

457719

3 PATENTE DE INVENCIÓN
Le A 15.760 - Sp

Int. Cl.:	C07C
-----------	------

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MONO-, DI- Y TRI-
(CLOROSULFONIL-METIL)-PERCLOBENCENOS.

=====

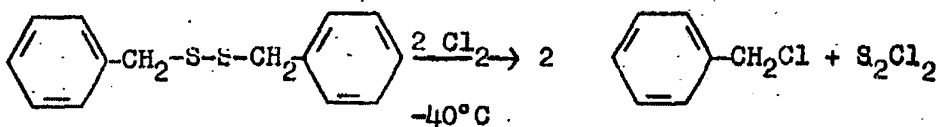
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

=====

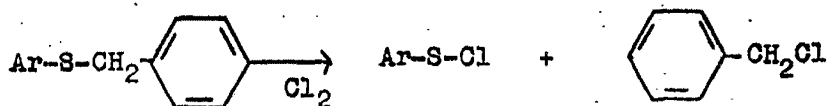
Los cloruros de sulfeno se obtienen comercial-
mente por la acción de cloruro sulfurilico o cloro sobre
disulfuros o mercaptanos (véase The Chemistry of the Sulfenic
Acids por E. Kuhle, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973,
páginas 5 a 16).

5

Desgraciadamente los procedimientos de esta clase no se pueden emplear para la obtención de cloruros de bencil-sulfeno a partir de disulfuros bencílicos o mercaptanos bencílicos ya que, también a temperaturas bajas, solamente se forman los correspondientes cloruros bencílicos y cloruros sulfúricos (vease loc. cit., pág. 6):

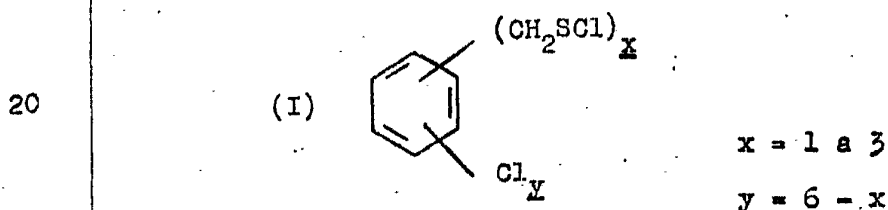


Los sulfuros de arilbenceno se disocian asimismamente entre el átomo de azufre y el radical bencilo formando, adicionalmente al cloruro arilsulfénico, el cloruro bencílico y no el cloruro bencil-sulfénico (véase loc. cit., pág. 16):



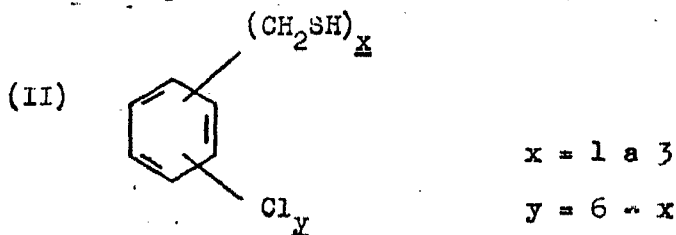
Estas reacciones indican que, en general, los compuestos con el grupo $\text{-CH}_2\text{SCl}$ en el núcleo aromático no se pueden obtener por los tipos de procedimientos empleados normalmente en escala comercial.

La presente invención aporta un procedimiento para la obtención de mono-, di- y tri-(clorosulfenil-metil)-perclorobencenos correspondientes a la fórmula (I)



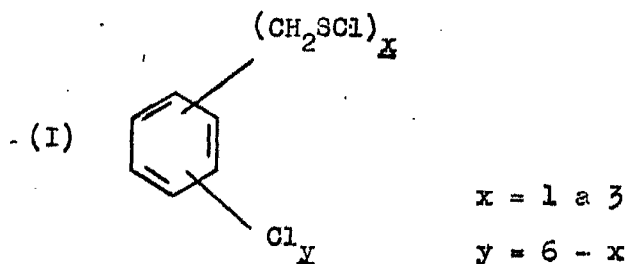
caracterizado porque mono-, di- ó tri-(mercaptometil)-perclo-

robencenos correspondientes a la fórmula (II)

