


-4



F. P. 3-9-75

Int. Cl.²: C07D//B29H

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: SC 4140.

419337

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para preparar tiazolsulfenamidas.

=====

Solicitante: RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, residente en
22 Avenue Montaigne, Paris 8e., Francia.

=====

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de tiazolsulfenamidas, más particularmente benzotiazolsulfenamidas por condensación oxidante de un mercapto-2 tiazol con amoniaco o una

5. amina primaria o secundaria.

419337



- 2 -

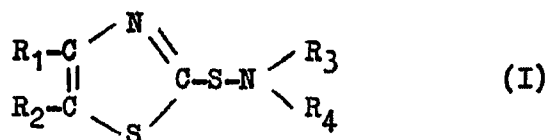
- Las tiazolsulfenamidas, en particular las benzotiazol-sulfenamidas, son productos industriales importantes utilizados en la industria del caucho como aceleradores de vulcanización. El interés que presentan ha justificado los numerosos trabajos conducidos para mejorar sus procedimientos de preparación o para poner a punto nuevos procedimientos. Existen diversos métodos de preparación de tiazolsulfenamidas entre los cuales pueden citarse: la reacción de un mercapto-2 tiazol con una cloramina en medio alcalino (o de un tiazoltiolato alcalino preformado con una cloramina); la reacción de un halógeno (en particular un cloruro) de tiacilsulfenilo con una amina en exceso; la condensación oxidante de un mercapto-2 tiazol con una amina en presencia de un agente oxidante que puede ser agua oxigenada, persulfatos, ferricianuros, halógenos e hipocloritos alcalinos. Este último método, que recurre a los hipocloritos alcalinos como agentes oxidantes, es el más utilizado industrialmente ya que produce excelentes rendimientos en sulfenamidas. No obstante tal procedimiento posee el inconveniente de consumir hipocloritos alcalinos en cantidades considerables. A fin de hacer la condensación oxidante más económica, se ha intentado utilizar otros oxidantes, en particular oxígeno o sus mezclas con gases inertes como aire. Así, en la patente canadiense 863.351 se ha propuesto un procedimiento de preparación de benzotiazolsulfenamidas por reacción de una amina con mercapto-2 benzotiazol (o sus sales alcalinas) o el disulfuro de bis(benzotiazol-2,2) en presencia de oxígeno o de aire y de una ftalocianina metálica que comprende eventualmente un grupo hidrófilo tal como un grupo sulfonato como catalizador. Como ftalocianinas metálicas pueden citarse las de manganeso, vanadio, cromo, níquel, hie-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. rro, cobre, utilizándose preferentemente las de cobalto. Se ha comprobado que derivados metálicos tales como acetato ferroso, cloruro férrico, cloruro de cromo, acetato de níquel o acetato de cobalto no permiten obtener las benzotiazolsulfenamidas por reacción del mercaptobenzotiazol con una amina, en presencia de oxígeno o de aire, lo que pone en evidencia el comportamiento específico de ciertos ftalocianinas en este tipo de reacción.

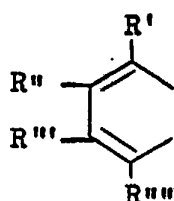
10. Se ha comprobado actualmente, y ello constituye el objeto del presente invento, que, contrariamente a lo que se produce por los otros derivados de metales de transición, pueden prepararse tiazolsulfenamidas por condensación de un mercapto-2 tiazol con amoníaco o una amina primaria o secundaria en presencia de oxígeno libre o de un gas que lo contenga, que actúe como oxidante, y de un catalizador metálico cuando se utiliza como catalizador cobre metálico o sus derivados que no sean ftalocianinas de cobre.

15. Más específicamente, el presente invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de tiazolsulfenamidas de fórmula general:



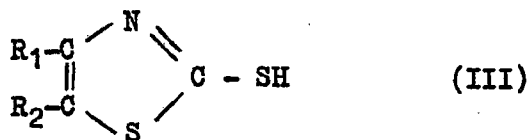
20. en la cual R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un radical alquilo o alquiloxilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, un radical arilo que comprende de 6 a 12 átomos de carbono, o forman juntos un radical divalente de fórmula general:

25.



