

414799



P.- 54.484

414799

F. C. 28-4-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.º: C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de RE. S. ETABLISSEMENT (ETABLISSEMENTS POUR RE
CHERCHES SCIENTIFIQUES)

entidad constituida con arreglo a las leyes del Principa-
do de Liechtenstein.

con domicilio en Vaduz, Principado de Liechtenstein

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 1-ARIL-3-ALCO
HILTIOUREAS".

(Clase Internacional C07c)

23-7-73

414799



La presente invención se refiere a la preparación de compuestos orgánicos del tipo de las alcohilaril-
tioureas, y a su utilización para la preparación de alcohilamino-benzotiazoles, productos estos que, como es sabido, constituyen la materia prima para la fabricación
5 de compuestos como las 1,3-dialcohol-3-(2-benzotiazolil)-
ureas, y típicamente de la 1,3-dimetil-3-(2-benzotiazolil)-urea.

El procedimiento según la invención para la preparación de 1-aril-3-alcohiltioureas, $R_1NHCSNHR_2$, donde
10 R_1 es un radical arilo y R_2 es un radical alcohol, consiste esencialmente en preparar primero un arilditiocarbamato alcalino de arilamina y sulfuro de carbono, en presencia de
álcali, en una proporción de moléculas gramo de 1:1:1, y
15 sucesivamente en tratar este arilditiocarbamato alcalino en solución acuosa, a ebullición, con una alcohilamina en una proporción de moléculas gramo de 1:1-1:3.

Para obtener 2-alcohilaminobenzotiazol, el procedimiento antes indicado viene seguido por el tratamiento
20 de la arilalcohiltiourea obtenida con cloruro de sulfuro, en una proporción de moléculas gramo de 2:1-2:2, respectivamente.

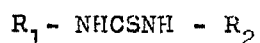
Preferiblemente, la arilamina empleada es anilina, la alcohilamina empleada es metilamina, y el 2-alcohilaminobenzotiazol obtenido es 2-metilaminobenzotiazol.
25

414799



Según la invención se llega además a la preparación de 1,3-dialcohol-3-(2-benzotiazolil)urea, haciendo reaccionar el 2-alcoholaminobenzotiazol obtenido como se ha indicado antes, con isocianato de alcohol.

5 Pasando a una descripción más detallada de la presente invención, se puede observar que se ha hallado que es posible preparar 1-aril-3-alcohol-ureas del tipo



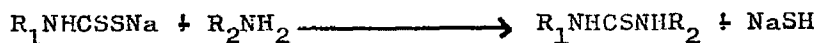
10

donde R_1 es un radical arilo y R_2 es un radical alcohol, procediendo en dos fases. En una primera fase se trata una arilamina $R_1\text{NH}_2$, en solución acuosa, con sulfuro de carbono en presencia de un álcali, con el fin de obtener el arilditiocarbamato alcalino en solución acuosa.

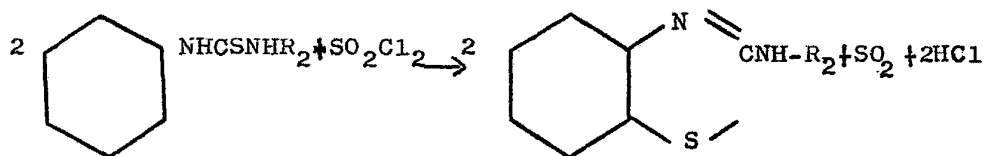
15



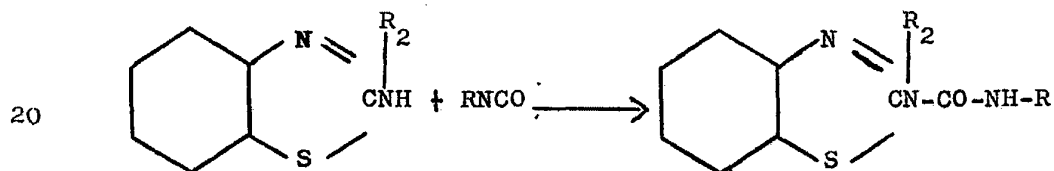
20 Sucesivamente, según la invención, esta solución acuosa de aril-ditiocarbamato alcalino es tratada a ebullición con una alcoholamina $R_2\text{NH}_2$, estando la alcoholamina en exceso estequiométrico por ser volátil, para obtener la arilalcoholitiourea.



