

20 JUL. 1978



ESPAÑA

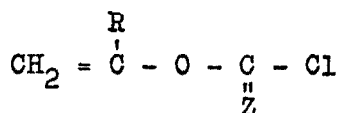
Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES	11 21	NUMERO	466909	10 A1
22	FECHA DE PRESENTACION		13 FEBRERO 1978	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77.05641	25 de Febrero de 1977	FRANCIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
64 TITULO DE LA INVENCION		
" PROCEDIMIENTO QUIMICO PARA LA SINTESIS INDUSTRIAL DEL CLOROFORMIATO Y DEL TIOCLOROFORMIATO DE VINILO Y DE ISOPROPENILO "		
71 SOLICITANTE (S)		
SOCIETE NATIONALE DES POUDES ET EXPLOSIFS, S.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
12, quai Henri IV - 75181 PARIS CEDEX 04 (Francia).		
72 INVENTOR (ES)		
Marc, Daniel, Arsène PITEAU y Thierry, André MALFROOT.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de síntesis de compuestos de fórmula general:



5 en la cual R = H ó CH<sub>3</sub> y Z = O ó S.

Parece que el cloroformiato de isopropenilo ha sido sintetizado por M.M. Matuszak, Journal of American Chemical Society, 56, 2007 (1934) mediante acción del fosgeno sobre acetona a temperatura normal, con un rendimiento extremadamente reducido. Sin embargo, este procedimiento no puede ser reproducido. Resulta de ello que no se dispone actualmente de ningún procedimiento para preparar el cloroformiato de isopropenilo cuyo interés es sin embargo manifiesto, puesto que se trata de una molécula polimerizable dotada de una extremidad reactiva.

15 Por lo que se sabe, no se conocen procedimientos que permitan sintetizar los tiocloroformiatos de vinilo y de isopropenilo.

20 El cloroformiato de vinilo es un compuesto cuyo interés es considerable, en particular como monómero y producto intermedio de síntesis. Sin embargo y a pesar de los esfuerzos importantes desplegados por numerosas firmas, no se ha conseguido nunca, hasta ahora, producir dicho compuesto mediante un procedimiento económico capaz de permitir la explotación industrial efectiva de sus prometedoras posibilidades.

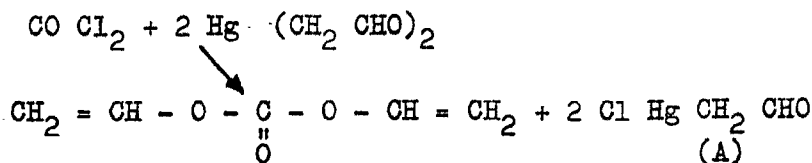
25 Quien primero sintetizó esta molécula ha sido F.E. Kung en 1945. La síntesis que se describe en la Patente americana 2.377.085, consiste en la hidrólisis del

30

biscloroformiato de glicol, a 450°C. El rendimiento es solamente del 11%.

Ha sido preciso esperar casi 20 años para que Schaeffgen en la Patente americana núm. 3.118.862 de 1964, y Lee en el Journal of Organic Chemistry 30, 3943 de 1965, describan procedimientos dando mejores rendimientos, respectivamente de 30 y en el mejor de los casos, de 44%. Sin embargo, el principio del procedimiento era siempre el mismo y la mejora del rendimiento, lejos de ser suficiente, se obtenía a costa de operaciones de difícil aplicación industrial. De cualquier manera, a pesar de la energía elevada necesitada por la pirólisis (450°C) y las dificultades de separación del cloroformiato de vinilo de los demás productos de la pirólisis (se necesitan 60 bandejas teóricas), el procedimiento se utilizaba todavía de manera corriente en 1973, como lo testimonia el artículo de Beak y Socios, Journal of Organic Chemistry, 38 (16), 2771.