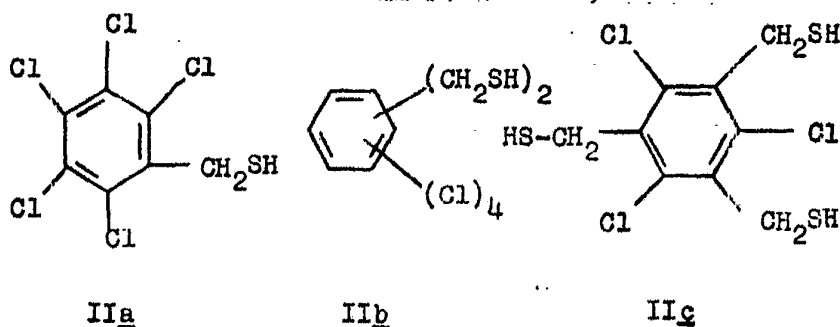


o los (poli)disulfuros correspondientes se cloran, en caso deseado, en un disolvente inerte.

5 La invención suministra asimismo mono-, di- y tri- (clorosulfenil-metil)-perclorobencenos correspondientes a la fórmula (I)

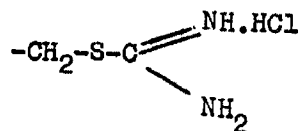


10 Productos de partida adecuados para su empleo en el procedimiento de la presente invención son, en especial, los mono-, di- y tris-mercaptanos completamente clorados en el núcleo y correspondientes a las fórmulas IIa, IIb y IIc a continuación:

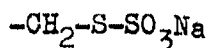


15 Estos mercaptanos y métodos para su obtención son conocidos. Por ejemplo, los cloruros de bencilo, xilileno y mesitileno completamente clorados en el núcleo se pueden hacer reaccionar con hidrógenosulfuro de sodio ó NaSH, ó al-
20 ternativamente, se pueden disociar las sales de isotiouranio

que contienen el grupo



ó las sales de Bunte que contienen el grupo



5 Los tetracloro-(o-, m-, p-)xililen-bis-mercaptanos isoméricos se pueden obtener en forma de una mezcla, por ejemplo, por la siguiente reacción:

Mezcla de isómeros de xilileno de grado comercial

- 10
1. se clora totalmente en el núcleo,
 2. se clora en las cadenas laterales, en cada caso hasta la etapa $-\text{CH}_2\text{Cl}$,
 3. se hace reaccionar con tiosulfato sódico para formar la doble sal de Bunte: $-\text{CH}_2\text{S}.\text{SO}_3\text{Na}$, y se disocia con ácido
- 15 para formar la mezcla isomera de bis-mercaptano.

Los (poli)disulfuros, que asimismo se pueden emplear como productos de partida, se pueden obtener, por ejemplo, oxidando los correspondientes mercaptanos con peróxido de hidrógeno, hipoclorito sódico o cloro según métodos convencionales

20

El procedimiento de la presente invención se puede realizar generalmente reaccionando un mercaptano completamente clorado en el núcleo, de fórmula II, IIa, IIb ó IIc, ó un (poli)disulfuro correspondiente, con un agente de cloración en un disolvente orgánico inerte a temperaturas en la zona entre -20 y $+120^\circ\text{C}$ y, preferentemente, a temperaturas en la zona de $+20$ a $+100^\circ\text{C}$. El cloro y el cloruro sulfurílico re-

25

presentan agentes de cloración especialmente adecuados.

Disolventes inertes adecuados son, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos clorados, tales como cloruro metilénico, cloroformo, tetracloruro de carbono, dicloroetano, 5 tricloroetano, tetracloroetano, dicloroetileno, tricloroetileno, tetracloroetileno; hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno; hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenceno, diclorobenceno y triclorobenceno.

El agente de cloración se emplea preferentemente 10 en cantidad estequiométrica si bien en algunos casos puede ser ventajoso el empleo de un pequeño exceso o defecto.

Los siguientes cloruros de sulfeno se pueden obtener en particular por el procedimiento de la presente invención:

15 clorosulfenil-metil-pentaclorobenceno,
p-bis-(clorosulfenil-metil)-tetraclorobenceno,
m-bis-(clorosulfenil-metil)-tetraclorobenceno,
una mezcla isómera de o-, m-, p-bis-(clorosulfenil-metil)-tetraclorobenceno,
20 1,3,5-tris-(clorosulfenil-metil)-2,4,6-triclorobenceno.

Los nuevos cloruros de sulfeno (I) son, por ejemplo, productos de partida para la obtención de agentes vulcanizadores de goma del tipo sulfenamida.

