

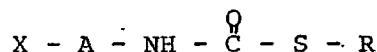


ES	NUMERO 447392	A1
	FECHA DE PRESENTACION 21-4-1976	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO 22616 A/75	32 FECHA 23-4-1975	33 PAIS ITALIA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07e	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSESTERIFICACION DE ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS"		
71 SOLICITANTE (S) ANIC S.p.A., sociedad anónima italiana.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE PALERMO (Italia) Via M. Stabile, 216		
72 INVENTOR (ES) Paolo Koch y Bartolomeo Anfossi		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE Don JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.		

La presente invención se refiere a un procedimiento para la transesterificación de ésteres de ácidos tio-carbámicos, particularmente de la fórmula



5 donde R es un radical hidrocarbúrico y A es un radical arilénico, simple o sustituido con halógenos, radicales hidrocarbúricos, grupos alcofílicos, o bien puede ser un radical alquilénico, con 1 a 15 átomos de carbono, lineal o ramificado, simple o sustituido, mientras que X puede ser
10 hidrógeno, $-NH-\overset{O}{\parallel}C-S-R$, $-NH_2$, o bien puede ser uno de los grupos H_2N-Z- ó $R-S-\overset{O}{\parallel}C-NH-Z-$, en los que la función bivalente Z deriva de radicales alquílicos, arílicos, cicloalquílicos, alquilarilos, arilalquílicos, a su vez simples o sustituidos.

15 Es conocida la existencia de tales ésteres, los cuales se obtienen principalmente ya sea haciendo reaccionar un isocianato con un mercaptano, ya sea haciendo reaccionar una amina con un clorotiocarbonato, o bien según la reacción que constituye el objeto de una solicitud de Patente
20 copendiente, a nombre de la misma entidad solicitante.

Ahora se ha descubierto que es posible someter estos compuestos a adecuadas reacciones de transesterificación a fin de obtener productos apreciados y de considerable importancia para aplicaciones en el campo industrial.

25 Constituye pues el objeto de la presente invención la reacción entre los susodichos ésteres y compuestos que contengan en su molécula uno o varios grupos X'H, en el que X' es igual a O, S, NH. Esta reacción se realiza preferible-

mente en disolventes orgánicos a temperaturas variables de 50°C hasta la temperatura de ebullición del disolvente.

También puede emplearse una moderada corriente de nitrógeno a fin de alejar de la zona de reacción el mercaptano que queda libre. La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un sistema catalítico que puede estar constituido por una amina terciaria, más particularmente por el Diazobiciclooctano (DABCO).

Para una mejor comprensión de la presente invención se exponen a continuación algunos ejemplos explicativos y no limitativos de la misma.

EJEMPLO 1

En un matraz provisto de refrigerante se introducen 1,68 g de S-metiltiocarbanilato (10 mmoles), 0,88 g de normalbutilamina (12 mmoles) y 10 ml de benceno. Se calienta hasta obtener un fuerte reflujo de disolvente manteniendo al mismo tiempo una corriente de gas inerte en el reactor. El gas de salida es hecho pasar a través de un separador refrigerado a -78°C.

Después de una hora se recuperan en el separador 9,5 mmoles de metilmercaptano. De la solución de reacción se aíslan, por evaporación del disolvente, 1,90 g de N,N'-(n-butyl, fenil) urea.

Rendimiento 99 %.

EJEMPLO 2

En un matraz provisto de refrigerante se introducen 1,68 g de S-metiltiocarbanilato (10 mmoles), 1,12 g de anilina (12 mmoles) y 10 ml de xileno. Se calienta hasta

mantener un fuerte reflujo del disolvente manteniendo al mismo tiempo una corriente de gas inerte en el reactor.

El gas de salida es hecho pasar a través de un separador refrigerado a -78°C . Después de una hora se recuperan
5 en el separador 9,4 mmoles de metilmercaptano. De la solución de reacción se aislan, por filtración, 2,0 g de N,N'-difenilurea. Rendimiento 95 %.

EJEMPLO 3

En un matraz provisto de refrigerante se introducen
10 1,68 g de S-metiltiocarbanilato (10 mmoles), 0,89 g de normalbutanol (12 mmoles), 0,10 g de diazobiciclooctano y 10 ml de tolueno.

Se calienta hasta obtener un fuerte reflujo del disolvente manteniendo al mismo tiempo una corriente de gas
15 inerte en el reactor. El gas de salida es hecho pasar a través de un separador refrigerado a -78°C . Después de dos horas se recuperan en el separador 9,8 mmoles de metilmercaptano.

De la solución de reacción se aislan, por evaporación del disolvente y recristalización del residuo de
20 benceno-éter de petróleo, 1,85 g de n-butylcarbanilato. Rendimiento 86 %.

EJEMPLO 4

En un matraz provisto de refrigerante se introducen
25 1,68 g de S-metiltiocarbanilato (10 mmoles), 1,13 g de fenol (12 mmoles), 0,10 g de diazobiciclooctano y 10 ml de xileno. Se calienta hasta obtener un notable reflujo de disolvente manteniendo al mismo tiempo una corriente de gas

inerte en el reactor.

El gas de salida es hecho pasar a través de un separador refrigerado a -78°C .

Después de 2 horas se recuperan en el separador 9,9
5 mmoles de metilmercaptano. Añadiendo éter de petróleo a la solución de reacción cristalizan 2,03 g de fenilcarbanilato. Rendimiento 95 %.

EJEMPLO 5

Con modalidades operativas exactamente análogas a las
10 del Ejemplo 4 se obtienen, haciendo reaccionar 1,68 g de S-metiltiocarbanilato, 1,3 g de tiofenol y 0,10 g de diazobiciclooctano en 10 ml de tolueno, 1,85 g de S-feniltiocarbanilato. Rendimiento 80 %.

EJEMPLO 6

15 En un matraz provisto de refrigerante se introducen 1,35 g de tolueno-2,4-ácido ditiocarbámico-S,S'-dimetiléster (5 mmoles), 1,4 g de normalheptanol (12 mmoles), 0,10 g de diazobiciclooctano y 20 ml de xileno. Se calienta manteniendo al mismo tiempo una corriente de gas inerte en el reac-
20 tor. El gas de salida es hecho pasar a través de un separador refrigerado a -78°C . Después de una hora se recuperan en el separador 9,4 mmoles de metilmercaptano. La solución ligeramente turbia es filtrada y concentrada a 1/4 del volumen inicial. Mediante adición de éter de petróleo y
25 enfriamiento a 0°C cristalizan 1,4 g de tolueno-2,4-ácido dicarbámico-diheptiléster. Rendimiento 70 %.

EJEMPLO 7

En un matraz provisto de refrigerante se introducen

1,35 g de tolueno-2,4-ácido ditiocarbámico-S,S'-dimetiléster (5 mmoles), 0,94 g de fenol (10 mmoles), 0,10 g de diazobiciclooctano y 20 ml de xileno.

Se calienta hasta mantener un fuerte reflujo del disolvente, mientras se hace pasar por el reactor una corriente de nitrógeno. El gas de salida es conducido a un separador refrigerado a -78°C. Después de 1,5 horas se recuperan en el separador 9,5 mmoles de metilmercaptano. Mediante enfriamiento de la solución se aislan 1,8 g de tolueno-2,4-ácido dicarbámico-difeniléster (Rendimiento 99 %).

Todos los compuestos obtenidos en los ejemplos precedentes han sido identificados mediante comparación con muestras obtenidas en síntesis conocidas.

EJEMPLO 8

En un matraz provisto de refrigerante se introducen 1,35 g de tolueno-2,4-ácido ditiocarbámico-S,S'-dimetiléster (5 mmoles), 0,38 g de propilen-1,2-glicol (5 mmoles), 0,08 g de diazobiciclooctano y 20 ml de xileno. Se calienta hasta obtener un fuerte reflujo del disolvente manteniendo al mismo tiempo una corriente de gas inerte en el reactor.

El gas de salida es hecho pasar a través de un separador refrigerado a -78°C. Después de una hora, en el separador se recuperan 9,3 mmoles de metilmercaptano. Una vez separado el disolvente por filtración, se recuperan 1,5 g de producto sólido. El espectro I.R. en KBr presenta las absorciones características de un uretano (3 micrones; 5,8 micrones). El polímero presenta en el análisis térmico

diferencial una transición vítrea (Tg) a 60°C.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar
5 que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente No 22616 A/75, depositada en Italia en 23 de Abril de 1975, cuya prioridad se
10 reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la transesterificación de
15 ésteres de ácidos tiocarbámicos, particularmente de la fórmula $X-A-NH-\overset{O}{\parallel}C-S-R$, donde R es un radical hidrocarbúrico y A es un radical arilénico, simple o sustituido con halógenos, radicales hidrocarbúricos, grupos alcoxflicos, o bien un radical alquilénico, con 1 a 15 átomos de
20 carbono, lineal o ramificado, simple o sustituido, mientras que X es hidrógeno, $-\overset{O}{\parallel}NH-C-S-R$, $-NH_2$, o uno de los grupos H_2N-Z- y $R-S-\overset{O}{\parallel}C-NH-Z-$, en los que la función bivalente Z deriva de radicales alquílicos, arílicos, cicloalquílicos, alquilarilos, arilalquílicos, a su vez simples
25 o sustituidos, caracterizado porque se hacen reaccionar dichos ésteres con compuestos que contengan en su molécula al menos un grupo X'H, en el que X' es igual a O, S, NH.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a,
caracterizado porque la reacción de transesterificación
se efectúa en presencia de un catalizador constituido
por una amina terciaria.

5 3^a.- Procedimiento según una o varias de las rei-
vindicações precedentes, caracterizado porque como
amina terciaria se elige el diazobiciclooctano.

4^a.- Procedimiento según una o varias de las rei-
vindicações precedentes, caracterizado porque se
10 opera en disolventes orgánicos.

5^a.- Procedimiento según una o varias de las
reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la
temperatura de reacción se mantiene entre los 50°C y la
temperatura de ebullición del disolvente.

15 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones pre-
cedentes, caracterizado porque se opera en presencia de
una moderada corriente de nitrógeno.

7^a.- PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSESTERIFICACION DE
ESTERES DE ACIDOS TIOCARBAMICOS,

20 tal y como queda descrito y reivindicado en la presente
memoria que consta de nueve hojas mecanografiadas por una

sola cara.

BARCELONA, 21 de Abril de 1976.

ANIC S.p.A.

P.P.

J. GÓMEZ-ACEBO Y MODET

P. p. Eda.: J. Ferragüelo Colón

