

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 240**

51 Int. Cl.:

C07C 319/14 (2006.01)

C07C 323/25 (2006.01)

C07D 277/74 (2006.01)

C07C 303/24 (2006.01)

C07C 305/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2003 E 03737960 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 1511724**

54 Título: **Procedimiento de preparación de derivados de tioalquilamina**

30 Prioridad:

24.05.2002 EP 02011545

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.06.2014

73 Titular/es:

BAYER CROPSCIENCE AG (100.0%)

Alfred-Nobel-Strasse 50

40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

STÖLTING, JÖRN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 471 240 T3

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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de derivados de tioalquilamina

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de preparación de derivados de tio-alquilamina conocidos.

Debido a su estructura química, los derivados tioalquilamina pueden dividirse en dos grupos, tioles y sulfuros. Para la preparación de ambas clases, se han descrito los procedimientos mencionados más adelante.

Un primer procedimiento de preparación de los tioles se basa en la escisión hidrolítica de derivados de tiazolin o tiazolidinona (véase, por ejemplo, J. Med. Chem. 1965, 8, 762; JP 59-231064, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 3637). Debido a que los derivados de tiazolin o tiazolidinona tienen que ser preparados en primer lugar mediante diversas etapas de reacción, el rendimiento total de este procedimiento es muy bajo.

Los tioles pueden obtenerse, además, mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar sulfatos de alcoholes aminoácidos con sulfuro de amonio (véase, por ejemplo Nihon Kagaku Kaishi 1979, 149). Este procedimiento requiere tiempos de reacción prolongados en un recipiente de reacción sellado, lo que provoca altos costos debido a que las plantas de producción necesarias tienen baja productividad.

La reacción de los derivados de oxazolina u oxazolidinona con tioles es un procedimiento de preparación de sulfuros (véase, por ejemplo J. Org. Chem. 1992, 57,6257; J. Med. Chem. 1984, 27, 1354). Se requiere un procedimiento hidrolítico para obtener productos de reacción como amidas según este procedimiento. Sin embargo, no se observa ninguna reacción si, por ejemplo, el anillo de oxazolidina de los compuestos de partida es sustituido con alquilo. Además, sólo pueden prepararse sulfuros aromáticos usando este procedimiento, debido a la acidez de los mercaptanos.

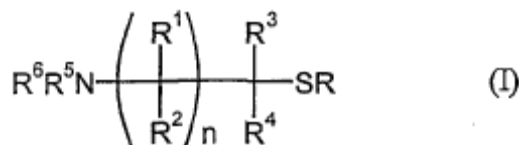
La escisión hidrolítica de amidas, que puede obtenerse mediante la reacción de aminoalcoholes con mercaptanos en presencia de ácidos carboxílicos, proporciona también sulfuros (véase, por ejemplo DE-OS 14 93 534). Este procedimiento debe ser llevado a cabo a alta temperatura y baja presión usando tiempos de reacción prolongados y, por lo tanto, se limita a la síntesis de sulfuros. Además, se requiere una etapa hidrolítica para obtener los productos de reacción de las amidas.

La reacción de aziridinas con compuestos de azufre como mercaptanos representa un procedimiento de preparación de sulfuros y tioles (véase, por ejemplo Tetrahedron 1992, 48,2359; Tetrahedron Lett. 1983, 24, 2131). Deben aplicarse altas exigencias en relación a los requisitos de seguridad para la producción a escala industrial usando este procedimiento, ya que las aziridinas, altamente tóxicas y posiblemente inestables, tienen que ser preparadas y aisladas.

Un procedimiento de conversión de tioalquilalcoholes en tioalquilaminas está representado por la reacción de Ritter con escisión hidrolítica posterior (véase, por ejemplo DE-OS 20 45 905). Este procedimiento emplea ácido cianhídrico en exceso, que debe ser manipulado con la máxima precaución. En el caso en el que se emplean nitrilos que pueden ser manipulados fácilmente, el procedimiento hidrolítico causa problemas.

Un procedimiento adicional de preparación de derivados de tioalquilamina usa como material de partida aminoalcoholes que se hacen reaccionar con ácido sulfúrico para dar los ésteres correspondientes en una primera etapa (cf. documento WO 01/23350). Después de la evaporación hasta la sequedad, estos ésteres se convierten adicionalmente mediante reacción con mercaptanos. La evaporación requerida después de la primera etapa de reacción provoca problemas cuando este procedimiento se emplea para una producción a gran escala.

Se ha encontrado ahora que los compuestos de fórmula (I)



en la que

R^1 y R^2 , en cada caso independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, carboxilo, alcoxycarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquylcarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquylcarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilcarbonilo,

fenoxycarbonilo, amino, alquilamino C₁-C₄ y di-(alquilo C₁-C₄) amino (donde los grupos alquilo pueden ser idénticos o diferentes); fenilo, que está sustituido en dos átomos de carbono contiguos por alquileo C₃-C₄ o alquilendioxi C₁-C₂; fenil-alquilo C₁-C₄ no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, halo alquilo C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄, halo alquiltio C₁-C₄, halo alquilsulfinilo C₁-C₄ y halo alquilsulfonilo C₁-C₄;

R³ y R⁴, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R⁵ y R⁶, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, halo alquilo C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄, halo alquiltio C₁-C₄, halo alquilsulfinilo C₁-C₄ y halo alquilsulfonilo C₁-C₄; fenil alquilo C₁-C₄ no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, halo alquilo C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄, halo alquiltio C₁-C₄, halo alquilsulfinilo C₁-C₄ y halo alquilsulfonilo C₁-C₄;

R representa alquilo C₁-C₁₂ no sustituido o mono- o poli- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo, alcoxi C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄ y alquilsulfonilo C₁-C₄; cicloalquilo C₃-C₈ o cicloalquilo C₃-C₈ alquilo C₁-C₄ no sustituido o mono- o poli- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄; fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₄, halo alquilo C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄; fenil alquilo C₁-C₄ no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno y alquilo C₁-C₄; naftilo; heteroarilo no sustituido o mono- o poli- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste de halógeno y alquilo C₁-C₄,

n representa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 o 8, donde el grupo C(R¹)R² puede ser idéntico o diferente, cuando n es mayor que 1,

y cuando n representa 1,

R¹ y R² representan además, en conjunto, alquileo C₂-C₅,

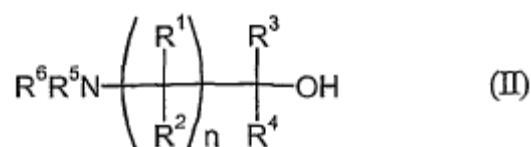
R¹ representa, además, junto con R³ o R⁵ alquileo C₃-C₅,