En 1965, Murahashi y Socios, según el Boletín de la Sociedad Química del Japon, 38, (11), 1905, mientras intentaban sintetizar el carbonato de divinilo, han sugerido que se formaba probablemente, de manera intermedia, una solución conteniendo cloroformiato de vinilo, en el tetrahidrofurano, durante la acción del fosgeno sobre mercuridiacetaldehido, de acuerdo con el siguiente esquema:



En las condiciones indicadas por estos autores, el rendimiento eventual de cloroformiato de vinilo era de 19,4%, tan solo, con relación al mercuridiacetaldehído, debido al hecho de que el fosgeno no reacciona con la sal mixta de mercurio (A).

Cuando se intenta obtener una reacción total del fosgeno sobre el mercuridiacetaldehído, por ejemplo introduciendo una amina ternaria, se obtiene efectivamente cloruro mercúrico  $Hg Cl_2$ , aunque, en este caso también, solamente el carbonato de divinilo permanece presente, como lo demuestra la Patente británica 1.129.229.

Ya que el inconveniente del procedimiento que se inspira del artículo de Murahashi y Socios reside a la vez en la debilidad del rendimiento y en la dificultad de detener la reacción en la fase del cloroformiato de vinilo y de separar este último del tetrahidrofurano porque estos compuestos tienen puntos de ebullición muy próximos, puede pensarse en realizar la reacción en un disolvente más propicio, por lo que a su punto de ebullición se refiere, para la separación del compuesto buscado. Desgraciadamente, si bien la reacción puede efectuarse en el tolueno y si bien se facilita la separación, el rendimiento se mantiene siempre redibitoriamente débil (22%).

La solicitante ha descubierto ahora un procedimiento que permite obtener los esterés vinílicos e isopropenílicos de los ácidos clorofórmico y tioclorofórmico en condiciones industrialmente favorables y con rendimientos en gran progreso.

El procedimiento según la invención está caracterizado porque se hace reaccionar un cloruro elegido en

- el grupo constituido por el cloruro de carbonilo y el cloruro de tiocarbonilo, con una sal de mercurio que tiene como fórmula general  $XHgCH_2-CRO$ , siendo R un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y siendo X un átomo de cloro o el mismo grupo  $CH_2CRO$ , y porque la reacción tiene lugar en un medio disolvente constituido por un disolvente o una mezcla de disolventes con una constante dieléctrica superior a 10, a una temperatura superior a 20°C.

Los disolventes que constituyen el medio disolvente y que son adecuados, de acuerdo con la invención, gracias a su polaridad relativamente elevada, son preferentemente inertes frente al fosgeno y al tiofosgeno, es decir, particularmente, que no incluyen átomos de hidrógeno móviles. De estos disolventes se excluyen preferentemente las aminas ternarias tales como la piridina así como las aminas utilizadas solas, tales como la dimetilformamida y la hexametilfosforotriamida (HMPT). Como disolventes corrientes adecuados, de constante dieléctrica superior a 10, pueden indicarse los hidrocarburos alifáticos halogenados, los hidrocarburos alifáticos nitrados, los hidrocarburos alifáticos nitrilos, tales como el dicloroetano, los derivados mononitrados o mononitrilos de alcanos inferiores, en particular el nitrometano y el nitroetano o el acetonitrilo y los derivados aromáticos sustituidos en posiciones que favorecen la polaridad de la molécula por uno o varios grupos que aumentan la polaridad de la molécula como los átomos de halógeno o los grupos nitro, tales como el nitrobenceno, los nitrotoluenos, el 1-cloro-2-nitrobenceno.

30 No obstante se pueden utilizar disolventes no

Inertes incluyendo por ejemplo los hidrógenos móviles, con la condición de neutralizar estos hidrógenos móviles con la ayuda de un flujo de cloruro. Basta que el producto obtenido tenga una constante dieléctrica superior a 10, a 20°C. Esta solución presenta poco interés por razón del considerable consumo de cloruro que implica.

