



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0615131-0 A2**

(22) Data de Depósito: 16/08/2006  
(43) Data da Publicação: 03/05/2011  
(RPI 2104)



(51) *Int.Cl.:*  
C07C 303/24  
C07C 305/06  
C07C 319/14  
C07C 323/25

(54) Título: **PREPARAÇÃO DE TIOALQUILAMINAS COM RENDIMENTOS ELEVADOS**

(30) Prioridade Unionista: 24/08/2005 EP 05 018347.4

(73) Titular(es): BAYER CROPSCIENCE AG

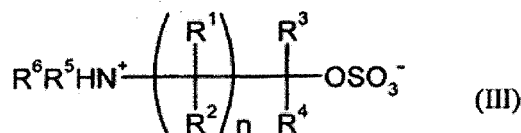
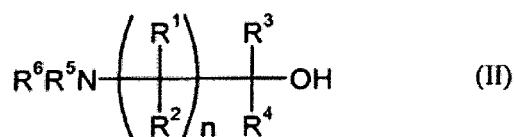
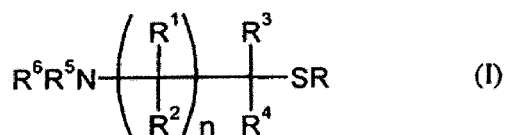
(72) Inventor(es): Sergiy Pazenok

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006008060 de 16/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/022900 de 01/03/2007

(57) **Resumo:** PREPARAÇÃO DE TIOALQUILAMINAS COM RENDIMENTOS ELEVADOS. A presente invenção refere-se a um novo processo para a preparação de compostos da fórmula (I) mediante a mistura em uma primeira etapa de amino álcoois da fórmula (II) com ácido sulfúrico para produzir o sal, por depois reagir-lo em uma segunda etapa em um dispositivo de secagem para fornecer ésteres de ácido sulfúrico da fórmula geral (III) e mediante a reação destes ésteres de ácido sulfúrico em uma terceira etapa com mercaptanos ou seus sais da fórmula geral (IV): RSM em cada fórmula, onde aplicável, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R, n e M possuem os significados dados na descrição, na presença de um diluente e na presença de uma base.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PREPARAÇÃO DE TIOALQUILAMINAS COM RENDIMENTOS ELEVADOS"**.

A presente invenção refere-se a um novo processo para a preparação de derivados de tioalquilamina conhecidos.

5 Por causa de sua estrutura química os derivados de tioalquilamina podem ser divididos em dois grupos, tióis e sulfetos. Para a preparação de ambas as classes os métodos debatidos abaixo foram descritos.

Um primeiro método para a preparação de tióis baseia-se na clivagem hidrolítica de derivados de tiazolina ou tiazolidinona (cf. por exemplo, J. Med. Chem. 1965, 8, 762; JP 59-231064, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 3637). Como os derivados de tiazolina ou tiazolidinona devem ser preparados primeiro através de várias etapas de reação, o rendimento total deste método é muito baixo.

Os tióis podem ser obtidos por um processo que compreende reagir os sulfatos de amino álcoois com sulfeto de amônio (cf. por exemplo, Nihon Kagaku Kaishi 1979, 149). Este método requer longos tempos de reação em um recipiente de reação lacrado, que causa custos elevados por causa das usinas de produção requeridas tendo produtividade baixa.

A reação de derivados de oxazolina ou oxazolidinona com tióis é um método para a preparação de sulfetos (cf. por exemplo, J. Org. Chem. 1992, 57, 6257; J. Med. Chem. 1984, 27, 1354). Um processo hidrolítico é requerido para obter produtos de reação como amidas de acordo com este método. No entanto, nenhuma reação é observada, se o anel de oxazolidina dos compostos de partida for, por exemplo, alquila substituída. Além disso, apenas os sulfetos aromáticos podem ser preparados usando este método por causa da acidez dos mercaptanos.

A clivagem hidrolítica das amidas, que pode ser obtida pela reação de amino álcoois com mercaptanos na presença de ácidos carboxílicos, também fornece sulfetos (cf. por exemplo, DE-OS 14 93 534). Este método deve ser realizado em temperatura elevada e sob pressão usando longos tempos de reação e é, portanto, restrito à síntese dos sulfetos. Adicionalmente uma etapa hidrolítica é requerida para obter os produtos de reação

das amidas.

A reação de aziridinas com compostos de enxofre como mercaptanos representa um método para a preparação de sulfetos e tióis (cf. por exemplo, Tetrahedron 1992, 48, 2359; Tetrahedron Lett. 1983, 24, 2131).

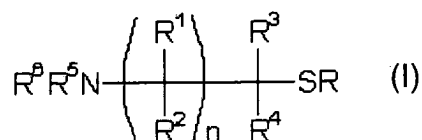
- 5 Demandas elevadas nos requisitos de segurança devem ser estabelecidas para a produção em escala industrial usando este método, porque as aziridinas altamente tóxicas e possivelmente instáveis têm de ser preparadas e isoladas.

- 10 Um método para a conversão de tioalquilálcoois em tioalquilaminas é representado pela reação Ritter com subsequente clivagem hidrolítica (cf. por exemplo, DE-OS 20 45 905). Este método emprega ácido hidrocianídico em excesso, que deve ser manipulado com cautela máxima. No caso em que as nitrilas que podem ser facilmente manipuladas são empregadas o processo hidrolítico causa problemas.

- 15 Um outro método para a preparação de derivados de tioalquilamina usa como material de partida amino álcoois que são reagidos com ácido sulfúrico para fornecer os ésteres correspondentes em uma primeira etapa (cf. WO 01/23350). Após evaporação para secar estes ésteres são ainda convertidos pela reação com mercaptanos. A evaporação requerida após a primeira etapa de reação causa problemas quando este processo for empregado a uma produção em grande escala.

