(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 253 240**

(51) Int. Cl.:
C07D 277/80 (2006.01)
C07D 277/36 (2006.01)
C07D 213/70 (2006.01)
C07D 239/38 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **00948735 .6**
(86) Fecha de presentación : **18.07.2000**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1200420**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2002**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de N-alquil bis(tiazolil)sulfenimidas.**

(30) Prioridad: **30.07.1999 US 365295**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2006

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2006

(73) Titular/es: **UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, Inc.**
Benson Road
Middlebury, Connecticut 06749, US

(72) Inventor/es: **Stieber, Joseph, F. y**
Barrows, Franklin, H.

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de N-alquil bis(tiazolil)sulfenimidas.

Antecedentes de la invención

1. **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de N-alquilamientos. Más particularmente, la presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para convertir N-alquilsulfenamidas a N-alquilsulfenimidas.

2. **Descripción del estado de la técnica**

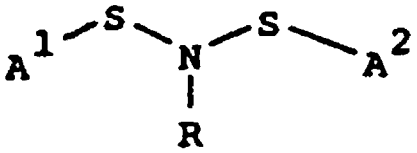
Las sulfenimidas han sido empleadas comercialmente como aceleradores de la vulcanización y se dice que son útiles como pesticidas. Las sulfenimidas han sido preparadas en el pasado poniendo una N-alquilsulfenamida en un disolvente orgánico y convirtiendo la sulfenamida a la sulfenimida por adición de HCl gaseoso anhidro. En este caso, se forma la sal de hidrocloruro amínico como subproducto. La sal de hidrocloruro amínico se separa entonces por filtración o extracción y el producto se aísla por cristalización y filtración. Alternativamente, las sulfenimidas se pueden preparar a partir de N-alquilsulfenamidas poniendo la N-alquilsulfenamida en un disolvente orgánico anhidro y añadiendo un anhídrido de ácido orgánico. Esta reacción produce la sulfenimida deseada junto con el ácido libre y la N-alquilamida correspondiente al grupo N-alquilo de la sulfenamida de partida y al anhídrido de ácido empleado. Igualmente, las sulfenimidas han sido preparadas por reacción de un cloruro de sulfenilo con una amina en una disolvente anhidro.

Ya se han citado en el pasado reacciones de sulfenamidas con compuestos carbonílicos. Sin embargo, se ha comprobado que ninguna de estas reacciones produce una sulfenimida como el producto principal de la reacción.

La Patente US No. 2.860.142 describe un procedimiento para la conversión de sulfenamidas a sulfenimidas que comprende tratar una N-alquil- o N-cicloalquil-benzotiazolil-2-sulfenamida con anhídrido acético o un homólogo del mismo, con o sin la presencia de un segundo disolvente, a temperaturas de alrededor de 25 a 75ºC, durante un período de tiempo adecuado que puede oscilar entre 10 minutos y 24 horas aproximadamente. La sulfenimida resultante se aísla por cristalización, dilución o separación del disolvente por agotamiento. Los rendimientos son muy buenos.

La Patente US No. 3.151.122 describe un procedimiento para la preparación de N-alquil- y N-cicloalquilbis(2-benzotiazolil)sulfenimidas que comprende tratar la correspondiente 2-benzotiazolilsulfenamida bajo condiciones sustancialmente anhidras con un ácido que tiene una constante de ionización K_a por encima de $1x\ 10^{-3}$ a 25ºC. Los compuestos son útiles como aceleradores en la vulcanización de cualquiera de los cauchos vulcanizables por azufre reconocidos y muestran una buena resistencia al chamuscado.

Las Patentes US Nos. 5.079.305 y 5.189.174 describen compuestos heterocíclicos de tiolsulfenimida que se dice son útiles como aceleradores en el curado de cauchos naturales y/o sintéticos. Los compuestos pueden ser representados por la fórmula:



en donde cada uno de A^1 y A^2, independientemente, es al menos un anillo heterocíclico que contiene uno o más átomos de nitrógeno en el mismo, o al menos un anillo heterocíclico que contiene uno o más átomos de nitrógeno y (1) uno o más sustituyentes hidrocarbilo; o (2) uno o más grupos sustraedores de electrones; o (3) uno o más grupos liberadores de electrones, en donde A^1 alternativamente es tiazilo o un ditiocarbamoilo, y en donde R es: (a) un átomo de hidrógeno o (b) un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 16 átomos de carbono, o (c) el radical hidrocarburo de (b) en donde uno o más de los átomos de carbono es un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno o un átomo de nitrógeno sustituido en donde el grupo sustituido es un alquilo y, en combinación con el átomo de nitrógeno, forma un anillo heterocíclico que tiene un total de 1 a 7 átomos de carbono, o (d) el radical hidrocarbilo de (b) que contiene un halógeno, un amino, un ciano, un alcoxi, un hidroxi o un alcoxicarbonilo. Cuando el compuesto heterocíclico de tiolsufenimida se emplea como acelerador para caucho, se dice que se obtienen velocidades de curado mejoradas, un retardo del chamuscado más prolongado y una mejor resistencia a la inversión en comparación con las sulfenamidas convencionales.