Por otra parte se entiende que puede utilizarse una mezcla de disolventes poco polares o apolares con solventes polares, siendo preciso que el medio obtenido tenga una constante dieléctrica superior a 10, a 20°C. Igualmente puede utilizarse una mezcla constituida por dos fases líquidas no miscibles, una de polaridad superior a 10 y la otra poco polar o no polar: por ejemplo, puede utilizarse una suspensión de nitrometano en tolueno. Finalmente, aunque ello no es preferible, puede utilizarse un disolvente fuertemente polar que reacciona sobre el cloruro, tal como el HMPT, en solución en un solvente poco polar, para temperar dicha reactividad, mientras dura la síntesis.

Los solventes preferidos para conseguir el medio disolvente preconizado según la invención son los que, además de las características anteriores, tienen una temperatura de ebullición netamente diferente y preferentemente muy superior a la temperatura de ebullición de los productos formados, con el objeto de facilitar la separación de estos productos por destilación.

El orden de introducción de los reactivos no es crítico. Es posible introducir el fosgeno o el tiofosgeno en una solución de mercuridiacetaldehído o de cloromercurí acetaldehído en uno de los solventes o mezclas de solventes

descritos más arriba, o bien introducir por el contrario la sal de mercurio en una solución de fosgeno en dicho disolvente o mezcla de disolventes. Esta segunda variante es la preferida en particular cuando se utiliza la sal simétrica de mercurio.

La temperatura de contacto de los reactivos es preferentemente baja, ya que va acompañada de un desprendimiento de calor. Ventajosamente, se mantiene el reactor, durante esta fase, a una temperatura incluida entre -80 y 10°C y preferentemente entre -20 y 0°C.

La temperatura de reacción propiamente dicha puede estar comprendida entre -20 y +80°C. Sin embargo, la temperatura más favorable se sitúa generalmente entre 20 y 60°C. En efecto, la cinética de la reacción es lenta por debajo de 20°C, mientras que más allá de 70°C se observa una reacción concurrente de degradación de la sal de mercurio. Además, la temperatura puede cambiar durante la reacción: por ejemplo, es posible dejar inicialmente que los reactivos reposen a la temperatura de contacto o a una temperatura más elevada y a continuación, terminar la reacción a una temperatura situada en el intervalo indicado más arriba.

La duración de la operación de contacto puede no ser superior al tiempo necesario para verter un reactivo en la solución del otro, siempre y cuando se mantenga suficientemente baja la temperatura.

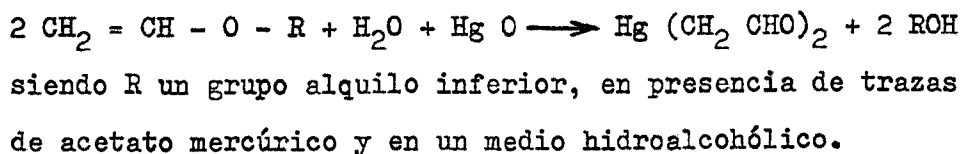
La duración de la reacción propiamente dicha depende de la temperatura del reactor y del disolvente utilizado. De manera general, la duración es tanto más corta cuanto más activo es el medio disolvente (polaridad

elevada) y cuanto más elevada es la temperatura de reacción. Una duración de reacción de tres a seis horas permite normalmente alcanzar el rendimiento máximo.

Las proporciones necesarias y relativas de los diferentes reactivos son las proporciones estequiométricas, aunque es preferible emplear un exceso de fosgeno o tiofosgeno hasta un 50% con relación al valor estequiométrico, sin que un exceso superior represente un inconveniente ni una ventaja. En cuanto a la cantidad de disolvente que ha de ser utilizada, ésta depende del poder disolvente frente a los reactivos: sin embargo, de manera general, puede utilizarse de una a diez veces más disolvente que reactivo.

La agitación del medio reaccional durante la reacción propiamente dicha es muy conveniente. En efecto, la sal de mercurio es bastante poco soluble y por tanto la reacción se efectúa en fase heterogénea, puesto que el cloruro mercúrico finalmente obtenido es todavía menos soluble que la sal inicial.