Los cloruros de bis- y tris-sulfeno se pueden 25 emplear también para reticular gomas naturales y sintéticas a temperaturas mas bajas a la temperatura normal.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes:

1. Cloruro de pentaclorobencil-sulfeno

89 g (0,3 moles) de pentaclorobencil-mercaptano se introducen en 400 cc de clorobenceno, seguido de la adición; a 20°C - 40°C, de 41 g (0,3 moles) de cloruro sulfurilico, separándose SO₂ y HCl. La mezcla se agita durante 2 horas a 80°C hasta que no haya mas desarrollo de gas. La solución formada se destila en vacío a 80°C y el residuo se recristaliza en bencina ligera.

Rendimiento: 67 g (68 % de la teoria) de cristales amarillentos, p.f. 95 - 97°C.

C₇H₂Cl₅S (peso molecular 331), peso molecular hallado por espectroscopia de masa: 328 (isotopo de cloro 35)

Calculado: C 25,38 H 0,60 Cl 64,35 S 9,67

Encontrado: 26,0 0,8 63,9 9,1

El mismo producto se obtiene al emplear cloro en lugar de SO₂Cl₂ o cuando en lugar de clorobenceno se emplea cloruro metilénico o cloroformo.

El mismo producto se obtiene, en un rendimiento del 82 % de la teoria con disulfuro pentaclorobencílico en lugar de mercaptano pentaclorobencílico.

2. Cloruro de tetracloro-p-xileno-bis-sulfeno

Cloro se introduce a 20 - 40°C en una mezcla de 61,6 g (0,2 moles) de tetracloro-p-xililen-bis-mercaptano y 300 cc de clorobenceno hasta que se aprecie un aumento en peso de 16 g, acompañado de un desarrollo de HCl. La mezcla se agita durante 1 hora a 25 - 40°C y después se calienta a 95°C, obteniéndose la formación de una solución clara amarilla. Esta solución se enfría a 0 - 10°C, precipitándose así cristales amarillos. Estos se separan por succión, se lavan con cloruro

metilénico y se secan.

Rendimiento: 67 g (89 % de la teoría) de cristales amarillentos del p.f. 169 - 170°C.

$C_8H_4Cl_6S_2$ (peso molecular 377) peso molecular hallado por espectroscopia de masa: 374 (isotopo de cloro 35)

Calculado: C 25,46 H 1,06 Cl 56,50 S 16,98

Hallado: 26,1 1,1 56,1 16,6

El mismo producto se obtiene al emplear SO_2Cl_2 en lugar de cloro o cuando en lugar de clorobenceno se emplea cloruro metilénico, cloroformo o tetracloruro de carbono.

3. Cloruro de tetracloro-m-xililen-bis-sulfeno

Cloro se introduce a 20 - 40°C en una mezcla de 61,6 g (0,2 moles) de tetracloro-m-xililen-bis-mercaptano y 250 cc de clorobenceno hasta que se aprecia un aumento en peso de 14 g. La solución formada se destila en vacío a 80°C quedando como residuo un aceite marrón viscoso.

Rendimiento: 70 g (93 % de la teoría) de un aceite marrón rojizo viscoso que cambia en aire húmeda desarrollando HCl.

$C_8H_4Cl_6S_2$ (peso molecular 377)

Calculado: C 25,46 H 1,06 Cl 56,50 S 16,98

Encontrado: 24,8 1,5 57,5 16,2

El mismo producto se obtiene al emplear SO_2Cl_2 en lugar de cloro o cuando en lugar de clorobenceno se emplea cloruro de metileno.

4. Cloruro de tetracloro-(o,m,p)-xililen-bis-sulfeno

59 g (0,44 moles) de cloruro sulfurílico se agregan, gota a gota, a 20 - 30°C, a una mezcla de 61,6 g (0,2 moles) de tetracloro-(o,m,p)-xililen-bis-mercaptano en 300 cc

de cloruro metilénico. La mezcla de reacción se hierve bajo reflujo hasta que haya terminado el desarrollo de gas. La eliminación del cloruro metilénico por destilación en vacío deja como residuo una pasta viscosa, parcialmente cristalizada.

Rendimiento: 67 g (89 % de la teoría).

Un producto con idénticas propiedades se obtiene si en lugar de SO_2Cl_2 se emplea cloro o si se emplea clorobenceno en lugar de cloruro metilénico.

La recristalización de la mezcla isomera en clorobenceno da cristales amarillos que funden a $159 - 161^\circ\text{C}$ que, según el análisis por espectroscopia (espectro infrarrojo) es idéntico al producto que se obtiene según el ejemplo 2.

