que la tiourea a preparar tenga un punto de fusión más bajo que el ditiocarbamato de amina que resulta de modo intermedio, tal como por ejemplo en el caso de la n-hexilamina, se escoge una temperatura de reacción que se encuentra poco por encima de la temperatura de fusión del ditiocarbamato de amina.

5

10

15

20

25

30

De acuerdo con otra forma de realización, el procedimiento de acuerdo con el invento se lleva a cabo utilizando un disolvente inerte, haciéndose reaccionar la solución de sulfuro de carbono y amina en el disolvente en un tubo de reacción relleno con carbón activo granulado, y manteniéndose en la zona de reacción una temperatura de 30 hasta 180° C, preferiblemente de 50 hasta 100° C. Convenientemente, se introducen las soluciones de cantidades estequiométricas de sulfuro de carbono y de una amina alifática o cicloalifática primaria en un disolvente inerte en la parte superior de un tubo de reacción relleno con carbón activo granulado, se retira la solución del producto de reacción por la parte inferior del tubo de reacción y se elimina el disolvente. En calidad de disolvente son apropiados por ejemplo alcoholes, dimetilformamida, dioxano e hidrocarburos aromáticos. Convenientemente, se utiliza un disolvente cuyo punto de ebullición se encuentra por encima de la temperatura de reacción escogida en cada caso.

En el caso de la utilización de tubos de reacción rellenos con carbón activo, la longitud neces-

388700 27 FEB.



ro de carbono en 40 ml de etanol fué mezclada gota a gota bajo agitación a 5 hasta 10° C con una solución de 73 g (1 mol) de n-butilamina. La solución transparente incolora resultante fué vertida gota a gota con una velocidad de 100 g/hora sobre el extremo superior de la capa de carbón activo, manteniéndose en el tubo de reacción una temperatura de 90° C. La mezcla de reacción saliente por el extremo inferior del tubo de reacción fué recogida en un recipiente colector enfriado. Después de la separación del disolvente por destilación se obtuvo N,N'-di-n-butil-tiourea con un rendimiento de 89 g (95 % de la teoría). p. de f. 64° C. Después de la recristalización en ciclohexano la sustancia era pura según análisis. p. de f.: 65° C.

15

Ejemplo 2.- Se utilizó el dispositivo descrito en el Ejemplo 1. Sobre el extremo superior de la capa de carbón activo se vertió una solución de 38 g (0,5 moles) de sulfuro de carbono en 40 ml de etanol y una solución de 73 g (1 mol) de n-butilamina en 110 ml de etanol. El caudal era de 100 g/hora, y la temperatura en el tubo de reacción era de 80° C. La mezcla de reacción saliente por el extremo inferior del tubo de reacción fué tratada tal como se describe en el Ejemplo 1, y proporcionó 89 g (95% de la teoría) de N,N'-di-n-butiltiourea de p. de f. 64°C.

20

25

Ejemplo 3.- Se utilizó el dispositivo descrito en el Ejemplo 1, En el extremo superior de la

30

388700

27 FEB



5

ria de la columna de carbón activo se ajusta al caudal -  
y a la temperatura de reacción que se escogen. La lon-  
gitud mínima de la capa de carbón activo necesaria para  
lograr el rendimiento máximo posible puede ser determi-  
nado con facilidad para cada caso mediante algunos ensa-  
yos sencillos. Se aconseja utilizar carbones activos --  
lo más resistentes a la abrasión que sea posible con --  
una granulaci3n de 2,5 hasta 4 mm. El carb3n activo po-  
see una actividad intacta o no disminuida incluso des-  
pu3s de empleo durante largo tiempo.

10

El procedimiento de acuerdo con el inven-  
to es por lo tanto especialmente ventajoso, dado que se  
pueden lograr elevadas velocidades de reacci3n junto -  
con elevados rendimientos. En el caso de la utilizaci3n  
de disolventes para descomponer cuantitativamente el di-  
tiocarbamato son suficientes temperaturas de reacci3n --  
esencialmente m3s bajas que lo que ocurre cuando no se -  
utiliza carb3n activo.

15

20

El procedimiento es explicado con detalle  
mediante los siguientes ejemplos:

25

Ejemplo 1.- El dispositivo utilizado --  
consiste en lo esencial en un tubo de reacci3n de doble  
envolvente a base de vidrio con un di3metro interno de -  
25 mm, susceptible de ser calentado, colocado vertical--  
mente, de 1000 mm de longitud, relleno con 85 g de car--  
b3n activo granulado (firma Merck, Darmstadt; granula-  
ci3n 2,5 mm).

30

Una soluci3n de 38 g (0,5 moles) de sulfu-

388700

27 FEB 1950



capa de carbón activo se introdujeron al mismo tiempo --  
38 g(0,5 moles) de sulfuro de carbono y 73 g (1 mol) de  
n-butylamina. El caudal era de 100 g/hora, y la tempera-  
tura en el tubo de reacción era de 90 hasta 100°C. Por  
5 el extremo inferior del tubo de reacción se retiró la --  
N,N'-di-n-butyl-tiourea en forma de masa fundida y fué  
liberada bajo vacío de sulfuro de hidrógeno disuelto. -  
El rendimiento fué de 86 g (92 % de la teoría). P. de f.  
64° C.

