



PATENTE DE INVENCION

Le A 12 789-Sp.

SECCION ECONOMICA
 CLASIFICACION P.C. 607
 CLASIFICACION 607
 SUBCLASIFICACION C

D 38 80 13

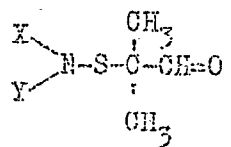
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFENAMIDAS DEL ACIDO 2-FORMILPROPIIL-SULFENICO -(2).

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

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar nuevas sulfenamidas del ácido 2-formilpropil-sulfénico-(2), de fórmula general:



POOR QUALITY

388013-6 ABR. 1977



útiles en la preparación y elaboración de mezclas a base de caucho natural y sintético.

5. En la fórmula (I), X e Y, significan independientemente, un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo o un radical arilo opcionalmente sustituido por uno o varios grupos alquilo, un radical de fórmula



10. en la que R_1 significa hidrógeno, aralquilo o un radical arilo sustituido por uno o varios grupos alquilo, un radical de fórmula:



15. en la que R_2 significa un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo opcionalmente sustituido por uno o varios grupos alquilo, o un grupo dialquilamino, o un radical de fórmula:



20. donde los restos X e Y, también junto con el átomo de nitrógeno, pueden formar un sistema de anillo heterocíclico de 3 a 7 miembros, que, además del átomo de nitrógeno, puede contener ulteriores heteroátomos, tales como azufre, oxígeno o nitrógeno.

25. Como ejemplos de los radicales alquilo, cicloalquilo, aralquilo y arilo mencionados para X e Y, así como R_1 y R_2 , sean mencionados:

30. Los grupos alquilo, rectos o ramificados, con 1 - 4 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec.butilo, terc.butilo o isobutilo; los restos cicloalquilo conteniendo 5 o 6 miembros

388013-6



5. bros de anillo, tales como ciclopentilo, ciclohexilo o metilciclohexilo; los restos aralquilo con hasta 4 átomos de carbono en la cadena alquilo, tales como bencilo, feniletilo, fenil-n-propilo, fenil-isopropilo y fenil-n-butilo; restos aromáticos de la serie bencónica, tales como fenilo, α -naftilo o un resto fenilo sustituido por un grupo alquilo C_1-C_4 , por ejemplo, metilfenilo, etilfenilo, n-propilfenilo, isopropilfenilo, n-butilfenilo, isobutilfenilo, terc.butilfenilo.

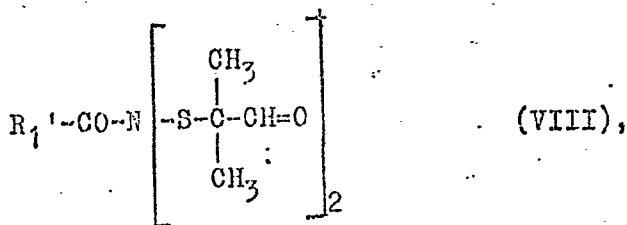
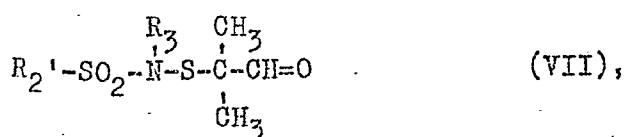
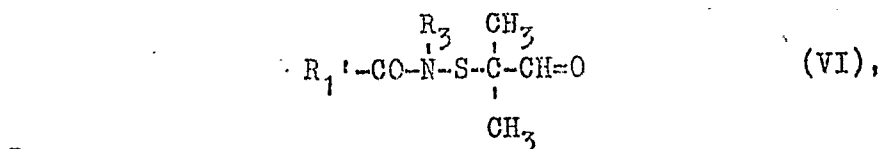
10. Como restos de fórmula (II) sean mencionados: formilo, acetilo, n-propionilo, isopropionilo, n-butilirilo, isobutilirilo, benzoilo y toluilo. Restos sulfonilo de fórmula (III) son, por ejemplo; metilsulfonilo, etilsulfonilo, fenilsulfonilo, o-tolilsulfonilo, p-tolilsulfonilo y el grupo N,N'-dimetilaminosulfonilo, N,N'-dietilaminosulfonilo y el grupo N,N'-díciclohexilaminosulfonilo.

15. Como ejemplos de los restos en los cuales X e Y forman un anillo heterocíclico con el nitrógeno sean mencionados: el resto N-(ftalimidilo), el resto N-(tetrahydroftalimidilo), el resto N-(succinimidilo), el resto N-(maleinimidilo), el resto N-(pirrolidon-2-ilo), el resto N-(morfolilo), el resto N-(3-hidantoinilo), el resto N-(hexahidro-2-H-azepinon-2-ilo) y el resto N-(5,5-dimetilhidantoinilo-3).

20. Productos preferentes, dentro del margen de los nuevos compuestos de fórmula (I), corresponden a las fórmulas siguientes:

30.

388013-6 ABR. 1971



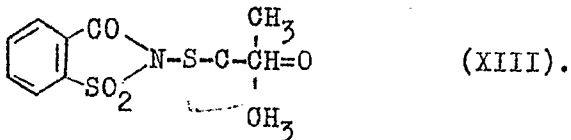
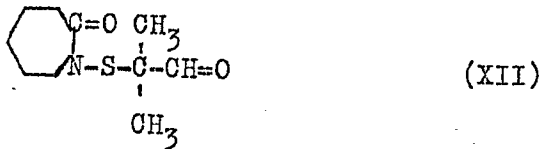
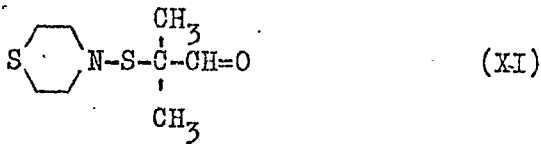
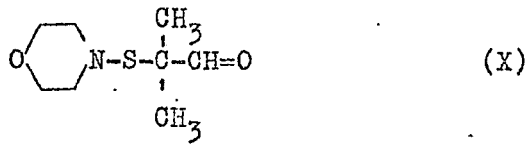
15. donde R_3 y R_4 , independientes entre sí, significan en cada caso un resto alquilo C_1 a C_4 , en caso dado sustituido por un resto fenilo, un resto ciclopentilo o ciclohexilo, en caso dado sustituido por un resto alquilo C_1 a C_4 , o un resto aromático de la serie bencénica,

20. en caso dado sustituido por un resto alquilo C_1 a C_4 , R'_1 tiene el significado ya indicado para R_3 y R_4 y adicionalmente significa hidrógeno, y R'_2 tiene asimismo el significado indicado para R_3 y R_4 y adicionalmente significa un resto dimetilamino o dietilamino.