La Patente US No. 5.204.481 describe un procedimiento para preparar N-alquil- o N-cicloalquil-2-benzotiazolil-

sulfenimidas en donde se emplean hidrocarburos alifáticos como medio de reacción a la hora de convertir las N-alquil- o N-cicloalquil-2-benzotiazolilsulfenamidas a las correspondientes sulfenimidas por reacción con un ácido.

Ignatov *et al*. Zhurnarl Obshchei Khimii, 47(5):1096-1103 (1977) estudiaron las reacciones de 2-benzotiazolil-sulfenamida y N-ciclohexil-2-benzotiazolil sulfenamida con ácido acético, cloruro de acetilo, anhídrido acético, cloruro de benzoilo, cloruro de picrilo, acetato de butilo, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, ácido clorhídrico, ácido tricloroacético, ácido tioacético y sulfuro de hidrógeno. Esto permitió a los autores determinar las condiciones óptimas para la síntesis de bis-2-benzotiazolilsulfenimida y N-ciclohexil-bis(2-benzotiazolil)sulfenimida, cuyos compuestos se dice que tienen propiedades valiosas como aceleradores de la vulcanización de caucho para aplicaciones generales.

Las descripciones anteriormente realizadas se ofrecen aquí en su totalidad sólo con fines de referencia.

En US 3 875 177 A y FR 1 198 016 A se describe la preparación de bis-(tiazolil)sulfenamidas por reacción de las tiazolilsulfenamidas con anhídridos de ácido.

En EP 0 417 057 A y EP 0 529 449 A se describe la preparación de bis-(tiazolil)sulfenamidas por reacción del cloruro de sulfenilo con las correspondientes aminas.

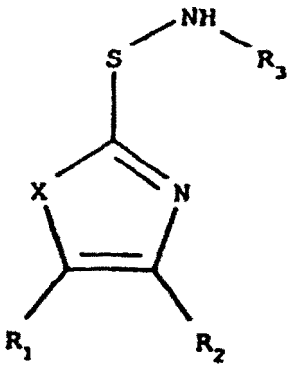
La EP 0 574 369 A describe la preparación de bis-(tiazolil)sulfenamidas por reacción de las tiazolilsulfenamidas con un ácido.

En Rubber Chem. Technol., 1996, 69(2), 180-202, 1996, Artículo de Rostek, Charles J. *et al*. "Novel sulfur vucanization accelerators based on mercapto-pyridine, -pyrazine, and -pyrimidine" se mencionan métodos de acuerdo con las publicaciones anteriores.

Resumen de la invención

En el procedimiento de la presente invención, se convierte una sulfenamida a una sulfenimida por reacción con un aldehído. El procedimiento se lleva a cabo poniendo una N-alquilsulfenamida en un disolvente orgánico adecuado, añadiendo entonces un exceso estequiométrico de un aldehído, calentando la mezcla a ebullición y separando el agua formada en la reacción hasta que se completa esta última. El producto así formado puede ser aislado por filtración de la mezcla de reacción o por evaporación del disolvente de reacción, seguido por cristalización del producto de reacción en bruto y filtración en un disolvente adecuado.

Más particularmente, la presente invención está dirigida a un procedimiento para la preparación de sulfenimidas de acuerdo con la reivindicación 1, cuyo procedimiento comprende: mezclar, en un hidrocarburo disolvente, una sulfenamida de fórmula