Una fenil-alcoholtiourea que haya sido obtenida del modo indicado puede servir, según la invención, para preparar
 5 2-alcoholamino-benzotiazol mediante tratamiento con cloruro de sulfurilo en solución en un hidrocarburo con punto de ebullición comprendido entre 70 y 150°C (por ejemplo benceno, tolueno o xileno), controlando que la temperatura de la masa de reacción sea de 20-50°C, preferiblemente de 30-40°C, según la siguiente ecuación:



15 Sucesivamente, el 2-alcoholamino-benzotiazol con isocianato de alcoholo RNCO da la 1,3-dialcohol-3-(2-benzotiazolil)-urea.



Típicamente se puede obtener con el método antes descrito la 1,3-dimetil-3-(2-benzotiazolil)-urea.

25 Los ejemplos que se presentan a continuación sirven únicamente para ilustrar mejor los diversos aspectos

414799



de la presente invención, pero no tienen ningún efecto limitativo.

Ejemplo nº 1

5 En un matraz de fondo redondo provisto de agitador, termómetro, embudo de adición por goteo y refrigerante, se agitan a temperatura ambiente 93 g (91 cc; 1 mol) de anilina, 106 g de Na_2CO_3 (1 mol), 76 g (60,5 cc, 1 mol) de sulfuro de carbono, en 600 cc de agua.

10 Tras aproximadamente una hora de agitación se tiene una solución, ligeramente coloreada de naranja, de fenilditiocarbamato sódico, a la que se añaden 200 cc de solución acuosa de CH_3NH_2 al 31% (62 g, 2 moles). Se tiene un ligero aumento de temperatura (30-35°C) y, siempre bajo agitación, se calienta hasta ebullición a reflujo,
15 que es mantenida durante aproximadamente 1 hora.

Se enfría bajo agitación, provocando la cristalización del aceite que se ha formado, 1-fenil-3-metiltiourea, como sólido blanco fácilmente filtrable. Se obtienen 145 g, con rendimiento del 87,5% basado en la anilina, de 1-fenil-3-metiltiourea, con p. de f. de 111,5-112°C (recristalización 112-113°C).
20

Ejemplo nº 2

La 1-fenil-3-metiltiourea producida según el procedimiento descrito en el ejemplo nº 1, tras haber sido seca
25 da, por ejemplo poniendo la solución en un disolvente tal

414799



como tolueno, y tras haber sido liberada del agua azeotrópicamente en ebullición, es usada como materia prima.

Se suspenden 30 g de 1-fenil-3-metiltiourea (0,18 moles), con agitación, en 100 cc de tolueno, y se tratan con 0,18 moles (14,6 cc) de SO_2Cl_2 diluidos en 50 cc de tolueno. El cloruro de sulfurilo es añadido lentamente en 30 minutos, siempre bajo agitación.

La temperatura es mantenida próxima a 30-40°C, enfriando exteriormente con agua. Se desprenden SO_2 y HCl.

Tras aproximadamente una hora de agitación a temperatura ambiente, se calienta a ebullición para expulsar del todo el HCl y el SO_2 . Se obtiene un sólido blanco cristalino (clorhidrato de 2-metilamino-benzotiazol) que permanece inalterado y sin disolver. Se enfría y se solubiliza el clorhidrato añadiendo 100-150 cc de agua. Se separa la capa de tolueno y se alcaliniza con NaOH.