El mercuridiacetaldehído, el cloromercuriacetaldehído, la mercuridiacetona y la cloromercuriacetona utilizados como reactivos iniciales pueden prepararse, por ejemplo, utilizando el método descrito por Lutsenko y Socios en Dok. Akad. Nauk. SSSR 102, 97-9 de 1955, que permite alcanzar fácilmente un rendimiento superior al 90% y consiste en efectuar la reacción de ecuación:



Dado que el procedimiento según la invención implica la utilización del fosgeno o del tiofosgeno, es

preciso respetar las condiciones de seguridad habituales.

La agitación de la mezcla reaccional y la temperatura se supervisan en particular durante la fase de terminación.

Teniendo en cuenta las propiedades particulares de los reactivos utilizados y del producto obtenido finalmente, que puede identificarse por RMN, infrarrojo y análisis elemental, se eliminan ventajosamente las trazas de agua, tanto en los reactivos iniciales como en el aparato.

El rendimiento de la reacción es variable según las variantes de realización de la invención, pero en cualquier caso es netamente superior al rendimiento de todos los procedimientos conocidos hasta la fecha.

En el caso de los cloroformatos de vinilo y del isopropenilo, el rendimiento de la reacción es superior al 70% y generalmente superior al 75%.

Además, se observará que el cloruro mercuríco obtenido al final de la reacción puede ser regenerado muy fácilmente mediante un tratamiento alcalino, obteniéndose óxido de mercurio que puede ser utilizado para la preparación de la sal de mercurio inicial.

La solicitante considera que la presente invención es verdaderamente sorprendente para los expertos en la materia. En efecto, no era evidente que la elección de las condiciones operativas que preconiza permitiría detener la reacción del mercuriacetaldehido sobre el fosgeno en la fase del cloroformiato de vinilo, aunque fuera bien conocido que esta reacción conducía a la formación exclusiva del carbonato de divinilo. Además, la técnica anterior que admitía que el cloromercuriacetaldehido no podía actuar sobre el fosgeno, salvo conduciendo

al carbonato de vinilo, encuentra en la presente invención un neto mentis. Finalmente, si bien era previsible, teniendo en cuenta el punto de ebullición del cloroformiato de vinilo, que un disolvente más pesado permitiría, suponiendo que la reacción pueda hacerse en su seno, facilitar la separación del compuesto sintetizado, los rendimientos a los cuales conduce la presente invención sorprenden totalmente por sus valores elevados.

A este respecto, se observará que se han necesitado más de 30 años para llegar a descubrir un procedimiento industrial de este tipo que conduzca a rendimientos casi cuantitativos del producto puro, fácil de aislar, y ello a pesar de los esfuerzos desplegados por numerosos investigadores.

Por otra parte, no se conocía un procedimiento que permitiera fabricar el cloroformiato de isopropenilo. En efecto, todos los esfuerzos de la solicitante para reproducir el procedimiento de Matuszak (mencionado más arriba) no han permitido obtener dicho cloroformiato, incluso en forma de trazas. Por el contrario, gracias a la presente invención se dispone ahora de un procedimiento que proporciona cloroformiato de isopropenilo perfectamente identificado, con un excelente rendimiento. De la misma manera, el procedimiento según la invención permite obtener el tiocloroformiato de vinilo y el tiocloroformiato de isopropenilo que no eran conocidos hasta la fecha y no podían ser obtenidos aplicando los procedimientos antiguos a las materias primas azufradas correspondientes.

Los compuestos que el procedimiento de la invención permite preparar, son de gran interés porque son mo-

números portadores de grupos reactivos.

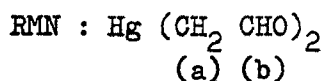
5 Numerosas otras variantes secundarias sencillas del procedimiento que acaba de ser descrito podrán ser entendidas fácilmente por lo expertos en la materia. En los ejemplos que siguen, se ha intentado describir el procedimiento según la invención en sus variantes tomadas entre las más ventajosas, aunque está claro que en presencia de otros factores económicos podrían hallarse otras variantes más o menos ventajosas totalmente comprendidas en el marco de la presente invención. En la serie de ejemplos comparativos se ha intentado demostrar, siendo iguales todos los demás parámetros, la influencia sorprendente que ejerce el medio disolvente sobre el rendimiento de la reacción.

