



27

416364

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE

entidad francesa, domiciliada en Tour  
Aquitaine, 92 Courbevoie, Francia, relati  
va a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN  
SULFOXIDO ORGANICO"

=====

Inventor: Bernard Tramier

Prioridad: Solicitud de patente en Francia nº  
72 23668 de fecha 30 Junio 1972.

**ANULADO**  
POR PROMESA: LA COMISIÓN DE PATENTES  
Y LA EXAMINACIÓN DE PATENTES  
Y LA EXAMINACIÓN DE PATENTES



Int. Cl.: 207c

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a la producción de sulfóxidos orgánicos. La misma se refiere a un procedimiento de obtención de estos cuerpos por la acción de sulfóxidos de peso molecular más bajos sobre sulfuros orgánicos. - - - - -

10. El sulfóxido de dimetilo que ha adquirido en la industria un lugar muy importante, sobre todo como solvente en aplicaciones extremadamente variadas, otros sulfóxidos, particularmente sus homólogos, se han revelado también interesantes, por ejemplo, en los campos de los tensioactivos, detergentes, cosméticos, pesticidas, industrias textiles, solventes de extracción del uranio, etc. También se ha buscado el fabricar, desde hace algunos años, diferentes sulfóxidos orgánicos, y sobre todo sulfóxidos dialquílicos cuyos alquilos son de más

15. de un átomo de carbono. La oxidación de los sulfuros correspondientes por agentes de oxidación clásicos, tales como por ejemplo el agua oxigenada, el ácido nítrico, el dióxido de nitrógeno; etc., conduce generalmente a la formación de sulfona; por otra parte, los óxidos de nitrógeno presentan el peligro de explosión que limita su empleo solamente a la fabricación de los

20. sulfóxidos de alquilos inferiores. Se ha realizado un progreso con la utilización de dimetilsulfóxido como oxidante suave: en un trabajo científico de 1958, SEARLES y HAYS (Journ. Org. Chem. vol. 23-1958, p. 2028) señalan rendimientos de 55 a 59%



5. en di-n.propil-, di-n.butil- y tetrametilen-sulfóxidos, obtenidos por la acción de  $\text{CH}_3\text{SOCH}_3$  sobre los sulfuros correspondientes. Sin embargo, estos autores dicen no haber podido obtener, por este método, sulfóxido a partir de los sulfuros tales como el de di-isopropilo. Ellos han ensayado sin embargo catalizar la reacción con ácidos, pero no lo han conseguido. -

10. La acción de los sulfóxidos de alquilos inferiores, sobre sulfuros orgánicos, ha sido reemprendida más tarde por los investigadores que han hallado que el ion bromuro cataliza la reacción; este trabajo está descrito en la patente americana nº 3.428.671 de 1969, según la cual cualquier sal soluble con ion  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HBr}$  o incluso el bromo elemental convienen como catalizador. Con el bromuro de amonio los autores obtienen, a partir del sulfuro de di-n.butilo y del dimetil-sulfóxido, sulfóxido de di-n.butilo con un rendimiento que no sobrepasa el 34,4% (27,9 g de producto bruto, partiendo de 73 g de sulfuro) es decir aún menos que SEARLES y HAYS. - - - - -

20. El problema de obtención económica de un sulfóxido de peso molecular superior, por la acción de un sulfóxido de peso molecular más bajo sobre el sulfuro orgánico correspondiente, quedaba pues planteado. La presente invención da una solución para ello: la misma permite la preparación de cualquier clase de sulfóxidos, por la reacción arriba indicada, con rendimientos convenientes, industrialmente aceptables, en particular del 60 al 95% sobre el sulfuro de partida. Además, la invención conduce a muy buenas selectividades en el sulfóxido buscado, en particular de aproximadamente 75 a 100%. El procedimiento según la invención hace posible la obtención de estos

25.



resultados en un tiempo reducido, generalmente del orden de 0,5 a 5 horas. - - - - -

5. La invención resulta de la constatación inadvertida de que -contrariamente a las publicaciones precitadas- la reacción de que se trata está catalizada por los iones  $H^+$ . - -