(II)

5. en la cual R', R'', R''' y R''', idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alquilo o alquilo xilo que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, un radical arilo que comprende de 6 a 12 átomos de carbono; R₃ y R₄, idénticos o diferentes, designan un átomo de hidrógeno; radicales alquilo lineales o ramificados que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono; radicales cicloalquilo que comprenden de 5 a 12 átomos de carbono; radicales arilalquilo que comprenden de 7 a 15 átomos de carbono, o forman juntos y con el átomo de nitrógeno al cual van unidos, un heterociclo que comprende de 5 a 7 eslabones y de 1 a 3 heteroátomos tomados del grupo del nitrógeno, del oxígeno o del azufre, eventualmente sustituidos por grupos alquilo o alquilo xilo que comprenden de 1 a 5 átomos de carbono; por reacción de un mercaptotiazol de fórmula general:



(III)

con un compuesto de fórmula general:



(IV)

en las cuales R₁, R₂, R₃, R₄ poseen los significados dados anteriormente, en presencia de oxígeno o de un gas que lo con



tenga, caracterizado por el hecho de que se opera en presencia de cobre metálico o de un derivado del cobre que no sean ftalocianinas.

- En las fórmulas (I) y (II), R_1 , R_2 , R' , R'' , R''' y R'''' representan más particularmente un átomo de cloro o de bromo; un radical alquilo tal como los radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, t.butilo, pentilo; un radical metiloxilo, etiloxilo, propiloxilo, butiloxilo; R_3 y R_4 representan un grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec.butilo, t-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, hexilo, heptilo, n-octilo, decilo; ciclopentilo, ciclohexilo, metil-2 ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclododecilo; benzilo, N-feniletilo o forman con el átomo de nitrógeno al cual van unidos un ciclo piperidilo, morfolilo, pirrolidilo, N-alquilpiperazilo, dimetil-3,5 morfolilo, dimetil-2,6 morfolilo, metil-2 etil-5 piperidilo, hexahidroazepinilo.

Como ejemplos específicos de mercapto-2 tiazoles a los cuales puede recurrirse para preparar las sulfenamidas de fórmula (I) pueden citarse:

20. Mercapto-2 tiazol
 mercapto-2 metil-4 tiazol
 mercapto-2 etil-4 tiazol
 mercapto-2 n-propil-4 tiazol
 mercapto-2 n-butil-4 tiazol
25. mercapto-2 dimetil-4,5 tiazol
 mercapto-2 di-n-butil-4,5 tiazol
 mercapto-2 fenil-4 tiazol
 mercapto-2 benzotiazol
 mercapto-2 metil-4 benzotiazol
30. mercapto-2 metil-5 benzotiazol



- mercapto-2 metil-6 benzotiazol
 mercapto-2 dimetil-4,5 benzotiazol
 mercapto-2 fenil-4 benzotiazol
 mercapto-2 metoxi-4 benzotiazol
 5. mercapto-2 metoxi-6 benzotiazol
 mercapto-2 dimetoxi-5,6 benzotiazol
 mercapto-2 metoxi-6 nitro-4 benzotiazol
 mercapto-2 etoxi-6 benzotiazol
 mercapto-2 cloro-4 benzotiazol
 10. mercapto-2 cloro-5 benzotiazol
 mercapto-2 cloro-7 benzotiazol
 mercapto-2 cloro-5 metoxi-6 benzotiazol
 mercapto-2 cloro-5 nitro-4 benzotiazol
 mercapto-2 cloro-5 nitro-6 benzotiazol
 15. mercapto-2 dicloro-4,5 benzotiazol
 mercapto-2 dicloro-4,7 benzotiazol
 mercapto-2 nitro-5 benzotiazol.

Los mercapto-2 benzotiazoles constituyen una clase preferida de compuestos de partida para preparar las sulfenamidas por el procedimiento del invento.