- 20 Um outro método para a preparação de derivados de tioalquilamina de amino álcoois foi descrito na WO 03/099777 usando óleo como reagente. Entretanto, usando o processo descrito, a mistura de reação contém um excesso de ácido sulfúrico que deve ser neutralizado antes da segunda etapa ser executada, assim aumentando a formação de sais fracamente solúveis ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). O rendimento da segunda etapa é também adversamente afetado pela diluição adicional.

Temos agora observado que os compostos da fórmula (I)



em que

$R^1$  e  $R^2$  em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio,  $C_1$ - $C_4$ -alquila,  $C_3$ - $C_8$ -cicloalquila,  $C_3$ - $C_8$ -cicloalquil- $C_1$ - $C_4$ -alquila, hidróxi- $C_1$ - $C_4$ -alquila; fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro,  $C_1$ - $C_4$ -alquila,  $C_3$ - $C_8$ -cicloalquila,  $C_1$ - $C_4$ -alcóxi,  $C_1$ - $C_4$ -alquiltio,  $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfinila,  $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfonila, carboxila,  $C_1$ - $C_4$ -alcoxicarbonila,  $C_1$ - $C_4$ -alcóxi- $C_1$ - $C_4$ -alquila,  $C_1$ - $C_4$ -alquilcarbonila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alcóxi, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquiltio, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfinila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfonila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquilcarbonila, fenilcarbonila, fenoxicarbonila, amino,  $C_1$ - $C_4$ -alquilamino e di-  
 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil)-amino (onde os grupos de alquila podem ser idênticos ou diferentes); fenila, que é substituída em dois átomos de carbono adjacentes por  $C_3$ - $C_4$ -alquilenos ou  $C_1$ - $C_2$ -alquilenodióxi; fenil- $C_1$ - $C_4$ -alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro,  $C_1$ - $C_4$ -alquila,  $C_3$ - $C_8$ -cicloalquila,  $C_1$ - $C_4$ -alcóxi,  $C_1$ - $C_4$ -alquiltio,  $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfinila,  $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfonila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alcóxi, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquiltio, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfinila e halo- $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfonila;  
 $R^3$  e  $R^4$  independentemente um do outro representam hidrogênio ou  $C_1$ - $C_4$ -alquila,

$R^5$  e  $R^6$  independentemente um do outro representam hidrogênio,  $C_1$ - $C_4$ -alquila, fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro,  $C_1$ - $C_4$ -alquila,  $C_3$ - $C_8$ -cicloalquila,  $C_1$ - $C_4$ -alcóxi,  $C_1$ - $C_4$ -alquiltio,  $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfinila,  $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfonila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alcóxi, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquiltio, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfinila e halo- $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfonila; fenil- $C_1$ - $C_4$ -alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro,  $C_1$ - $C_4$ -alquila,  $C_3$ - $C_8$ -cicloalquila,  $C_1$ - $C_4$ -alcóxi,  $C_1$ - $C_4$ -alquiltio,  $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfinila,  $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfonila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alcóxi, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquiltio, halo- $C_1$ -

C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila,

R representa C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquila não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, hidróxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila ou C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila e C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi; fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio e C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila; naftila; heteroarila não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio e C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila,

n representa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, onde o grupo C(R<sup>1</sup>)R<sup>2</sup> pode ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1, e quando n representa 1,

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> ademais juntos representam C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-alquileno,

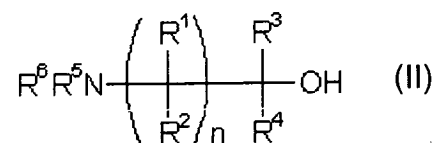
R<sup>1</sup> ademais representa juntamente com R<sup>3</sup> ou R<sup>5</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alquileno,

R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> ademais juntos representam C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-alquileno,

R<sup>3</sup> e R<sup>5</sup> ademais juntos representam C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alquileno,

R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> ademais juntos representam C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-alquileno,

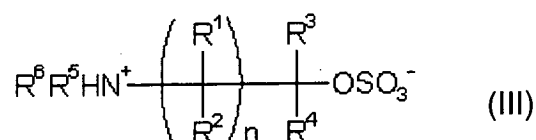
são obtidos mediante a mistura em uma primeira etapa de amino álcoois da fórmula (II)



em que

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  e  $n$  possuem os significados fornecidos acima,

5 com ácido sulfúrico para fornecer os sais correspondentes em solução, para então convertê-los em uma segunda etapa nos ésteres de ácido sulfúrico da fórmula geral (III)



em que

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$  e  $n$  possuem os significados fornecidos acima,

10 e mediante a reação destes ésteres de ácido sulfúrico em uma terceira etapa com mercaptanos ou seus sais da fórmula geral (IV)



em que

$R$  possui os significados dados acima, e

15  $M$  representa hidrogênio, amônio ou um átomo de metal alcalino, na presença de um base e preferivelmente na presença de um diluente.

Ao contrário do estado corrente da técnica a segunda etapa de reação de acordo com a invenção não é feita em um recipiente de reação, mas em um dispositivo de secagem. A remoção muito rápida da água da mistura de reação move a reação. Usando este processo o ácido sulfúrico não deve ser usado em excesso acima do álcool e assim produto puro sem ácido remanescente é obtido. Adicionalmente, nenhum solvente orgânico é usado no processo de acordo com a invenção, tornando o processo da mesma forma ecologicamente vantajoso quando comparado com o processo descrito na WO 01/23350 onde tolueno é usado para remover a água da

20

25

mistura de reação.