Precipita como sólido blanco cristalino el 2-metilaminobenzotiazol, 25 g, rendimiento 85%, p. de f. 135°C. (recristalización: p. de f. 138-139°C).

Ejemplo nº 3

El 2-metilaminobenzotiazol producido sirviéndose se del procedimiento descrito en los ejemplos 1) y 2) pre

414799



cedentes es empleado como materia prima tras haber sido secado, por ejemplo disolviéndolo en un disolvente tal como tolueno, y eliminando el agua azeotrópicamente en ebullición.

5 A 15 g de 2-metilaminobenzotiazol (0,0914 moles) en 100 cc de tolueno se añaden luego 5,2 g (6 cc 0,092 moles) de isocianato de metilo, diluidos en 30 cc de benceno. Se tiene una reacción exotérmica, mediante la cual, de jando aumentar la temperatura y calentando ulteriormente
10 tras la adición del isocianato, se tiene una disolución completa. Tras aproximadamente dos horas a 80°C, por enfriamiento, se tiene un precipitado cristalino blanco de 15 g de 1,3-dimetil-3-(2-benzotiazolil)-urea; p. de f. 119-120°C. Rendimiento 75%. Este rendimiento solo es aparente, a causa
15 sa de la solubilidad del producto en benceno. Utilizando las aguas madres de la cristalización para otra preparación, o bien llevándolas a sequedad, se observa un rendimiento próximo al 100%.

Se pretende que las variaciones y modificaciones
20 del procedimiento descrito queden comprendidas en el ámbito de la presente invención, como resultará claro para los expertos en la técnica.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Italia, el 17 de Mayo de 1972, bajo el N° 24435
25 A/72, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente

414799



Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se
10 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de 1-
-aril-3-alcoholitioureas $R_1NHCSNHR_2$, donde R_1 es un radi-
15 cal arilo y R_2 es un radical alcoholilo, que consiste en
preparar primero un arilditiocarbamato alcalino, a par-
tir de arilamina y sulfuro de carbono, en presencia de
un álcali, en una proporción de moléculas gramo de 1:1:1,
y sucesivamente tratar este arilditiocarbamato alcalino
20 en solución acuosa a ebullición con una alcoholamina, en
una proporción de moléculas gramo de 1:1-1:3.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde la arilamina es anilina, siendo 1-fenil-3-alcoholi-
tiourea la arilalcoholitiourea obtenida.

25 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones

23-7-73

MGE

414799



1ª y 2ª, donde la arilamina es anilina y la alcoholamina es metilamina, siendo 1-fenil-3-metil-tiourea la arilalco hiltiourea obtenida.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones
5 1ª y 2ª, donde, para obtener 2-alcoholaminobenzotiazol, se trata también la 1-fenil-3-alcohiltiourea con cloruro de sulfurilo, en una proporción de moléculas gramo de 2:1-2:2 respectivamente.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª,
10 donde la 1-fenil-3-alcohiltiourea está en solución en un hidrocarburo de punto de ebullición comprendido entre 70 y 150°C, y la reacción es efectuada a 20-50°C, típicamente a 30-40°C.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª,
15 donde el hidrocarburo usado es elegido entre benceno, tolueno o xileno.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones
1ª a 6ª, donde la 1-fenil-3-alcohiltiourea es la 1-fenil-3-metil-tiourea, y el 2-alcoholaminobenzotiazol es el 2-
20 -metilamino-benzotiazol.

8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones
1ª a 6ª, donde, para obtener 1,3-dialcohol-3-(2-benzotiazolil)-urea se hace reaccionar también el 2-alcoholamino-benzotiazol con isocianato de alcohol.

25 9ª.- Procedimiento para la preparación de 1-aril-

414799



-3-alcohiltiureas.

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

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

24 Nov. 1973.

Madrid,

P.A.

23-7-73

-10-

LFG/.