15 E J E M P L O 1

Preparación del mercuridiacetaldehido.

20 En un reactor de 500 cm<sup>3</sup> equipado de un agitador mecánico, de un termómetro, de un refrigerante a reflujo y de una redoma de colada, se sitúan 172 g (0,75 mol) de óxido de mercurio amarillo (Merck pureza 99%), 6 g de acetato de mercurio (Merck puro), 90 cm<sup>3</sup> de etanol y 30 cm<sup>3</sup> de agua. Después de media hora de agitación a la temperatura ambiente se añaden en 15 minutos 118,8 g (1,65 mol) de eter de vinilo y de etilo (Aldrick pureza 99%):  
25 la temperatura se eleva hasta 50°C. La mezcla reaccional se filtra en caliente y se deja que recristalice en el refrigerador. Se aísla, después del oreo de los cristales, 193 g de la sal buscada que tiene un punto de fusión de 90°C (90-93°C). El producto se conserva en un desecador  
30 en presencia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

El mercuridiacetaldehido así obtenido se identifica por su espectro.



Los protones de tipo (a) se identifican por la presencia de un dipolo desdoblado centrado en 2,62 ppm, de 4 protones, siendo la constante de acoplamiento  $J_{\text{Ha Hb}}$  de Hz.

El desdoblamiento del dipolo es atribuible a un acoplamiento de dichos protones con el isótopo  $^{199}\text{Hg}$  que presenta un spin de  $1/2$  y una abundancia natural de 16,86% (16,6% de acuerdo con los valores deducidos de la integración). La constante de acoplamiento  $J_{^{199}\text{Hg Ha}}$  es aproximadamente de 210 Hz.

Los protones de tipo (b) corresponden al tripleto a 9,3 ppm de dos protones.

#### E J E M P L O 2

Preparación del cloroformiato de vinilo en el nitrobenzeno.

En este ejemplo se utiliza un reactor de 250 cm<sup>3</sup> equipado de un agitador mecánico, de un termómetro y de un refrigerante a mezcla acetona-carbohielo, unido a una columna de lavado con sosa. Se han situado 120 ml de nitrobenzeno seco y 20 ml de fosgeno (o sea 0,21 mol) en dicho reactor, enfriado a -78°C. Manteniendo esta temperatura, se añadieron rápidamente a esta solución 30 g (o sea 0,105 mol) de mercuridiacetaldehido sólido, preparado como se describe en el ejemplo 1, utilizando un embudo para sólidos.

La mezcla se calienta a 55-60°C y se mantiene

agitada a esta temperatura durante 4 horas.

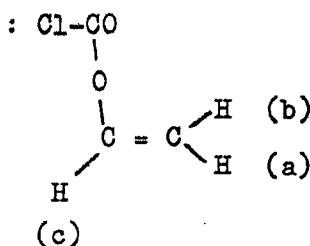
A continuación, se deja que la mezcla obtenida vuelva a la temperatura ambiente, después de lo cual se sustituye una pequeña columna Vigreux (altura 10 cm, diámetro 1 cm) que lleva en su parte superior una cabeza de reflujo, al refrigerante de carbohielo. Siendo la temperatura de 140°C en el tubo hervidor, se recogen 20,2 g de cloroformiato de vinilo que destila a 66°C.