R³ y R⁴ representan además, en conjunto, alquileo C₄-C₆,

R³ y R⁵ representan además, en conjunto, alquileo C₂-C₄,

R⁵ y R⁶ representan además, en conjunto, alquileo C₄-C₆,

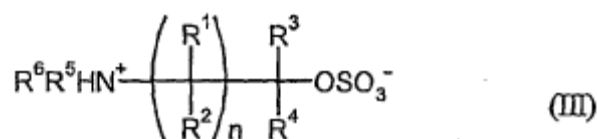
se obtienen haciendo reaccionar, en una primera etapa, alcoholes amino de fórmula (II)



en la que

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y n tienen los significados indicados anteriormente,

con óleum para dar ésteres de ácido sulfúrico de fórmula general (III)



5 en la que

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ y n tienen los significados indicados anteriormente,

y haciendo reaccionar estos ésteres de ácido sulfúrico, en una segunda etapa, con mercaptanos o sales de los mismos de fórmula general (IV)



10 en la que

R tiene los significados indicados anteriormente, y

M representa hidrógeno, amonio o un átomo de metal alcalino,

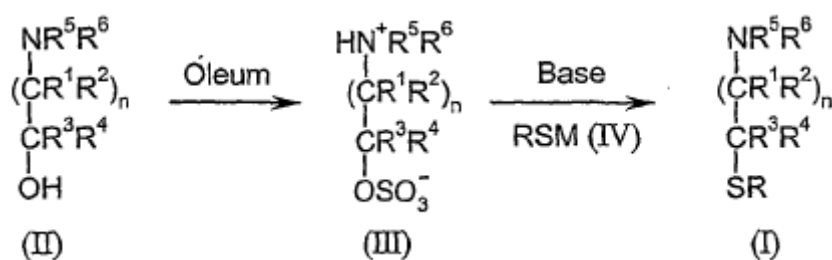
15 en presencia de una base y preferentemente en presencia de un diluyente, en el que la mezcla de reacción es diluida con agua y neutralizada con una base antes de que los ésteres de ácido sulfúrico de la primera etapa se hagan reaccionar en una segunda etapa.

Sorprendentemente, usando el procedimiento según la invención, las tioalquilaminas de fórmula (I) pueden obtenerse de una manera sencilla con un muy buen rendimiento espacio-tiempo.

20 Por lo tanto, la reacción según la invención tiene la ventaja de una mayor velocidad de reacción. Esto conduce a la ventaja técnica de un alto rendimiento espacio-tiempo. El procedimiento según la invención tiene la ventaja adicional de que la solución de los compuestos intermedios de fórmula (III) no necesita ser evaporada hasta la sequedad. La mezcla de reacción puede ser agitada en cualquier momento del procedimiento, lo que reduce el riesgo de rotura de un recipiente de reacción en las plantas industriales.

Descripción detallada del procedimiento según la invención

25 El curso de la reacción del procedimiento según la invención puede ser descrito por el siguiente esquema de reacción general:



La fórmula (II) proporciona una definición general de los aminoalcoholes necesarios como materiales de partida para llevar a cabo la primera etapa del procedimiento según la invención.

Son preferentes como material de partida los aminoalcoholes de fórmula (II), en la que

35 R^1 y R^2 , en cada caso independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, carboxilo, alcóxicarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquil carbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilcarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, teniendo cada uno de 1 a 9 átomos idénticos o diferentes de flúor, cloro y/o bromo, fenilcarbonilo, fenoxycarbonilo, amino, alquilamino $\text{C}_1\text{-C}_4$ y di-(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$)-amino (donde los grupos alquilo pueden ser idénticos o diferentes); fenilo, que está sustituido en dos átomos de carbono contiguos por alquilenilo $\text{C}_3\text{-C}_4$ o alquilendioxi $\text{C}_1\text{-C}_2$; fenil alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ no

sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, halo alquilo C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄, halo alquiltio C₁-C₄, halo alquilsulfinilo C₁-C₄ y halo alquilsulfonilo C₁-C₄, teniendo cada uno de 1 a 9 átomos idénticos o diferentes de flúor, cloro y/o bromo;

R³ y R⁴, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

R⁵ y R⁶, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo C₁-C₄, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, halo alquilo C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄, halo alquiltio C₁-C₄, halo alquilsulfinilo C₁-C₄ y halo alquilsulfonilo C₁-C₄, teniendo cada uno de 1 a 9 átomos iguales o diferentes de flúor cloro y/o bromo; fenil alquilo C₁-C₂ no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₈, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, halo alquilo C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄, halo alquiltio C₁-C₄, halo alquilsulfinilo C₁-C₄ y halo alquilsulfonilo C₁-C₄, teniendo cada uno de 1 a 9 átomos idénticos o diferentes de flúor, cloro y/o bromo;

n representa 1, 2, 3, 4, 5 o 6, donde el grupo C(R¹)R² puede ser idéntico o diferente, cuando n es mayor que 1, y cuando n representa 1,

R¹ y R² representan además, en conjunto, alquileo C₂-C₅,

R¹ representa, además, junto con R³ o R⁵, alquileo C₃-C₅,

R³ y R⁴ representan además, en conjunto, alquileo C₄-C₆,

R³ y R⁵ representan además, en conjunto, alquileo C₂-C₄,

R⁵ y R⁶ representan además, en conjunto, alquileo C₄-C₆.