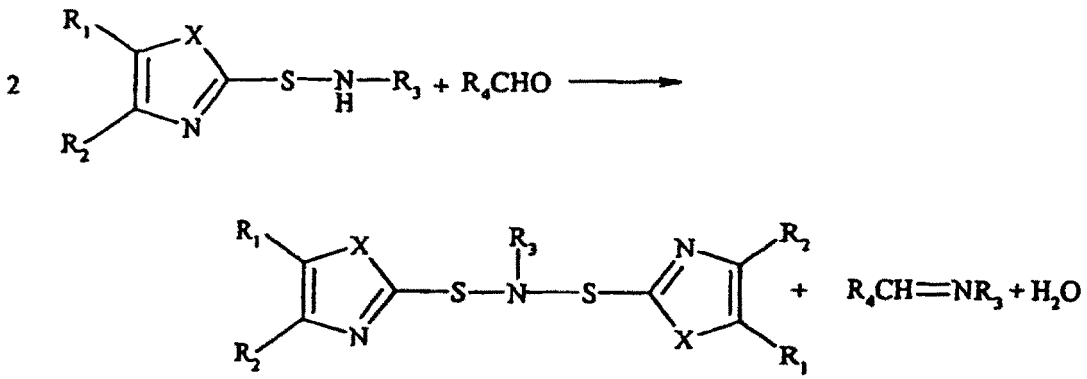


con un aldehído de fórmula

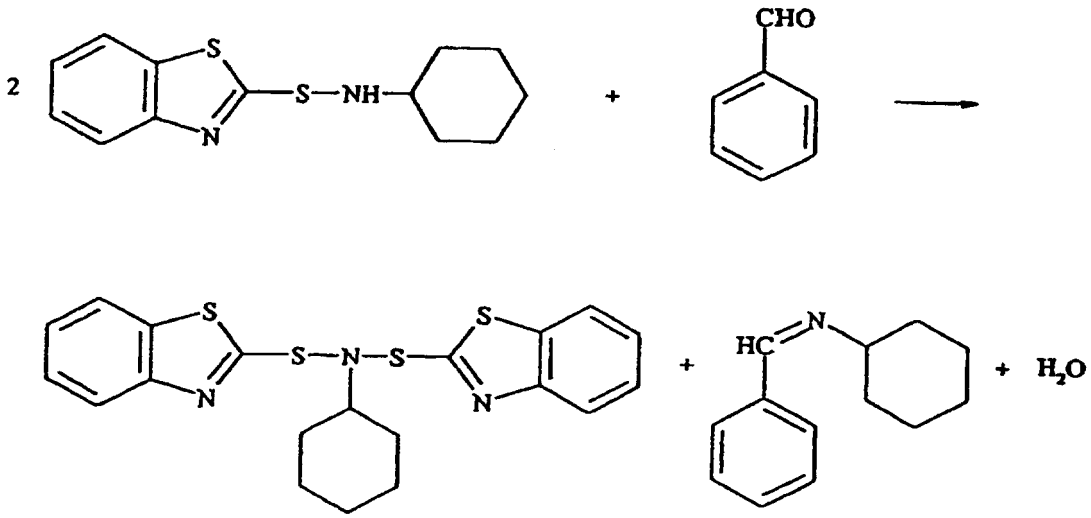
$$R_4CHO$$

en donde X es un átomo de azufre, un grupo -C=N- o un grupo -C=C-, R_1 y R_2 se eligen independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo y arilo o pueden estar unidos para formar un anillo saturado o insaturado o un anillo aromático, R_3 es alquilo o cicloalquilo y R_4 es un radical hidrocarburo en donde el carbono que porta la función aldehído está enlazado únicamente a otros átomos de carbono, un anillo arilo sustituido o insustituido o un anillo heteroaromático; y calentar la mezcla a una temperatura y durante un período de tiempo suficientes para convertir la sulfenamida a la sulfenimida.

La reacción puede ser representada por la ecuación:



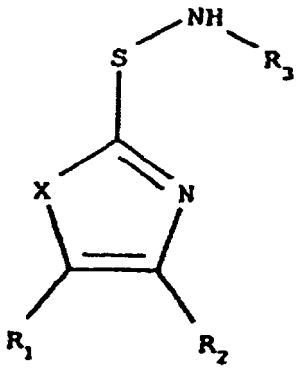
En una modalidad particularmente preferida, la reacción puede ser representada por la ecuación:



A la luz de la reacción ya informada de N-ciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida con acetona y de la reacción de 2-benzotiazolilsulfenamida con ciclohexanona, la reacción de N-ciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida con un aldehído para formar N-ciclohexil-bis(2-benzotiazolil)sulfenamida en alto rendimiento resulta sorprendente e inesperada.

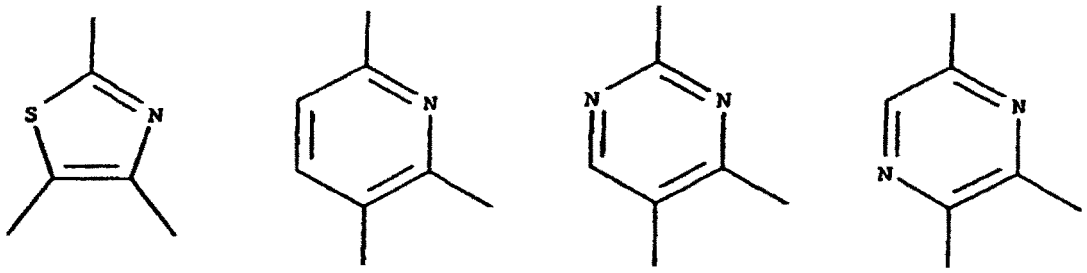
Descripción de las modalidades preferidas

Como se ha expuesto anteriormente, la presente invención está dirigida a un procedimiento para la preparación de una sulfenimida por reacción de una sulfenamida de la estructura:



con un aldehído de la estructura R_4CHO.