10. El nuevo procedimiento según la invención consiste en calentar un sulfuro orgánico con un exceso de sulfóxido dialquílico, cuyos alquilos tienen un número de átomos de carbono inferior al de los radicales orgánicos del sulfuro, conteniendo la mezcla por lo menos una substancia susceptible de proporcionar iones  $H^+$  en el medio de reacción. - - - - -

15. Se han obtenido resultados interesantes, sobre todo con monoácidos o sales ácidas cuya molécula es susceptible de proporcionar un solo ión hidrógeno. Además, el medio de reacción debe contener una pequeña cantidad de agua, cuando el ácido o la sal empleada no está suficientemente ionizado en sulfóxido de dialquilo seco. - - - - -

20. Desde luego, los ácidos o sales, utilizados como catalizador según la invención, deben ser elegidos entre los que no dan lugar a reacciones secundarias, como por ejemplo la oxidación o la reducción de reactivos presentes. - - - - -

25. Siendo preferibles los electrolitos fuertes, los catalizadores pueden ser ventajosamente ácidos minerales o sales de bases débiles de tales ácidos. Convienen en particular los ácidos perclórico, clorhídrico, fluorhídrico, bromhídrico, iodhídrico, nítrico etc. y sus sales de amonio, por ejemplo



percloratos, clorhidratos, bromhidratos, etc. - - - - -

5. La manera preferida de utilizar estos catalizadores consiste en introducirlos, en el medio de reacción, en forma de una solución acuosa; la concentración de ésta puede variar ampliamente, por ejemplo entre 0,1 y 10M, y preferentemente entre 2 y 6M, dependiendo la mejor concentración, por otra parte, de la naturaleza del catalizador. - - - - -

10. Según una característica particular de la invención, la cantidad del catalizador, está ajustada de manera que el medio de reacción contenga 0,5 a 3 ion-gramos de hidrógeno disponibles por 100 moles de sulfuro utilizado; la mejor proporción está aproximadamente entre 1 y 2 ión-gramos de hidrógeno por 100 moles de sulfuro. Se ha, en efecto, constatado que la velocidad de reacción depende de la cantidad de catalizador. -

15. Según una característica preferida de la invención, se insufla una corriente de gas inerte a través del medio de reacción; el gas inerte, en particular nitrógeno, permite arrastrar el sulfuro formado a medida de su formación; la eliminación, así realizada del sulfuro, favorece el desplazamiento de la reacción de equilibrio hacia la formación del sulfóxido deseado. - - - - -

25. Por otra parte, la duración de calentamiento del medio de reacción desempeña una función importante: según la invención, el modo preferido de realización consiste en parar la reacción desde que el máximo de rendimiento, posible en el caso dado, ha sido alcanzado. Si se continua calentando, la conversión del sulfuro puede aumentar aún, pero la selectivi-



dad del sulfóxido baja, y con ella el rendimiento. - - - - -

Así, según una característica particular de la invención, se determina de antemano, en cada caso particular, el rendimiento máximo en función del tiempo; seguidamente, en el curso de la fabricación industrial, la reacción es parada después del tiempo que ha sido hallado como correspondiente al mejor rendimiento. Muy a menudo, según la naturaleza del catalizador ácido empleado, y según la concentración de éste, la operación dura de una a doce horas, a una temperatura aproximada, pero inferior, al punto de ebullición del sulfóxido empleado. Esta duración depende también de la naturaleza del sulfuro utilizado. Así, con 1 a 3 ml de una solución de monoácido o de sal ácida 2M a 10M, en agua, por 100 ml de sulfóxido de peso molecular inferior, a aproximadamente 170°C, la reacción está acabada generalmente en 2 a 6 horas. - - - - -

Aunque los sulfuros dialquílicos, simétricos o disimétricos, eventualmente hidroxilados, convienen particularmente bien a la realización de la invención, se pueden sin embargo utilizar sulfuros de dícicloalquilos o de diarilos, o incluso sulfuros mixtos de alquilos y/o cicloalquilos o arilos. En el caso de los alquilos se prefieren, sobre todo, aquellos cuyo número de átomos de carbono es de 2 a 18. Por otra parte, el sulfuro puede ser cíclico a su vez, como es el caso del sulfuro de tetrametileno o tetrahidrotiofeno. - - - - -