20. Entre los derivados nitrogenados de fórmula (III) pueden utilizarse en particular el amoniaco; aminas primarias como metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, sec-butilamina, t-butilamina, n-pentilamina, isopentilamina, t-pentilamina, n-hexilamina, t-octilamina, n-octilamina, ciclopentilamina, ciclohexilamina, metil-2 ciclohexilamina, (ciclopentilmetil)amina, bencilamina, α -metilbencilamina; aminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, di-n-propilamina, di-isopropilamina, dibutilamina, di-t-butilamina, di-n-pentilamina, di-isopentilamina, diciticlohexilamina,



etilciclohexilamina, metil-n-butilamina, metilbencilamina; bases heterocíclicas como piperidina, morfolina, pirrolidina, dimetil-2,6 morfolina, dimetil-3,5 morfolina, hexahidroazepina, mono-N-metil-piperazina, N-etilpiperazina, tiomorfolina, metil-2 etil-5 piperidina.

5.

Como ejemplos específicos de tiazolsulfenamidas que pueden obtenerse por el procedimiento del invento pueden citarse:

tiazolsulfenamida

10.

N-isopropiltiazolsulfenamida

dimetil-4,5 tiazolsulfenamida

N-t-butil metil-4 tiazolsulfenamida

N-ciclohexil metil-4 tiazolsulfenamida

N,N-dietil metil-4 tiazolsulfenamida

15.

N-isopropil metil-4 tiazolsulfenamida

N-isopropil dimetil-4,5 tiazolsulfenamida

N,N-diciclohexil fenil-4 tiazolsulfenamida

N,N-diciclopentil fenil-4 tiazolsulfenamida

N,N-dietiltiazolsulfenamida

20.

N,N-dietil dimetil-4,5 tiazolsulfenamida

N,N-dimetil etil-4 tiazolsulfenamida

N,N, 4,5-tetrametiltiazolsulfenamida

N,N,4-trietiltiazolsulfenamida

N-sec-butil dimetil-4,5 tiazolsulfenamida

25.

N-ciclohexiltiazolsulfenamida

N-ciclohexil dimetil-4,5 tiazolsulfenamida

N-ciclohexil etil-4 tiazolsulfenamida

N,N-dipentil dimetil-4,5 tiazolsulfenamida

benzotiazolsulfenamida

30.

N-metilbenzotiazolsulfenamida

419337

- 8 -



- N,N-dimetilbenzotiazolsulfenamida
N-etilbenzotiazolsulfenamida
N,N-dietilbenzotiazolsulfenamida
N-ciclohexilbenzotiazolsulfenamida
5. N,N-diciclohexilbenzotiazolsulfenamida
N-ciclopentilbenzotiazolsulfenamida
N,N-di-n-butylbenzotiazolsulfenamida
N-propilbenzotiazolsulfenamida
N-isopropilbenzotiazolsulfenamida
10. N,N-diisopropilbenzotiazolsulfenamida
N- α -metilbencilbenzotiazolsulfenamida
N-t-octilbenzotiazolsulfenamida
N-bencilbenzotiazolsulfenamida
N-metil N-ciclohexilbenzotiazolsulfenamida
15. N-etil N-ciclohexilbenzotiazolsulfenamida
N-ciclohexil nitro-6 benzotiazolsulfenamida
N-butylbenzotiazolsulfenamida
N-t-butylbenzotiazolsulfenamida
N-sec-butylbenzotiazolsulfenamida
20. N-morfolinilbenzotiazolsulfenamida
N-(dimetil-2,6 morfolinil)benzotiazolsulfenamida
N-(dimetil-3,5 morfolinil)benzotiazolsulfenamida
N-piperidinilbenzotiazolsulfenamida
N-pirrolidinilbenzotiazolsulfenamida
25. N-hexahidroazepinilbenzotiazolsulfenamida.

El cobre metálico puede utilizarse en forma de polvo de granulometría variable.

- Aunque el cobre metálico asegura un desarrollo normal de la condensación oxidante de los mercapto-2 tiazoles y de las aminas o del amoniaco, es preferible recurrir a sus deri-
- 30.



- vados otros que sus complejos con las ftalocianinas. En este caso el grado de oxidación del metal no es crítico, no más que la naturaleza del resto que lo acompaña. Por razones prácticas es sin embargo preferible escoger un compuesto soluble en el medio reaccional utilizado que puede ser un medio acuoso, orgánico o hidroorgánico. De una manera general pueden utilizarse derivados minerales u orgánicos. Como ejemplo de derivados minerales pueden citarse los óxidos de cobre (Cu_2O ; CuO), las sales de ácidos minerales tales como los halogenuros (cloruro cuproso o cúprico, bromuro cuproso o cúprico), los sulfuros de cobre (Cu_2S ; CuS); los tiosulfatos de cobre ($\text{Cu}_2\text{H}_4(\text{S}_2\text{O}_3)_3$); los sulfitos de cobre (Cu_2SO_3 , H_2O ; $\text{Cu}(\text{Cu}(\text{SO}_3))_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); los sulfatos neutros cuprosos y cúpricos (Cu_2SO_4 ; CuSO_4 , H_2O ; CuSO_4 , $3\text{H}_2\text{O}$; CuSO_4 , $5\text{H}_2\text{O}$); los sulfatos básicos de cobre de fórmula SO_3 , 4CuO , $n\text{H}_2\text{O}$; los nitratos cuprosos o cúpricos; los fosfatos cuproso y cúprico; los boratos de cobre; los cianuros de cobre; el cuprocianuro de cobre ($\text{Cu}(\text{Cu}(\text{CN})_2)_2$, $5\text{H}_2\text{O}$); los tiocianatos de cobre; puede recurrirse igualmente a sales dobles de cobre y de metales alcalinos o alcalino-térreos ($\text{K}_2(\text{CuCl}_3)$; $\text{K}(\text{CuCl}_2)$, H_2O por ejemplo).
- Entre los derivados orgánicos del cobre, sus sales o complejos con los ácidos mono o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos, aromáticos eventualmente sustituidos por un átomo de halógeno o uno o varios grupos funcionales tales como los grupos hidroxilo, tiol, nitro, nitrilo, aldehído. Como ejemplos de ácidos carboxílicos cuyas sales de cobre pueden utilizarse se pueden citar los ácidos fórmico, acético, cloroacético, dicloroacético, propiónico, butírico, caprónico, valérico, actanoico, decanoico, oxálico, adípico, tártrico, ciclohexanocarboxílico, naftéico, benzoico, ftálicos,



naftóicos, salicílico.

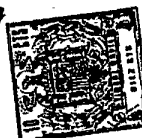
- A título de ejemplos específicos de sales de cobre de ácidos carboxílicos pueden citarse los acetatos cuprosos y cúpricos ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{H}_2\text{O}$); el formiato cúprico;
5. los acetatos básicos de cobre ($2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{Cu}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{Cu}(\text{OH})_2, 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 2\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2, 2\text{H}_2\text{O}$); los formiatos básicos de cobre ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Cu}(\text{HCOO})_2; 2\text{Cu}(\text{OH})_2$); los propionatos, butiratos, pentanoatos, octoatos de cobre; los oxalatos de cobre, los
10. resيناتos, los naftenatos, los bencenocarboxilatos, los salicilatos de cobre.

- Otra clase preferida de derivados orgánicos del cobre está constituida por las sales de los ácidos alquil-cicloalquil-, arilalquil- arilmono- o polisulfónicos como los ácidos
15. metanosulfónico, etanosulfónico, etanodisulfónico, bencenosulfónico, toluenosulfónico, naftalenosulfónico.

- Otro grupo de compuestos orgánicos del cobre que pueden utilizarse ventajosamente en el procedimiento del invento está formado por los quelatos del cobre y de compuestos dicarbonylados tales como los β -cetoaldehidos, (propionilacetaldehido; bencilacetaldehido) los β -cetoésteres (acetilacetato de metilo, de etilo; benzoilacetato de metilo, de etilo); y en particular las β -dicetonas como acetilacetona (pentano-diona-
20. 2,4), hexano-diona-2,4, heptano-diona-2,4, metil-5 hexano-diona-2,4, octano-diona-2,4, metoxi-3 pentano-diona-2,4, heptano-
25. -diona-3,5, trifluor-1,1,1 pentano-diona-2,4, benzoilacetona, dibenzoilmetano, 1'0.metoxibenzoilacetona, trifluor-1,1,1-benzoil-2 acetona, β -naftóil-trifluoracetona, metil-3 pentano
30. diona-2,4, butil-3 pentano-diona-2,4, cicloheptano-diona-1,3, ciclohexano-diona-1,3, dimetil-5,5 ciclohexano-diona-1,3)dime