En la fórmula de la sulfenamida, X es un átomo de azufre, un grupo -C=N-, o un grupo -C=C-. De este modo, el anillo mostrado en la fórmula tendrá una de las siguientes estructuras:



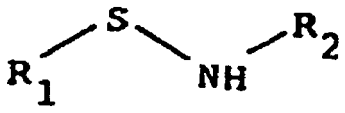
En la fórmula R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y pueden significar hidrógeno, alquilo o arilo, o bien pueden estar unidos para formar un anillo saturado o insaturado o un anillo aromático. Cuando son alquilo de cadena lineal o ramificada, cuyo término incluye también cicloalquilo, los mismos son de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, isómeros de los anteriores y similares. Cuando R_1 y/o R_2 son alquilo, es preferible que los mismos sean alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Los expertos en la materia comprenderán que cuando R_1 y/o R_2 son cicloalquilo, el anillo cicloalquilo puede estar sustituido, habitualmente con uno o más grupos alquilo, en general grupos alquilo inferior, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, isómeros de los mismos y similares.

Cuando R_1 y/o R_2 son arilo, los mismos son preferentemente arilo de 6 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, fenilo, naftilo, antrilo, fenantrilo y similares, los cuales pueden estar sustituidos o insustituidos. Se prefiere fenilo.

Cuando R_1 y/o R_2 están unidos para formar un anillo saturado o insaturado o un anillo aromático, el anillo así formado tiene preferentemente 5, 6 o 7 miembros, cuyos miembros pueden ser carbono, nitrógeno, oxígeno o azufre. El anillo puede estar sustituido con cualquier sustituyente que no afecte de manera adversa a las propiedades de la sulfenimida que ha de formarse para la aplicación a la cual se destine. Es sumamente preferible que dicho anillo, cuando esté presente, sea fenilo.

En la fórmula de la sulfenamida, R_3 es una mitad alquilo de cadena lineal o ramificada, cuyo término incluye también cicloalquilo, de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, isómeros de los anteriores y similares. Es preferible que R_3 sea alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y más preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Los expertos en la materia comprenderán que cuando R_3 es cicloalquilo, el anillo cicloalquilo puede estar sustituido, habitualmente con uno o más grupos alquilo, en general grupos alquilo inferior, tales como metilo, etilo, propilo, butilo, isómeros de los mismos y similares.

Con preferencia, la N-alquilsulfenamida usada como material de partida tiene la fórmula:



en donde R_1 es 2-benzotiazolilo, 2-piridilo, 2-pirimidilo o 2-tiazolilo 4,5-sustituido y R_2 es un grupo alquilo sustituido o insustituido, cuyo término incluye también cicloalquilo. Más preferentemente, la N-alquilsulfenamida empleada como material de partida se elige del grupo consistente en:

N-ciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida,

N-terc-butil-2-benzotiazolilsulfenamida,

N-isopropil-2-benzotiazolilsulfenamida,

N-terc-octil-2-benzotiazolilsulfenamida,

N-sec-butil-2-benzotiazolilsulfenamida,

N-iso-butil-2-benzotiazolilsulfenamida,

N-terc-amil-2-benzotiazolilsulfenamida,

N-iso-amil-2-benzotiazolilsulfenamida,

N-(etilhexil)-2-benzotiazolilsulfenamida,

N-ciclohexil-2-piridilsulfenamida,

N-terc-butil-2-piridilsulfenamida,

N-isopropil-2-piridilsulfenamida,

N-terc-octil-2-piridilsulfenamida,

N-sec-butil-2-piridilsulfenamida,

N-iso-butil-2-piridilsulfenamida,

N-terc-amil-2-piridilsulfenamida,

N-iso-amil-2-piridilsulfenamida,

N-(etilhexil)-2-piridilsulfenamida,

N-ciclohexil-2-piridilsulfenamida,

N-terc-butil-2-pirimidilsulfenamida,

N-isopropil-2-pirimidilsulfenamida,

N-terc-octil-2-pirimidilsulfenamida,

N-sec-butil-2-pirimidilsulfenamida,

N-iso-butil-2-pirimidilsulfenamida,

N-terc-amil-2-pirimidilsulfenamida,

N-iso-amil-2-pirimidilsulfenamida,

N-(2-etilhexil)-2-pirimidilsulfenamida,

N-ciclohexil-2-(4-fenil)tiazolilsulfenimida,

N-terc-butil-2-(4-fenil)tiazolilsulfenimida,

N-isopropil-2-(4-fenil)tiazolilsulfenimida,

N-terc-octil-2-(4-fenil)tiazolilsulfenimida,

N-sec-butil-2-(4-fenil)tiazolilsulfenimida,

N-iso-butil-2-(4-fenil)tiazolilsulfenimida,

N-terc-amil-2-(4-fenil)tiazolilsulfenimida,

N-iso-amil-2-(4-fenil)tiazolilsulfenimida,

N-(2-etilhexil)-2-(4-fenil)tiazolilsulfenimida.