Particularmente preferentes como material de partida son los aminoalcoholes de fórmula (II) en la que

R¹ y R², en cada caso independientemente uno de otro, representan hidrógeno, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo, ciclohexilmetilo, ciclopropiletilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, ciclohexiletilo, hidroximetilo, hidroxietilo, fenilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-, i-propilsulfonilo, n-, i-, s-, t-butilsulfonilo, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, difluoroclorometilo, fluorodichlorometilo, trifluorometoxi, triclorometoxi, difluorometoxi, diclorometoxi, difluoroclorometoxi, fluorodichlorometoxi, trifluorometiltio, triclorometiltio, difluorometiltio, diclorometiltio, difluoroclorometiltio, fluorodichlorometiltio, trifluorometilsulfinilo, triclorometilsulfinilo, difluorometilsulfinilo, diclorometilsulfinilo, difluoroclorometilsulfinilo, fluorodichlorometilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo, triclorometilsulfonilo, difluorometilsulfonilo, diclorometilsulfonilo, difluoroclorometilsulfonilo, fluorodichlorometilsulfonilo, trifluorometilcarbonilo, carboxilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, metoximetilo, etoxietilo, metoxietilo, etoximetilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, fenilcarbonilo, fenoxycarbonilo, amino, metilamino, etilamino, propil-amino, dimetilamino, dietilamino; fenilo, que está sustituido en dos átomos de carbono contiguos por -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -OCH₂O-, -O(CH₂)₂O-; en cada caso bencilo o feniletilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde en cada caso los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-, i-propilsulfonilo, n-, i-, s-, t-butilsulfonilo, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, difluoroclorometilo, fluorodichlorometilo, trifluorometoxi, triclorometoxi, difluorometoxi, diclorometoxi, difluoroclorometoxi, fluorodichlorometoxi, trifluorometiltio, triclorometiltio, difluorometiltio, diclorometiltio, difluoroclorometiltio, fluorodichlorometiltio, trifluorometilsulfinilo, triclorometilsulfinilo, difluorometilsulfinilo, diclorometilsulfinilo, difluoroclorometilsulfinilo, fluorodichlorometilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo, triclorometilsulfonilo, difluorometilsulfonilo, diclorometilsulfonilo, difluoroclorometilsulfonilo, fluorodichlorometilsulfonilo, trifluorometilcarbonilo, carboxilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, metoximetilo, etoxietilo, metoxietilo, etoximetilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, fenilcarbonilo, fenoxycarbonilo, amino, metilamino, etilamino, propil-amino, dimetilamino, dietilamino; fenilo, que está sustituido en dos átomos de carbono contiguos por -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -OCH₂O-, -O(CH₂)₂O-; en cada caso bencilo o feniletilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde en cada caso los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-, i-propilsulfonilo, n-, i-, s-, t-butilsulfonilo, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, difluoroclorometilo, fluorodichlorometilo, trifluorometoxi, triclorometoxi, difluorometoxi, diclorometoxi, difluoroclorometoxi, fluorodichlorometoxi, trifluorometiltio, triclorometiltio, difluorometiltio, diclorometiltio, difluoroclorometiltio, fluorodichlorometiltio, trifluorometilsulfinilo, triclorometilsulfinilo, difluorometilsulfinilo, diclorometilsulfinilo, difluoroclorometilsulfinilo, fluorodichlorometilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo, triclorometilsulfonilo, difluorometilsulfonilo, diclorometilsulfonilo, difluoroclorometilsulfonilo, fluorodichlorometilsulfonilo, trifluorometilcarbonilo, carboxilo, metoxycarbonilo, etoxycarbonilo, metoximetilo, etoxietilo, metoxietilo, etoximetilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, fenilcarbonilo, fenoxycarbonilo, amino, metilamino, etilamino, propil-amino, dimetilamino, dietilamino;

R³ y R⁴, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo,

R⁵ y R⁶, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, fenilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-, i-propilsulfonilo, n-, i-, s-, t-butilsulfonilo, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, difluoroclorometilo, fluorodichlorometilo, trifluorometoxi, triclorometoxi, difluorometoxi, diclorometoxi, difluoroclorometoxi, fluorodichlorometoxi, trifluorometiltio, triclorometiltio, difluorometiltio, diclorometiltio, difluoroclorometiltio, fluorodichlorometiltio, trifluorometilsulfinilo, triclorometilsulfinilo, difluorometilsulfinilo, diclorometilsulfinilo, difluoroclorometilsulfinilo, fluorodichlorometilsulfinilo, trifluorometilsulfinilo, triclorometilsulfinilo, difluorometilsulfinilo, diclorometilsulfinilo, difluoroclorometilsulfinilo y fluorodichlorometilosulfonilo; en cada caso bencilo o feniletilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde en cada caso los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, trifluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, difluoroclorometilo, fluorodichlorometilo, trifluorometoxi, triclorometoxi, difluorometoxi, diclorometoxi, difluoroclorometoxi, fluorodichlorometoxi, trifluorometiltio, triclorometiltio, difluorometiltio, diclorometiltio, difluoroclorometiltio, fluorodichlorometiltio, trifluorometilsulfinilo, triclorometilsulfinilo, difluorometilsulfinilo, diclorometilsulfinilo, difluoroclorometilsulfinilo, fluorodichlorometilsulfinilo, trifluorometilsulfinilo, triclorometilsulfinilo, difluorometilsulfinilo, diclorometilsulfinilo, difluoroclorometilsulfinilo, fluorodichlorometilsulfinilo, trifluorometilsulfinilo, triclorometilsulfinilo, difluorometilsulfinilo, diclorometilsulfinilo, difluoroclorometilsulfinilo, fluorodichlorometilosulfonilo, di-fluorometilsulfonilo, diclorometilsulfonilo, difluoroclorometilsulfonilo, fluorodichlorometilosulfonilo,

n representa 1, 2, 3, 4, 5 o 6, donde el grupo C(R¹)R² puede ser idéntico o diferente, cuando n es mayor que 1,

y cuando n representa 1,

R¹ y R² representan además, en conjunto, -(CH₂)-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-,

R¹ representa, además, junto con R³ o R⁵, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-,

R³ y R⁴ representan además, en conjunto, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-,

R³ y R⁵ representan además, en conjunto, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-,

R⁵ y R⁶ representan además, en conjunto, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-.