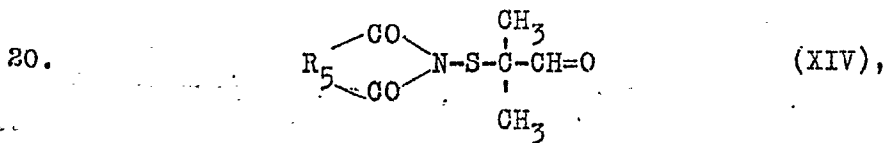
25. Como compuestos de fórmula (I) con un sistema de anillo heterocíclico constituido por los restos X e Y y el átomo de nitrógeno, sean mencionados especialmente los productos de la siguientes fórmulas:

30.

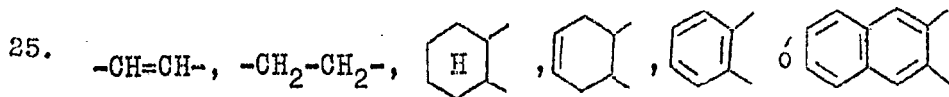
388013



Un grupo de compuestos especialmente valiosos, dentro del margen de los nuevos productos de fórmula general (I), corresponde a la fórmula:

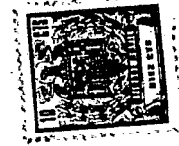


en la cual R₅ significa restos hidrocarburo de fórmula:

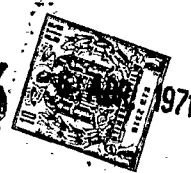


En detalle sean mencionados, como ejemplos de los compuestos de la presente invención de fórmula (I):

388013



- N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-bencenosulfonamida
N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-methylsulfonamida
N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-bencilsulfonamida
N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-ethylsulfonamida
5. N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-phenylethylsulfonamida
N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-cyclopentylsulfonamida
N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)cyclohexylsulfonamida
N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-o-toluenosulfonamida
N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-p-toluenosulfonamida
10. N-fenyl-N-(2-formylpropylthio-2)-methylsulfonamida
N-bencil-N-(2-formylpropylthio-2)-methylsulfonamida
N-ethyl-N-(2-formylpropylthio-2)-methylsulfonamida
N-n-propyl-N-(2-formylpropylthio-2)-methylsulfonamida
N-isopropyl-N-(2-formylpropylthio-2)-methylsulfonamida
15. N-o-tolyl-N-(2-formylpropylthio-2)-methylsulfonamida
N-p-tolyl-N-(2-formylpropylthio-2)-methylsulfonamida
N-cyclohexyl-N-(2-formylpropylthio-2)methylsulfonamida
N-cyclopentyl-N-(2-formylpropylthio-2)-methylsulfonamida
N-fenyl-N-(2-formylpropylthio-2)-bencenosulfonamida
20. N-fenyl-N-(2-formylpropylthio-2)-o-toluenosulfonamida
N-fenyl-N-(2-formylpropylthio-2)-p-toluenosulfonamida
N-o-tolyl-N-(2-formylpropylthio-2)-bencenosulfonamida
N-p-tolyl-N-(2-formylpropylthio-2)-bencenosulfonamida
N-fenyl-N-(2-formylpropylthio-2)-cyclohexylsulfonamida
25. N-fenil-N-(2-formylpropylthio-2)-cyclopentylsulfonamida
N-bencil-N-(2-formylpropylthio-2)-bencenosulfonamida
N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-N',N'-dimethylsulfamida
N-ethyl-N-(2-formylpropylthio-2)-N',N'-dimethylsulfamida
N-fenyl-N-(2-formylpropylthio-2)-N',N'-dimethylsulfamida
30. N-o-tolyl-N-(2-formylpropylthio-2)-N',N'-dimethylsulfamida



- N-p-tolyl-N-(2-formylpropylthio-2)-N',N'-dimethylsulfamida
- N-benzyl-N-(2-formylpropylthio-2)-N',N'-dimethylsulfamida
- N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-formamida
- N-ethyl-N-(2-formylpropylthio-2)-formamida
- 5. N-fenyl-N-(2-formylpropylthio-2)formamida
- N-bencil-N-(2-formylpropylthio-2)-formamida
- N-cyclohexyl-N-(2-formylpropylthio-2)-formamida
- N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-acetamida
- N-ethyl-N-(2-formylpropylthio-2)-acetamida
- 10. N-(2-formylpropylthio-2)-acetanilida
- N-bencil-N-(2-formylpropylthio-2)-acetamida
- N-cyclohexyl-N-(2-formylpropylthio-2)-acetamida
- N-methyl-N-(2-formylpropylthio-2)-benzamida
- N-ethyl-N-(2-formylpropylthio-2)-benzamida
- 15. N-fenyl-N-(2-formylpropylthio-2)benzamida
- N-cyclohexyl-N-(2-formylpropylthio-2)-benzamida
- N,N - dimethyl-N-(2-formylpropylthio-2)-amina
- N,N -diethyl-N-(2-formylpropylthio-2)-amina
- N,N -difenyl-N-(2-formylpropylthio-2)-amina
- 20. N-methyl-N-fenyl-N-(2-formylpropylthio-2)-amina
- N-methyl-N-etyl-N-(2-formylpropylthio-2)-amina
- N,N-dicyclohexyl-N-(2-formylpropylthio-2)-amina
- N-methyl-N,N-bis-(2-formylpropylthio-2)-amina
- N-ethyl-N,N-bis-(2-formylpropylthio-2)-amina
- 25. N-fenyl-N,N -bis-(2-formylpropylthio-2)-amina
- N-o-tolyl-N,N -bis-(2-formylpropylthio-2)-amina
- N-p-tolyl-N,N -bis-(2-formylpropylthio-2)-amina
- N-ciclohexyl-N,N -bis-(2-formylpropylthio-2)-amina
- N- \surd 2-formylpropylthio-(2) \surd -maleinimida
- 30. N- \surd 2-formylpropylthio-(2) \surd -italinida