Se obtiene un rendimiento de 71%, y el producto obtenido presenta las siguiente características:

Porcentaje de cloro : 32,6 ± 0,2 (valor teórico 33,3)

Espectro IR : bandas a 1780 cm<sup>-1</sup> (C=O de los cloroformiatos)  
1650 cm<sup>-1</sup> (C=O vinílico)  
1160 cm<sup>-1</sup> (C - O)

Espectro RMN



1 protón del tipo (a) : dipolo desdoblado en 4,71 ppm con constantes de acoplamiento

$$J_{\text{Ha Hb}} = 2,5 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{Ha Hc}} = 6 \text{ Hz}$$

1 protón del tipo (b) : dipolo desdoblado centrado en 5 ppm con constantes de acoplamiento

$$J_{\text{Ha Hb}} = 2,5 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{Ha Hc}} = 13,6 \text{ Hz}$$

1 protón del tipo (c) : dipolo desdoblado centrado en 7,68 ppm

$$J_{\text{Hc Ha}} = 6 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{Hc Hb}} = 13,6 \text{ Hz}$$

EJEMPLOS COMPARATIVOS

Se ha comparado la influencia de varios disolventes representativos sobre el rendimiento de la reacción efectuada en las condiciones siguientes. Se han introducido en un reactor 14,325 g (o sea 0,05 mol) de mercuridiacetaldehído en una solución de 9 ml (0,125 mol) de fosgeno en 50 ml del disolvente considerado en estado seco. Esta introducción ha sido efectuada, en cada caso, cuidándose de que la temperatura del medio no rebase 0°C.

Después de dejar que los reactivos actúen durante 1/2 hora a esta temperatura, se ha proseguido la reacción durante 4 horas a 60°C. Se han obtenido los siguientes resultados:

Ejemplo	Disolventes	ε Constante dieléctrica	Rendimiento %	Observaciones
3	Hexano	1,8	muy débil	trazas no dosificables
4	Tolueno	2,3	22	
5	Dibutileter	3,08	28,4	
6	Diclorobenceno	9,93	35,7	
7	H M P T	30	0	destrucción
8	Dicloroetano	10,3	66	
9	Nitrometano	28	63	
10	Nitrobenceno	34	63,9	
11	Acetonitrilo	37,5	80,8	
12	Diclorobenceno + acetonitrilo	10 <	43	(0,05 mol de acetonitrilo)
13	Tolueno + dimetilánilina	10 <	4,3	(0,05 mol de dimetilánilina)

ε medida a 20°C.

Resulta de las pruebas 3 a 6 que todos los disolventes de constante dieléctrica inferior a 10 proporcionan rendimientos extremadamente mediocres, mientras que cuando dicha constante es superior a 10 el rendimiento es mucho más elevado (pruebas 8 a 11). En cada una de estas familias se observa que el rendimiento es igualmente tanto mejor cuanto más ionizante es el solvente.

Se ve que si se asocia (prueba 12) una pequeña cantidad de disolvente polar polarizante a un solvente poco o nada polar, el medio reaccional obtenido no permite mejorar el rendimiento de manera determinante si la constante dieléctrica es inferior a 10.

Finalmente se ve que la presencia de una amina ternaria en el disolvente ejerce una influencia nefasta (prueba 13).

#### E J E M P L O 14

Síntesis del cloroformiato de vinilo a partir del cloromercuriacetaldehído.

En un reactor de un litro previsto de un agitador, de un termómetro y de un refrigerante a mezcla acetona-carbhielo y de un tubo buzo, se han situado 245 g (0,878 mol) de cloromercuriacetaldehído en 800 ml de nitrobenceno. Esta mezcla ha sido elevada a 60°C. Manteniendo la temperatura en este valor, se ha añadido en dos horas 110 g (1,1 mol) de fosgeno gaseoso.

Después de terminar la adición se ha mantenido la mezcla durante dos horas a 60°C, bajo agitación.

Los elementos constitutivos volátiles (cloroformiato de vinilo y fosgeno) de la mezcla obtenida, han sido evaporados a continuación bajo vacío y recogidos en

una trampa a  $-78^{\circ}\text{C}$ . La destilación de las sustancias capturadas, efectuadas a la presión atmosférica, permite recoger 65,2 g de cloroformiato de vinilo muy puro. El rendimiento global de la reacción es del 70%.

5

E J E M P L O 15

Síntesis del cloroformiato de isopropenilo.