De manera muy particularmente preferentes como material de partida son los aminoalcoholes de fórmula (II), en la que

R¹ y R², en cada caso independientemente uno de otro, representan hidrógeno, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclopentilmetilo, ciclohexilmetilo, hidroximetilo, hidroxietilo; fenilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-, i-propilsulfonilo, n-, i-, s-, t-butilsulfonilo, trifluorometilo, difluorometilo, trifluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo, trifluorometilcarbonilo, carboxilo, metoxycarbonilo, metoximetilo, etoxietilo, metoxietilo, etoximetilo, metilcarbonilo, etilcarbonilo, fenilcarbonilo, fenoxycarbonilo, amino, metilamino, etilamino, propilamino, dimetilamino, dietilamino; fenilo, que está sustituido en dos átomos de carbono contiguos por -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -OCH₂O-, -O(CH₂)₂O-; bencilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-, i-propilsulfonilo, n-, i-, s-, t-butilsulfonilo, trifluorometilo, difluorometilo, trifluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo;

R³ y R⁴, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo,

R⁵ y R⁶, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, fenilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-, i-propilsulfonilo, n-, i-, s-, t-butilsulfonilo, trifluorometilo, difluorometilo, trifluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo;

diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-, i-propilsulfonilo, n-, i-, s-, t-butilsulfonilo, trifluorometilo, difluorometilo, trifluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometilsulfinilo, trifluorometilsulfonilo,

n representa 1, 2, 3 o 4, donde el grupo $C(R^1)R^2$ puede ser idéntico o diferente, cuando n es mayor que 1,

y cuando n representa 1,

R^1 y R^2 representan además, en conjunto, $-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-(CH_2)_5$ -,

R^1 representa además, junto con R^3 o R^5 , $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -, $-(CH_2)_5$ -,

R^3 y R^4 representan además, en conjunto, $-(CH_2)_4$ -, $-(CH_2)_5$ -, $-(CH_2)_6$ -,

R^3 y R^5 representan además, en conjunto, $-(CH_2)_2$ -, $-(CH_2)_3$ -, $-(CH_2)_4$ -,

R^5 y R^6 representan además, en conjunto, $-(CH_2)_4$ -, $-(CH_2)_5$ -, $-(CH_2)_6$ -.
 Los aminoalcoholes de fórmula (II) son ampliamente conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos.

La fórmula (IV) proporciona una definición general de los mercaptanos o sales de los mismos, necesarios como materiales de partida para llevar a cabo la segunda etapa del procedimiento según la invención.

Son preferentes como material de partida los mercaptanos o sales de los mismos de fórmula (IV), en la que

R representa alquilo C_1 - C_{12} no sustituido o mono-o poli- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, hidroxilo, alcoxi C_1 - C_4 , halo alcoxi C_1 - C_4 que tiene de 1 a 9 átomos iguales o diferentes, de flúor cloro y/o bromo, alquiltio C_1 - C_4 , alquilsulfinilo C_1 - C_4 y alquilsulfonilo C_1 - C_4 ; cicloalquilo C_3 - C_6 o cicloalquilo C_3 - C_6 alquilo C_1 - C_2 no sustituido o mono-o polisustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo C_1 - C_4 y alcoxi C_1 - C_4 ; fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo C_1 - C_4 , cicloalquilo C_3 - C_6 , alcoxi C_1 - C_4 , halo alquilo C_1 - C_4 , halo alcoxi C_1 - C_4 , teniendo cada uno de 1 a 9 átomos idénticos o diferentes de flúor, cloro y/o bromo; fenil alquilo C_1 - C_2 no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo y alquilo C_1 - C_4 ; naftilo; heteroarilo no sustituido o mono-o poli- sustituido (preferentemente furilo, tienilo, pirrolilo, oxazolilo, oxazolinilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, piridinilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo), donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo y alquilo C_1 - C_4 ,

M representa hidrógeno, amonio o un átomo de metal alcalino (preferentemente sodio, potasio, litio y cesio).

Particularmente preferentes como material de partida son los mercaptanos o sales de los mismos de fórmula (IV), en la que

R representa en cada caso metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, no sustituido o mono-o poli- sustituido en cada caso, los isómeros de pentilo, hexilo, octilo, decilo y dodecilo, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, hidroxilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, trifluorometoxi, triclorometoxi, difluorometoxi, diclorometoxi, difluoroclorometoxi, fluorodiclorometoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinilo, etilsulfinilo, n-, i-propilsulfinilo, n-, i-, s-, t-butilsulfinilo, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-, i-propilsulfonilo, n-, i-, s-, t-butilsulfonilo; en cada caso ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropimetilo, ciclobutilmetilo, ciclopentilmetilo, ciclohexilmetilo, ciclopropiletilo, ciclobutiletilo, ciclopentiletilo, ciclohexiletilo no sustituido o mono-o poli- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi; fenilo no sustituido o mono-a tri- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclo-pentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, tri-fluorometilo, triclorometilo, difluorometilo, diclorometilo, difluoroclorometilo, fluorodiclorometilo, trifluorometoxi, triclorometoxi, difluorometoxi, diclorometoxi, difluoroclorometoxi, fluorodiclorometoxi; en cada caso bencilo o feniletilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde en cada caso los

sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo y metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo; naftilo; furilo, tienilo, pirrolilo, oxazolilo, oxazolinilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, piridinilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, en cada caso no sustituido o mono- o poli- sustituido, donde en cada caso los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, fenilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo y metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo,

M representa hidrógeno, amonio, sodio, potasio, litio y cesio.

De manera muy particularmente preferentes como material de partida son los mercaptanos o sales de los mismos de fórmula (IV), en la que

R representa en cada caso, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, no sustituido o mono-o poli- sustituido, en cada caso, los isómeros de pentilo, hexilo, octilo, decilo y dodecilo, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, hidroxilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, trifluoro-metoxi, triclorometoxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, t-butiltio, metilsulfonilo, etilsulfonilo, n-, i-propilsulfonilo, t-butilsulfonilo; en cada caso ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclopropilmetilo, ciclopentilmetilo, ciclohexilmetilo, no sustituido o mono- o poli- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, n-, i-propilo, t-butilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, t-butoxi; no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, trifluorometilo, difluorometilo, trifluorometoxi; bencilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo y metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo; naftilo; en cada caso furilo, tienilo, pirrolilo, oxazolilo, oxazolinilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,4-thiadi-azolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, piridinilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, no sustituido o mono-o poli- sustituido, donde en cada caso los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo, metoxi, etoxi, n-, i-propoxi, n-, i-, s-, t-butoxi, fenilo no sustituido o mono- a tri- sustituido, donde los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo y metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, i-, s-, t-butilo,

M representa hidrógeno, amonio, de sodio y potasio.

Los mercaptanos o las sales de los mismos de fórmula (IV) son ampliamente conocidos y/o pueden prepararse según procedimientos conocidos.

Los radicales de hidrocarburos saturados o insaturados, por ejemplo alquilo y alquenilo, pueden ser, en cada caso, de cadena lineal o ramificada siempre que sea posible, incluso en combinación con heteroátomos, por ejemplo en alcoxi.

De manera opcional, los radicales sustituidos pueden ser mono-o poli- sustituidos, donde en el caso de polisustitución, los sustituyentes pueden ser idénticos o diferentes.