En la práctica de la presente invención, se emplean aldehídos para convertir las sulfenamidas a sulfenimidas. Dichos aldehídos tienen la estructura R_4-CHO en donde R_4 es una radical hidrocarburo en donde el carbono que porta la función aldehído está enlazado únicamente a otros átomos de carbono, un anillo arilo sustituido o insustituido o un anillo heteroaromático. Más concretamente, R_4 puede ser un anillo aromático que puede estar sustituido con grupos alquilo, hidroxilo, alcoxi o éster. También puede ser un anillo heterocíclico, siempre que el átomo de carbono del anillo que porta la función aldehído no tenga otros sustituyentes. Igualmente, R_4 puede ser un grupo alquilo, siempre que el átomo de carbono enlazado a la función aldehído esté completamente sustituido con otros grupos alquilo. Ejemplos de aldehídos útiles en esta invención son benzaldehído, salicilaldehído, 4-isopropilbenzaldehído, 2-metoxibenzaldehído, 4-metoxi-benzaldehído, 2-furaldehído y trimetilacetaldehído.

A continuación se ofrecen ejemplos representativos de algunos de los productos que se pueden preparar por medio del procedimiento de la presente invención:

N-ciclohexil bis(2-bezotiazolil)sulfenimida,

N-terc-butil bis(2-bezotiazolil)sulfenimida,

N-isopropil bis(2-bezotiazolil)sulfenimida,

N-terc-octil bis(2-bezotiazolil)sulfenimida,

N-sec-butil bis(2-bezotiazolil)sulfenimida,

N-iso-butil bis(2-bezotiazolil)sulfenimida,

N-terc-amil bis(2-bezotiazolil)sulfenimida,

N-iso-amil bis(2-bezotiazolil)sulfenimida,

N-(2-etilhexil) bis(2-bezotiazolil)sulfenimida,

N-ciclohexil bis(2-piridil)sulfenimida,

N-terc-butil bis(2-piridil)sulfenimida,

N-isopropil bis(2-piridil)sulfenimida,

N-terc-octil bis(2-piridil)sulfenimida,

N-sec-butil bis(2-piridil)sulfenimida,

N-iso-butil bis(2-piridil)sulfenimida,

N-terc-amil bis(2-piridil)sulfenimida,

N-iso-amil bis(2-piridil)sulfenimida,

N-(2-etilhexil) bis(2-piridil)sulfenimida,

N-ciclohexil bis(2-pirimidil)sulfenimida,

N-terc-butil bis(2-pirimidil)sulfenimida,

N-isopropil bis(2-piridil)sulfenimida,

N-terc-octil bis(2-pirimidil)sulfenimida,

N-sec-butil bis(2-pirimidil)sulfenimida,

N-iso-butil bis(2-pirimidil)sulfenimida,

N-terc-amil bis(2-pirimidil)sulfenimida,

N-iso-amil bis(2-pirimidil)sulfenimida,

N-(2-etilhexil) bis(2-pirimidil)sulfenimida,

N-ciclohexil bis[2-(4-fenil)tiazolil]sulfenimida,

N-terc-butil bis[2-(4-fenil)tiazolil]sulfenimida,

N-isopropil bis[2-(4-fenil)tiazolil]sulfenimida,

N-terc-octil bis[2-(4-fenil)tiazolil]sulfenimida,

N-sec-butil bis[2-(4-fenil)tiazolil]sulfenimida,

N-iso-butil bis[2-(4-fenil)tiazolil]sulfenimida,

N-terc-amil bis[2-(4-fenil)tiazolil]sulfenimida,

N-iso-amil bis[2-(4-fenil)tiazolil]sulfenimida,

N-(2-etilhexil) bis[2-(4-fenil)tiazolil]sulfenimida.

El procedimiento de la presente invención se lleva a cabo poniendo una N-alquilsulfenamida en un disolvente orgánico adecuado, añadiendo entonces un exceso estequiométrico de un aldehído, calentando la mezcla a ebullición y separando el agua formada en la reacción hasta que se completa esta última. El producto así formado puede ser aislado por filtración de la mezcla de reacción o por evaporación del disolvente de reacción, seguido por cristalización del producto de reacción en bruto y filtración en un disolvente adecuado.