La concentración de la lejía madre de clorobenceno por evaporación en vacío dió un aceite viscoso; marrón, que era muy similar al producto obtenido según el ejemplo 3.

Para numerosas aplicaciones, sin embargo, no hay necesidad de separar la mezcla en sus isómeros individuales.

5. Cloruro de tricloromesitilen-tris-sulfeno

Cloro se introduce a $20 - 30^\circ\text{C}$ en una mezcla de 32 g (0,1 moles) de tricloromesitilen-tris-mercaptano en 300 cc de clorobenceno hasta que se aprecia un aumento en peso de 10,4 g. Bajo desarrollo de HCl se forma una solución clara, marrón rojizo conteniendo el cloruro de tricloromesitilen-tris-sulfeno con la fórmula de sumas $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_6\text{S}_3$ (peso molecular 423). Como este compuesto se descompone en aire húmedo bajo desarrollo de HCl a continuación de la eliminación del disolvente, la reacción se realiza mejor en o con la solución

de cloruro de tris-sulfeno obtenida.

En lugar de soluciones de clorobenceno también es posible preparar soluciones en cloruro metilénico, cloroformo, tetracloruro de carbono y tetracloroetano.

5

6. Ejemplos de aplicación

El efecto reticulador de los nuevos cloruros de bis- y tris-sulfeno se ilustra a continuación:

10

a) Una solución al 2 % de goma natural (NR) en tolueno se agita a 20°C con una solución saturada de tolueno de cloruro de tetracloro-p-xililen-bis-sulfeno (ejemplo 2). Después de una breve agitación la goma natural solidifica a un gel bajo reticulación.

15

La misma reticulación se presenta cuando soluciones del 2 % al 5 % de goma de nitrilo-butadieno (NBR), goma de estireno-butadieno (SBR), goma de poliisopreno (IR), goma de polibutadieno (BR), goma de policloropreno (CR), goma de etileno-propileno-dieno (EPDM), goma de butilo (IIR) y otras gomas conteniendo enlaces dobles son empleadas.

20

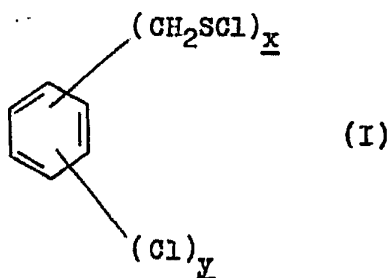
b) La misma reacción de reticulación se obtiene igualmente con las soluciones de las gomas naturales y sintéticas mencionadas en 6a) si en lugar del cloruro de tetracloro-p-xililen-bis-sulfeno, sin previo aislamiento de los cloruros sulfénicos se emplean las soluciones de cloruro de tetracloro-m-xililen-bis-sulfeno, cloruro de tetracloro-(o,m,p)-xililen-bis-sulfeno y cloruro de tricloromesitilen-tris-sulfeno obtenidas según los ejemplos 3, 4 y 5.

25

N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº P 24 24 248.6 de 18 de mayo de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MONO-, DI- Y TRI-(CLORO-SULFONIL-METIL)-PERCLOROBENCENOS, caracterizándose por lo siguiente:

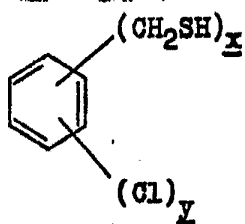
10 15 1.- Procedimiento para la obtención de mono-, di- y tri-(clorosulfonil-metil)-perclorobencenos correspondientes a la fórmula I,



20 $x = 1 \text{ a } 3$

$y = 6 - x$

caracterizado porque mono-, di- ó tri-(mercaptometil)-perclorobencenos correspondientes a la fórmula



$$x = 1 \text{ a } 3$$

$$y = 6 - x$$

5 o los correspondientes (poli)disulfuros se hace reaccionar con un agente de cloración en un disolvente orgánico a temperaturas en la zona entre -20° y $+120^\circ\text{C}$, empleándose el agente de cloración en cantidad estequiométrica, ó ligeramente en exceso o en defecto.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como agentes de cloración se emplean preferentemente cloro ó cloruro sulfurilico.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja preferentemente entre $+20$ y $+100^\circ\text{C}$.

4.- Procedimiento para la obtención de mono-, di- y tri-(clorosulfonyl-metil)-perclorobencenos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ENE. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT