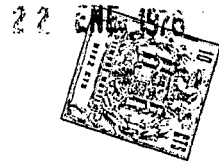


444 530



PATENTE DE INVENCION

Le A 16 226-Sp.

CLASIFICACION: C04D / C08K

Memoria Descriptiva

sobre:

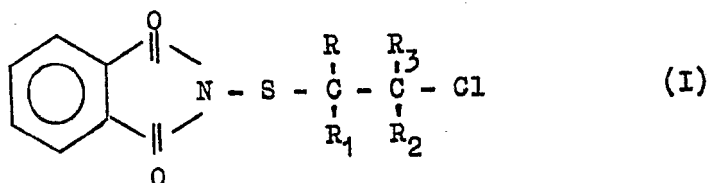
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SULFENAMIDAS.

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

La presente invención se refiere a sulfenamidas ob-
tenidas por adición de N-clorotioftalimida a compuestos que
contienen uno o dos enlaces dobles olefínicos. En el caso
donde las monoolefinas se emplean para reacciones de adición,
5 las sulfenamidas según la presente invención se pueden repre-



sentar por la siguiente fórmula general:



5 donde R, R₁, R₂, R₃ son iguales ó diferentes y significan H, un resto alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 24 átomos de carbono, un resto cicloalquilo conteniendo 4 a 10 átomos de carbono de anillo y que pueden estar sustituidos por
10 restos alquilo de cadena recta o ramificada con 1 a 12 átomos de carbono o por restos arilo conteniendo 6 a 10 átomos de carbono; un resto arilo con 6 ó 10 átomos de carbono de anillo que pueden estar sustituidos por restos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o por cloro o bromo, grupos ciano o nitro o restos acilo aromáticos con 7 u 11 átomos de carbono; un
15 grupo nitrilo, cloro o bromo o restos acilo alifáticos con 1 a 10 átomos de carbono o restos acilo aromáticos con 7 u 11 átomos de carbono, un grupo éster de ácido carboxílico con 1 - 4 átomos de carbono en el componente alcohol, un resto alcoxí con 1 - 6 átomos de carbono; restos aciloxi, cuyo componente ácido carboxílico alifático contiene 1 a 10 átomos de carbono o cuyo componente ácido carboxílico aromático contiene
20 7 ó 11 átomos de carbono, o un resto heterocíclico con 5 a 10 átomos de carbono que, adicionalmente al carbono, puede contener asimismo 1 ó 2 átomos de oxígeno, nitrógeno o de azufre y que, opcionalmente, puede estar sustituido por restos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o restos arilo con 6 ó 10
25 átomos de carbono.

Además, R₁ puede formar junto con R₂ un sistema de



anillo alicíclico con 4 a 12 miembros, en caso dado sustituido por restos alquilo conteniendo 1 a 12 átomos de carbono o restos arilo conteniendo 6 ó 10 átomos de carbono, o un sistema de anillo heterocíclico con 5 a 10 átomos de carbono de anillo que, adicionalmente al carbono, pueden contener asimismo 1 ó 2 átomos de oxígeno, de nitrógeno o de azufre y que puede estar sustituido por cloro, bromo o restos alquilo conteniendo 1 a 12 átomos de carbono.

La invención se refiere, asimismo, a la obtención de las sulfenamidas arriba mencionadas por adición de N-clorotioftalimidias a compuestos que contienen 1 ó 2 enlaces dobles olefínicos, preferentemente con un enlace doble.

La N-clorotioftalimida, necesaria como producto de partida, se puede obtener por cloración de N,N'-ditio-bis-ftalimida a temperaturas entre 20 y 100°C. La N,N'-ditio-bis-ftalimida se describe en Canadian Journal of Chemistry, volumen 44, página 2172 (1966).

Además de cloro, se pueden emplear también otros agentes de cloración, especialmente cloruro sulfurílico.

Por lo general, la reacción se efectúa con cantidades estequiométricas de N,N'-ditio-bis-ftalimida y cloro o bien agente de cloración, sin embargo, también se puede emplear un reducido exceso, especialmente menos de 10 moles o bien val-~~o~~ de uno o de otro componente de partida.

La reacción se puede efectuar en presencia de un disolvente que sea inerte con respecto al cloro bajo las condiciones de reacción. Disolventes adecuados de esta clase son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos per-halogenados, especialmente tetraclorometano, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, nitrobenzono y, preferentemente, hidrocarburos



clorados aromáticos, especialmente clorobenceno y diclorobenceno.

5 Por lo general, la reacción se efectúa suspendiendo y/o disolviendo la N,N'-ditio-bis-ftalimida en el disolvente y agregando cloro o agente de cloración bajo agitación. Terminada la adición, la mezcla se deja reaccionar durante algún tiempo, el disolvente se destila, en caso dado en vacío, total o parcialmente, y se aísla el producto de reacción. Aquí puede ser especialmente ventajoso destilar el disolvente sólo
10 parcialmente y, a continuación, emplear un disolvente diferente que tenga poco o ningún efecto disolvente sobre el producto de reacción, la clorotio-N-ftalimida, pero que sea miscible con el disolvente empleado durante la reacción.

15 Para esta finalidad, se pueden emplear también ventajosamente aquellos disolventes inertes usuales que no sean inertes con respecto al cloro bajo las condiciones de reacción, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y mezclas, tales como éter de petróleo, bencina ligera. De esta manera, es posible, por ejemplo, precipitar y aislar el producto de reacción de la mezcla de reacción o del disolvente en forma ventajosa mediante métodos conocidos, por ejemplo, por filtración, centrifugado, etc.

20 Por lo general, la reacción se efectúa bajo presión normal, si bien, se puede realizar también a presión más reducida o más elevada. Puede ser especialmente ventajoso efectuar la reacción bajo una presión más elevada hasta unos 10 bar y más específicamente hasta unos 2 bar para obtener así mayor velocidad de reacción y tiempos de reacción más cortos.

30 El procedimiento de la presente invención se puede realizar, naturalmente, también en forma continua, por ejemplo,



en un tubo de reacción o en una cascada de reactores o en cualquier otro tipo de aparato generalmente utilizado para procesos continuos.

5 El segundo producto de partida necesario se selecciona de los siguientes:

1. Compuestos acíclicos con 1 ó 2 enlaces dobles olefínicos conteniendo 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, y que, en caso dado, pueden estar sustituidos por restos cicloalquilo conteniendo 4 - 10 átomos de carbono. Los compuestos acíclicos conteniendo 1 a 2 enlaces dobles olefínicos pueden estar, asimismo, sustituidos por restos arilo conteniendo 6 ó 10 átomos de carbono de anillo, que pueden estar sustituidos por restos acíclicos alifáticos conteniendo cloro o bromo, grupos ciano o bien nitro o por restos acíclicos aromáticos con 7 ú 11 átomos de carbono. Otros sustituyentes son: cloro, bromo, grupos nitrilo, restos acilo alifáticos con 1 a 10 átomos de carbono o restos acilo aromáticos con 7 ú 11 átomos de carbono, un grupo éster de ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono en el componente alcohol, un resto alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, asimismo el resto aciloxi, cuyo componente ácido carboxílico alifático contenga 1 a 10 átomos de carbono y cuyo componente ácido carboxílico aromático contenga 7 ú 11 átomos de carbono.

2. Olefinas cíclicas con 4 a 10 átomos de carbono de anillo, que, en caso dado, pueden estar sustituidas por restos alquilo conteniendo 1 a 12 átomos de carbono o por restos arilo con 6 ó 10 átomos de carbono.

3. Olefinas heterocíclicas con 5 - 10 átomos de anillo que, aparte de carbono, pueden contener 1 ó 2 átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre y, en caso dado, estar sustituidas por res



tos alquilo conteniendo 1 - 6 átomos de carbono o restos ari-
lo conteniendo 6 ó 10 átomos de carbono.

Tales olefinas son, por ejemplo; etileno, propeno,
n-butileno, i-butileno, n-penteno, 2,3-dimetil-1-buteno,
5 2,2,4-trimetil-3-penteno, 2,2,4-trimetil-4-penteno, 2,4,4-tri-
metil-1-penteno, 2,4,4-trimetil-2-penteno, tripropileno,
tetrapropileno, 2,4,4,6,6-pentametil-1-hepteno, tetraisobuti-
leno, butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-butadieno, cloropreno,
estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, diisopropenilben-
10 ceno, estilbenceno, cloruro de vinilo, cloruro de alilo, bromuro
de alilo, cloruro de metalilo, bromuro de metalilo, cloruro
de vinilideno, tricloroetileno, 2,3,4-tricloro-1-buteno, 1,3-
dicloro-2-buteno, 1-bromo-2-buteno, acrilonitrilo, nitrilo de
ácido crotónico, 1,4-diciano-2-buteno, metacrilonitrilo, ceto
15 na metilvinílica, óxido mesitílico, butanona metílica, acrilato
metílico, acrilato etílico, metacrilato metílico, metacri-
lato etílico, crotonato de metilo, crotonato de etilo, éster
etílico de ácido oléico, éster metílico de ácido maléico, és-
ter etílico de ácido fumárico, vinilisopropiléter, viniliso-
20 butiléter, acetato de vinilo, acetato de alilo, 1,2-diaceto-
xi-propeno, 1,1-diacetoxi-2-propeno, ciclobuteno, ciclopente-
no, ciclohexeno, metilciclohexeno, dodecilciclohexeno, ciclo-
hepteno, cicloocteno, pineno, norborneno, canfeno, indeno,
dihidronaftaleno, ciclohexadieno, norbornadieno, vinilciclohe-
25 xeno, etilidennorborneno, dicitlopentadieno, ciclopentadieno,
dihidrofurano, dihidropirano, butadiensulfona, 2-etoxi-dihi-
dropirano, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, 1,2-difenil-
 Δ^3 -pirazolina.

La reacción de la N-clorotioftalimida con las olefi-
30 nas según la presente invención se puede efectuar en presen-



5 cia o bajo ausencia de disolventes. Disolventes adecuados son los disolventes que no reaccionan con la N-clorotioftalimida, tales como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, tolueno, nitrobenzeno, cloroformo, cloruro metilénico, tetraclorometano, tricloroetano, tetracloroetano, dioxano, tetrahidrofurano, dimetilformamida y sulfóxido dimetílico. Se da preferencia al empleo de los disolventes, en los cuales se produce la N-clorotioftalimida, tales como, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, nitrobenzeno o hidrocarburos alifáticos halogenados.

10

15 La reacción se efectúa con 1 a 1,2 moles de monoolefina y, preferentemente, con 1 mol de monoolefina o con 0,5 a 1 moles de diolefina y, preferentemente, con 0,5 moles de diolefina por mol de N-clorotioftalimida. La temperatura de reacción se encuentra en la zona entre -20 y $+60^{\circ}\text{C}$ y, preferentemente, en la zona entre 0 y 40°C . La presión de reacción se encuentra en la zona entre 1 y 6 bar, si bien, la reacción se efectúa preferentemente bajo presión normal.

20 Los componentes se pueden agregar en cualquier orden. Se da preferencia a preparar inicialmente una solución de N-clorotioftalimida e introducir la olefina en la solución así preparada sin aislamiento previo de la N-clorotioftalimida. Las olefinas líquidas se agregan generalmente en forma pura o en forma de soluciones, mientras las olefinas sólidas se agregan generalmente en forma de soluciones, mientras las olefinas gaseosas se introducen en la mezcla de reacción. Los productos de reacción se aíslan según métodos conocidos. Son generalmente compuestos sólidos incoloros e inodoros estables al almacenamiento.

25

30 Según este procedimiento se pueden obtener, por ejemplo



plo, las siguientes nuevas sulfenamidas: 2-cloroetiltioftalimida, 2-cloro-2-metiletiltioftalimida, 2-cloro-2-butil-tioftalimida, 2-cloro-2,2-dimetiletiltioftalimida, 2-cloro-1,1-dimetiletiltioftalimida, 2-cloro-2-isopropil-2-metiletiltioftalimida, 2-cloro-1,1,2-trimetiletiltioftalimida, 2-cloro-1,2,2-trimetil-etiltioftalimida, 2-cloro-2-bromometil-1-metiletiltioftalimida, 2-cloro-1-clorometiletiltioftalimida, 2-cloro-2-feniletiltioftalimida, 2-cloro-2-fenil-2-metiletiltioftalimida, 2-clorocianoetiltioftalimida, 2-cloroacetiletiltioftalimida, 2-clorocarboetoxietiltioftalimida, 2-clorometoxietiltioftalimida, 2-cloroacetoxietiltioftalimida, 2-clorociclobutiltioftalimida, 2-clorociclopentiltioftalimida, 2-clorociclohexiltioftalimida, 2-clorocicloheptiltioftalimida, 2-cloronorborniltioftalimida, 2-cloroindaniltioftalimida, 2-cloro- Δ^3 -ciclopenteniltioftalimida, 2-clorotetrahidropiraniltioftalimida; así como los productos de adición de N-clorotioftalimida con compuestos conteniendo 2 enlaces dobles olefínicos, por ejemplo, butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, cloropreno, divinilbenceno, diisopropenilbenceno, ciclohexadieno, norbornadieno, vinilciclohexeno, etilidennorborneno, diciticlopentadieno o ciclopentadieno.

La adición de N-clorotioftalimida a compuestos que contienen dos enlaces dobles olefínicos conduce, generalmente, a mezclas de mono- y bis-sulfenamidas estructuralmente isoméricas. Además, la adición de N-clorotioftalimida se puede realizar tanto según la regla de Markownikow como también contrario a esta regla, tal como en el caso de los compuestos que contienen un enlace doble olefínico. No es necesaria de la separación de tales mezclas para una aplicación industrial, por ejemplo, como retardadores de la vulcanización.

La presente invención se refiere asimismo al empleo



de las nuevas sulfenamidas como retardadores de la vulcanización para la obtención y elaboración de mezclas a base de caucho natural o sintético.

5 Sorprendentemente se ha descubierto que las sulfenamidas según la presente invención son especialmente adecuadas para su empleo como retardadores de la vulcanización en la obtención y elaboración de mezclas que contienen caucho natural o sintético efectuadas en la forma usual.

10 Cauchos adecuados para la obtención y elaboración de mezclas a base de caucho natural o sintético son, por ejemplo, caucho natural o polímeros sintéticos similares al caucho, obtenidos, por ejemplo, de diolefinas conjugadas, tales como butadieno, dimetilbutadieno, cloropreno, isopreno y homólogos del mismo, o copolímeros de estas diolefinas conjugadas con compuestos de vinilo polimerizables, tales como estireno, α -metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilatos, metacrilatos, también los terpolímeros de etileno, propileno y, como mínimo, un dieno no conjugado, por ejemplo, dicitlopentadieno, 5-etilideno-2-norborneno ó 1,4-hexadieno.

20 Los retardadores a emplear según la presente invención se pueden incorporar en el caucho en la forma usual, por ejemplo, mediante rodillos mezcladores o en un mezclador interno, y se agregan preferentemente antes o al mismo tiempo que los demás componentes. Sin embargo, también se pueden
25 agregar como constituyente final de la mezcla.

Los retardadores según la presente invención se emplean preferentemente en cantidades desde un 0,05 a 5,0 % en peso y, con especial preferencia, en cantidades desde un 0,1 a 1,5 % en peso, calculado sobre el caucho. La dosificación
30 real empleada se puede determinar bien por cualquier persona



especializada y depende de lo que desee lograr:

Las mezclas de caucho a tratar contienen los aditivos usuales necesarios para la vulcanización, tales como agentes de vulcanización y aceleradores. Los agentes de vulcanización, por ejemplo, azufre, se pueden emplear en la cantidad usual para la vulcanización, generalmente en una cantidad desde un 0,2 a 5,0 % en peso, calculado sobre el caucho. Ejemplos de aceleradores son los tiazoles, tales como 2-mercaptobenzotiazol o disulfuro dibenzotiacílico, las sulfenemidas tales como benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida, benzotiazil-2-terc.butil-sulfenamida o benzotiazil-sulfenmorfolida, las guanidinas, tales como difenilguanidina o di-o-tolil-guanidina, los ditiocarbamatos tales como dietilditiocarbamato de cinc, y tiuramos tales como disulfuro de tetrametil-tiuramo y monosulfuro de tetrametil-tiuramo.

Asimismo, es posible emplear mezclas de aceleradores. Los aceleradores se emplean, generalmente, en cantidades de un 0,05 a 5 % en peso, calculado sobre el caucho.

La mezcla de caucho puede contener asimismo otros aditivos conocidos, por ejemplo, materiales de carga activos o inactivos tales como creta, hollín, antioxidantes, antiozonantes, ceras, pigmentos, óxido de cinc, ácidos grasos tales como ácido esteárico, o aceites procesadores.

El caucho se puede vulcanizar mediante calentamiento a las temperaturas usuales, preferentemente a una temperatura entre 120°C y 170°C; pudiéndose efectuar la vulcanización también a temperaturas más altas o más bajas.

La invención se explica mediante los ejemplos siguientes que no son limitativos. Siempre que no se indique otra cosa, los valores indicados en las tablas de los ejem-



plios prácticos son partes en peso, calculados por 100,0 partes en peso de caucho.

En mecanismos de rodillos mezcladores se preparan las siguientes mezclas:

5	<u>Aplicación</u>	1	2	3	4	5	6
	Mezcla nº						
	Caucho natural, láminas ahumadas	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	Oxido de cinc	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
10	Acido esteárico	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	Plastificante de aceite mineral aromático	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
15	Hollín de horno altamente resistente a la abrasión	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
20	Plastificante de aceite mineral nafténico	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Azufre	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
25	N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
30	2-clorociclohexiltio-ftalimida	-	0,5	-	-	-	-
	2-clorociclopentil-tioftalimida	-	-	0,5	-	-	-
	2-cloroetil-tioftalimida	-	-	-	0,5	-	-



Mezcla nº	1	2	3	4	5	6
2-cloro-2,2-di- metiletiltio- ftalimida	-	-	-	-	0,5	-
5 2-cloro-1,2,2-tri- metiletiltio- ftalimida	-	-	-	-	-	0,5

10 Para determinar el efecto retardador de las sulfen-
amidas según la presente invención, las mezclas obtenidas se
comprueban mediante un vulcámetro, sistema BAYER (véase
H. Kramer, Gummi-Asbest-Kunststoffe 23, nº 1/1970, páginas 22
y siguientes). Se emplearon los siguientes métodos de ensayo:

15 Tiempo de precuración t_s : determinado en analogía al Mooney
Scorch Time (DIN 53 524): tiempo tomado de la curva del vul-
cámetro para ascender 20 mm sobre el mínimo.

Tiempo de curación t_{90} : tiempo tomado de la curva del vulcáme-
tro para alcanzar 90 % del valor máximo.

Máximo de la lectura del vulcámetro, empezando del nivel míni-
mo (F_a) de la curva del vulcámetro (véase DIN 53 529).



Tabla

Mezcla nº	Retardador de la vulcanización	Tiempo de pre vulcanización (mins)		Tiempo de vulcanización total		
		a 120°C	a 140°C	t ₉₀ (mins)	Fa/Fe (mm)	
5	1	ninguno	38,6	9,9	29,0	127
	2	2-clorociclohexil-tioftalimida	69,3	16,4	35,3	124
10	3	2-clorociclopentil-tioftalimida	67,4	16,4	34,3	123
	4	2-cloroetiltio-ftalimida	48,6	12,1	32,0	133
15	5	2-cloro-2,2-dimetil-etiltioftalimida	55,9	13,9	33,1	131
	6	2-cloro-1,2,2-trimetiletiltio-ftalimida	68,2	16,2	35,1	126

20 Los resultados del ensayo, especialmente los tiempos de la cura previa, indican claramente que las sulfenamidas según la presente invención son retardadores de la vulcanización con un efecto relativamente fuerte.

Ejemplo 1

Adición a ciclohexeno

25 35,6 g (0,1 mol) de N,N'-ditio-bis-ftalimida se introducen en 200 cc de clorobenceno, seguido de la introducción a 35°C de 7,1 g (0,1 mol) de cloro. Después de agitar durante una hora a 35°C se agregan, gota a gota, 17,2 g (0,21 moles) de ciclohexeno a la solución clara, manteniéndose la
30 temperatura por debajo de 40°C, en caso dado bajo ligera refrigeración. La solución descolorida se agita durante una ho-



5 ra a temperatura ambiente y, a continuación, se concentra en vacío. El concentrado se agita con 300 cc de bencina ligera y a continuación se separa por succión. Después de secar se obtienen 56 g del compuesto, que funde a 127°C - 130°C. Punto de fusión después de la recristalización en acetonitrilo: 135°C.

$C_{14}H_{14}ClNO_2S$ (295.8)

calculado: C 56,9 H 4,8 Cl 12,0 N 4,7 S 10,8

encontrado: 57,2 H 4,7 Cl 11,9 N 4,9 S 11,2

10 Los productos de adición (B) mencionados en la tabla I se obtienen en forma similar de las olefinas (A).

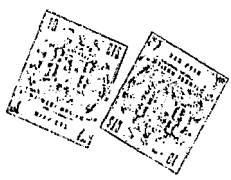


TABLA I


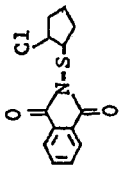

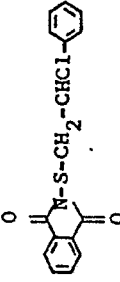

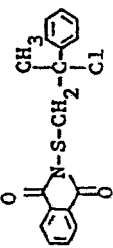
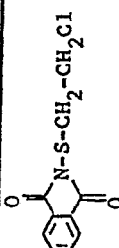
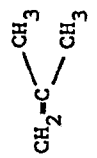
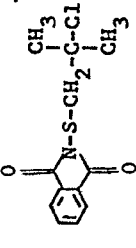
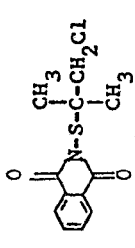
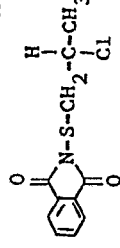
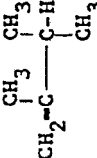
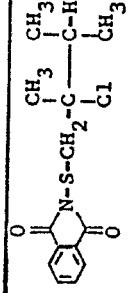

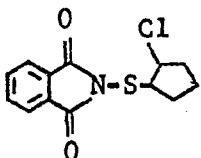

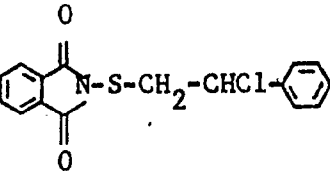
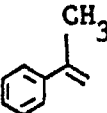
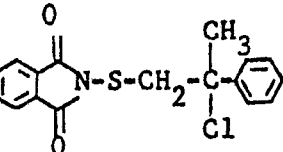
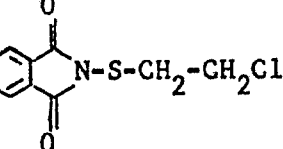
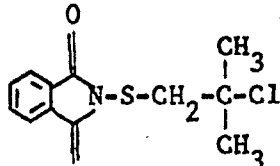
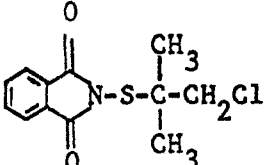
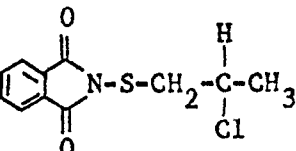
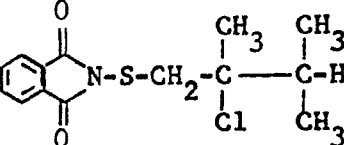
Ejemplo No.	A	B	Rendimiento	p.f.	Análisis elemental
2			90 %	96°	Calculado: C 55.4 H 4.3 Cl 12.6 Encontrado: 55.4 4.3 12.3 Calculado: N 5.0 S 11.4 Encontrado: 5.4 11.7
3			92 %	93°	Calculado: C 60.5 H 3.8 Cl 11.2 Encontrado: 60.6 3.9 11.2 Calculado: N 4.4 S 10.1 Encontrado: 4.7 10.3
4			90 %	93°	Calculado: C 61.5 H 4.3 N 4.2 Encontrado: 61.4 4.4 4.4 Calculado: Cl 10.7 S 9.7 Encontrado: 10.5 9.6
5	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		95 %	119-120°	Calculado: C 49.7 H 3.3 Cl 14.7 Encontrado: 49.6 3.6 14.2 Calculado: N 5.8 S 13.2 Encontrado: 6.0 13.2
6		 60 %  40 %	73 %	100-113°	Calculado: C 53.5 H 4.5 Cl 13.1 Encontrado: 53.6 4.5 13.0 Calculado: N 5.2 S 11.9 Encontrado: 5.3 11.7
7	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$		60 %	103°	Calculado: C 51.6 H 3.9 Cl 13.9 Encontrado: 51.4 4.0 13.6 Calculado: N 5.5 S 12.5 Encontrado: 5.6 12.3
8			75 %	114-117°	Calculado: C 56.5 H 5.4 C 11.9 Encontrado: 56.4 5.2 11.9 Calculado: N 4.7 S 10.7 Encontrado: 5.0 10.7

TABLA I

Ejemplo No.	A	B	Rendimiento	P.º
2			90 %	96
3			92 %	93
4			90 %	94
5	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		95 %	100
6	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	 60 %  40 %	73 %	100
7	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$		60 %	100
8	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ \text{C}-\text{H} & \\ & \\ \text{CH}_3 & \end{matrix}$		75 %	100



mien-	p.f.	Análisis elemental
%	96°	Calculado: C 55.4 H 4.3 Cl 12.6 Encontrado: 55.4 4.3 12.3 Calculado: N 5.0 S 11.4 Encontrado: 5.4 11.7
%	93°	Calculado: C 60.5 H 3.8 Cl 11.2 Encontrado: 60.6 3.9 11.2 Calculado: N 4.4 S 10.1 Encontrado: 4.7 10.3
%	93°	Calculado: C 61.5 H 4.3 N 4.2 Encontrado: 61.4 4.4 4.4 Calculado: Cl 10.7 S 9.7 Encontrado: 10.5 9.6
%	119- 120°	Calculado: C 49.7 H 3.3 Cl 14.7 Encontrado: 49.6 3.6 14.2 Calculado: N 5.8 S 13.2 Encontrado: 6.0 13.2
	100- 113°	Calculado: C 53.5 H 4.5 Cl 13.1 Encontrado: 53.6 4.5 13.0 Calculado: N 5.2 S 11.9 Encontrado: 5.3 11.7
	103°	Calculado: C 51.6 H 3.9 Cl 13.9 Encontrado: 51.4 4.0 13.6 Calculado: N 5.5 S 12.5 Encontrado: 5.6 12.3
	114- 117°	Calculado: C 56.5 H 5.4 C 11.9 Encontrado: 56.4 5.2 11.9 Calculado: N 4.7 S 10.7 Encontrado: 5.0 10.7

Tabla 1 continuación.

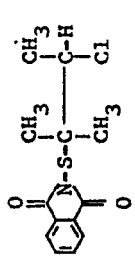
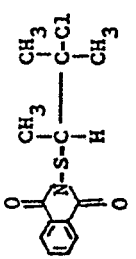

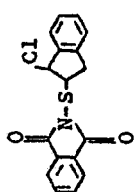
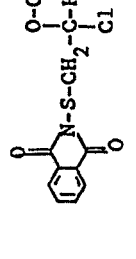

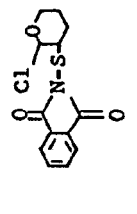
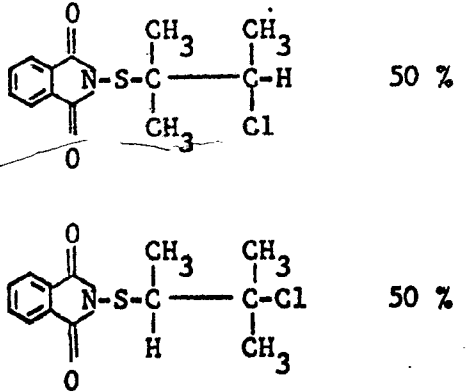
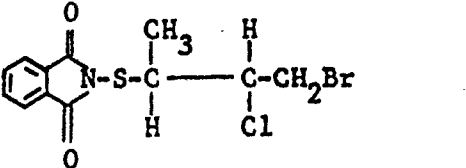

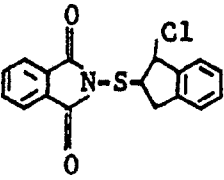
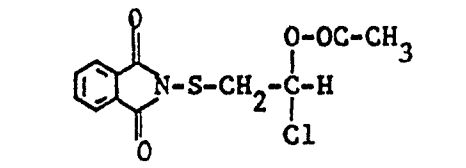

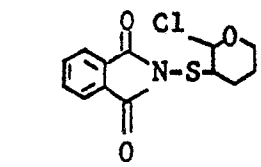
Example No.	A	B	Rendimiento	p.f.	Análisis elemental
9	<chem>CC(C)C</chem>	 <chem>CC(C)C</chem> 50 %	78 %	109-112°	Calculado: C 55.0 H 5.0 Cl 12.5 Encontrado: 55.1 4.9 11.9 Calculado: N 5.0 S 11.3 Encontrado: 4.9 11.7
10	<chem>CC(C)CBr</chem>	 <chem>CC(C)CBr</chem> 50 %	60 %	107°	Calculado: C 41.3 H 3.2 Cl 10.2 Encontrado: 41.6 3.3 10.2 Calculado: N 4.0 S 9.2 Br 22.9 Encontrado: 4.1 9.5 22.5
11			79 %	123-126°	Calculado: C 62.0 H 3.0 Cl 10.8 Encontrado: 62.0 3.6 10.4 Calculado: N 4.2 S 9.7 Encontrado: 4.2 9.7
12	<chem>CC(=O)OCC</chem>	 <chem>CC(=O)OCC</chem>	91 %	142-145°	Calculado: C 49.3 H 3.4 Cl 12.1 Encontrado: 49.3 3.9 11.8 Calculado: N 4.8 S 10.4 Encontrado: 4.9 10.8
13			45 %	120-121°	Calculado: C 52.5 H 4.1 Cl 11.9 Encontrado: 52.5 3.9 11.7 Calculado: N 4.7 S 10.8 Encontrado: 4.6 10.6



Tabla 1 continuación.

Example No.	A	B	Rendimiento
9	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$		78 %
10	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$		60 %
11			79 %
12	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$		91 %
13			45 %



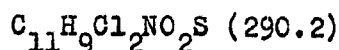
mien-	p.f.	Análisis elemental
%	109- 112°	Calculado: C 55.0 H 5.0 Cl 12.5 Encontrado: 55.1 4.9 11.9 Calculado: N 5.0 S 11.3 Encontrado: 4.9 11.7
%	107°	Calculado: C 41.3 H 3.2 Cl 10.2 Encontrado: 41.6 3.3 10.2 Calculado: N 4.0 S 9.2 Br 22.9 Encontrado: 4.1 9.5 22.5
%	123- 126°	Calculado: C 62.0 H 3.0 Cl 10.8 Encontrado: 62.0 3.6 10.4 Calculado: N 4.2 S 9.7 Encontrado: 4.2 9.7
%	142- 145°	Calculado: C 49.3 H 3.4 Cl 12.1 Encontrado: 49.3 3.9 11.8 Calculado: N 4.8 S 10.4 Encontrado: 4.9 10.8
%	120- 121°	Calculado: C 52.5 H 4.1 Cl 11.9 Encontrado: 52.5 3.9 11.7 Calculado: N 4.7 S 10.8 Encontrado: 4.6 10.6



Ejemplo 14

Adición a cloruro alílico

35,6 g (0,1 mol) de N,N'-ditio-bis-ftalimida se in-
troducen inicialmente en 200 cc de clorobenceno, seguido de
5 la introducción a 35°C de 7,1 g (0,1 mol) de cloro. Después
de agitar durante otra hora a 35°C se le agregan a la solu-
ción clara 16,8 g (0,22 moles) de cloruro alílico. La mezcla
se agita durante otras 24 horas a temperatura ambiente y los
cristales formados se separan a continuación por succión.
10 Rendimiento 36 g, correspondiente a un 62 % de la teoría.
P.f. 129 - 131°C (en tolueno)



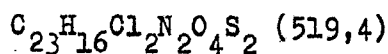
calculado: C 45,6 H 3,1 Cl 24,4 N 4,8 S 11,0

encontrado: 45,3 3,1 23,6 4,8 11,0

15 Ejemplo 15

Adición a ambos enlaces dobles de norbornadieno

35,6 g (0,1 mol) de N,N'-ditio-bis-ftalimida se in-
troducen inicialmente en 200 cc de clorobenceno, seguido de
la introducción a 35°C de 7,1 g (0,1 mol) de cloro. Después
20 de agitar durante otra hora a 35°C se agregan, gota a gota,
9,2 g de norbornadieno. La mezcla se agita durante 24 horas
a temperatura ambiente, seguido de la adición de 200 cc de
éter de petróleo. Después de filtrar por succión el producto
se lava una vez con 50 cc de éter de petróleo. Después de se-
25 car, el producto tiene un punto de fusión de 185°C. Rendimien-
to: 32 g, correspondiente a un 61,5 % de la teoría.



calculado: C 53,2 H 3,1 Cl 13,7 N 5,4 S 12,3

encontrado: 53,6 3,1 13,1 5,4 12,4



Ejemplo 16

Adición a ambos enlaces dobles de isopreno

Se procede como en el ejemplo 15 empleando 6,8 g
 (0,1 mol) de isopreno en lugar de norbornadieno obteniéndose
 5 un producto de adición con isopreno del punto de fusión 190°C
 (en glicolmonometiléter). Rendimiento 17 g, correspondiente
 a un 34,5 % de la teoría.

$C_{21}H_{16}Cl_2N_2O_4S_2$ (495,4)
 calculado: C 50,9 H 3,3 Cl 14,3 N 5,7 S 12,9
 10 encontrado: 51,3 3,3 14,2 5,8 12,8

Ejemplo 17

Adición a un enlace doble de ciclopentadieno

35,6 g (0,1 mol) de N,N'-ditio-bis-ftalimida se in-
 troducen inicialmente en 200 cc de clorobenceno, seguido de
 15 la introducción de 7,1 g de cloro a 35°C. Después de agitar
 durante otra hora a 35°C la solución clara formada se agrega
 gota a gota, a 0°C, a una solución de 14,5 g de ciclopentadie-
 no en 50 cc de clorobenceno. Después de agitar durante otras
 5 horas a temperatura ambiente se evapora en vacío la mitad
 20 del clorobenceno y al residuo se le agregan 100 cc de bencina
 ligera. Después de separar por succión y recrystalizar en ci-
 clohexano, el producto funde a 72 - 76°C. Rendimiento 12 g,
 correspondiente a un 21,5 % de la teoría.

$C_{13}H_{10}ClNO_2S$ (279,8)
 25 calculado: C 55,8 H 3,6 Cl 12,7 N 5,0 S 11,4
 encontrado: 55,5 3,1 13,1 5,0 11,5



Ejemplo 18

El ejemplo 18 demuestra la preparación del compuesto del ejemplo 1 mediante la reacción consecutiva de ftalimida con S_2Cl_2 , clorólisis de la N,N'-ditioftalimida formada como producto intermedio y adición ulterior de la N-clorotioftalimida con ciclohexeno en un así llamado procedimiento de un sólo recipiente.

147 g (1 mol) de ftalimida se introducen inicialmente en 1 litro de clorobenceno, seguido por la adición de 150 g de dimetilbencilamina. La mezcla se calienta a $45^\circ C$, seguido de la adición, gota a gota, durante un período de 3 horas bajo agitación de una solución de 67,5 g (0,5 moles) de dicloruro disulfúrico en 70 cc de clorobenceno. Después de agitar durante otras 2 horas a $45^\circ C$, la mezcla se enfría a $35^\circ C$ y a esta temperatura se introducen 35,5 g (0,5 moles) de cloro. Después de haberse introducido el cloro la mezcla se agita durante una hora a $35^\circ C$, seguido de la adición, gota a gota, de 90 g de ciclohexeno. Después de agitar durante otras 2 horas, se añade un litro de agua, una pequeña cantidad de ftalimida sin reaccionar, se separa por filtración bajo succión y la fase orgánica se separa en un embudo separador. Se seca sobre Na_2SO_4 y el clorobenceno se concentra por evaporación en vacío. El residuo se agita con 200 cc de bencina ligera y se separa por succión. De esta manera se obtienen 250 g (85 % de la teoría) de α -clorociclohexiltioftalimida, en forma de un polvo incoloro que funde a $125 - 131^\circ C$.

NOTA .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus

30



ceptibles 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, bajo el número P 25 02 656.6, de fecha de 23 de enero de 1.975, 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 PARA LA OBTENCION DE SULFENAMIDAS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de sulfenamidas por adición de N-clorotioftalimidias con compuestos que contienen uno o dos enlaces olefínicos, caracterizado porque 1,2 a 1 mol de un compuesto conteniendo un enlace doble olefínico se reacciona por mol de N-clorotioftalimida a temperaturas en la zona de -20 a +60°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque 0,5 a 1 mol de un compuesto conteniendo 2 enlaces dobles olefínicos se reacciona por mol de N-clorotioftalimida a temperaturas entre -20 y +60°C.

3.- Procedimiento para la obtención de sulfenamidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 22 ENE. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GONZÁLEZ ACEDO Y MORALES
C/Alcalá, 100 - 28014 Madrid