

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 JUL. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los d. 33420 i ran en la presente desc. 137 y según el contenido de la Memoria adjunta.

α

ES	465914	A1
FECHA DE PRESENTACION		
12 ENE. 1978		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 01 215.3	13 de enero de 1.977	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR TIAZOLINA-2-TIONAS

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Rüdiger Schubart, Ulrich Eholzer.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

5 formar la "sal de ácido ditiocarbámico". A continuación se efectua una ciclización para formar la tiazolina-2-tiona por eliminación de cloruro de hidrógeno el cual ha de recogerse por adición de otro mol de hidróxido de metal alcalino o de medio mol de hidróxido de metal alcalinotérreo, e incluso por carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos y también por aminas terciarias.

10 En aquellos casos en donde se utilice una amina terciaria, es posible también trabajar totalmente en la fase orgánica, es decir en ausencia de agua.

15 Para evitar grandes cantidades de efluentes, se ha encontrado que es mejor trabajar con la mayor concentración posible y realizar las reacciones del hidrocloreuro de N-cloroetilamina con las bases antes citadas en presencia de disulfuro de carbono. Con ésto se evita las autocondensaciones de la cloroetilamina y por consiguiente las pérdidas de rendimiento.

20 Los compuestos son cristalinos ($R_1 = CH_3$ ó H) o líquidos ($R = \geq C_2$; por ejemplo, n-propilo, n-butilo, etilo, 2-etilhexilo). En el caso de productos líquidos, el aislamiento por separación de fases no implica problema alguno. Los compuestos de baja fusión, por ejemplo N-metiltiazolina-2-tiona, pueden aislarse también en forma cristalina. Sin embargo, se necesita en este caso de un secado in vacuo y de molturación. Sin embargo, es más favorable llevar la mezcla de agua/producto al punto de fusión del producto y separar la tiazolina-2-tiona por separación de fases. La fusión todavía húmeda se libera de residuos de disolvente inerte y de humedad en un evaporador de capa delgada y a continuación se convierte, en un rodillo raspador o en una cinta de cristalización, a la forma de escamas convenientemente utilizable y normalmente encontrada en la

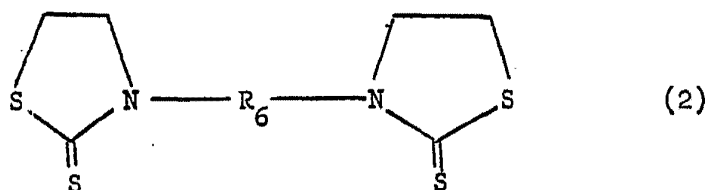
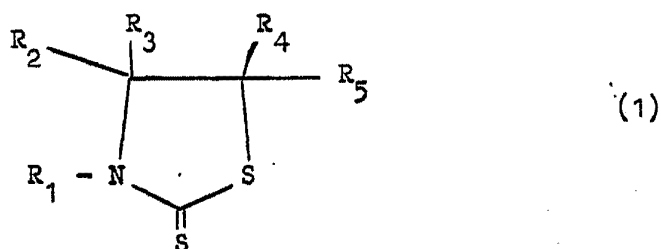
25

30

práctica.

El rendimiento es sustancialmente cuantitativo. El efluente está prácticamente libre de producto y solo contiene cloruro de metal alcalino.

5 En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de tiazolina-2-tionas que corresponden a la fórmula general (1) ó (2):



10 en donde R_1 representa hidrógeno o un radical alquilo de cadena recta, saturado, insaturado, ramificado o cíclico, que puede estar opcionalmente interrumpido por heteroátomos, o un radical arilo, estando sustituidos opcionalmente estos radicales por grupos mono- ó di-alquilamino, alcoxi, alquiltio y/o

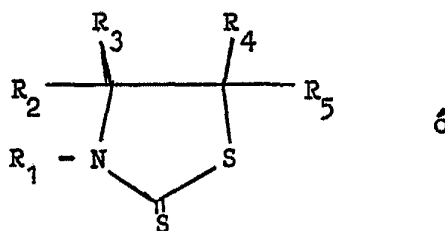
15 halógeno, en el caso de un radical arilo, pudiendo estar presente adicionalmente un radical alquilo; R_2 y R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, representan radicales alquilo o fenilo, estando opcionalmente unidos entre sí los radicales alquilo para formar un anillo de 5 ó 6 miembros; R_6 representa un grupo alquileno o fenileno; caracterizado porque, según un proceso