- dona), acetil-2 ciclohexanona, hexahidronaftaleno diona-1,8, hidroxi-1 benzoil-acetona. Como ejemplos de derivados del cobre pertenecientes a este grupo pueden citarse el bis(pentanodionato-2,4)cobre; el bis(bromo-3 pentanodionato-2,4)cobre; el bis(cloro-3 pentanodionato-2,4) cobre; el bis(cloro-1 difluor-1,1 pentanodionato-2,4) cobre; el bis(trifluor-1,1,1 pentanodionato-2,4)cobre; bis(etil-3 pentanodionato-2,4)cobre; el bis(metil-3 pentanodionato-2,4)cobre; bis(metil-3 fenil-1 pentanodionato-2,4)cobre; el bis(bencil-3 pentanodionato-2,4) cobre; el bis(butil-3 pentanodionato-2,4)cobre; el bis(metoxi-1 metil-3 pentanodionato-2,4)cobre; el bis(metoxi-3 pentanodionato-2,4)cobre; el bis(hexanodionato-2,4)cobre; el bis(dimetil-5,5 hexanodionato-2,4)cobre; el bis(dimetil-1,2 heptanodionato-3,5)cobre; el bis(etil-5 decanodionato-4,6)cobre; el bis(etil-3 heptanodionato-2,4)cobre; el bis(acetil-3 ciclopentanodionato-2,4)cobre; el bis(ciclohexanodionato-1,3)cobre; el bis(dimetil-5,5 ciclohexanodionato-1,3)cobre; el bis(ciclododecanodionato-1,3)cobre; el bis(ciclododecanodionato-1,3)cobre; el bis(ciclododecanodionato-1,3)cobre.
- Además de los grupos de derivados del cobre citados anteriormente puede también recurrirse a sus quelatos o complejos con compuestos donadores de dipolos electrónicos tales como las bases heterocíclicas sustituidas o no por grupos funcionales (piridina; bipyridina; piperidina; quinoleina; isoquinoleina; fenantrolina, hidroxi-8 quinoleina; los fenoles sustituidos o no (nitrosfenoles; nitrofenoles; o,o'-dihidroxiazobenceno); las fosfinas; las arsinas; las estibinas.
- Las sales de cobre de ácidos minerales o de ácidos carboxílicos alifáticos saturados (o sus mezclas) que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono o los B-dicetonatos, y en par-



5. ticular los acetilacetatos de cobre constituyen clases de productos que presentan una ventaja considerable con relación a las ftalocianinas metálicas de grupos hidrófilos cuyo empleo se preconiza en la patente canadiense 863.351 ya que son productos corrientes, fáciles de preparar.
10. La relación molar de amoniaco o amina respecto al mercaptotiazol puede variar en límites bastante amplos según las condiciones de la reacción cuando se realiza esta última en agua o en un disolvente orgánico o pueden utilizarse cantidades de reactivos cercanas a la estequiometría, siendo en este caso la relación molar de aproximadamente 1, aunque se prefiere utilizar un exceso de compuesto nitrogenado que puede ser de 2 a 5 veces la cantidad molar de mercaptotiazol. Es todavía más ventajoso, en el caso de las aminas, emplearlas como disolvente de la reacción.
15. Como disolventes orgánicos utilizables para efectuar la condensación de los mercaptotiazoles y de los compuestos nitrogenados pueden citarse alcoholes alifáticos (metanol, etanol, propanol, t-butanol); amidas como dimetilformamida y dimetilacetamida; nitrilos como acetonitrilo; ésteres como los acetatos de metilo y de etilo; aminas terciarias como trietilamina, trietilamina; bases terciarias heterocíclicas como piridina; hidrocarburos aromáticos como benceno y tolueno.
20. La cantidad de cobre utilizado expresada por la relación del número de átomos-gramos de cobre respecto al número de moles de mercapto-2 tiazol puede variar en límites bastante amplos. De manera más precisa esta relación puede estar comprendida entre 0,0001 y 0,5 y con preferencia entre 0,001 y 0,1.
25. .
30. .



La reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 0 y 200°C, con preferencia entre 20 y 150°C, pudiendo variar la presión parcial de oxígeno entre 0,1 y 30 bares.