Los disolventes de reacción útiles en el procedimiento de la presente invención pueden ser hidrocarburos alifáticos, los cuales pueden ser de cadena lineal, cadena ramificada o cíclicos; hidrocarburos aromáticos, en donde el anillo aromático puede estar sustituido con grupos alquilo o halógenos; dialquiléteres; o hidrocarburos alifáticos halogenados. Ejemplos de disolventes que pueden ser empleados incluyen hexano, heptano, octano, isooctano, ciclohexano, tolueno, xileno, clorobenceno, cloroformo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, metilcloroformo, tetrahidrofurano, dietiléter y similares.

Los procedimientos actualmente conocidos en la técnica usan habitualmente cloruro de hidrógeno anhidro o un anhídrido de ácido para convertir sulfenamidas a sulfenimidas. Un subproducto, en el caso del HCl anhidro, es el hidrocloruro de amina correspondiente a la sulfenamida empleada. En el caso de los anhídridos de ácido, un subproducto es la amida correspondiente al anhídrido de ácido y la porción amina de la sulfenamida de partida empleada. Sin embargo, la manipulación de HCl gaseoso anhidro (y otros ácidos minerales fuertes o materiales ácidos que pueden inducir la transformación deseada) es una operación peligrosa que requiere aparatos especiales para vaporizar y transportar el gas y proteger a los operarios frente al material extremadamente corrosivo y tóxico. Además, el hidrocloruro de amina subproducto ha de ser separado de la mezcla de reacción y luego recuperado por neutralización con una base, generando una corriente residual salada.

Cuando se emplean anhídridos de ácido, el reactivo es de un menor grado de toxicidad aguada pero todavía resulta corrosivo para los tejidos corporales y ha de ser manipulado con precaución. De nuevo, las amidas subproducto han de ser hidrolizadas con ácido o base para regenerar la amina, dejando el ácido como una corriente residual que debe ser desechada o sometida a tratamiento adicional para regenerar el anhídrido.

Una ventaja de la presente invención es que los aldehídos empleados como uno de los reactantes no son corrosivos, como lo son los ácidos y anhídridos de ácido empleados en el estado de la técnica. De este modo, los mismos son más fáciles de manipular en el entorno de trabajo y no son corrosivos para la mayoría de los aparatos metálicos normalmente utilizados. Un subproducto de la reacción de la presente invención es la imina correspondiente a la amina de la sulfenamida y de los materiales de partida aldehídicos empleados. Este subproducto es fácil de separar del producto por lavado y se puede convertir fácilmente de nuevo al aldehído de partida y la amina hirviendo simplemente el subproducto con agua y una pequeña cantidad de ácido como catalizador. Los materiales de partida pueden ser aislados por simple destilación. La amina así generada se puede emplear para producir más sulfenamida de partida y el aldehído puede ser reciclado para producir más sulfenimida. Por tanto, el procedimiento de la presente invención produce de este modo muy pocos residuos que deban ser desechados.

De forma más detallada, para preparar sulfenimidas según el procedimiento de la presente invención, la sulfenamida empleada como material de partida se pone en un recipiente de reacción equipado con un condensador de cabeza junto con un disolvente que es inerte con respecto a todos los reactantes. El recipiente ha de ser capaz de calentarse al punto de ebullición del disolvente empleado y ha de estar configurado para que el agua producida en la reacción pueda separarse del líquido a medida que éste refluye. La concentración de la sulfenamida de partida se elige de manera que la mezcla de reacción pueda ser agitada y de manera que la suspensión espesa del producto final en la mezcla de reacción sea lo suficientemente fluida para que pueda ser tratada con facilidad. En la práctica, la concentración de sulfenamida de partida en el disolvente será en general menor de 50% en peso. El aldehído se añade a la mezcla de sulfenamida y disolvente. La relación molar de aldehído a la sulfenamida de partida ha de ser de al menos 0,5:1,0 y con preferencia deberá ser de al menos 0,75:1,0 o mayor. Sin embargo, una relación molar mayor de 1,5:1,0 no presenta un efecto beneficioso y puede obstaculizar el aislamiento del producto final. La mezcla de reacción se calienta y agita entonces hasta que hierve y se recoge destilado en el condensador de cabeza. El agua se separa del líquido en reflujo y el condensado seco puede ser retornado a la reacción. Este proceso de reflujo se continúa hasta que no se separa más agua del líquido en reflujo o hasta que el análisis cromatográfico de la mezcla de reacción revela que se ha completado la reacción. La mezcla de reacción se enfría entonces a una temperatura próxima a la ambiente, tras lo cual cristaliza la sulfenimida producto que puede ser aislada por filtración y secada.