La invención está ilustrada por los ejemplos no limitativos que siguen. En estos ejemplos, se introducen en un balón 0,5 moles de sulfuro orgánico, 0,75 moles de dimetilsul



fóxido (58,6 g) y 1,5 ml de una solución acuosa del catalizador elegido. Una corriente de nitrógeno se envía a través de la mezcla formada, y ésta es seguidamente llevada a 170°C. El balón, equipado con un refrigerante regulado a 50-60°C, permite condensar el sulfuro de partida y el dimetilsulfóxido, pero no el sulfuro de dimetilo formado; este último puede así ser eliminado. La temperatura de reacción se mantiene durante un tiempo determinado, mientras que los vapores de sulfuro de dimetilo son eliminados y recuperados. El dimetilsulfóxido, arrastrado por el sulfuro, es separado por decantación y reciclado. Cuando la reacción está terminada, se enfría la mezcla de reacción y se separa el sulfóxido formado, ya sea por destilación, o bien por filtración cuando este sulfóxido cristaliza. Las fracciones de cabeza de la destilación, o bien el filtrado, pueden ser recuperados y reciclados. Ello constituye una ventaja neta con respecto al procedimiento del agua oxigenada que conduce a un sulfóxido en agua cuya separación es difícil para los sulfóxidos hidrosolubles. - - - - -

En las tablas recapitulativas de los ejemplos, se indica la naturaleza de los catalizadores y la concentración de sus soluciones acuosas en molaridad (M). Los rendimientos están referidos al sulfuro utilizado. Se puede ver que el exceso molar de dimetilsulfóxido es de 50% sobre el sulfuro de partida; de acuerdo con la técnica anterior, es importante tener un exceso de este reactivo, pero es suficiente una proporción de 1,1 a 2 moles de sulfóxido por 1 mol de sulfuro de partida, en lugar de un exceso tan grande como tres o cuatro moles que preconiza la patente americana nº 3.428.671. - - - - -



EJEMPLOS 1 a 18

	<u>Nº</u>	<u>Sulfuro de</u>	<u>Catalizador</u>		<u>Duración de la reacción (horas)</u>	<u>Rendimiento %</u>
5.	1	dipropilo	HClO <sub>4</sub>	0,1M	12	89
	1bis	diisopropilo	"	"	"	90
	2	dibutilo	"	"	"	92
	3	diheptilo	"	"	"	70
10.	4	dipropilo	HNO <sub>3</sub>	0,1M	16	60
	5	"	HCl	"	40	60
	6	"	"	4M	4	68
	7	"	HBr	0,1M	16	51
	8	"	"	4M	3,5	85
	9	dibutilo	"	"	"	87
	10	metilo y do decilo	"	"	0,75	62
	11 *	(tetrahidro tiofeno)	"	"	2	78
	12	dipropilo	NH <sub>4</sub> Br	1M	7,5	67
20.	13	"	"	10M	5	72
	14	"	NH <sub>4</sub> I	4M	3	55
	15	diheptilo	NH <sub>4</sub> Br	10M	1,5	55
	16	dipropilo	KBr	4M	12	0
	17	"	KI	"	12	0
25.	18	metilo y heptilo	HCl	4M	4	68

\* sulfuro de tetrametileno.

Resulta de los ejemplos 1 a 18 que los catalizado  
res ácidos, acuosos, según la invención, permiten alcanzar



27 JUN 1911

rendimientos que van hasta más allá del 90% (ejemplo 2). En los casos de los rendimientos del orden de 55 a 60%, es decir los mismos a los cuales han llegado SEARLES y HAYS, la duración de la operación es sin embargo mucho más corta que en los trabajos de estos autores; así, 55% se alcanza en el ejemplo 13 en 3 horas y en el ejemplo 14 en 1h 1/2; un rendimiento de 62% se alcanza, en el ejemplo 9, en 3/4 horas; ahora bien, según el artículo precitado del Journ, Org. Chem., se obtenían rendimientos del 55 a 59% al cabo de 8 a 12 horas.