5. La realización práctica del procedimiento del invento es de una gran simplicidad puesto que basta poner en contacto los reactivos líquidos que contienen el catalizador con oxígeno o un gas que lo contenga según las técnicas corrientes propias para efectuar las reacciones entre una fase líquida y una fase gaseosa, detener la reacción cuando aproximadamente la cantidad teórica de oxígeno ha sido absorbida, o sea 1 mol de oxígeno por dos moles de mercapto-2 tiazol.
10. Tal procedimiento se presta muy particularmente bien a una realización continua.

15. Los ejemplos siguientes ilustran el invento y en particular muestran como puede ponerse en práctica.

EJEMPLO 1

20. En un reactor de vidrio cilíndrico de 200 cm³ que comprende una doble cubierta para la circulación de un líquido caliente, equipado con un termómetro, un refrigerante ascendente, una llegada de gas y un sistema de agitación, se carga 30,5 g de ciclohexilamina, 5,16 g de mercapto-2 benzotiazol y 200 mg de acetato cúprico deshidratado. Se agita hasta la disolución, se purga el aparato con oxígeno y se lleva el contenido del matraz a 75°C. Se acopla entonces el matraz
25. a una bomba de oxígeno y se mantienen estas condiciones durante 1 hora 6 minutos, tiempo durante el cual han sido absorbidos 280 cm³ de oxígeno.

30. Se enfría el contenido del matraz a 20°C y después se dosifica la ciclohexilamina por potencimetría (se han transformado 34,5 mmoles). Se observa por otra parte por análisis



- cromatográfico en capa delgada efectuado sobre una muestra de mezcla reaccional que la totalidad del mercapto-2 benzotiazol ha sido transformado. Se diluye a continuación el contenido del matraz por 2 veces su volumen de agua de forma que se precipita la N-ciclohexilbenzotiazolsulfenamida que se separa por filtración, se lava en filtro por agua destilada, se escurre y se seca a peso constante en la estufa a vacío. Se obtiene de esta forma 6,8 g de un producto que contiene 98,9 % de N-ciclohexilbenzotiazolsulfenamida y 1,1 % de ciclohexilamina. Contando con benzotiazolsulfenamida en solución en el filtrado, se ha formado en total 29,5 mmoles del producto deseado, lo que corresponde a los rendimientos siguientes:
- 98 % con relación al mercapto-2 benzotiazol utilizado y al oxígeno absorbido.
- 85 % con relación a la ciclohexilamina transformada.
- Los rendimientos en sulfenamida precipitada son respectivamente de 86 % y 75 %.

EJEMPLO 2

- Se opera como en el ejemplo 1 a 25°C y a 50°C, siendo la duración de absorción del oxígeno respectivamente de 1 hora 40 minutos y 1 hora 45 minutos. Los rendimientos en sulfenamida precipitada con relación al mercapto-2 benzotiazol empleado han sido los siguientes:
- a 25°C : 40 %
a 50°C : 69 %

EJEMPLO 3

- Se opera como en el ejemplo 1 a 50°C y con una cantidad de acetato de cobre que corresponde a 1 mmol por 50 mmoles de mercapto-2 benzotiazol. La duración de la absorción de



oxígeno es de 2 horas 45 minutos. El rendimiento en sulfenamida precipitada es de 71 % con relación al mercapto-2 benzotiazol transformado.

EJEMPLO 4

5. Se opera como en el ejemplo 1 a 50°C, reemplazando la ciclohexilamina por la morfolina. Se obtiene la sulfenamida correspondiente con un rendimiento en producto precipitado de 86 % con relación al mercapto-2 benzotiazol. La duración de la reacción ha sido de 4 horas 20 minutos, al cabo de cuyo tiempo la cantidad teórica de oxígeno ha sido absorbida.

EJEMPLOS 5 a 13

10. Se opera como en el ejemplo 1, pero a 50°C y reemplazando el acetato de cobre por diversos derivados del cobre. Se han obtenido los resultados consignados en la tabla siguiente en la cual los rendimientos se expresan en sulfenamida precipitada con relación al mercapto-2 benzotiazol cargado.