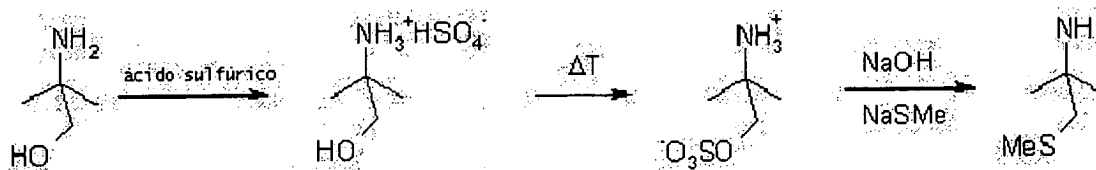
Por causa do amino álcool e do ácido sulfúrico serem usados em quantidades equimolares na primeira etapa, apenas uma quantidade menor de base (cerca de um mol per mol de álcool) deve ser adicionada na segunda etapa para manter o valor do pH elevado o bastante para evitar a decomposição do sal de mercaptano. Isto também permite executar a terceira etapa de reação em uma mistura de reação muito concentrada que é da mesma forma benéfica para o rendimento.

Surpreendentemente, usando o processo de acordo com a invenção, as tioalquilaminas da fórmula (I) podem ser obtidas em uma maneira simples em um rendimento de espaço-tempo muito bom.

A reação de acordo com a invenção, portanto, possui a vantagem de uma taxa de reação e rendimento aumentados. Isto leva à vantagem técnica de um rendimento de espaço-tempo elevado.

#### 15 Descrição Detalhada do Processo de Acordo com a Invenção

Usando 2-amino-2-metil-1-propanol e sal de metil mercaptano sódio como materiais de partida, o curso da reação do processo de acordo com a invenção pode ser delineado pela reação do esquema 1.



Esquema 1

20 A Fórmula (II) fornece uma definição geral dos amino álcoois requeridos como materiais de partida para realizar a primeira etapa do processo de acordo com a invenção.

Preferível como material de partida são os amino álcoois da fórmula (II), em que

25  $R^1$  e  $R^2$  em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio,  $C_1$ - $C_4$ -alquila,  $C_3$ - $C_6$ -cicloalquila,  $C_3$ - $C_6$ -cicloalquil- $C_1$ - $C_2$ -alquila, hidróxi- $C_1$ - $C_4$ -alquila; fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromine, iodo, ciano, nitro,  $C_1$ - $C_4$ -

- alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, carboxila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxicarbonila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonila, cada um tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes, fenilcarbonila, fenoxicarbonila, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-amino e di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil)-amino (onde os grupos de alquila podem ser idênticos ou diferentes); fenila, que é substituída em dois átomos de carbono adjacentes por C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenos ou C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquilenodióxi; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, cada um tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes;
- R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> independentemente um do outro representam hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila,
- R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> independentemente um do outro representam hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, cada um tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, cada um tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro

e/ou bromo idênticos ou diferentes;

n representa 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, onde o grupo  $C(R^1)R^2$  pode ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1, e quando n representa 1,

- 5  $R^1$  e  $R^2$  ademais juntos representam  $C_2$ - $C_5$ -alquilenos,  
 $R^1$  além disso representa juntamente com  $R^3$  ou  $R^5$   $C_3$ - $C_5$ -alquilenos,

- $R^3$  e  $R^4$  ademais juntos representam  $C_4$ - $C_6$ -alquilenos,  
 $R^3$  e  $R^5$  ademais juntos representam  $C_2$ - $C_4$ -alquilenos,  
10  $R^5$  e  $R^6$  ademais juntos representam  $C_4$ - $C_6$ -alquilenos.

Particularmente preferível como material de partida são os amino álcoois da fórmula (II), em que

- $R^1$  e  $R^2$  em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila,  
15 ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, ciclopropilmetila, ciclobutilmetila, ciclopentilmetila, cicloexilmetila, ciclopropiletila, ciclobutiletila, ciclopentiletila, cicloexiletila, hidroximetila, hidroxietila; fenila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila,  
20 n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, n-, i-, s-, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, n-, i-, s-, t-butilsulfonila, trifluorometila, triclorometila, difluorometila, diclorometila, difluoroclorometila, fluorodiclorometila, trifluorometóxi, triclorometóxi, difluorometóxi, diclorometóxi, difluoroclorometóxi, fluorodiclorometóxi, trifluorometiltio, triclorometiltio, difluorometiltio, diclorometiltio, difluoroclorometiltio, fluorodiclorometiltio, trifluorometilsulfinila, triclorometilsulfinila, difluorometilsulfinila, diclorometilsulfinila, difluoroclorometilsulfinila, fluorodiclorometilsulfinila, trifluorometilsulfonila, triclorometilsulfonila, difluorometilsulfonila, diclorometilsulfonila, difluoroclorometilsulfonila, fluorodiclorometilsulfonila, trifluorometilcarbonila, carboxila, metoxycarbonila, etoxycarbonila,  
25  
30

- metoximetila, etoxietila, metoxietila, etoximetila, metilcarbonila, etilcarbonila, fenilcarbonila, fenoxycarbonila, amino, metilamino, etilamino, propilamino, dimetilamino, dietilamino; fenila, que é substituída em dois átomos de carbono adjacentes por  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-OCH_2O-$ ,  $-O(CH_2)_2O-$ ; em cada caso
- 5 benzila ou feniletila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde em cada caso os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-,
- 10 t-butiltio, metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, n-, i-, s-, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, n-, i-, s-, t-butilsulfonila, trifluorometila, triclorometila, difluorometila, diclorometila, difluoroclorometila, fluorodichlorometila, trifluorometóxi, triclorometóxi, difluorometóxi, diclorometóxi, difluoroclorometóxi, fluorodichlorometóxi, trifluorometiltio, triclorometiltio, difluorometiltio, diclorometiltio, difluoroclorometiltio, fluorodichlorometiltio, trifluorometilsulfinila, triclorometilsulfinila, difluorometilsulfinila, diclorometilsulfinila, difluoroclorometilsulfinila, fluorodichlorometilsulfinila, trifluorometilsulfonila, triclorometilsulfonila, difluorometilsulfonila, diclorometilsulfonila, difluoroclorometilsulfonila, fluorodichlorometilsulfonila;
- 15
- 20  $R^3$  e  $R^4$  independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,
- $R^5$  e  $R^6$  independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, fenila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são
- 25 selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, n-, i-, s-, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, n-, i-, s-,
- 30 t-butilsulfonila, trifluorometila, triclorometila, difluorometila, diclorometila, difluoroclorometila, fluorodichlorometila, trifluorometóxi, triclorometóxi, difluorometóxi, diclorometóxi, difluoroclorometóxi, fluorodichlorometóxi, trifluoro-

metiltio, triclorometiltio, difluorometiltio, diclorometiltio, difluoroclorometiltio, fluorodiclorometiltio, trifluorometilsulfinila, triclorometilsulfinila, difluorometilsulfinila, diclorometilsulfinila, difluoroclorometilsulfinila, fluorodiclorometilsulfinila, trifluorometilsulfonila, triclorometilsulfonila, difluorometilsulfonila, diclorometilsulfonila, difluoroclorometilsulfonil e fluorodiclorometilsulfonila; em cada caso benzila ou feniletila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde em cada caso os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, n-, i-, s-, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, n-, i-, s-, t-butilsulfonila, trifluorometila, triclorometila, difluorometila, diclorometila, difluoroclorometila, fluorodiclorometila, trifluorometóxi, triclorometóxi, difluorometóxi, diclorometóxi, difluoroclorometóxi, fluorodiclorometóxi, trifluorometiltio, triclorometiltio, difluorometiltio, diclorometiltio, difluoroclorometiltio, fluorodiclorometiltio, trifluorometilsulfinila, triclorometilsulfinila, difluorometilsulfinila, diclorometilsulfinila, difluoroclorometilsulfinila, fluorodiclorometilsulfinila, trifluorometilsulfonila, triclorometilsulfonila, difluorometilsulfonila, diclorometilsulfonila, difluoroclorometilsulfonila, fluorodiclorometilsulfonila,

n representa 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, onde o grupo  $C(R^1)R^2$  pode ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1,

e quando n representa 1,

$R^1$  e  $R^2$  ademais juntos representam  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,

$R^1$  além disso representa juntamente com  $R^3$  ou  $R^5$   $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,

$R^3$  e  $R^4$  ademais juntos representam  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,  
 $R^3$  e  $R^5$  ademais juntos representam  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  
 $R^5$  e  $R^6$  ademais juntos representam  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ .

Muito particularmente preferível como material de partida são os

amino álcoois da fórmula (II), em que

$R^1$  e  $R^2$  em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclopentila, cicloexila, ciclopropilmetila, ciclopentilmetila, cicloexilmetila, hidroximetila, hidroxietila; fenila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclopentila, cicloexila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, n-, i-, s-, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, n-, i-, s-, t-butilsulfonila, trifluorometila, difluorometila, trifluorometóxi, difluorometóxi, trifluorometilsulfinila, trifluorometilsulfonila, trifluorometilcarbonila, carboxila, metoxycarbonila, metoximetila, etoxietila, metoxietila, etoximetila, metilcarbonila, etilcarbonila, fenilcarbonila, fenoxycarbonila, amino, metilamino, etilamino, propilamino, dimetilamino, dietilamino; fenila, que é substituída em dois átomos de carbono adjacentes por  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-OCH_2O-$ ,  $-O(CH_2)_2O-$ ; benzila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclopentila, cicloexila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, n-, i-, s-, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, n-, i-, s-, t-butilsulfonila, trifluorometila, difluorometila, trifluorometóxi, difluorometóxi, trifluorometilsulfinila, trifluorometilsulfonila;

$R^3$  e  $R^4$  independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

$R^5$  e  $R^6$  independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, fenila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclopentila, cicloexila,

metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio, metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, n-, i-, s-, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, n-, i-, s-, t-butilsulfonila, trifluorometila, difluorometila, trifluorometóxi, difluorometóxi, trifluorometilsulfinila, trifluorometilsulfonila; benzila não substituída ou mono-

5 a trissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclopentila, cicloexila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-,

10 i-, s-, t-butiltio, metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, n-, i-, s-, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, n-, i-, s-, t-butilsulfonila, trifluorometila, difluorometila, trifluorometóxi, difluorometóxi, trifluorometilsulfinila, trifluorometilsulfonila,

n representa 1, 2, 3 ou 4, onde o grupo  $C(R^1)R^2$  pode ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1,

15 e quando n representa 1,

$R^1$  e  $R^2$  ademais juntos representam  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,

$R^1$  além disso representa juntamente com  $R^3$  ou  $R^5$   $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,

20

$R^3$  e  $R^4$  ademais juntos representam  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ ,

$R^3$  e  $R^5$  ademais juntos representam  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-(CH_2)_4-$ ,

$R^5$  e  $R^6$  ademais juntos representam  $-(CH_2)_4-$ ,  $-(CH_2)_5-$ ,  $-(CH_2)_6-$ .

O mais particularmente preferível como material de partida são os amino álcoois da fórmula (II), em que

25

$R^1$  e  $R^2$  em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

$R^3$  e  $R^4$  independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

$R^5$  e  $R^6$  independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

30

n representa 1 ou 2, onde o grupo  $C(R^1)R^2$  pode ser idêntico ou

diferente, quando  $n$  for maior do que 1.

Enfatizado como material de partida são os amino álcoois da fórmula (II), em que

$R^1$  e  $R^2$  em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio ou metila,

$R^3$  e  $R^4$  representam hidrogênio,

$R^5$  e  $R^6$  independentemente representam hidrogênio e  $n$  representa 1.

Os amino álcoois da fórmula (II) são amplamente conhecidos e/ou podem ser preparados de acordo com os métodos conhecidos.

A fórmula (IV) fornece uma definição geral dos mercaptanos ou seus sais requeridos como materiais de partida para realizar a terceira etapa do processo de acordo com a invenção.

Preferíveis como material de partida são os mercaptanos ou seus sais da fórmula (IV), em que

$R$  representa  $C_1$ - $C_{12}$ -alquila não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, hidróxi,  $C_1$ - $C_4$ -alcóxi, halo- $C_1$ - $C_4$ -alcóxi tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes,  $C_1$ - $C_4$ -alquiltio,  $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfinila e  $C_1$ - $C_4$ -alquilsulfonyl;  $C_3$ - $C_6$ -cicloalquila ou  $C_3$ - $C_6$ -cicloalquil- $C_1$ - $C_2$ -alquila não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo,  $C_1$ - $C_4$ -alquila e  $C_1$ - $C_4$ -alcóxi; fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo,  $C_1$ - $C_4$ -alquila,  $C_3$ - $C_6$ -cicloalquila,  $C_1$ - $C_4$ -alcóxi, halo- $C_1$ - $C_4$ -alquila, halo- $C_1$ - $C_4$ -alcóxi, cada um tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes; fenil- $C_1$ - $C_2$ -alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo e  $C_1$ - $C_4$ -alquila; naftila; heteroarila não substituída ou mono- ou polissubstituída (preferivelmente furila, tienila, pirrolila, oxazolila, oxa-

- zolinila, isoxazolila, tiazolila, isotiazolila, imidazolila, pirazolila, 1,2,4-oxadiazolila, 1,3,4-oxadiazolila, 1,2,4-tiadiazolila, 1,3,4-tiadiazolila, 1,2,3-tiadiazolila, 1,2,5-tiadiazolila, 1,2,3-triazolila, 1,2,4-triazolila, tetrazolila, piridinila, pirimidinila, piridazinila, pirazinila, triazinila), onde os substituintes são
- 5 idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo e C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila,
- 10 M representa hidrogênio, amônio ou um átomo de metal alcalino (preferivelmente sódio, potássio, lítio e cézio).
- Particularmente preferível como material de partida são os mercaptanos ou sais destes da fórmula (IV), em que
- R representa em cada caso metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-,
- 15 t-butila não substituída ou mono- ou polissubstituída, em cada caso as pentilas, hexila, octila, decilas e dodecilas isoméricas, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, hidróxi, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, trifluorometóxi, triclorometóxi, difluorometóxi, diclorometóxi, difluoroclorometóxi, fluorodiclorometóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, n-, i-, s-, t-butiltio,
- 20 metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, n-, i-, s-, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, n-, i-, s-, t-butilsulfonila; em cada caso ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclohexila, ciclopropilmetila, ciclobutilmetila, ciclopentilmetila, cicloexilmetila, ciclopropiletila, ciclobutiletila, ciclo-
- 25 pentiletela, cicloexiletela não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi; fenila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e
- 30 são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, trifluorometila, triclorometi-

la, difluorometila, diclorometila, difluoroclorometila, fluorodiclorometila, trifluorometóxi, triclorometóxi, difluorometóxi, diclorometóxi, difluoroclorometóxi, fluorodiclorometóxi; em cada caso benzila ou feniletila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde em cada caso os substituintes são idênticos ou  
 5 diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo e metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila; naftila; em cada caso furila, tienila, pirrolila, oxazolila, oxazolinila, isoxazolila, tiazolila, isotiazolila, imidazolila, pirazolila, 1,2,4-oxadiazolila, 1,3,4-oxadiazolila, 1,2,4-tiadiazolila, 1,3,4-tiadiazolila, 1,2,3-tiadiazolila, 1,2,5-tiadiazolila, 1,2,3-triazolila, 1,2,4-  
 10 triazolila, tetrazolila, piridinila, pirimidinila, piridazinila, pirazinila, triazinila não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde em cada caso os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, fenila não substituída ou mono- a tris-  
 15 substituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo e metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

M representa hidrogênio, amônio, sódio, potássio, lítio e cério.

Muito particularmente preferível como material de partida são os  
 20 mercaptanos ou seus sais da fórmula (IV), em que

R representa em cada caso metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila não substituída ou mono- ou polissubstituída, em cada caso as pentilas, hexila, octila, decilas e dodecilas isoméricas, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, hidróxi, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, tri-  
 25 fluorometóxi, triclorometóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, t-butiltio, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, t-butilsulfonila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, t-butilsulfonila; em cada caso ciclopropila, ciclopentila, ciclohexila, ciclopropilmetila, ciclopentilmetila, ciclohexilmetila não substituída ou  
 30 mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, metila, etila, n-, i-propila, t-butila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, t-butóxi; fenila não

substituída ou mono- a trissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila, ciclopentila, cicloexila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, trifluorometila, difluorometila, trifluorometóxi; benzila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo e metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila; naftila; em cada caso furila, tienila, pirrolila, oxazolila, oxazolinila, isoxazolila, tiazolila, isotiazolila, imidazolila, pirazolila, 1,2,4-oxadiazolila, 1,3,4-oxadiazolila, 1,2,4-tiadiazolila, 1,3,4-tiadiazolila, 1,2,3-tiadiazolila, 1,2,5-tiadiazolila, 1,2,3-triazolila, 1,2,4-triazolila, tetrazolila, piridinila, pirimidinila, piridazinila, pirazinila, triazinila não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde em cada caso os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, fenila não substituída ou mono- a trissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo e metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

M representa hidrogênio, amônio, sódio e potássio.

O mais particularmente preferível como material de partida são os mercaptanos ou seus sais da fórmula (IV), em que

R representa em cada caso metila, etila, n-, i-propil ou n-, i-, s-, t-butila não substituída ou mono- ou polissubstituída onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, hidróxi, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, trifluorometóxi, triclorometóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, t-butiltio, metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, t-butilsulfonila.

M representa sódio ou potássio.

Enfatizado como material de partida são os mercaptanos ou seus sais da fórmula (IV), em que

R representa metila e

M representa sódio.

Os mercaptanos ou seus sais da fórmula (IV) são amplamente conhecidos e/ou podem ser preparados de acordo com os métodos conhecidos.

- 5 Os radicais de hidrocarboneto saturados ou insaturados, por exemplo, alquila e alquenila, podem em cada caso ser de cadeia reta ou ramificada até isto ser possível, incluindo em combinação com os heteroátomos, por exemplo, em alcóxi.

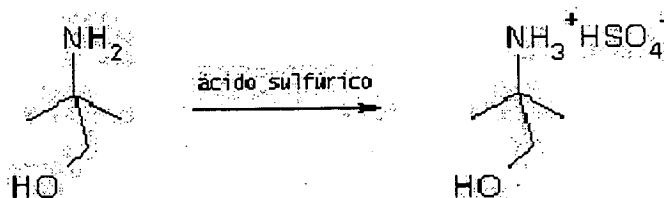
- 10 Os radicais opcionalmente substituídos podem ser mono- ou polissubstituída, onde no caso de polissubstituição os substituintes podem ser idênticos ou diferentes.

Os radicais substituídos por halogênio, por exemplo, haloalquila, são mono- ou polissubstituídos até a per-halogenação. No caso de halogenação múltipla os átomos de halogênio podem ser idênticos ou diferentes.

- 15 Halogênio representa flúor, cloro, bromo ou iodo.

- 20 No entanto, é também possível combinar as definições ou ilustrações do radical geral ou preferido acima mencionadas umas com as outras como desejado, isto é, entre as respectivas faixas e faixas preferidas. As definições se aplicam tanto aos produtos finais quanto, correspondentemente, aos precursores e intermediários.

A primeira etapa da reação - formação de sal - de acordo com a invenção pode ser realizada pela adição dos amino álcoois da fórmula (II) no ácido sulfúrico diluído (50 a 70 % (p/p)), por exemplo.



Esquema 2

- 25 A adição do amino álcool da fórmula (II) no ácido sulfúrico é preferivelmente feita em água com esfriamento para manter a temperatura abaixo de 60°C, embora uma faixa de temperatura entre 40°C e 50°C é particularmente preferida. Em general uma carbonização não será observada

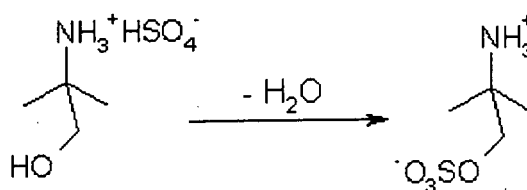
mesmo se os amino álcoois substituídos superiores forem empregados. Os amino álcoois são aplicados na forma líquida. As soluções com até 40 a 80 % em água podem também ser usadas.

5 As temperaturas de reação empregadas na primeira etapa da reação de acordo com a invenção podem ser variadas sobre uma ampla faixa. Em geral a reação é realizada entre 20°C e 70°C, preferivelmente entre 30 a 60°C, particularmente preferível entre 40°C e 50°C.

10 A primeira etapa da reação é convenientemente realizada sob pressão atmosférica, embora seja também possível operar sobre pressão reduzida ou elevada. Preferência particular é dada para a realização da reação sob pressão atmosférica.

15 A primeira etapa da reação é convenientemente realizada usando quantidades equimolares de amino álcool e ácido sulfúrico, isto é, entre 0,8 e 1,2, preferivelmente entre 0,9 e 1,1 mol de amino álcool por mol de ácido sulfúrico.

O tempo de reação pode ser diferente dependendo da escala da reação e pode variar entre 10 min e 4 horas, embora a reação esteja geralmente completa imediatamente após a mistura dos reagentes.



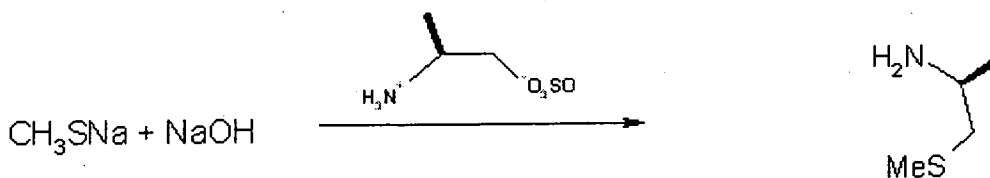
### Esquema 3

20 A segunda etapa de reação do processo (formação de sulfonato, cf. esquema 3) é realizada em um dispositivo de secagem. Geralmente, qualquer dispositivo de secagem capaz de manipular os produtos químicos usados é adequado, por exemplo, fornos de secagem, secadores por congelamento, secadores de combinação, secadores rotativos, secadores de contato, secadores de convecção, secadores de radiação, secadores de radiação infravermelha, secadores de radiação de microondas, secadores a vácuo, secadores de radiação ultravioleta, secadores de leito fluido e secadores transportadores. Os dispositivos de secagem preferidos são fornos de

25

secagem, secadores de pulverização e secadores transportadores. Particularmente preferíveis são os fornos de secagem.

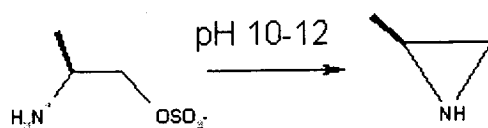
A segunda etapa da reação é convenientemente realizada sob pressão atmosférica em temperatura elevada (50 - 200°C, preferivelmente 100 - 150°C), embora seja também possível operar sob pressão reduzida de modo a acelerar a remoção de água. Preferência particular é dada à realização da reação sob pressão reduzida (10 - 50 mbar) em temperatura elevada (80 - 120°C) para reduzir o tempo de reação e aumentar o rendimento espaço-tempo.



#### Esquema 4

A terceira etapa da reação de acordo com a invenção (cf. esquema 4) pode ser realizada mediante a adição dos ésteres de ácido sulfúrico de fórmula (III) como uma solução ou sólido em mercaptanos ou seus sais de fórmula (IV) preferivelmente em água. O pH da mistura de reação deve ser mantido na faixa de 10 a 12 enquanto se adiciona o éster. Preferivelmente a base como um sólido é adicionada diretamente como o mercaptídeo ou seu sal em água, seguido pela adição do sulfonato como um sólido ou solução concentrada. A adição do sulfonato na mistura de mercaptídeo e NaOH permite aumentar o rendimento até 92 a 95 % (vers. EP 1231698 rendimento de 82 %).

Um tal procedimento permite evitar a formação de etileno imina instável, tóxico e explosivo que é formado imediatamente após o sulfonato ser adicionado na base em pH 10-12 (cf. esquema 5).



#### Esquema 5

Adicionalmente permite maximizar a concentração de reagente,

melhorando o rendimento tempo espaço da reação e diminuição de resíduos.

A adição do éster de ácido sulfúrico fórmula (III) é feita dentro de 10 min até 2 h dependendo da escala da reação, preferivelmente entre 20 min e 1 h, particularmente preferível entre 30 min e 1 h.

A terceira etapa do processo é realizada na presença de uma base. Exemplos que podem ser mencionados são: hidróxidos de metal alcalino e metal terroso alcalino, tal como NaOH, KOH,  $\text{Ca(OH)}_2$ , carbonatos ou hidrogencarbonatos de metal alcalino, tais como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{KHCO}_3$ . Preferência é dada aos  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KOH, NaOH e  $\text{NaHCO}_3$ , em particular NaOH.

As temperaturas de reação empregadas na terceira etapa da reação de acordo com a invenção podem ser variadas sobre uma ampla faixa. Em geral a reação é realizada entre  $30^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ , preferivelmente entre  $50^\circ\text{C}$  e  $120^\circ\text{C}$ , particularmente preferível entre  $60^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$ .

A terceira etapa da reação é convenientemente realizada sob pressão atmosférica, embora seja também possível operar sob pressão reduzida ou elevada. Preferência particular é dada para a realização da reação sob pressão atmosférica.

A terceira etapa da reação de acordo com a invenção pode ser realizada na presença de um outro diluente, onde todos os solventes orgânicos inertes habituais se aplicam. Preferência é dada ao uso de hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos ou armáticos opcionalmente halogenados, tais como éter de petróleo, hexano, heptano, cicloexano, metilcicloexano, benzeno, tolueno, xileno ou decalino; clorobenzeno, diclorobenzeno, diclorometano, dicloreto ou tricloroetano; éteres, tais como éter dietílico, éter diisopropílico, éter metil terc.-butílico, éter metil terc-amílico, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano ou anisol; nitrilos, tais como acetonitrila, propionitrila, n- ou isobutironitrila ou benzonitrila; amidas, tais como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona; ésteres, tais como acetato de metila ou acetato de etila, sulfóxidos, tais como dimetil sulfóxido, ou sulfonas, tais como sulfolano. Preferíveis são os solventes inertes que

podem ser facilmente separados do produto através da simples destilação.

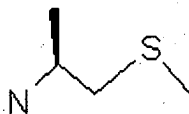
A terceira etapa do processo é realizada na prática mediante a reação, por exemplo, de 1 mol de um éster de ácido sulfúrico de fórmula (III) entre 1 e 5 mol, preferivelmente entre 1 e 3 mol, particularmente preferível entre 1 e 1,5 mol de um mercaptano ou sal do mesmo de fórmula (IV) na presença de uma base, para manter o valor do pH em geral entre pH 11 e 12. O tempo de reação pode ser reduzido mediante o uso de catalisadores de transferência de Fase (PTC) como sais de Tetralquilamônio, Tetraalquil-, Tetraarilfosfônio, Guanidínio ou piridínio. Ao mesmo tempo o uso de PTC permite aumentar o rendimento. Os catalisadores preferidos são brometo de tetrametilamônio, hidróxido de tetrabutilamônio, hidrogênio sulfato de tetrabutilamônio, brometo de tetrabutilamônio, brometo de tetrafenilfosfônio e 18-coroa-6.

O produto final pode ser isolado usando procedimentos padrão, por exemplo, cristalização, cromatografia, extração e destilação.

O processo de acordo com a invenção é ilustrado pelos exemplos de preparação fornecidos abaixo. Os exemplos não devem ser entendidos como limitativos de qualquer maneira.

#### Exemplos de Preparação

##### Exemplo 1



(2S)-1-(Metiltio)propan-2-amina

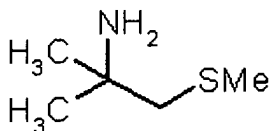
75 g (1 mol) de (2S)-2-aminopropanol (L-Alaninol) e 1 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como solução aquosa a 80 % (p/p) foram misturados entre si sob esfriamento para manter a temperatura abaixo de  $50^\circ\text{C}$ . A solução formada foi secada no forno a vácuo em  $110^\circ\text{C}$  durante 2,5 h para fornecer 155 g de um sólido branco, de (2S)-2-amoniopropilsulfato, correspondendo a um rendimento de 100 %. P.f.  $260$  a  $263^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{d}_6$ -DMSO):  $\delta$  1,2 (d, 3H), 3,4 (m, 1H), 3,6 - 3,8 (d.m. sistema ABX, 2 H), 7,8 (amplo, s.,  $\text{NH}_3$ ) ppm.

Mercaptídeo de sódio (1,2 mol) como solução a 20 % em água foi colocado em um frasco e 40 g (1 mol) de NaOH (sólido) foi adicionado sob agitação. A mistura foi intensivamente agitada e 155 g (1 mol) de (2S)-2-amoniopropilsulfato triturado foi adicionado dentro de 30 min. A mistura foi depois agitada durante 5 a 10 h em 90°C e esfriada para 30°C. A camada orgânica superior foi separada para fornecer 159 g do produto (2S)-1-(metiltio)propano-2-amina com uma pureza de 62 % (38 % de teor de água). O produto pode ser secado por MgSO<sub>4</sub> ou azeotropicamente com Hexano para fornecer 102 g (94 % na teoria) da amina com pureza de 97 %. P.e. 154°C.