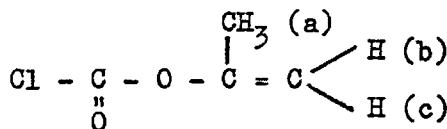
Se ha utilizado el mismo aparato y el mismo modo operatorio que en el ejemplo 14.

Las proporciones de los reactivos utilizados son las siguientes : 117,24 g (0,4 mol) de cloromercuriacetona, 46 g de fosgeno (o sea un exceso molar del 15%) y 300 ml de nitrobencono.

La cloromercuriacetona ha sido obtenida por el procedimiento de Nesmeyanov, descrito en Izvest. Akad. Nauk. SSSR (1949), páginas 601-606 (véase también Chemical Abstracts 44, 7225 c).

Se obtuvieron 35 g de cloroformiato de isopropenilo. El rendimiento es de 73%.

El cloroformiato de isopropenilo presenta las características espectrales siguientes:



Espectro Infra-Rojo : banda : C = O a  $1790 \text{ cm}^{-1}$

banda : C = O a  $1685 \text{ cm}^{-1}$

banda : C - O a  $1140 \text{ cm}^{-1}$

Espectro de resonancia magnética nuclear :

3 protones de tipo (a) singulete a 2 ppm

2 protones de tipo (b) y (c) representados

por dos hombros a 4,75 ppm y 4,89 ppm.

El producto obtenido presenta un porcentaje de cloro igual a 29,0 = 0,2, mientras que el valor teórico es de 29,45.

Su temperatura de ebullición es de 93°C, lo que confirma la teoría. Su densidad a 20°C es de 1,007 g/cm<sup>3</sup> y su índice de refracción a la misma temperatura es de 1,415.

Aplicando el mismo procedimiento a la mercuridia cetona, se ha obtenido cloroformiato de isopropenilo presentando las mismas características físicas y espectrales.

#### E J E M P L O 16

Se ha intentado reproducir la reacción descrita por Matuszak en el Journal of American Chemical Society 56, página 2007 de 1934.

A este efecto, se han puesto en presencia 70 ml de acetona pura y 7 ml de fosgeno a 25°C durante respectivamente 15 minutos, 30 minutos, 2 horas y 24 horas. Las mezclas reaccionales obtenidas han sido sometidas a destilación sobre banda giratoria. En ningún caso se han obtenido otros compuestos, salvo los compuestos iniciales, es decir fosgeno y acetona.

Por otra parte, los espectros Infra-Rojos de las mezclas reaccionales no ponen en evidencia ninguna banda de absorción salvo las del fosgeno y de la acetona.

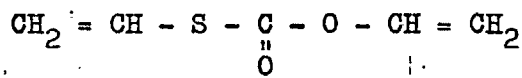
#### E J E M P L O 17

En un reactor de 100 ml se han situado 10 g de cloromercuriacetaldehído y 35 ml de nitrobenceno.

A esta mezcla, cuya temperatura ha sido elevada a 60°C, se añadieron gota a gota 3 ml de tiofosgeno (0,04 mol) en 30 minutos, bajo agitación.

Después de esta adición, se mantuvo la mezcla durante una hora más, a 60°C, bajo agitación.

Se efectuó la destilación bajo vacío de la mezcla reaccional obtenida y se recogieron los elementos constitutivos volátiles en una trampa en frío. La mezcla estaba constituida por tiocloroformiato de vinilo, carbonato de divinilo y carbonato mixto de fórmula:



Esta mezcla se sometió a una destilación fraccionada y se ha recogido aproximadamente 0,5 ml de tiocloroformiato de vinilo (rendimiento del 10% aproximadamente) que presentaba las siguientes bandas de absorción en Infra-Rojo :

- enlace C = C : 1640 cm<sup>-1</sup>
- enlace C = S : 1030 cm<sup>-1</sup>
- enlace C - Cl : 775 cm<sup>-1</sup>

Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

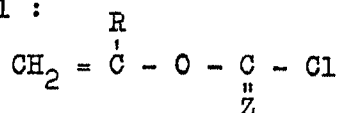
La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