10

Ejemplo 4.- Se utilizó un tubo de reac-  
ción de doble envolvente a base de vidrio con un diáme-  
tro interno de 25 mm, susceptible de ser calentado, co-  
locado verticalmente, de 250 mm de longitud, que estaba  
15 relleno con 20 g del carbón activo utilizado en el Ejem-  
plo 1, y había sido calentado a 200° C. Por el extremo  
superior de la capa de carbón activo se introdujeron --  
38 g (0,5 moles) de sulfuro de hidrógeno y 99,2 g (1 --  
mol) de ciclohexilamina. El caudal era de 100 g/hora.  
20 Por el extremo inferior se retiró N,N'-di-ciclohexil-  
tiourea con un rendimiento de 113 g (94 % de la teoría)  
en forma de masa fundida de p. de f. 178° C. Después -  
de la recristalización del producto bruto en benceno, -  
la sustancia era pura según análisis y tenía un p. de f.  
25 de 181° C.

25

Ejemplo 5.- Se utilizó el dispositivo --  
descrito en el Ejemplo 1. Por el extremo superior de la  
30 capa de carbón activo se introdujeron al mismo tiempo --

388700

27 FEB.



5 cantidades estequiométricas de sulfuro de carbono y n-hexilamina. El caudal era de 100 g/hora, y la temperatura de reacción era de 100° C,. Se retiró N,N'-di-n-hexil-tiourea con un rendimiento de 91% de la teoría en forma de masa fundida y se liberó bajo vacío de sulfuro de hidrógeno disuelto. El producto bruto de p. de f. - 40° C era puro según análisis después de recrystalizar una vez en acetona y tenía un p. de f. de 47°C.

10 Ejemplo 6.- Se utilizó el dispositivo - descrito en el Ejemplo 1. Por el extremo superior de la capa de carbón activo se introdujeron al mismo tiempo - cantidades estequiométricas de sulfuro de carbono y hexadecilamina. El caudal era de 100 g/hora y la temperatura de reacción era de 100° C. Se retiró N,N'-di-n-hexadecil-tiourea con un rendimiento de 98 % de la teoría en forma de masa fundida de p. de fusión 87 hasta 88°C.

20 Ejemplo 7.- Se utilizó el dispositivo - descrito en el Ejemplo 1. Soluciones etanólicas al 50% de cantidades estequiométricas de sulfuro de carbono e isopropilamina fueron vertidas sobre el extremo superior de la capa de carbón activo. El caudal era de 100 g/hora y la temperatura de reacción era de 80° C. Por el extremo inferior del tubo de reacción se retiró la - solución de reacción y a continuación se la concentró. En calidad de residuo se obtuvo N,N'-di-iso-propil-tiourea en un rendimiento de 93% de la teoría. P. de f. -



5                    Ejemplo 8.-    Se utilizó el dispositivo --  
descrito en el Ejemplo 1. Soluciones etanólicas al 50%  
de cantidades estequiométricas de sulfuro de carbono -  
y ter-butilamina fueron vertidas sobre el extremo supe-  
rior de la capa de carbón activo. El caudal era de --  
100 g/hora, y la temperatura de reacción era de 80° C.  
10                   Por el extremo inferior del tubo de reacción se retiró  
la solución de reacción y a continuación se la concen-  
tró. En calidad de residuo se obtuvo N,N'-di-ter-butil-  
-tiourea en un rendimiento de 92 % de la teoría. P. de  
f.: 145°C

15                   Esta solicitud que corresponde a la pre--  
sentada en la República Federal Alemana, el 28 de marzo  
de 1.970, bajo el número P 20 15 010.1, se acoge a los  
beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre -  
Propiedad Industrial.

20

25

30

388700

- REIVINDICACIONES -

27 FEB



5

Los puntos de Invención, propia y nueva -  
que se presentan para que sean objeto de esta solicitud  
de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son  
los siguientes:

10

1.- Procedimiento para la preparación --  
de tioureas simétricas 1,3-disustituídas con radicales --  
alifáticos y cicloalifáticos por reacción de aminas ali-  
fáticas o cicloalifáticas primarias con sulfuro de car--  
bono en presencia o en ausencia de un disolvente, carac-  
terizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia  
de carbón activo.

15

2.- Procedimiento según la reivindica- --  
ción 1, caracterizado porque la amina y el sulfuro de --  
carbono se emplean en la proporción molar de 3:1 hasta --  
1:1, preferiblemente de 2:1.

20

3.- Procedimiento según las reivindica--  
ciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción se lleva  
a cabo a temperaturas de 20 hasta 250°C, preferiblemente  
de 30 hasta 220°C.

25

4.- Procedimiento según las reivindica--  
ciones 1 hasta 3, caracterizado porque la reacción se --  
lleva a cabo en un tubo de reacción relleno con carbón --  
activo granulada, en el cual se introducen la amina y el

30



sulfuro de carbono, manteniéndose en la zona de reacción a una temperatura de 50 hasta 220°C.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque en la parte superior de un tubo de reacción relleno con carbón activo granulado se introducen la amina y el sulfuro de carbono en cantidades estequiométricas, se retira el producto de reacción por el extremo inferior del tubo de reacción en forma de masa fundida y se le deja separarse por cristalización.

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizadas porque se utiliza una temperatura de reacción que se encuentra por encima de los puntos de fusión de los productos intermedios y del producto final.

15 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en un tubo de reacción relleno con carbón activo granulado, en el cual se introducen la solución de sulfuro de carbono y la solución de una amina primaria alifática o cicloalifática en un disolvente inerte, manteniéndose en la zona de reacción una temperatura de 30 hasta 180°C, preferiblemente de 50 hasta 100°C.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque en la parte superior de un tubo de reacción relleno con carbón activo granulado se introducen las soluciones de cantidades estequiométricas de sulfuro de carbono y de una amina primaria alifática o cicloalifática en un disolvente inerte, se retira la solución del producto de reacción por la parte inferior del tubo de reacción y se elimina el disolvente.

30 9.- Procedimiento para la preparación de -

*Handwritten signature or initials.*

388700

27 F



tioureas.

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

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

Madrid,

27 FEB. 1971

P.A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poderes