Los radicales sustituidos por halógeno, por ejemplo, haloalquilo, son mono o poli- sustituidos hasta la perhalogenación. En el caso de halogenación múltiple, los átomos de halógeno pueden ser idénticos o diferentes. Halógeno representa flúor, cloro, bromo o yodo.

Sin embargo, también es posible combinar las definiciones o ilustraciones radicales preferentes o generales indicadas anteriormente unas con otras según se desee, es decir, entre los intervalos respectivos y los intervalos preferentes. Las definiciones se aplican para los productos finales y, de manera correspondiente, para los precursores y productos intermedios.

La primera etapa de la reacción según la invención puede llevarse a cabo mediante la adición de los aminoalcoholes de fórmula (II) en el óleum. Este procedimiento se lleva a cabo preferentemente con agitación mecánica de manera que el amino alcohol añadido no toque la superficie de vidrio del recipiente de reacción.

La adición del amino alcohol de fórmula (II) en el óleum se realiza preferentemente con refrigeración para mantener la temperatura por debajo de 150°C, mientras que un intervalo de temperaturas entre 80°C y 90°C es particularmente preferente. En general, no se observara carbonización incluso si se emplean aminoalcoholes con un mayor grado de sustitución.

Los aminoalcoholes se aplican en forma líquida. Pueden usarse también soluciones con hasta el 15% de agua.

Según la invención, óleum significa una solución de trióxido de azufre (SO_3) en ácido sulfúrico. El contenido de SO_3 puede variar en un amplio intervalo. En general, se usa entre el 1% y el 70% de SO_3 . Preferentemente la reacción se lleva a cabo usando entre el 15% y el 60%, de manera particularmente preferente entre el 15% y el 30%, de manera muy particularmente preferente, el 20% de SO_3 . Por ejemplo, 40% de óleum significa que 100 g de esta solución contienen 40 g de SO_3 .

Las temperaturas de reacción empleadas para la primera etapa de la reacción según la invención pueden variar en un amplio intervalo. En general, la reacción se lleva a cabo entre 50°C y 200°C, preferentemente entre 70°C y 180°C, de manera particularmente preferente entre 80°C y 130°C.

La primera etapa de la reacción se lleva a cabo convenientemente a presión atmosférica, aunque también es posible trabajar a presión reducida o elevada. Se da preferencia particular a llevar a cabo la reacción bajo presión atmosférica.

El tiempo de reacción puede ser diferente dependiendo de la escala de la reacción y puede variar entre 10 minutos y 4 horas.

La primera etapa del procedimiento se lleva a cabo en la práctica haciendo reaccionar, por ejemplo, 1 mol de un amino alcohol de fórmula (II) con entre 0,01 y 6 moles, preferentemente entre 0,05 y 3 moles, de manera particularmente preferente entre 0,1 y 1 mol, muy particularmente entre 0,2 y 0,8 moles, de manera especialmente preferente 0,6 moles de SO_3 , que se aplica como solución en ácido sulfúrico (es decir, óleum o ácido sulfúrico fumante, véase anteriormente).

Los ésteres de ácido sulfúrico de fórmula (III) pueden ser aislados. Preferentemente, estos ésteres de fórmula (III) se usan sin aislamiento, para la conversión en la segunda etapa del procedimiento según la invención.

La segunda etapa de la reacción según la invención puede llevarse a cabo mediante la adición de los mercaptanos o sales de los mismos de fórmula (IV), si como sal, entonces preferentemente en forma de una solución acuosa de dicha sal de mercaptano, en el éster de ácido sulfúrico de fórmula (III). Antes de esta adición, la mezcla de reacción se diluye con agua y se neutraliza con una base. La mezcla de reacción puede ser neutralizada directamente cuando la reacción se lleva a cabo a pequeña escala, por ejemplo a escala de laboratorio. La adición de los mercaptanos o sales de los mismos de fórmula (IV) se realiza entre 10 minutos hasta 24 h, dependiendo de la escala de la reacción, preferentemente entre 20 minutos y 12 h, de manera particularmente preferente entre 30 minutos y 6 h.

La segunda etapa del procedimiento se lleva a cabo en presencia de una base. Los ejemplos que pueden citarse: hidróxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, tales como NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos, tales como Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 o NaHCO_3 y KHCO_3 . Se da preferencia a Na_2CO_3 , KOH, NaOH y NaHCO_3 , en particular NaOH.

Las temperaturas de reacción empleadas para la segunda etapa de la reacción según la invención pueden variar en un amplio intervalo. En general, la reacción se lleva a cabo entre 30°C y 150°C, preferentemente entre 50°C y 120°C, de manera particularmente preferente entre 60°C y 80°C.

La segunda etapa de la reacción se lleva a cabo convenientemente a presión atmosférica, aunque también es posible trabajar a presión reducida o elevada. Se da preferencia particular a llevar a cabo la reacción bajo presión atmosférica.

La segunda etapa de la reacción según la invención puede llevarse a cabo en presencia de un diluyente adicional, donde se aplican todos los disolventes orgánicos inertes usuales. Se da preferencia al uso de hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos opcionalmente halogenados, tales como éter de petróleo, hexano, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno o decalina; clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, cloroformo, tetraclorometano, dicloroetano o tricloroetano; éteres, tales como dietil éter, diisopropil éter, metil tert-butil éter, metil tert-amil éter, dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano o anisol; nitrilos, tales como acetonitrilo, propionitrilo, n- o isobutironitrilo o benzo-nitrilo; amidas, tales como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona o triamida hexametilfosfórica; ésteres, tales como acetato de metilo o acetato de etilo, sulfóxidos, tales como sulfóxido de dimetilo, o sulfonas, tales como sulfolano.

La segunda etapa del procedimiento se lleva a cabo en la práctica haciendo reaccionar, por ejemplo, 1 mol de un éster de ácido sulfúrico de fórmula (III) con entre 1 y 10 moles, preferentemente entre 1 y 5 moles, de manera particularmente preferente, entre 1 y 3 moles de un mercaptano o sal del mismo de fórmula (IV) en presencia de una base, para mantener el valor de pH en general entre pH 11 y 12.

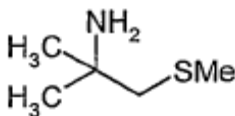
El producto final puede aislarse usando procedimientos estándar, por ejemplo cristalización, cromatografía, extracción y destilación.

El procedimiento según la invención se ilustra mediante los ejemplos de preparación proporcionados a continuación.

Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

5



10

El óleum (120,1 g de 20% SO_3 en H_2SO_4 , es decir 0,3 moles = 0,6 eq. de SO_3) se coloca en un matraz 11 de fondo plano con junta de brida plana y el 2-amino-2-metil-1-propanol (46,9 g, 0,5 moles = 1 eq., 95%) se añade lentamente con agitación mecánica directamente en el óleum de manera que el 2-amino-2-metil-1-propanol toca la superficie de vidrio del matraz. La temperatura se mantiene entre 85°C y 90°C mediante refrigeración. La agitación de la mezcla de reacción a 90°C se mantiene durante 30 minutos adicionales. Después de refrigerar a temperatura ambiente, la mezcla se diluye primero con 200 ml de agua y, a continuación, se añade una solución de hidróxido de sodio al 45% en agua. La temperatura en ambos procedimientos no debería exceder de 30°C. Bajo refrigeración, se añade la solución de metil mercaptano sal de sodio (183,6 g, 0,5 moles = 1 eq., 19,1% en agua) y, a continuación, se continúa la agitación a entre 60 y 65°C durante 6 h.

15

20

La mezcla se refrigera a 32°C y todos los procedimientos siguientes se llevan a cabo a esta temperatura. Se añaden 100 ml de metil tert butil éter, la mezcla se agita y la capa orgánica se separa. La capa acuosa se extrae con dos porciones de 100 ml de tert-butil éter. Las capas orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de sodio anhidro. Después de la filtración, el disolvente se elimina a 20°C y bajo una presión reducida de 150 mbar.

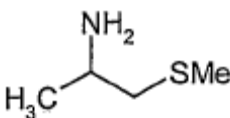
Rendimiento: 62,7 g (producto bruto, pureza según el estándar interno: 68,8%, es decir 72% de la teórica) de 2-metil-1-metiltio-2-propanamina.

^1H RMN (d_6 -DMSO): δ = 1,04 (s, 6H), 1,44 (ancho, 2H), 2,10 (s, 3H), 2,48 (s, 2H) ppm.

Acoplamiento GC/MS: m/z (%) = 104 (3) $[\text{M}-15]^+$, 58 (100), 42 (11), 41 (8), 31 (5).

25

Ejemplo 2



30

El óleum (91,4 g de 20% de SO_3 en H_2SO_4 , es decir 0,23 moles = 0,7 eq. SO_3) se coloca en un matraz 11 de fondo plano con junta de brida plana y el 2-aminopropanol (25,0 g, 0,33 moles = 1 eq.) se añade lentamente con agitación mecánica directamente en el óleum. La temperatura se mantiene ligeramente por debajo de 80°C mediante refrigeración. La agitación de la mezcla de reacción sin calentamiento se mantiene durante 30 minutos adicionales. Después de refrigerar a temperatura ambiente, la mezcla se diluye primero con 70 ml de agua y, a continuación, se añade lentamente una solución de hidróxido de sodio al 45% en agua hasta que se alcanza un valor de pH de 11. La temperatura en ambos procedimientos no debería exceder de 30°C. Bajo refrigeración, se añade la solución metil mercaptano sal de sodio (82,2 g, 0,33 moles = 1 eq., 19,1% en agua) y, a continuación, la agitación se mantiene a 60°C durante 12 h.

35

40

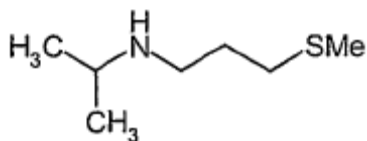
La mezcla se refrigera a 32°C y todos los siguientes procedimientos se realizan a esta temperatura. Se añaden 75 ml de metil-tert butil-éter, la mezcla se agita y la capa orgánica se separa. La capa acuosa se extrae con dos porciones de 75 ml de metil tert butil éter. Las capas orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de sodio anhidro. Después de la filtración, el disolvente se elimina a 20°C y bajo una presión reducida de 150 mbar.

Rendimiento: 23,3 g (62,2%, producto en bruto, rendimiento según pureza GC) de 1-metiltio-2-propanamina.

^1H RMN (d_6 -DMSO): δ = 1,01 (d, 3H), 1,48 (ancho, 2H), 2,04 (s, 3H), 2,38 (m, 2H), 2,90 (m, 1H) ppm.

45

Acoplamiento GC/MS: m/z (%) = 105 (4) $[\text{M}]^+$, 61 (5), 44 (100), 42 (12), 41 (5), 28 (4).

Ejemplo 3

5

El óleum (45,4 g de 20% SO_3 en H_2SO_4 , es decir 0,114 moles = 0,7 eq. de SO_3) se coloca en un matraz 11 de fondo plano con junta de brida plana y el 3-(isopropilamino)-1-propanol (19,0 g, 0,16 moles = 1 eq) se añade lentamente con agitación mecánica directamente al óleum. La temperatura se mantiene ligeramente por debajo de 80°C mediante refrigeración. La agitación se mantiene durante 60 minutos adicionales. Después de refrigerar a temperatura ambiente, la mezcla se diluye primero bajo refrigeración con 70 ml de agua y, a continuación, se añade lentamente una solución de hidróxido de sodio al 45% en agua hasta que se alcanza un valor de pH de 11. La temperatura en ambos procedimientos no debería exceder de 30°C . Bajo refrigeración, se añade la solución de metil mercaptano sal de sodio (59,5 g, 0,16 moles = 1 eq., 19,1% en agua) y, a continuación, la agitación se continúa a 60°C durante 12 h.

10

La mezcla se refrigera a 32°C y todos los siguientes procedimientos se realizan a esta temperatura. Se añaden 75 ml de metil tert butil éter, la mezcla se agita y la capa orgánica se separa. La capa acuosa es extraída con dos porciones de 75 ml de metil tert butil éter. Las capas orgánicas combinadas se secan sobre sulfato de sodio anhidro. Después de la filtración, el disolvente se elimina a 20°C y bajo una presión reducida de 150 mbar.

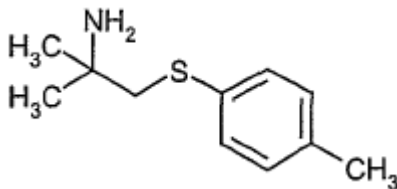
15

Rendimiento: 12,6 g (48 5%, producto en bruto, rendimiento según pureza GC) de N-isopropil-3-metiltio-1-propanamina.

^1H RMN (d_6 -DMSO): δ = 0 95 (d, 6H), 1,63 (m, 2H), 2,03 (s, 3H), 2,52 (m, 4H), 2,66 (m, 1H) ppm.

20

Acoplamiento GC/MS: m/z (%) = 147 (17) $[\text{M}]^+$, 132 (36), 89 (48), 72 (100), 58 (40), 30 (60).

Ejemplo 4

25

El óleum (28,4 g de 20% SO_3 en H_2SO_4 , es decir 0,07 moles = 0,7 eq. de SO_3) se coloca en un matraz 11 de fondo plano con junta de brida plana y el 2-amino-2-metilpropanol (9,4 g, 0,10 moles = 1 eq.) se añade lentamente con agitación mecánica directamente al óleum. La temperatura se mantiene ligeramente por debajo de 80°C mediante refrigeración. La agitación sin calentamiento se mantiene durante 30 minutos adicionales. Después de refrigerar a temperatura ambiente, la mezcla se diluye primero con 30 ml de agua y, a continuación, se añade lentamente una solución de hidróxido de sodio al 45% en agua hasta que se alcanza un valor de pH de 11. La temperatura en ambos procedimientos no debería exceder de 30°C . Bajo refrigeración, se añade el 4-metil tiofenol (12,4 g, 0,1 moles = 1 eq.) y, a continuación, se continúa la agitación a 60°C durante 12 h.

30

La mezcla se diluye con 100 ml de agua, a continuación, se añaden 100 ml de acetato de etilo, la mezcla se agita y la capa orgánica se separa. La capa orgánica se lava dos veces con porciones de 50 ml de agua. La capa orgánica se seca sobre sulfato de sodio anhidro. Después de la filtración, el disolvente se elimina a 20°C y bajo una presión reducida de 150 mbar.

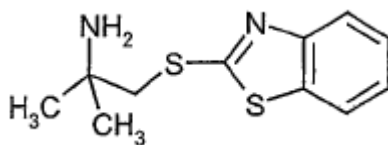
35

Rendimiento: 15,4 g (57,3%, producto en bruto, rendimiento según pureza GC de 72,6%) de 2-metil-1-[(4-metilfenil)tio]-2-propanamina.

Acoplamiento GC/MS: m/z (%) = 195 (1) $[\text{M}]^+$, 138 (16), 58 (100).

40

Ejemplo 5



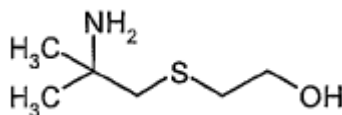
5

Aplicando el procedimiento según el ejemplo 4, se obtiene el compuesto 1-(1,3-benzotiazol-2-iltio)-2-metil-2-propanamina.

Rendimiento: 37,9% (según pureza GC del 37,8%).

Acoplamiento GC/MS: m/z (%) = 238 (2) [M]⁺, 181 (6), 148 (5), 108 (4), 58 (100), 28 (9).

10 **Ejemplo 6**



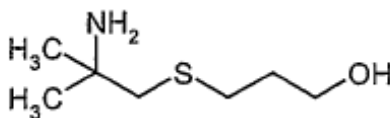
15 Aplicando el procedimiento según el ejemplo 4, se obtiene el compuesto 2-[(2-amino-2-metilpropil)tio] etanol.

Rendimiento: 24 8% (según pureza GC del 74,0%).

Acoplamiento GC/MS: m/z (%) = 134 (2) [M-15] 88 (3), 58 (100), 42 (7).

Ejemplo 7

20



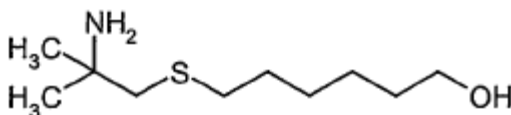
Aplicando el procedimiento según el ejemplo 4, se obtiene el compuesto 3-[(2-amino-2-metilpropil)tio]-1-propanol.

Rendimiento: 57,9% (según pureza GC del 71,6%).

25 Acoplamiento GC/MS: m/z (%) = 163 (1) [M]⁺, 148 (1) [M⁺-15], 58 (100), 42 (6).

Ejemplo 8

30



Aplicando el procedimiento según el ejemplo 4, se obtiene el compuesto 6-[(2-amino-2-metilpropil)tio]-1-hexanol.

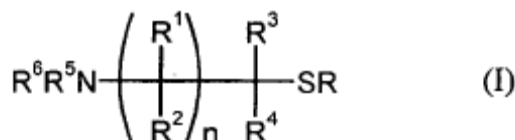
Rendimiento: 40,7% (según pureza GC del 61,9%).

Acoplamiento GC/MS: m/z (%) = 205 (1) [M]⁺, 190 (2) [M-15]⁺, 58 (100), 41 (7).

35

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de compuestos de la fórmula (I)



en la que

R^1 y R^2 , en cada caso independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, carboxilo, alcoxycarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilcarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilcarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilcarbonilo, fenoxycarbonilo, amino, alquilamino $\text{C}_1\text{-C}_4$ y di-(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$) amino (en los que los grupos alquilo pueden ser idénticos o diferentes); fenilo, que está sustituido en dos átomos de carbono contiguos por alquileno $\text{C}_3\text{-C}_4$ o alquilandioxi $\text{C}_1\text{-C}_2$; fenil-alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y halo sulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R^3 y R^4 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

R^5 y R^6 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y halo alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; fenil alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, nitro, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y halo alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$;

R representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ no sustituido o mono- o poli- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$ o cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ no sustituido o mono- o poli- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$; fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$; fenil alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$; naftilo; heteroarilo no sustituido o mono- o poli- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en halógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste de halógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

n representa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 o 8, en el que el grupo $\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2$ puede ser idéntico o diferente, cuando n es mayor que 1,

y cuando n representa 1,

R^1 y R^2 representan además, en conjunto, alquileno $\text{C}_2\text{-C}_5$,

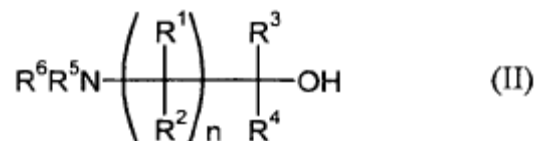
R^1 representa, además, junto con R^3 o R^5 alquileno $\text{C}_3\text{-C}_5$,

R^3 y R^4 representan además, en conjunto, alquileno $\text{C}_4\text{-C}_6$,

R^3 y R^5 representan además, en conjunto, alquileno $\text{C}_2\text{-C}_4$,

R^5 y R^6 representan además, en conjunto, alquileno $\text{C}_4\text{-C}_6$,

caracterizado porque, en una primera etapa, alcoholes amino de fórmula (II)



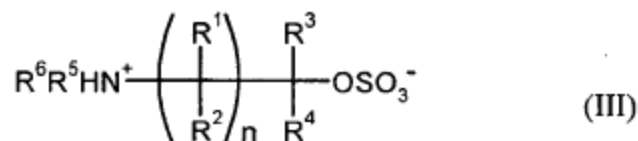
5

en la que

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ y n tienen los significados indicados anteriormente,

se hacen reaccionar con óleum para dar ésteres de ácido sulfúrico de fórmula general (III)

10



en la que

15

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ y n tienen los significados indicados anteriormente,

y porque estos ésteres de ácido sulfúrico, en una segunda etapa, se hacen reaccionar con mercaptanos o sales de los mismos de fórmula general (IV)



en la que

20

R tiene los significados indicados anteriormente, y

M representa hidrógeno, amonio o un átomo de metal alcalino,

en presencia de una base y, en la que

la mezcla de reacción es diluida con agua y neutralizada con una base antes de que los ésteres de ácido sulfúrico de la primera etapa se hagan reaccionar en la segunda etapa.

25

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se usa un compuesto de la fórmula (II), en la que

30

R^1 y R^2 , en cada caso independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$, hidroxil alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, carboxilo, alcóxicarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilcarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilcarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, teniendo cada uno de 1 a 9 átomos idénticos o diferentes de flúor, cloro y/o bromo, fenilcarbonilo, fenóxicarbonilo, amino, alquilamino $\text{C}_1\text{-C}_4$ y di-(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$)-amino (en los que los grupos alquilo pueden ser idénticos o diferentes); fenilo, que está sustituido en dos átomos de carbono contiguos por alquileo $\text{C}_3\text{-C}_4$ o alquilendioxi $\text{C}_1\text{-C}_2$; fenil alquilo $\text{C}_1\text{-C}_2$ no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$ alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquiltio $\text{C}_1\text{-C}_4$, halo alquilsulfinilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ y halo alquilsulfonilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, teniendo cada uno de 1 a 9 átomos idénticos o diferentes de flúor, cloro y/o bromo;

40

R^3 y R^4 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$,

R^5 y R^6 , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en

flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, halo alquilo C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄, halo alquiltio C₁-C₄, halo alquilsulfinilo C₁-C₄ y halo alquilsulfonilo C₁-C₄, teniendo cada uno de 1 a 9 átomos iguales o diferentes, de flúor cloro y/o bromo; fenil alquilo C₁-C₂ no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, ciano, nitro, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄, alquilsulfonilo C₁-C₄, halo alquilo C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄, halo alquiltio C₁-C₄, halo alquilsulfinilo C₁-C₄ y halo alquilsulfonilo C₁-C₄, teniendo cada uno de 1 a 9 átomos idénticos o diferentes de flúor, cloro y/o bromo;

n representa 1, 2, 3, 4, 5 o 6, en el que el grupo C(R¹)R² puede ser idéntico o diferente, cuando n es mayor que 1,

y cuando n representa 1,

R¹ y R² representan además, en conjunto, alquileo C₂-C₅,

R¹ representa, además, junto con R³ o R⁵, alquileo C₃-C₅,

R³ y R⁴ representan además, en conjunto, alquileo C₄-C₆,

R³ y R⁵ representan además, en conjunto, alquileo C₂-C₄,

R⁵ y R⁶ representan además, en conjunto, alquileo C₄-C₆

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, **caracterizado porque** se usa un compuesto de la fórmula (IV), en la que

R representa alquilo C₁-C₁₂ no sustituido o mono- o poli- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, hidroxilo, alcoxi C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄ que tiene de 1 a 9 átomos iguales o diferentes, de flúor cloro y/o bromo, alquiltio C₁-C₄, alquilsulfinilo C₁-C₄ y alquilsulfonilo C₁-C₄; cicloalquilo C₃-C₆ o cicloalquilo C₃-C₆ alquilo C₁-C₂ no sustituido o mono- o polisustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo C₁-C₄ y alcoxi C₁-C₄; fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, alcoxi C₁-C₄, halo alquilo C₁-C₄, halo alcoxi C₁-C₄, teniendo cada uno de 1 a 9 átomos idénticos o diferentes de flúor, cloro y/o bromo; fenil alquilo C₁-C₂ no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo y alquilo C₁-C₄; naftilo; heteroarilo no sustituido o mono- o poli- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo y alquilo C₁-C₄,

M representa hidrógeno, amonio o un átomo de metal alcalino.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el óleum contiene entre el 1% y el 70% de SO₃.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la primera etapa de la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 50°C y 200°C.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** dentro de la primera etapa por mol de amino alcohol de fórmula (II) se usan entre 0,01 y 6 moles de SO₃, que se aplica como solución en ácido sulfúrico (es decir, óleum).

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los ésteres de ácido sulfúrico de fórmula (III) se usan sin aislamiento.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la base empleada en la segunda etapa del procedimiento se selecciona de entre el grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, carbonatos o hidrogenocarbonatos de metales alcalinos.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** M de un compuesto de fórmula (IV)

RSM

(IV)

representa sodio, potasio, litio y cesio.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** R de un compuesto de fórmula (IV)

RSM

(IV)

- 5 representa furilo, tienilo, pirrolilo, oxazolilo, oxazolinilo, isoxazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, 1,2,4-oxadiazolilo, 1,3,4-oxadiazolilo, 1,2,4-tiadiazolilo, 1,3,4-tiadiazolilo, 1,2,3-tiadiazolilo, 1,2,5-tiadiazolilo, 1,2,3-triazolilo, 1,2,4-triazolilo, tetrazolilo, piridinilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo mono-o poli- sustituido, en los que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, fenilo no sustituido o mono- a penta- sustituido, en el que los sustituyentes son idénticos o diferentes y se seleccionan de entre el grupo que consiste en flúor, cloro, bromo, yodo y alquilo C₁-C₄.
- 10 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** los ésteres de ácido sulfúrico de fórmula general (III) se hacen reaccionar en la segunda etapa con mercaptanos o sales de los mismos de fórmula general (IV) en presencia de una base y en presencia de un diluyente.