Ejemplo	Catalizador	Duración	Rendimientos
5	nitrate cúprico	2 h 50 mn	77 %
20.	6 yoduro cúprico	6 h 05 mn	82 %
	7 cianuro cúprico	3 h 50 mn	70 %
	8 acetilacetato cúprico	3 h 30 mn	60 %
	9 óxido cuproso	6 h 45 mn	75 %
	10 sulfato cúprico	5 h 45 mn	75 %
25.	11 cloruro cuproso	5 h	75 %
	12 cloruro cúprico	3 h	80 %
	13 cobre	4 h 15 mn	72 %

EJEMPLOS 14 a 18

30. Se opera siguiendo la técnica del ejemplo 1 en presencia de un co-disolvente en las condiciones siguientes:



temperatura: 50°C

relación Cu/mercapto-2 benzotiazol: 1/30

relación molar ciclohexilamina/mercapto-2 benzotiazol: 5

relación volúmica ciclohexilamina/co-disolvente: 1

5. Se han obtenido los resultados siguientes:

Ejemplo	Co-disolvente	Duración	Rendimientos (1)
14	agua	2 h 15 mn	82 %
15	dimetilformamida	2 h 20 mn	81 %
16	etanol	6 h 30 mn	60 %
10. 17	trietilamina	3 h 10 mn	85 %
18	dimetilsulfóxido	3 h 30 mn	86,1 %

(1) los rendimientos se expresan como en los ejemplos 5 a 13.

EJEMPLO 19

15. Se opera como en el ejemplo 1 pero a 25°C cargando las cantidades siguientes de reactivos:

mercapto-2 benzotiazol : 5,15 g

t-butilamina a 96,3 % en peso : 24,80 g

acetato cúprico : 0,200 g

20. La absorción de oxígeno se prosigue durante 6 horas 20 minutos a 25°C, tiempo tras el cual se ha absorbido 270 cm³ de oxígeno. La masa reaccional espesa y heterogénea así obtenida se enfría a 20°C y después se diluye por adición de 70 cm³ de agua destilada. Se agita durante 20 minutos y después se filtra el sólido en suspensión, obteniéndose de esta

25. forma 5,03 g de un producto que, después de secado a peso constante a 50°C a presión reducida, presenta un punto de fusión de 109°C y en el cual se dosifica 91 % de N-t-butilbenzotiazolsulfenamida (mediante descomposición por H₂S y dosificación de la amina liberada por HCl N/2) identificada por

30. cromatografía en capa delgada. El rendimiento es de 62,5 %



dos de cobre; las sales de ácidos minerales; las sales de ácidos carboxílicos; las sales de ácidos sulfónicos; los complejos y los quelatos de cobre con aglutinantes mono- o polidentados.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque como derivados del cobre se utilizan los cloruros, bromuros, sulfatos, nitratos, fosfatos, boratos, sulfuros, tiosulfatos, cianuros, cuprocianuros, tiocianatos cuprosos o cúpricos; los formiatos, acetatos, propionatos, butiratos, pentanoatos, octoatos, oxalatos, resinatos, naftenatos, bencenocarboxilatos y salicilatos de cobre; los β -dicetonatos de cobre; los complejos del cobre con bases heterocíclicas tales como la piridina, el bipyridilo, la piperidina, la quinoleína, la isoquinoleína, la fenantrolina, la hidróxi-B
10. quinoleína; con fenoles, fosfinas, arsinas y estibinas.
15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la reacción se halla comprendida entre 0 y 200°C, y la presión parcial de oxígeno está comprendida entre 0,1 y 30 bares.
20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar del compuesto nitrogenado con relación al mercapto-2 tiazol es de al menos 1 y con preferencia de al menos 2.
25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción tiene lugar en agua o en un disolvente orgánico.
- 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se utiliza como disolvente un exceso de la amina puesta a reaccionar con el mercapto-2 tiazol.
30. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-

Peg



rizado porque la relación del número de átomos-gramos de cobre respecto al número de moles de mercapto-2 tiazol se halla comprendida entre 0,0001 y 0,5.

5. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se detiene cuando ha sido absorbida una cantidad de oxígeno sensiblemente equivalente a 1 mol por 2 moles de mercapto-2 tiazol.

10. 10ª.- Procedimiento para preparar tiazolsulfenamidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 20 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 4 OCT. 1973

RHONE-POULENC, S.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MURIEL
p. p. Firmados L. G. y M. F.