="="="="="="="="="="

REIVINDICACIONES

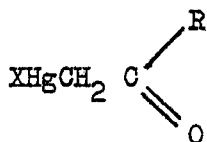
1).- Procedimiento químico para la síntesis industrial del cloroformiato y del tiocloroformiato de vinilo y de isopropenilo, comprendiendo compuestos de fórmula general :

5



donde R = H ó CH<sub>3</sub> y en la cual Z = O ó S, caracterizado porque se hace reaccionar un cloruro elegido en el grupo constituido por el cloruro de carbonilo y el cloruro de tiocarbonilo, sobre una sal de mercurio que tiene por fórmula:

10



15

en la cual R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y X es un átomo de cloro o el mismo grupo  $\text{CH}_2\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$  y porque la reacción tiene lugar en un medio disolvente constituido por un disolvente o una mezcla de disolventes de constante dieléctrica superior a 10, a 20°C.

20

2).- Procedimiento químico para la síntesis industrial del cloroformiato y del tiocloroformiato de vinilo y de isopropenilo, según la reivindicación 1), caracterizado porque el medio disolvente es una mezcla constituida por dos fases líquidas no miscibles, una con una polaridad superior a 10 y la otra poco polar o nada polar.

25

3).- Procedimiento químico para la síntesis industrial del cloroformiato y del tiocloroformiato de vinilo y de isopropenilo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los di-

30


solventes que constituyen el medio disolvente son inertes frente al fosgeno y al tiofosgeno.

4).- Procedimiento químico para la síntesis industrial del cloroformiato y del tiocloroformiato de vinilo y de isopropenilo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio disolvente incluye por lo menos un disolvente polar de constante dieléctrica superior a 10, elegido entre el grupo constituido por los hidrocarburos alifáticos halogenados, los hidrocarburos alifáticos nitrados, los hidrocarburos alifáticos nitrilos y los hidrocarburos aromáticos sustituidos en posiciones que favorecen la polaridad de la molécula por uno o varios grupos que aumentan la polaridad de la molécula como los átomos de halógeno o los grupos nitro.

5).- Procedimiento químico para la síntesis industrial del cloroformiato y del tiocloroformiato de vinilo y de isopropenilo, según la reivindicación 4), caracterizado porque el medio disolvente incluye por lo menos un disolvente elegido en el grupo constituido por el dicloroetano, el acetonitrilo, el nitrometano y el nitrobenzeno.

6).- Procedimiento químico para la síntesis industrial del cloroformiato y del tiocloroformiato de vinilo y de isopropenilo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se efectúa la reacción entre  $-20$  y  $+80^{\circ}\text{C}$ .

7).- Procedimiento químico para la síntesis industrial del cloroformiato y del tiocloroformiato de vinilo y de isopropenilo, según la reivindicación 6),



- [ caracterizado porque se efectúa la reacción entre 20 y 60°C, durante 3 a 6 horas. ]

8).- Procedimiento químico para la síntesis industrial del cloroformiato y del tiocloroformiato de vinilo y de isopropenilo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se ponen los reactivos en presencia entre -80 y +10°C, preferentemente entre -20 y 0°C.

9).- Procedimiento químico para la síntesis industrial del cloroformiato y del tiocloroformiato de vinilo y de isopropenilo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de mercurio se introduce bajo la forma de una solución de cloruro en el medio disolvente.

10).- Procedimiento químico para la síntesis industrial del cloroformiato y del tiocloroformiato de vinilo y de isopropenilo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se utiliza un exceso de cloruro con relación al valor estequiométrico y se agita el medio reaccional durante la reacción.

11).- "PROCEDIMIENTO QUIMICO PARA LA SINTESIS INDUSTRIAL DEL CLOROFORMIATO Y DEL TIOCLOROFORMIATO DE VINILO Y DE ISOPROPENILO".

25 Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas.

MADRID 13 FEB. 1978

P. A.

*Medardo Jela*  
P. A.

30

*Lo*