Se puede constatar también un progreso sensible con respecto a los resultados de la patente americana nº 3.428.671: en efecto, en el ejemplo 5 de esta patente, el empleo de bromuro de amonio ha conducido a un rendimiento que no sobrepasa el 34,4%, mientras que la solución acuosa de este bromuro ha dado, según la presente invención, rendimientos de por lo menos 55%, y pudiendo sobrepasar el 90%.

Además, es interesante constatar que soluciones acuosas del bromuro de potasio (ejemplo 15) no catalizan en modo alguno la reacción, mientras que la patente americana citada indica el ión bromuro en general como catalizador. La comparación, entre los resultados de los ejemplos 16 y 17 por una parte, y 1 a 15 por otra, muestran bien que son las substancias ácidas o compuestos susceptibles de liberar un ácido, que catalizan la reacción.

EJEMPLOS 19 a 26

A fin de precisar la función de la concentración



27 JUN.

de la solución acuosa en substancia ácida que sirve de catalizador, se han efectuado una serie de preparaciones de di-n.propil-sulfóxido a partir del sulfuro dipropílico y de dimetilsulfóxido, en las condiciones generales de los ejemplos 1 a 18. El catalizador empleado era una solución acuosa de bromhidrato de amonio. Se paró la reacción después de las duraciones variables. - - - - -

La tabla siguiente recapitula los resultados de estos ensayos; contiene también, a título de comparación, los resultados de los ejemplos 12 y 13. - - - - -

EJEMPLOS 19 a 26

Ejem- plo N°	Catalizador NH <sub>4</sub> Br	Duración (horas)	Conver- sión (%)	Selectivi- dad (%)	Rendimien- to (%)
	0,1M	16,5	-	-	50
15.	1M	7,5	-	-	67
	4M	2	90	100	90
	10M	4	66	100	66
	"	5	81	89	72
	"	6	84	82	69
20.	"	7	84	70	59
	10M+HClO <sub>4</sub> 0,1M	2	80	100	80
	"	3	82	97,5	80
	"	5	89	92	81,5

De estos resultados, se puede llegar a la conclusión de que la concentración óptima del catalizador ácido, en la solución acuosa adicionada al medio de reacción, se si



5. tía en o hacia 4M (ejemplo 20); como la cantidad de esta solución adicionada era de 1,5 ml, ello representa 1,2 moles  $\text{NH}_4\text{Br}$  con, aproximadamente, 10 moles  $\text{H}_2\text{O}$  por 100 moles de sulfuro de dipropilo. Se ve que estas proporciones permiten alcanzar la selectividad de 100% para un rendimiento de 90%.

10. Por otra parte, los ejemplos, 21, 13, 22 y 23, efectuados todos con una solución 10M de bromhidrato, muestran como el porcentaje de conversión aumenta, mientras que la selectividad baja, con el tiempo: así, se encuentra una selectividad de 100% después de 4 horas (ejemplo 21), así como el óptimo de rendimiento de 72% se obtiene después de 5 horas, habiendo bajado la selectividad a 89%. La constatación de estos hechos, en el marco de la presente invención, hace posible una elección cuidadosa de la duración de calentamiento al objeto de un mejor resultado industrial. - - -

15.

20. Otra referencia útil, que confirma la función de los iones  $\text{H}^+$  resalta de los ejemplos 24 a 26: aquí, una pequeña adición de ácido fuerte (perclórico) o incluso bromhidrato 10M de los ejemplos 21-23 y 13 se traduce en una mejora sensible de las selectividades y rendimientos. Esta adición permite (ejemplo 24) la obtención de una selectividad de 100% en 2 horas, con un rendimiento de 80%, en lugar de las 4 horas del ejemplo 21 donde el rendimiento no era más que del 66%. - - - - -

25. Aunque los ejemplos se refieren a operaciones llevadas a 170°C con el dimetilsulfóxido como oxidante, la in-



vención puede ser asimismo realizada a otras temperaturas, suficientemente elevadas, en particular de 150 a 250°C, con otros sulfóxidos; en cada caso, la temperatura es igual o inferior al punto de ebullición de la mezcla de reacción. Conviene operar con un refrigerante a reflujo cuando se trabaja a este punto de ebullición. - - - - -

5.

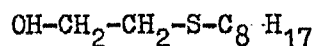
En el caso de los alquilos hidroxilados, que por los métodos conocidos dan muy bajos rendimientos, la presente invención aporta una mejora sensible, como lo muestran los ejemplos 27 y 28. - - - - -

10.

EJEMPLO 27

En las condiciones generales, descritas a propósito de los ejemplos precedentes, se hace reaccionar dimetil-sulfóxido sobre sulfuro de β-hidroxi-etilo y octilo. - - - - -

15.



en presencia de HBr 4M. Después de 5 horas, el porcentaje de transformación en sulfóxido de β-hidroxi-etilo y octilo ha sido de 25%. Por el contrario la oxidación con agua oxigenada del sulfuro de partida, por el método clásico, no ha dado más que una conversión del 15%. - - - - -

20.

EJEMPLO 28

Tiodiglicol, es decir sulfuro de diglicol, (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)<sub>2</sub>S es sometido por una parte a la oxidación por dime



27 JUN 1933

tilsulfóxido, de la misma manera que en el ejemplo 27, y por otra parte a la oxidación clásica con agua oxigenada. - - -

- 5. El procedimiento según la invención, que utiliza el dimetilsulfóxido, conduce a un rendimiento de 25% mientras que se obtiene solamente el 10% con agua oxigenada. - -

EJEMPLO 29

- 10. El procedimiento, descrito en los ejemplos 1 a 26, se aplica al tratamiento de sulfuro de dibencilo con dimetil sulfóxido. Se obtiene entonces sulfóxido de dibencilo  $(C_6H_5CH_2)_2SO$ , con un rendimiento de 25%, mientras que este último no sobrepasa el 10%, cuando el sulfuro de dibencilo es tratado por otros oxidantes. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

15.

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 20. 1.- Procedimiento para la producción de un sulfóxi do orgánico, por reacción de otro sulfóxido, de peso molecu- lar más bajo, con un sulfuro orgánico correspondiente al sul fóxido a obtener, caracterizado porque la reacción es catali zada por la adición de una o varias sustancias susceptibles de proporcionar iones  $H^+$  al medio de reacción. - - - - -



27 JUN 1964

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las mencionadas sustancias son monoácidos fuertes y/o sales de tales ácidos con bases débiles. --

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las mencionadas sustancias están acompañadas de una cantidad de agua, pequeña con respecto al peso del medio de reacción. - - - - -

10. 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque un gas inerte es insuflado a través del medio de reacción, de forma que produzca el arrastre del sulfuro formado por la reacción. - - - - -

15. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las mencionadas sustancias se emplean en solución acuosa, en general de concentración 0,1M a 10M, y preferentemente 2M a 6M. - - - - -

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque los monoácidos fuertes son hidrácidos halogenados, del ácido perclórico o nítrico. - -

20. 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque las sales ácidas son halogenohidratos o percloratos de amonio. - - - - -

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la proporción de substancia catalizante empleada es tal que tenga 0,5 a 3, preferentemen



te de 1 a 2, iones H<sup>+</sup> disponibles por 100 moles de sulfuro utilizado. - - - - -

5. 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el sulfuro utilizado es un sulfuro de dialquilo, de dicitcloalquilo, de diarilo o un sulfuro mixto de alquilo, cicloalquilo y/o arilo, eventualmente hidroxilado. - - - - -

10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho sulfuro es simétrico o disimétrico y que, cuando contiene alquilos, éstos contienen preferentemente de 2 a 18 átomos de carbono cada uno. - - - - -

15. 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el sulfuro utilizado es cíclico, formando juntos los dos grupos hidrocarbonados unidos al azufre un ciclo, siendo un sulfuro de este tipo en particular el de tetrametileno. - - - - -

20. 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el sulfóxido de partida es el dimetilsulfóxido, cuya proporción preferida es de 1,1 a 2 moles por mol de sulfuro. - - - - -

13.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN SULFOXIDO ORGANICO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la



presente memoria que consta de dieciseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 27 JUN. 1973

F. A. DE CURELL SUÑOL

Man. L. M.

*M. L. M.*

mts/maf.