20 de un sólo golpe, se hacen reaccionar los correspondientes

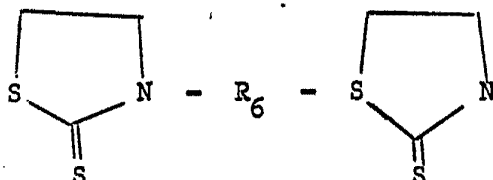
5

aminoetanoles o bis-(aminoetanoles) con cloruro de tionilo en un disolvente inerte, a temperaturas de 0 a 40°C; se calienta el producto obtenido a temperaturas de 40 a 100°C; se añade agua después de cesar el desprendimiento de gas; tras lo cual se hace reaccionar con disulfuro de carbono en presencia de compuestos básicos, a temperaturas de 0 a 120°C.

La presente invención se relaciona también con nuevos compuestos correspondientes a la fórmula:



10



15

20

en donde R₁ representa un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o un radical R₇ - X - R₈ en donde R₇ es un radical alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, X es oxígeno o azufre y R₈ es un radical alquilo con 1 a 3 átomos de carbono, o un radical (R₇)₂-N-R₈ en donde R₇ y R₈ se definen como anteriormente, o un anillo cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono que puede estar opcionalmente sustituido con hasta 4 grupos metilo y que, en adición, puede contener un heteroátomo, tal como nitrógeno u oxígeno, en el sistema de anillo; R₂ y R₃ representan hidrógeno; R₄ es fenilo, hidrógeno, alquilo o vinilo; R₅ es hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alquilo o vinilo; y R₆ es un radical alquileno

con 2 a 6 átomos de carbono.

Preferiblemente, la reacción con cloruro de tionilo se efectúa a 20-35°C, el desprendimiento de gas a 60-70°C y la reacción con disulfuro de carbono a 20-40°C.

5 El sustituyente R_1 representa preferiblemente un radical alquilo opcionalmente sustituido que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono. A continuación se ofrecen ejemplos de sustituyentes para el radical alquilo: mono- ó di-alquilamino, preferiblemente con grupos alquilo C_1-C_4 , radicales alcoxi con preferiblemente grupos alquilo C_1-C_8 , radicales alquiltio con preferiblemente grupos alquilo C_1-C_4 y átomos de halógeno, preferiblemente cloro.

10 Si el radical arilo está sustituido por un radical alquilo, los radicales alquilo en cuestión tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

15 Los sustituyentes R_2-R_5 son iguales o diferentes y representan preferiblemente grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono.

20 El sustituyente R_6 es con preferencia alquileno C_2-C_6 .

25 A continuación se mencionan los siguientes radicales, con fines ejemplificativos: etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, metilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, sec-pentilo, terc-pentilo, hexilo, sec-hexilo, terc-hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, dimetilaminoetilo, dimetilaminopropilo, metoxietilo, etoxietilo, isopropoxietilo, propoxietilo, metoxipropilo, etoxipropilo, propoxipropilo, isopropoxipropilo, metiltioetilo, metiltiopropilo, etiltiopropilo, etiltioetilo, propiltioetilo, propiltiopro-

pilo, dimetilaminometilo, dietilaminometilo, metoximetilo,
etoximetilo, propoximetilo, isopropoximetilo, butoximetilo,
butiltiometilo, isopropiltiometilo, cloroetilo, cloropropilo,
ciclohexilo, ciclopentilo, cicloheptilo, ciclohexilmetilo,
5 fenilo, 2-metilfenilo, 3-metilfenilo, 4-metilfenilo, 2,3-di-
metilfenilo, 3,4-dimetilfenilo, 4-piridinilo, 2,2,6,6-tetra-
metilpiperidinilo, morfolinilo, fenileno, etileno, propileno,
pentileno, butileno, hexileno, isopropenilo, feniltioetilo,
feniltiopropilo, etilhexiloxipropilo, diisobutilo y di-terc-
10 dodecilo.