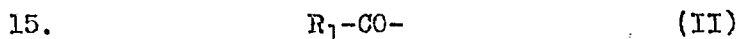


- N-[2-formylpropylthio-(2)]-caprolactama
- N-[2-formylpropylthio-(2)]-pyrrolidona-2
- N-[2-formylpropylthio-(2)]-succinimida.
- N-[2-formylpropylthio-(2)]-morfolina
- 5. N-[2-formylpropylthio-(2)]-tetrahydrofthalinida
- N-[2-formylpropylthio-(2)]-hydantoina
- 5,5-dinethyl-N-[2-formylpropylthio-(2)]-5-hydantoina

Los nuevos compuestos de fórmula (I) se obtienen haciendo reaccionar compuestos de fórmula general:



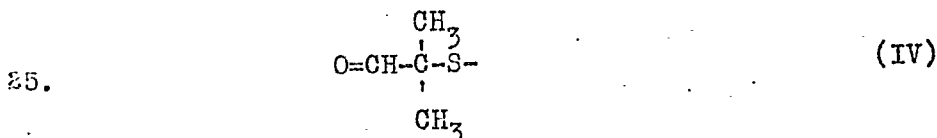
en la que X e Y, independientes entre sí, significan un resto alquilo, cicloalquilo, aralquilo o un resto arilo, en caso dado sustituido por uno o varios grupos alquilo, un resto de fórmula



en la que R₁ significa hidrógeno, alquilo, aralquilo o arilo, en caso dado sustituido por uno o varios grupos alquilo, un resto de fórmula:



20. en la que R₂ significa un resto alquilo, cicloalquilo, aralquilo, un resto arilo, en caso dado sustituido por uno o varios grupos alquilo, o un grupo dialquilamino, o un resto de fórmula:



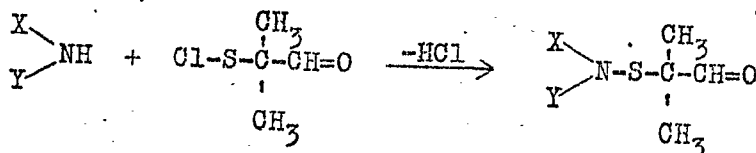
30. donde los restos X e Y pueden formar también, junto con el átomo de nitrógeno, un sistema de anillo heterocíclico con 3 a 8 miembros, que además del átomo de nitrógeno puede contener ulteriores heteroátomos, tales como azufre,



oxígeno o nitrógeno, con cloruro 2-formilpropil-sulfénico-(2), en presencia de un agente aceptor de ácido.

Esta reacción sea representada mediante la siguiente ecuación de reacción:

5.



10.

La reacción se efectúa a temperaturas de unos -50°C a $+50^{\circ}\text{C}$, preferentemente a unos -10°C a $+10^{\circ}\text{C}$.

15.

Las cantidades de los componentes de reacción pueden variar entre amplios límites. Especialmente, cuando el compuesto de fórmula (XV) es un líquido, puede ser conveniente un exceso de este componente, ya que éste actúa entonces simultáneamente como disolvente. Por lo general se emplean, sin embargo, los componentes de reacción en cantidades equimolares. Sin embargo también puede ser conveniente emplear como medio de reacción un di-

20.

solvente o diluyente orgánico inerte. Como disolvente o diluyente entran en consideración por ejemplo los hidrocarburos, tales como bencina ligera, bencina de lavar, hexano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, los hidrocarburos clorados, tales como cloruro metilénico, cloruro etilénico, cloroformo, tetracloruro de carbono, clorobenceno; los éteres, tales como dietiléter, diisopropiléter, dioxano, tetrahidrofurano, las cetonas, tales como acetona, metiletilcetona, dietilcetona, metilpropilcetona, metilbutilcetona y ciclohexanona.

25.

30.

Como aceptores de ácido son adecuadas las



- bases inorgánicas u orgánicas. Por lo general se emplean las aminas terciarias como agentes aceptores de ácido, tales como trietilamina, N,N-dimetilciclohexilamina o bases de piridina, tales como piridina, alquilpiridinas, quinolona. Pero también se pueden emplear bases inorgánicas, tales como óxido de magnesio, óxido de calcio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato cálcico como aceptores de ácido, pudiendo ser conveniente adicionar estos compuestos en forma finalmente distribuida. El agente aceptor de ácido puede servir, siempre que sea un compuesto líquido, por ejemplo, trietilamina o piridina, simultáneamente como disolvente o diluyente.
- 5.
- 10.

- La secuencia en que se reúnen los componentes de reacción es arbitraria. Por lo general se prepara el componente de fórmula (XV) y el aceptor de ácido, en caso dado en un disolvente o diluyente, y se agregará el cloruro 2-formilpropil-sulfénico-(2), en caso dado disuelto en un disolvente. La elaboración se efectúa en la forma usual, por ejemplo eliminando el hidrocioruro de amina o el cloruro inorgánico formado (siempre que haya sido empleada una base inorgánica como aceptor de ácido) por filtración o lavado con agua y ulterior aislamiento de la 2-formilpropil-sulfenamida (I). Los nuevos compuestos representan, en parte, sustancias sólidas, cristalinas, en parte líquidas.
- 15 .
- 20.
- 25.

- Como componentes de reacción de fórmula (XV) entran para la reacción en consideración los siguientes compuestos:
30. N-methyl-bencenosulfonamida, N-methyl-methylsulfonamida,

388013



- N-methyl-bencylsulfonamida, N-methyl-ethylsulfonamida, N-methyl-phenylethylsulfonamida, N-methyl-cyclopentylsulfonamida, N-methyl-cyclohexylsulfonamida, N-methyl-o-toluenosulfonamida, N-methyl-p-toluenosulfonamida, N-fenyl-methylsulfonamida, N-bencil-methylsulfonamida, N-ethyl-methylsulfonamida, N-n-propyl-methylsulfonamida, N-isopropyl-methylsulfonamida, N-o-tolyl-methylsulfonamida, N-p-tolyl-methylsulfonamida, N-cyclohexyl-methylsulfonamida, N-cyclopentyl-methylsulfonamida, N-fenyl-bencenosulfonamida, N-fenyl-o-toluenosulfonamida, N-fenyl-p-toluenosulfonamida, N-o-tolyl-bencenosulfonamida, N-p-tolyl-bencenosulfonamida, N-fenyl-cyclohexylsulfonamida, N-fenyl-cyclopentylsulfonamida, N-bencil-bencenosulfonamida, N-methyl-N',N'-dimethylsulfamida, N-ethyl-N',N'-dimethylsulfamida, N-fenyl-N',N'-dimethylsulfamida, N-o-tolyl-N',N'-dimethylsulfamida, N-p-tolyl-N',N'-dimethylsulfamida, N-bencil-N',N'-dimethylsulfamida, N-methyl-formamida, N-ethyl-formamida, N-fenyl-formamida, N-bencil-formamida, N-cyclohexyl-formamida, N-methyl-acetamida, N-ethyl-acetamida, N-acetanilida, N-bencil-acetamida, N-cyclohexyl-acetamida, N-methyl-benzamida, N-ethyl-benzamida, N-fenyl-benzamida, N-ciclohexyl-benzamida, dimethyl-amina, diethyl-amina, difenyl-amina-N-methyl-anilina, methyl-ethyl-amina, dicyclohexyl-amina, Methyl-amina, ethyl-amina, anilina, o-toluidina, p-toluidina, cyclohexyl-amina.

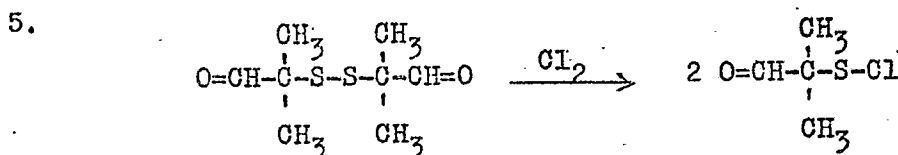
El cloruro 2-formilpropil-sulfénico-(2) se obtiene según procedimientos conocidos, por ejemplo, por clorólisis con cloro o cloruro sulfurílico del

POOR QUALITY

388013



disulfuro correspondiente (véase patente US 2 580 695).
La ecuación de reacción a continuación explica este
procedimiento con más detalle.



10. En lugar del cloruro 2-formilpropil-sulfénico puro se pueden emplear también, ventajosamente, las soluciones de este compuesto en un disolvente inerte, para la obtención de los sulfenaridas de fórmula (I) de la presente invención.

15. Objeto de la invención es además, el empleo de las nuevas sulfenaridas de fórmula (I), derivadas del ácido 2-formilpropil-sulfénico-(2), en las mezclas de caucho que se han de vulcanizar. Los compuestos muestran, por ejemplo, muy buenas propiedades como retardadores de la vulcanización.

20. En la preparación y elaboración de mezclas de caucho, que contienen agentes de vulcanización, por ejemplo, azufre y aceleradores, puede presentarse antes de la vulcanización propiamente dicha, un cierto grado de vulcanización previa indeseada, lo que se conoce por el nombre de pre-vulcanización (véanse Bayer-Mitteilungen für die Gummi-Industrie, nº 12 del 1.5.68, págs. 3-7, especialmente pág. 3 columna izquierda). Una vulcanización de estas se puede presentar, por ejemplo, en el mezclador o también durante cualquiera de los
25. procesos de elaboración siguientes, tales como, por ejem-
30.

388013



plo, inyección o calandrado.

Ya es sabido que mediante adición de N-nitroso-
-aminas, tal como, por ejemplo, N-nitrosodifenilamina, a
las mezclas de caucho se puede reducir el peligro de una

5. pre-vulcanización prematura (véase Technische Information
R22 "Kautschuk-Chemikalien" de Imperial Chemical Industries,
Manchester, Inglaterra, págs. 1-11, especialmente pág. 1;
Rubber Chemistry and Technology, Vol. 30 (1957), pág. 1291 -
1346, especialmente pág. 1302, líneas 3 y 4, Rubber Jour-
10. nal, Marzo 1967, pág. 11, columna derecha, 2º párrafo, es-
pecialmente línea 18 de la columna derecha).

El empleo de estos retardadores conduce sin em-
bargo, bajo determinadas circunstancias, por disociación
del grupo nitroso a la formación de vulcanizados porosos

15. véase Technische Information R22 "Kautschuk-Chemikalien de
Imperial Chemical Industries, Manchester, Inglaterra, págs.
1 - 11, especialmente pág. 2, 2º párrafo). Además, por es-
tos compuestos no solo se influencia la pre-vulcanización
sino también en forma clara la terminación de la vulcaniza-
20. ción, es decir, el tiempo de vulcanización resulta más lar-
go (véase Bayer Mitteilungen fuer die Gummi-Industrie, nº
42 del 1.5.68, págs. 3-7, especialmente pág. 3, columna
derecha, líneas 39 - 45, así como la pág. 3, columna de-
recha, último párrafo, especialmente líneas 47, 48, 55 y
25. 56).

Para lograr un efecto retardador determinado
se necesita una dosificación relativamente alta de N-ni-
troso-aminas.

30. Se ha descubierto ahora que los compuestos
de fórmula general:

388013



5. en la que X e Y, independientes entre sí, significan un resto alquilo, cicloalquilo, aralquilo, o un resto arilo, en caso dado sustituido por uno o varios grupos alquilo, un resto de fórmula



10. en la que R₁ significa hidrógeno, alquilo, aralquilo o un resto arilo sustituido por uno o varios grupos alquilo, o un resto de fórmula:



15. en la que R₂ significa un resto alquilo, cicloalquilo, aralquilo, un resto arilo en caso dado sustituido por uno o varios grupos alquilo, o un grupo dialquilamino, o un resto de fórmula



20.

donde los restos X e Y junto con el átomo de nitrógeno pueden formar con el átomo de nitrógeno un sistema de anillo heterocíclico de 3 a 7 miembros que, además del átomo de nitrógeno puede contener ulteriores heteroátomos, tales como azufre, oxígeno o nitrógeno, se pueden emplear en la preparación y elaboración en forma conocida de mezclas que contienen caucho natural o sintético.

25.

30. Sorprendentemente son las sulfenaridas de fórmula (1), según la presente invención, especialmente



adecuadas como retardadores de la vulcanización. Muestran un efecto considerablemente mayor que las nitrosoaminas conocidas por el actual estado de la técnica. Los compuestos de fórmula (I), además, no dan vulcanizados porosos y tienen sobre la velocidad de la terminación de la vulcanización una menor influencia que las N-nitrosoaminas.

5. Cauchos adecuados para la preparación y elaboración de las mezclas a base de caucho natural y sintético son, por ejemplo, el caucho natural o los polímeros sintéticos similares al caucho, que se obtienen, por ejemplo, de diolefinas conjugadas, tales como butadieno, dimetilbutadieno, cloropreno, isopreno y sus homólogos, o los copolimeros de tales diolefinas conjugadas con compuestos de vinilo polimerizables, tales como estireno, α -metilestireno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, acrilatos, metacrilatos.

10. Los retardadores a emplear según la presente invención se pueden mezclar con el caucho en la forma usual, por ejemplo, en un mecanismo laminador mezclador o en un mezclador interno; se adicionan preferentemente antes o simultáneamente con la adición de los demás componentes. Sin embargo, también se pueden adicionar como último componente a la mezcla.

15. La cantidad del retardador de la presente invención deberá ascender, preferentemente a un 0,05 - 5,0 % y en especial a un 0,1 - 1,5 % en peso del caucho.

20. Las mezclas de caucho a tratar contienen los aditivos usuales necesarios para la vulcanización, tales como agentes de vulcanización y aceleradores. El

25. 30.



agente de vulcanización, por ejemplo, azufre, puede emplearse para la vulcanización en la cantidad tradicional, por lo general en una cantidad de un 0,2 - 5,0 % en peso del caucho.

5. Como aceleradores sean mencionados, por ejemplo, los tiazoles, tales como el 2-mercaptobenzotiazol o disulfuro dibenzotiazílico, las sulfenamidas, tales como la benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida, benzotiazil-2-ter.butilsulfenamida o el morfuro de benzotiazilsulfeno, las guanidinas, tales como la difenilguanidina o di-o-tolilguanidina, los ditiocarbamatos, tales como el cinc dietilditiocarbámico, y las tiouramas, tales como el disulfuro tetrametiltiurámico ó monosulfuro tetrametiltiurámico. También se pueden emplear las mezclas de
- 10.
15. los aceleradores. Los aceleradores se emplean por lo general en cantidades de un 0,05 a un 5 % en peso del caucho. La mezcla de caucho puede contener otros agentes auxiliares conocidos, por ejemplo, materias de carga activas o inactivas, tales como creta u hollín, antioxidantes, antiozonantes, ceras, pigmentos, óxido de cinc, ácidos grasos, tales como ácido esteárico, o aceites de elaboración.
- 20.

- La vulcanización del caucho se puede efectuar por calentamiento a las temperaturas usuales, preferentemente a una temperatura entre 120 y 170°C, pero también se puede trabajar a temperaturas más elevadas o más bajas.
- 25.

Los ejemplos a continuación explican la invención. Los valores indicados en la tabla son, siempre que no se indique otra cosa, partes en peso, referidas a 100,0 partes en peso de caucho.

30. Los métodos de comprobación se definen como



sigue: (véase también *Fautschuk und Gummi, Kunststoffe* 20 nº 3/1967, pág. 126-134, especialmente pág. 127 y 133).

Tiempo de iniciación de la vulcanización:

En analogía al Mooney-Scorch-Time (véase DIN 53 524) se determina: El tiempo determinado por la curva de valor de tensión/tiempo de calentamiento hasta aumentar el valor de tensión con un alargamiento de un 300% en 20 puntos sobre el mínimo (vulcanización escalonada a 110°C).

M 300

Valor de tensión (kp/cm²) con un alargamiento de un 300 % según DIN 53 504, hoja 2

F

Resistencia a la tracción (kp/cm²) según DIN 53 504, hoja 1, anillo normalizado R I

D

Alargamiento a la rotura (%) seg. DIN 53 504, hoja I, anillo normalizado R I

H

Dureza (Shore A) seg. DIN 53 505, Zona A, probetas de 4 mm

Tiempo de terminación de la vulcanización

Tiempo hasta alcanzar un 90 % del valor de tensión máximo (con una dilación del 300 %) a 140°C.

20.

Ejemplo 1

N-(2-formilpropiltio-(2)-ftalimida:

25.

44,1 g (0,3 moles) de ftalimida y 33 g (0,33 moles) de trietilamina se disolvieron en 100 cc de dimetilformamida y, a 10-20°C, se mezcló con 300 cc de una solución 1 molar de cloruro 2-formilpropil-sulfénico-(2) en tetraclorocarbono. La suspensión formada se agitó durante 1 hora a 20-25°C, se mezcló con 300 cc de agua y se aspiró. La N-(2-formilpropiltio-(2)-ftalimida cristalina, obtenida como residuo incoloro,

30.

se lavó con metanol y se secó.



Rendimiento: 60 g = 80,5 % de la teoría: p.f. 129 - 131°

Análisis: $C_{12}H_{11}NO_3S$ (249)

Calculado C 57,8 H 4,4 N 5,6 O 19,3 S 12,9

Hallado: C 57,7 H 4,7 N 5,5 O 18,9 S 12,8

5. Ejemplo 2

N-2-formilpropiltio-(2)-tetrahydroftalimida:

15,1 g (0,1 moles) de tetrahydroftalimida y 11 g (0,11 moles) de trietilamina en 200 cc de tetraclorocarbono se mezclaron con la solución de 13,85 g (0,1 moles) de cloruro 2-formilpropil-sulfénico-(2) en 100 cc de tetraclorocarbono a 0 - 10°C. La mezcla se agitó durante 2 horas a 25°C, se diluyó con 300 cc de cloruro metilénico y se mezcló con 500 cc de agua. La fase acuosa se separó y se desechó, la fase del disolvente se evaporó en vacío hasta 12 mm/50°C. Como residuo cristalino se obtuvo la N-2-formilpropiltio-(2)-tetrahydroftalimida, que se recristalizó en isopropanol.

15. Rendimiento: 13,5 g = 53 % de la teoría: P.f. 124 - 127°

Análisis: $C_{12}H_{15}NO_3S$ (253)

20. Calculado: C 56,9 H 5,9 N 5,5 O 19,0 S 12,7

Hallado: C 57,1 H 6,2 N 5,3 O 19,0 S 12,4

Ejemplo 3

N-fenil-N-2-formilpropiltio-(2)-bencenosulfonamida:

25. 23,3 g (0,1 moles) de N-fenil-bencenosulfonamida y 11 g (0,11 moles) de trietilamina en 200 cc de tetraclorocarbono se mezclaron a 0 - 10°C con la solución de 13,85 g (0,1 moles) de cloruro 2-formilpropil-sulfénico-(2) en 75 cc de tetraclorocarbono.

30. La mezcla se agitó durante 2 horas a 20 - 25°C, se mezcló con 250 cc de agua. La solución CCl_4 se separó,



se secó sobre Na₂SO₄, se evaporó a 40°C en vacío de 12 mm. El residuo se disolvió en benceno y se mezcló con bencina ligera con lo que se precipitó la N-fenil-N-(2-formilpropiltio-(2)-bencenosulfonamida en forma de cristales incoloros.

5.

Ejemplo 4

N-metil-N-(2-formilpropiltio-(2)-bencenosulfonamida

17,1 g (0,1 moles) de N-metil-bencenosulfonamida y 11,1 g (0,1 moles) de trietilamina en 200 cc de CCl₄ se mezclaron a 0 - 10°C con una solución de 13,85 g (0,1 moles) de cloruro 2-formilpropil-sulfénico en 75 cc de CCl₄. La mezcla se agitó durante 2 horas a 25°C y después se mezcló con 250 cc de H₂O. La solución CCl₄ se separó por destilación a 40°C/12 mm quedando la N-metil-N-(2-formilpropiltio-(2)-bencenosulfonamida como aceite marrón rojizo.

10.

15.

Rendimiento: 30 g = 87 % de la teoría.

Análisis : C₁₁H₁₅NO₃S₂ (273)

Calculado: C 48,3 H 5,5 N 5,1 O, 17,5 S 23,4

20.

Hallado: C 48,2 H 5,3 N 4,8 O, 17,0 S 22,9

Ejemplo 5

N-fenil-N-(2-formilpropiltio-(2)-formamida

12,1 g (0,1 moles) de N-fenil-formamida y 11 g (0,1 moles) de trietilamina en 200 cc de CCl₄ se mezclaron a 0 - 10°C con una solución de 13,85 g (0,1 moles) de cloruro 2-formilpropil-sulfénico-(2) en 100 cc de CCl₄. La mezcla se agitó a continuación durante 2 horas a 20 - 25°C y se mezcló con 300 cc de H₂O. La solución CCl₄ se separó por destilación a 50°C/12 mm quedando la N-fenil-N-(2-formilpropiltio-(2)-formamida como aceite marrón.

25.

30.

3880136



Rendimiento: 21 g = 92 % de la teoría.

Análisis: $C_{11}H_{13}NO_2S$ (223)

Calculado: C 59,2 H 5,8 N 6,3 O 14,14 S 14,4

Hallado : C 58,6 H 6,0 N 6,7 O 13,9 S 14,4

5. Ejemplo 6

N-metil-N-(2-formilpropiltio)-(2)-7-bencilsulfonamida

10. 18,5 g (0,1 moles) de N-metil-bencilsulfonamida y 11 g (0,11 moles) de trietilamina en 200 cc de CCl_4 se mezclaron a 0 - 10°C con una solución de 13,85 g (0,1 moles) de cloruro 2-formilpropil-sulfénico-(2) en 100 cc de CCl_4 . La mezcla se agitó durante 5 horas a 25°C y se mezcló con 300 cc de H_2O . La capa CCl_4 se separó, se separó por destilación a 40°/12 mm obteniéndose como residuo la N-metil-N-(2-formilpropiltio)-(2)-7-bencilsulfonamida en forma de aceite marrón.

15.

Rendimiento: 26 g = 90 % de la teoría

Análisis: $C_{12}H_{17}NO_3S_2$ (287)

Calculado: C 50,2 H 5,9 N 4,9 O 16,7 S 22,3

Hallado : C 49,5 H 5,7 N 4,7 O 15,6 S 22,0

20.

En forma análoga se obtuvieron las sulfamidas (B) mencionadas en la tabla a continuación, a partir de los componentes de partida (A)

Tabla 1 **388013**



A	B		Análisis
		Aceite	Calculado: N 5,9 S 13,5 Hallado: N 5,7 S 13,1
		Aceite	Calculado: N 6,5 S 14,9 Hallado: N 6,0 S 15,8
		Aceite	Calculado: N 6,6 S 30,3 Hallado: N 5,9 S 29,6
		Aceite	Calculado: N 11,7 S 26,6 Hallado: N 11,6 S 26,3
		Aceite	Calculado: N 67, S 15,3 Hallado: N 6,9 S 15,4
		P.f. 79°C	Calculado: N 56,5 S 12,5 Hallado: N 57,1 S 11,9
		P.f. 105°C	Calculado: N 7,0 S 15,9 Hallado: N 6,8 S 15,5

388013

- 16 -

En el secunario mezclador de laminación se prepararon las mezclas siguientes:

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8
Mezcla n.º	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Caucho natural Smoked Sheets	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Oxido de cinc	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Acido esteárico	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Plastificador de aciel- te mineral aerogénico	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Hollín altamente re- sistente a la abrasión	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Plastificante de aceite mineral narténico	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
Azufre	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
N-ciclohexil-2-benzotia- zil-sulfonamida	-	0,6	-	-	-	-	-	-
N-(nitrosodifenilamina (como comparación)	-	-	0,1	-	-	-	-	-
N-2-formilpropiltio- (2)-ftalimida	-	-	-	-	-	-	-	-
N-2-formilpropiltio-(2)- tetrahidroftalimida	-	-	0,1	-	-	-	-	-
N-fenil-N-2-formilpropil- tio-(2)-bencenosulfonamida	-	-	-	-	0,15	-	-	-
N-metil-N-2-formilpropiltio- (2)-bencenosulfonamida	-	-	-	-	-	0,3	-	-
N-fenil-N-2-formilpropiltio- (2)-formamida	-	-	-	-	-	-	0,2	-
N-metil-N-2-formilpropiltio- (2)-bencilsulfonamida	-	-	-	-	-	-	-	0,25

Las mezclas obtenidas se vulcanizan a presión a probetas de 4 mm de grosor, efectuandose calentamientos escalonados a 110°C y 140°C. Se obtuvieron los resultados reflejados en la tabla II.

POOR
QUALITY

388013

- 6 -

388013

- 32 -

En el mecanismo mezclador de laminación se prepararon las mezclas siguientes:

<u>Ejemplo 7</u>	1	2	3
Mezcla nº			
Caucho natural Smoked Sheets	100,0	100,0	100,0
Oxido de cinc	5,0	5,0	5,0
Acido esteárico	3,0	3,0	3,0
Plastificador de aceite mineral aromático	2,5	2,5	2,5
Hollín altamente resistente a la abrasión	45,0	45,0	45,0
Plastificante de aceite mineral nafténico	2,5	2,5	2,5
Azufre	2,3	2,3	2,3
N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida	0,5	0,5	0,5
N-(nitrosodifenilamina (como comparación)	-	0,6	-
N- γ -2-formilpropiltio-(2)- γ -ftalimida	-	-	0,1
N- γ -2-formilpropiltio-(2)- γ -tetrahydroftalimida	-	-	-
N-fenil-N- γ -2-formilpropiltio-(2)- γ -bencenosulfonamida	-	-	-
N-metil-N- γ -2-formilpropiltio-(2)- γ -bencenosulfonamida	-	-	-
N-fenil-N- γ -2-formilpropiltio-(2)- γ -formamida	-	-	-
N-metil-N- γ -2-formilpropiltio-(2)- γ -bencilsulfonamida	-	-	-

Las mezclas obtenidas se vulcanizan a presión a probetas de 4 mm de grosor, efectuándose calentamientos escalonados a 110°C y 140°C. Se obtuvieron los resultados reflejados en la tabla II.

388013



3	4	5	6	7	8
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
-	-	-	-	-	-
0,1	-	-	-	-	-
-	0,1	-	-	-	-
-	-	0,15	-	-	-
-	-	-	0,3	-	-
-	-	-	-	0,2	-
-	-	-	-	-	0,25

388013

- 25 -

Tabla II

Mezcla Nº	Retardador de la iniciación de la vulcanización	Tiempo de iniciación de vulcanización a 140°C (min)
1	sin	79,0
2	N-nitrosodifenilamina (como comparación)	105,0
3	N-(2-formylpropylthio- (2)-7-ftalimida	104,0
4	N-(2-formylpropylthio- (2)-7-tetrahydroftalimida	106,0
5	N-fenyl-N-(2-formylpropyl- thio-(2)-benzenosulfonamida	107,0
6	N-methyl-N-(2-formylpropyl- thio-(2)-benzenosulfonamida	107,0
7	N-fenyl-N-(2-formylpropyl- thio-(2)-formamida	103,5
8	N-methyl-N-(2-formylpropyl- thio-(2)-benzylsulfonamida	104,0

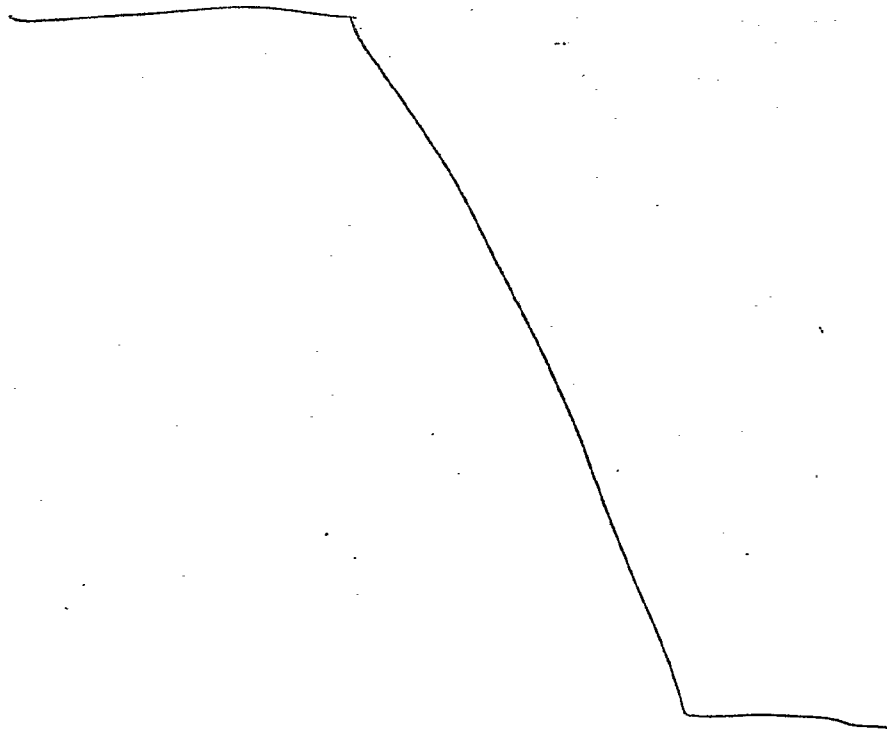
388013

Tiempo de iniciación de vulcanización a 140°C (min)	F (kp/cm ²)	D 1:500	H (Shore A)	Valores mecánicos correspondientes a los tiempos de terminación de la vulcanización
24,0	222	535	104	61
32,0	208	540	89	60
28,5	226	540	102	62
29,0	225	530	105	62
29,2	226	542	101	63
28,5	233	540	107	63
28,7	224	550	103	62
29,0	218	538	106	62

388013 - 25 -

Tabla II

Mezcla Nº	Retardador de la iniciación de la vulcanización	Tiempo de ini- ciación de vulca- nización a 110°C (min)
1	sin	79,0
2	N-nitrosodifenilamina (como comparación)	105,0
3	N-(2-formylpropylthio- (2)-fthalimida	104,0
4	N-(2-formylpropylthio- (2)-tetrahydrofthalimida	106,0
5	N-fenyl-N-(2-formylpropyl- thio-(2)-bencenosulfonamida	107,0
6	N-methyl-N-(2-formylpropyl- thio-(2)-bencenosulfonamida	107,0
7	N-fenyl-N-(2-formylpropyl- thio-(2)-formamida	103,5
8	N-methyl-N-(2-formylpropyl- thio-(2)-bencylsulfonamida	104,0

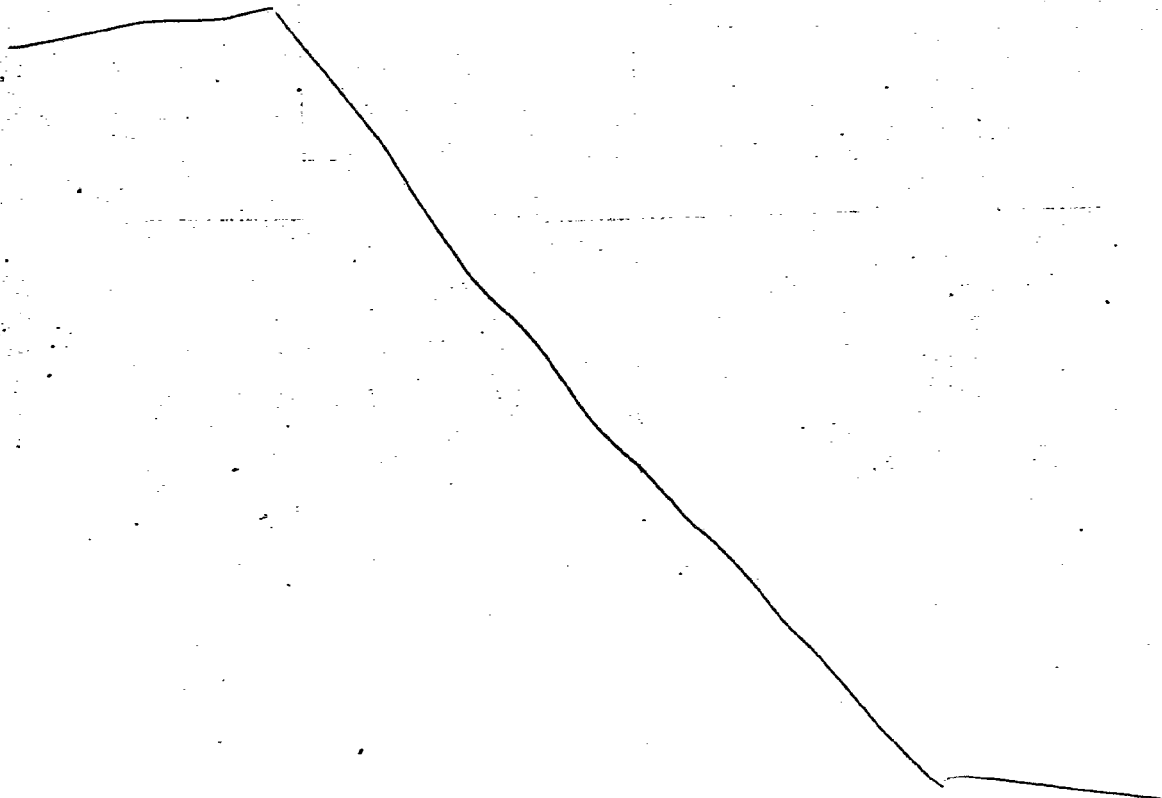


388013

Tiempo de iniciación de vulcanización a 140°C (min)

Valores mecánicos correspondientes a los tiempos de terminación de la vulcanización

	F (kp/cm ²)	D %	1E300 (kp/cm ²)	H (Shore A)
24,0	222	535	104	61
32,0	208	540	89	60
28,5	226	540	102	62
29,0	225	530	105	62
29,2	226	542	101	63
28,5	233	540	107	63
28,7	224	550	103	62
29,0	218	538	106	62





5. Como se aprecia en la tabla II corresponden los nuevos retardadores en una dosificación de máximo un 0,3 % en peso, referido a 100,0 partes en peso de caucho, en su efecto retardador a la N-nitrosodifenilamina cuando ésta se emplea en una dosis de un 0,6 % en peso. Se desprende por lo tanto que los nuevos retardadores tienen como mínimo dos veces la eficacia de la N-nitrosodifenilamina, obteniéndose en parte eficacias aún considerablemente mayores, por ejemplo hasta de 6 veces (véase tabla II).

10. El tiempo de la terminación de la vulcanización se influencia por los compuestos obtenidos según la presente invención en general menos que por la N-nitrosodifenilamina. Se aprecia por lo tanto la favorable influencia de los compuestos a emplear según la presente invención sobre la característica de la vulcanización. Los vulcanizados con las sustancias de la invención no se vuelven porosos, tampoco cuando se elaboran, por ejemplo, a 130°C (es decir, inyectadas).

15. NOTA

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo 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 fecha y número siguientes: 7 de febrero de 1970, nº P 20 05 692.2; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor. Siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento

25.

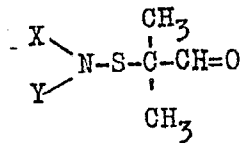
30. /



para la obtención de sulfenamidas del ácido 2-formilpropil-sulfénico-(2); caracterizándose por lo siguiente:

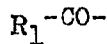
1.- Procedimiento para la obtención de sulfenamidas del ácido 2-formilpropil-sulfénico-(2), de fórmula general:

5.



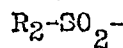
10.

en la que X e Y, independientemente, significan un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo o un radical arilo opcionalmente sustituido por uno o varios grupos alquilo, un radical de fórmula:



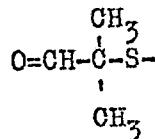
15.

en la que R₁ significa hidrógeno, alquilo, aralquilo o un radical arilo sustituido por uno o varios grupos alquilo, un radical de fórmula:



20.

en la que R₂ significa un radical alquilo, cicloalquilo, aralquilo, arilo opcionalmente sustituido por uno o varios grupos alquilo, o un grupo dialquilamino, o un radical de fórmula:



25.

donde los restos X e Y, también junto con el átomo de nitrógeno, pueden formar un sistema de anillo heterocíclico de 3 a 7 miembros que, además del átomo de nitrógeno, puede contener ulteriores heteroátomos, tales como azu-

30.

fre, oxígeno o nitrógeno, caracterizado porque compuestos

h/1



de fórmula general:



5. donde X e Y tienen el significado arriba indicado, se hacen reaccionar con cloruro del ácido 2-formilpropil-sulfénico-(2), en presencia de un aceptor de ácido.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a temperaturas de -50° a $+50^{\circ}$, en presencia de una amina terciaria.
15. 3.- Procedimiento para la obtención de sulfenamidas del ácido 2-formilpropil-sulfénico-(2): tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

- 6 ABR. 1971

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

A. GOMEZ ACEBO Y MODEY
c. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

[Handwritten signature]

**POOR
QUALITY**