La velocidad y grado de la reacción se pueden mejorar por adición de una pequeña cantidad de un catalizador ácido al comienzo de la reacción. El catalizador ácido puede ser un ácido de Lewis fuerte, tal como tricloruro de aluminio anhidro, o un ácido orgánico débil tal como ácido benzoico. Se sabe que los ácidos fuertes reaccionan con sulfenamidas para formar sulfenimidas cuando se emplean en cantidades estequiométricas equivalentes, pero en la práctica de la presente invención, son eficaces cantidades mucho más pequeñas, alrededor de 1% en peso de los reactivos, para acelerar la velocidad de la reacción.

Otros materiales pueden acelerar también la velocidad de la transformación. De manera sorprendente, la adición de

una cantidad de cloruro cálcico anhidro acelerará la reacción casi tan bien como la adición de un ácido. Una cantidad tan pequeña como 1% en peso de cloruro cálcico tiene un efecto notable. El grado de mejora aumenta a medida que lo hace la carga de cloruro cálcico. La mejora de la velocidad no se debe simplemente a la propiedad desecante de la sal anhidra, puesto que el agua desprendida en la reacción se recoge todavía con el destilado; y en una reacción comparativa, la adición de un agente secante diferente, sulfato sódico anhidro, no tuvo efectos sobre la reacción.

Cuando se emplea un sólido inorgánico, tal como cloruro cálcico, la mezcla de reacción puede ser filtrada mientras se encuentra todavía caliente y el producto está en solución, con el fin de separar la sal de manera que no contamine al producto orgánico.

Las ventajas y características importantes de la presente invención resultarán más evidentes a partir de los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Preparación de N-ciclohexil bis(2-benzotiazolil)sulfenimida empleando benzaldehído

Se equipó un matraz de reacción de vidrio con un agitador mecánico de paleta, un trampa Dean-Stark con un condensador refrigerado por agua dispuesto para el reflujo, un termopar y un manto de calentamiento eléctrico. El matraz se cargó con 52,6 g de N-ciclohexil 2-benzotiazolilsulfenamida, 150 ml de heptano y 21,2 g de benzaldehído. La mezcla se agitó y se calentó a la temperatura de ebullición. A medida que hervía la mezcla y progresaba la reacción, se recogió agua en el fondo de la trampa Dean-Stark. El grado de la reacción se determinó midiendo la cantidad de agua recogida en la trampa y separando periódicamente pequeñas muestras de la solución de reacción para su análisis por cromatografía líquida de alta resolución. El procedimiento se continuó hasta que se convirtió aproximadamente 95% de la sulfenamida de partida a la sulfenimida deseada. Esto requirió 11 horas. La mezcla de reacción se enfrío a temperatura ambiente y el producto formó un precipitado cristalino. El producto sólido fue filtrado y lavado con un cantidad de heptano nuevo y secado a fondo. El rendimiento en producto fue de 38,5 g, 89,7% del rendimiento teórico.

Ejemplo 2

Preparación de N-ciclohexil bis(2-benzotiazolil)sulfenimida empleando benzaldehído y ácido benzoico como catalizador

La instalación se dispuso como en el Ejemplo 1. El matraz se cargó con 52,6 g de N-ciclohexil 2-benzotiazolilsulfenamida, 150 ml de heptano, 21,2 g de benzaldehído y 1,1 g de ácido benzoico. La mezcla se calentó como en el Ejemplo 1. En este caso, la reacción requirió sólo 5 horas de calentamiento para conseguir una conversión del 95% a productos. El rendimiento en producto filtrado, lavado y secado fue de 38,5 g, rendimiento 89,7%.

Ejemplo 3

Preparación de N-ciclohexil bis(2-benzotiazolil)sulfenimida empleando 2-furaldehído

La instalación se dispuso como en el Ejemplo 1. El matraz se cargó con 52,6 g de N-ciclohexil 2-benzotiazolilsulfenamida, 150 ml de heptano, y 19,2 g de 2-furaldehído. La mezcla se calentó como en el Ejemplo 1. En este caso, la reacción requirió de 10 a 12 horas de calentamiento para conseguir una conversión del 95% a productos. El rendimiento en producto filtrado, lavado y secado fue de 38,1 g, rendimiento 88,8%.

Ejemplo 4

Preparación de N-terc-butil bis(2-benzotiazolil)sulfenimida empleando benzaldehído

La instalación se dispuso como en el Ejemplo 1. El matraz se cargó con 47,2 g de N-terc-butil-2-benzotiazolilsulfenamida, 150 ml de heptano, y 21,2 g de benzaldehído. La mezcla de reacción se calentó como en el Ejemplo 1. En este caso, la reacción requirió cerca de 20 horas para conseguir una conversión del 70 al 80%. El producto fue aislado y secado como en el Ejemplo 1. El rendimiento en producto fue de 27,7 g, 67,8% del rendimiento teórico.