A modo de ejemplo se mencionan los siguientes

compuestos:

tiazolina-2-tiona,
N-metiltiazolina-2-tiona,
15 N-etiltiazolina-2-tiona,
N-propiltiazolina-2-tiona,
N-isopropiltiazolina-2-tiona,
N-butiltiazolina-2-tiona,
N-sec-butiltiazolina-2-tiona,
20 N-terc-butiltiazolina-2-tiona,
N-pentiltiazolina-2-tiona,
N-sec-pentiltiazolina-2-tiona,
N-isopentiltiazolina-2-tiona,
N-terc-pentiltiazolina-2-tiona,
25 N-isobutiltiazolina-2-tiona,
N-hexiltiazolina-2-tiona,
N-sec-hexiltiazolina-2-tiona,
N-iso-hexiltiazolina-2-tiona,
N-terc-hexiltiazolina-2-tiona,
30 N-heptiltiazolina-2-tiona,

N-isoheptiltiazolina-2-tiona,
N-terc-heptiltiazolina-2-tiona,
N-octiltiazolina-2-tiona,
N-isooctiltiazolina-2-tiona,
5 N-noniltiazolina-2-tiona,
N-deciltiazolina-2-tiona,
N-undeciltiazolina-2-tiona,
N-deciltiazolina-2-tiona,
N-trideciltiazolina-2-tiona,
10 N-tetradeciltiazolina-2-tiona,
N-pentadeciltiazolina-2-tiona,
N-hexadeciltiazolina-2-tiona,
N-heptadeciltiazolina-2-tiona,
N-octadeciltiazolina-2-tiona,
15 N-dimetilaminoetiltiazolina-2-tiona,
N-dietilaminoetiltiazolina-2-tiona,
N-dipropilaminoetiltiazolina-2-tiona,
N-dimetilaminopropiltiazolina-2-tiona,
N-dietilaminopropiltiazolina-2-tiona,
20 N-dipropilaminopropiltiazolina-2-tiona,
N-dimetilaminometiltiazolina-2-tiona,
N-metoxietiltiazolina-2-tiona,
N-etoxietiltiazolina-2-tiona,
N-propoxietiltiazolina-2-tiona,
25 N-metoxipropiltiazolina-2-tiona,
N-etoxipropiltiazolina-2-tiona,
N-propoxipropiltiazolina-2-tiona,
N-dietilaminometiltiazolina-2-tiona,
N-metiltiomietiltiazolina-2-tiona,
30 N-etiltiomietiltiazolina-2-tiona,

N-propiltiomethyltiazolina-2-iona,
N-methyltioethyltiazolina-2-iona,
N-ethyltioethyltiazolina-2-iona,
5 N-propiltioethyltiazolina-2-iona,
N-butiltioethyltiazolina-2-iona,
N-methyltiopropiltiazolina-2-iona,
N-ethyltiopropiltiazolina-2-iona,
N-propiltiopropiltiazolina-2-iona,
N-butiltiopropiltiazolina-2-iona,
0 N,N'-propilen-bis-tiazolina-2-iona,
N,N'-butileno-bistiazolina-2-iona,
N,N'-pentilen-bis-tiazolina-2-iona,
N,N'-hexilen-bis-tiazolina-2-iona,
N,N'-fenilen-bis-tiazolina-2-iona,
5 N-feniltioethyltiazolina-2-iona,
N-feniltiopropiltiazolina-2-iona,
N-hidroxiethyltiazolina-2-iona,
N-hidroxiopropiltiazolina-2-iona,
N-cloroethyltiazolina-2-iona,
0 N-cloropropiltiazolina-2-iona,
N-ciclohexiltiazolina-2-iona,
N-ciclopentiltiazolina-2-iona,
N-cicloheptiltiazolina-2-iona,
N-ciclohexilmetiltiazolina-2-iona,
5 N-feniltiazolina-2-iona,
N-metilfeniltiazolina-2-iona,
N-metil-4,5-dimetiltiazolina-2-iona
N-metil-4,4,5-trimetiltiazolina-2-iona,
N-metil-4,5,5-trimetiltiazolina-2-iona,
10 N-metil-4,4-dimetil-tiazolina-2-iona,

- N-metil-5,5-dimetiltiazolina-2-tiona,
N-metil-4,4,5,5-tetrametiltiazolina-2-tiona,
N-etil-4,4,5,5-tetrametiltiazolina-2-tiona,
N-etil-4,5-dimetiltiazolina-2-tiona,
5 N-etil-4-metiltiazolina-2-tiona,
N-etil-5-metiltiazolina-2-tiona,
N-etil-4,4-dimetiltiazolina-2-tiona,
N-etil-5,5-dimetiltiazolina-2-tiona,
N-etil-4,5-dietiltiazolina-2-tiona,
10 N-etil-4-etiltiazolina-2-tiona,
N-etil-5-etiltiazolina-2-tiona,
N-etil-4-feniltiazolina-2-tiona,
N-metil-4-etiltiazolina-2-tiona,
N-metil-5-etiltiazolina-2-tiona,
15 N-ciclohexil-4,5-dimetiltiazolina-2-tiona,
N-ciclohexil-4,4-dimetiltiazolina-2-tiona,
N-ciclohexil-5,5-dimetiltiazolina-2-tiona,
N-ciclohexil-5-etiltiazolina-2-tiona,
N-ciclohexil-4-etiltiazolina-2-tiona,
20 N-fenil-4,5-dimetiltiazolina-2-tiona,
N-fenil-5-etil-tiazolina-2-tiona,
N-(4-piperidinil)tiazolina-2-tiona,
N- $\sqrt{4-(2,2,6,6\text{-tetrametilpiperidinil})}$ tiazolina-2-tiona,
N-metilisopropiltiazolina-2-tiona,
25 N-fenil-5-metiltiazolina-2-tiona,
N-fenil-4-feniltiazolina-2-tiona,
N-ciclohexil-5-metiltiazolina-2-tiona,
N-ciclohexil-4-metiltiazolina-2-tiona,
N-fenil-5,5-dimetiltiazolina-2-tiona,
30 N-fenil-4,4-dimetiltiazolina-2-tiona,

N-metil-4,5-trimetilentiazolina-2-tiona,
N-metil-4,5-tetrametilentiazolina-2-tiona,
N-metil-4,5-pentametilentiazolina-2-tiona,
5 N-metil-4,4,5,5-bis-trimetilentiazolina-2-tiona,
N-metil-4,4,5,5-bis-tetrametilentiazolina-2-tiona,
N-metil-4-metiltiazolina-2-tiona,
N-metil-5-metiltiazolina-2-tiona,
N-etilheciltiazolina-2-tiona
N-metil-4-feniltiazolina-2-tiona,
10 N,N'-etilen-bis-tiazolina-2-tiona,
N,N'-propilen-bis-tiazolina-2-tiona,
N-isopropil-5-metiltiazolina-2-tiona,
N-isopropil-4-metiltiazolina-2-tiona,
N-isopropil-4,5-dimetiltiazolina-2-tiona,
15 N-isopropil-5,5-dimetiltiazolina-2-tiona,
N-isopropil-4,4-dimetiltiazolina-2-tiona,
3,4-trimetilentiazolina-2-tiona,
3,4-tetrametilentiazolina-2-tiona,
3,5-trimetilentiazolina-2-tiona,
20 3,5-tetrametilentiazolina-2-tiona,
N-metil-4-viniltiazolina-2-tiona,
N-metil-5-viniltiazolina-2-tiona.

Según la ecuación estequiométrica, se puede
utilizar un mol de cloruro de tionilo por mol de material
25 de partida. En muchos casos, es conveniente emplear un ex-
ceso de hasta 10 moles por ciento del agente de cloración. En
particular es favorable emplear un exceso de 3 a 6 moles por
ciento. Con el fin de facilitar el procesado del producto
final, es aconsejable no utilizar más de las cantidades mola-
res de disulfuro de carbono. Es conveniente emplear un ligero
30

defecto de hasta 5 moles % aproximadamente.

5 Los compuestos básicos preferidos, que pueden emplearse tanto para formar la "cloroetilamina" libre así como para la ciclización para dar la tiazolina-2-tiona, son los óxidos, hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos o alcali-
10 notérreos y también las aminas terciarias, tales como, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de calcio, carbonato de estroncio y carbonato de bario.

El compuesto se emplea preferiblemente en proporciones cuantitativas molares, si bien son posibles también ligeras desviaciones de las mismas.

15 Los compuestos producidos de acuerdo con la invención se pueden emplear como aceleradores de la vulcanización para cauchos de policloropreno, según las Patentes USA Nos. 3.215.703 y 3.215.704.

En los siguientes ejemplos los porcentajes se ofrecen en peso:

20 EJEMPLO 1

Se añaden 300 g (4 moles) de metilaminoetanol, gota a gota, y mientras se enfría, a 600 ml de clorobenceno y 505 g (aproximadamente un exceso del 5%) de cloruro de tionilo, en un periodo de 1 a 1,5 horas, a una temperatura comprendida
25 entre la ambiente y 35°C. La mezcla se calienta entonces por etapas de 10°C (según la intensidad del desprendimiento de SO₂) a una temperatura de 60°C y, una vez cesado el desprendimiento de gas, se calienta brevemente hasta 70°C (en un periodo de 2 a 3 horas). Después de enfriar, se añaden 0,8 li-
30 tros de agua, la mezcla se agita brevemente hasta formarse una

solución clara y se separa la fase de clorobenceno sobrenadante. La solución acuosa se enfría a 10-15°C, se añaden 298 g (98%) de disulfuro de carbono y la mezcla se hace reaccionar con solución concentrada de hidróxido sódico, en un periodo de 2 a 3 horas, con agitación y enfriamiento. La mezcla se agita entonces a pH 8 hasta que no se produce cambio adicional alguno en el pH (lo cual requiere de 0,5 a 1 hora). La mezcla de reacción se neutraliza luego con un poco de ácido acético. Por consiguiente, se calienta a 65-70°C. El producto fundido (fase inferior) se separa en un embudo de separación precalentado, se lava una vez con 100 ml de agua caliente a 70°C y se seca in vacuo. Se obtiene N-metiltiazolina-2-tiona, que funde a 69-70°C, en un rendimiento de 511 g, lo que corresponde al 96% del rendimiento teórico.

EJEMPLO 2

Al contrario que en el ejemplo 1, la reacción se efectúa sin separación del clorobenceno. El producto final está situado en la fase de clorobenceno. La concentración de la solución de clorobenceno por evaporación proporciona N-metiltiazolina-2-tiona en un rendimiento del 99%.

EJEMPLO 3

En contraste al ejemplo 1, el producto final no se elabora en la fusión. Después de agitar a pH 8, la N-metiltiazolina-2-tiona formada se filtra bajo succión, se lava y se seca in vacuo. Rendimiento, 97%.

Tabla de compuestos producidos según el ejemplo 1.

Material de partida.	Nuevo producto de síntesis	Punto de fusión °C.	Índice de refracción (n_{20})
N-metilaminoetanol	N-metiltiazolina-2-tiona	69-70	
N-etilaminoetanol	N-etiltiazolina-2-tiona		1,6355
N-propilaminoetanol	N-propiltiazolina-2-tiona		1,6120
N-terc-butilaminoetanol	N-terc-butiltiazolina-2-tiona	68-69	
N-ciclohexilaminoetanol	N-ciclohexiltiazolina-2-tiona	115-116	
N-ciclohexil-2-aminopropanol	N-ciclohexil-5-metiltiazolina-2-tiona	85-87	
N-ciclohexil-2-amino butanol	N-ciclohexil-5-etiltiazolina-2-tiona	74,5-76,5	
N-isopropil-2-aminobutanol	N-isopropil-5-etiltiazolina-2-tiona	51-52	
N-isopropilamino-1-feniletanol	N-isopropil-4-feniltiazolina-2-tiona	65,5-66,5	
N-isopropilaminoetanol	N-isopropiltiazolina-2-tiona	46-47	
N-isopropil-2-aminopropanol	N-isopropil-5-metiltiazolina-2-tiona	61-62	
N-bencilaminoetanol	N-benciltiazolina-2-tiona	131-132	
N-metil-2-aminopropanol	N-metil-5-metiltiazolina-2-tiona	121-124	
N-metil-2-aminobutanol	N-metil-5-etiltiazolina-2-tiona		1,6059
N-(hexil-2-etil)-aminoetanol	N-(2-etilhexil)-tiazolina-2-tiona		1,5617
N-etil-2-aminobutanol	N-etil-5-etiltiazolina-2-tiona		1,5895
aminobutanol	tiazolina-2-tiona	102-103	
N-metilamino-1-feniletanol	N-metil-4-feniltiazolina-2-tiona	51-52	
N-metoxipropilaminoetanol	N-metoxipropiltiazolina-2-tiona		1,5952

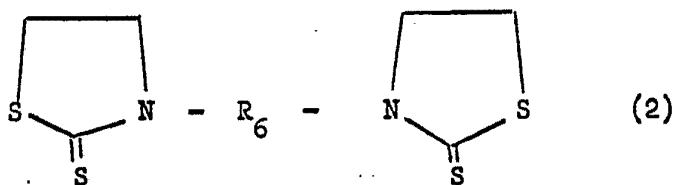
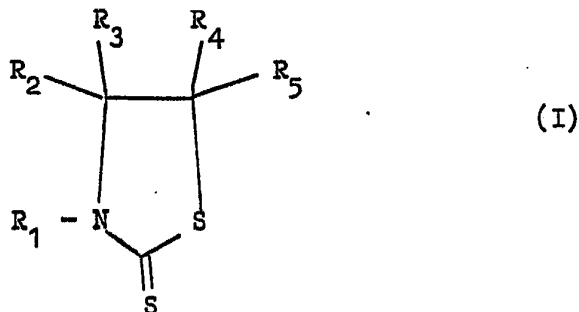
Tabla de compuestos producidos según el ejemplo 1.

Material de partida ,	Nuevo producto de síntesis	Punto de fusión °C.	Índice de refracción (n ₂₀)
N-etoxipropilamino-etanol	N-etoxipropiltiazolina-2-tiona		1,5747
N-(2-etilhexiloxipropil)-aminoetanol	N-(2-etilhexiloxipropil)-tiazolina-2-tiona		1,5332
2-aminopropanol		94-95	
N-(dietilaminopropil)-aminoetanol	N-(dietilaminopropil)-tiazolina-2-tiona		1,5676
N-metiltioetilamino-etanol	N-metiltioetiltiazolina-2-tiona		1,6490
N,N'-bis-hidroxi-etil-etilendiamina	N,N'-bis-(tiazolina-2-tiona)-etileno	228-232	
N,N'-bis-hidroxi-etil-1,2-propilendiamina	N,N'-bis-(tiazolina-2-tiona)-1,2-propileno	131-136	

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar tiazolina-2-
tionas, de fórmulas generales:



5

10

15

20

en donde R_1 representa hidrógeno o un radical alquilo de ca-
dena recta, saturado, insaturado, ramificado o cíclico, que
puede estar opcionalmente interrumpido por heteroátomos, o
un radical arilo, estando sustituidos opcionalmente estos ra-
dicales por grupos mono- ó di-alquilamino, alcoxi, alquiltio
y/o halógeno, en el caso de un radical arilo, pudiendo estar
presente adicionalmente un radical alquilo; R_2 y R_3 , que pue-
den ser iguales o diferentes, representan radicales alquilo o
fenilo, estando opcionalmente unidos entre sí los radicales
alquilo para formar un anillo de 5 ó 6 miembros; R_6 represen-
ta un grupo alquileno o fenileno; caracterizado porque, según
un proceso de un solo golpe, se hacen reaccionar los corres-
pondientes aminoetanoles o bis-(aminoetanoles) con cloruro de
tionilo en un disolvente inerte, a temperaturas de 0 a 40°C;
se calienta el producto obtenido a temperaturas de 40 a 100°C;

se añade agua después de cesar el desprendimiento de gas; tras lo cual se hace reaccionar con disulfuro de carbono en presencia de compuestos básicos, a temperaturas de 0 a 120°C.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción con cloruro de tionilo se efectúa a temperaturas entre 20 y 35°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el desprendimiento de gas tiene lugar a 60-70°C.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción con disulfuro de carbono se efectúa a 20-40°C.

15 5.- Procedimiento para preparar tiazolina-2-tionas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 ENE. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

p. p. Firmador J. Suarez D.