Ejemplo 5

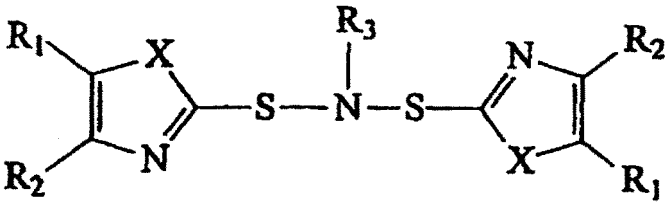
Preparación de N-ciclohexil bis[2-(4-fenil)tiazolil]sulfenimida empleando benzaldehído

La instalación se dispuso como en el Ejemplo 1. El matraz se cargó con 29,0 g de N-ciclohexil-2-(4-fenil)tiazolilsulfenamida, 75 ml de heptano, 10,6 g de benzaldehído y 0,55 g de ácido benzoico. La mezcla de reacción se calentó como en el Ejemplo 1. La reacción requirió 9 horas para conseguir una conversión 95% aproximadamente. El producto fue aislado y secado como en el Ejemplo 1. El rendimiento fue de 18,1 g, 75,3% de la teoría.

A la vista de los muchos cambios y modificaciones que pueden realizarse sin desviarse de los principios subyacentes a la invención, deberá hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas para poder entender el alcance proporcionado por la invención.

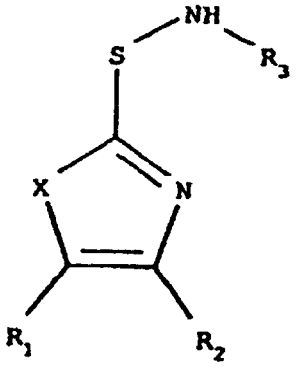
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de sulfenimidas de fórmula



cuyo procedimiento comprende:

mezclar, en un disolvente orgánico, una sulfenamida de fórmula



con un aldehído de fórmula

R_4CHO

en donde X es un átomo de azufre, un grupo -C=N- o un grupo -C=C-, R_1 y R_2 se eligen independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} de cadena lineal o ramificada o cicloalquilo opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C_1-C_4, y arilo C_6-C_{12}, o bien pueden estar unidos para formar un anillo saturado o insaturado o un anillo aromático, R_3 es alquilo C_1-C_{12} de cadena lineal o ramificada o cicloalquilo, y R_4 es un radical hidrocarburo en donde el carbono que porta la función aldehído está enlazado sólo a otros átomos de carbono, en donde R_4 es un anillo aromático que puede estar sustituido con grupos alquilo, hidroxilo, alcoxi o éster, un anillo heterocíclico en donde el átomo de carbono del anillo que porta la función aldehído no tiene otros sustituyentes, o un grupo alquilo en donde el átomo de carbono enlazado a la función aldehído está completamente sustituido con otros grupos alquilo; y

calentar la mezcla a una temperatura y durante un período de tiempo suficientes para convertir la sulfenamida a la sulfenimida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la sulfenamida es N-alquil-2-benzotiazolilsulfenamida, N-alquil-2-piridilsulfenamida, N-alquil-2-pirimidilsulfenamida o N-alquil-2-(4-fenil)tiazolilsulfenamida y el grupo alquilo es ciclohexilo, terc-butilo, isopropilo, terc-octilo, sec-butilo, iso-butilo, tec-amilo, iso-amilo o 2-etilhexilo.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el aldehído es benzaldehído, 2-furaldehído, salicilaldehído, 4-isopropilbenzaldehído, 2-metoxi-benzaldehído, 4-metoxibenzaldehído o trimetilacetaldehído.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el disolvente es hexano, heptano, octano, isooctano, ciclohexano, tolueno, xileno, clorobenceno, cloroformo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, metilcloroformo, tetrahidrofurano o éter dietílico.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, con la adición de menos de 0,1 moles de un catalizador ácido por mol de la sulfenamida empleada.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, con la adición de menos de 1 mol de cloruro cálcico por mol de la sulfenamida empleada.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la sulfenamida es N-ciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida o N-terc-butil-2-benzotiazolilsulfenamida, N-isopropil-2-benzotiazolilsulfenamida, N-terc-octil-2-benzotiazolilsulfenamida, el aldehído es benzaldehído o 2-furaldehído y el disolvente es hexano, heptano, octano, isooctano, ciclohexano, tolueno o xileno.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el disolvente, el aldehído y la amina se recuperan de los licores madre de reacción mediante hidrólisis catalizada con ácido seguido por destilación fraccionada de los componentes.