#### 10 Exemplos de Preparação Comparativas

Example 1: Preparação de 2-Metil-1-(metiltio)propano-2-amina



#### Preparação de Acordo com a Invenção

89 g (1 mol) de 2-amino-2-metil-1-propanol e 1 mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como solução aquosa a 50 % (p/p) foram misturados entre si sob esfriamento para manter a temperatura abaixo de 50°C. A solução formada foi mantida no forno a vácuo em 120°C durante 3 h para fornecer um sólido branco. 169 g de 2-amônio-2-metilpropilsulfato podem ser isolados, correspondendo a um rendimento de 100 %.

Mercaptídeo de sódio (1,2 mol) como solução a 20 % em água foi colocado em um frasco e 40 g (1 mol) de NaOH (sólido) foi adicionado sob agitação. A mistura foi intensivamente agitada e 169 g (1 mol) de 2-amônio-2-metilpropilsulfato triturado foi adicionado dentro de 30 min. A camada orgânica superior foi separada para fornecer 169 g do produto 2-metil-1-(metiltio)propano-2-amina com uma pureza de 53 % (47 % de teor de água). O produto pode ser secado por MgSO<sub>4</sub> ou azeotropicamente com Hexano para fornecer 110 g (90 % na teoria) da amina com pureza de 97 %. P.e. 55 - 58°C/2,5 KPa (25 mbar).

#### Preparação de acordo com a WO 03/099777

O óleo (120,1 g de 20 % SO<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, isto é, 0,3 mol = 0,6 eq.

SO<sub>3</sub>) é colocado em um frasco de fundo plano de 1 litro com junção de flange plana e o 2-amino-2-metil-1-propanol (46,9 g, 0,5 mol = 1 eq., 95 %) é adicionado lentamente com agitação mecânica diretamente no óleo de modo que 2-amino-2-metil-1-propanol toque na superfície de vidro do frasco. A temperatura é mantida mediante o esfriamento entre 85°C e 90°C. A agitação da mistura de reação a 90°C continuou durante um adicional de 30 min. Após o esfriamento para a temperatura ambiente a mistura é primeiro diluída com 200 ml de água e depois solução de hidróxido de sódio a 45 % em água é adicionada. A temperatura em ambos os procedimentos não devem exceder a 30°C. Sob esfriamento a solução de sal de metil mercaptano sódio (183,6 g, 0,5 mol = 1 eq., 19,1 % em água) é adicionada e depois a agitação continuou em 60 a 65°C durante 6 h.

A mistura é esfriada para 32°C e todos os seguintes procedimentos são executados nesta temperatura. 100 ml de éter metil terc.-butílico são adicionados, a mistura é agitada e a camada orgânica é separada. A camada aquosa é extraída com duas partes de 100 ml de éter terc.-butílico. As camadas orgânicas combinadas foram secadas por sulfato de sódio anídrico. Após filtração o solvente foi removido em 20°C e sob pressão reduzida de 15 KPa (150 mbar).

Rendimento: 62,7 g (produto bruto, pureza de acordo com o padrão interno: 68,8 %, isto é, 72 % da teoria) de 2-metil-1-metiltio-2-propanamina.

<sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): δ 1,04 (s, 6H), 1,44 (amplo, 2H), 2,10 (s, 3H), 2,48 (s, 2H) ppm.

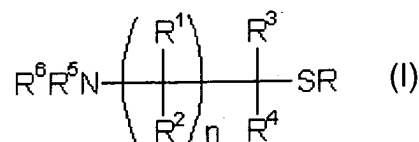
GC/MS-acoplamento: m/z (%) = 104 (3) [M-15]<sup>+</sup>, 58 (100), 42 (11), 41 (8), 31 (5).

Preparação de acordo com a EP 1216988.

Rendimento de 81 %.

## REIVINDICAÇÕES

### 1. Processo para a preparação dos compostos da fórmula (I)



em que

- $R^1$  e  $R^2$  em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, hidróxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila; fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, carboxila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxycarbonila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonila, fenilcarbonila, fenoxycarbonila, amina, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilamino e di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil)-amino (onde os grupos de alquila podem ser idênticos ou diferentes); fenila, que é substituída em dois átomos de carbono adjacentes por C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenos ou C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquilenodióxi; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila;

$R^3$  e  $R^4$  independentemente um do outro representam hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila,

- $R^5$  e  $R^6$  independentemente um do outro representam hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila,

halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila,

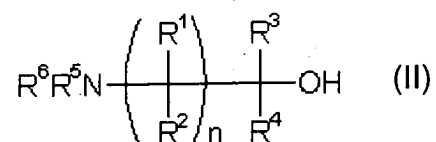
R representa C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-alquila não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, hidróxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila; C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila ou C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila e C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi; fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio e C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila; naftila; heteroarila não substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio e C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila,

n representa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, onde o grupo C(R<sup>1</sup>)R<sup>2</sup> pode ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1, e quando n representa 1,

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> ademais juntos representam C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-alquileno,  
R<sup>1</sup> além disso representa juntamente com R<sup>3</sup> ou R<sup>5</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alquileno,

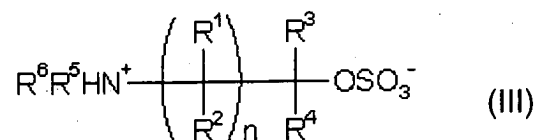
R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> ademais juntos representam C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-alquileno,

$R^3$  e  $R^5$  ademais juntos representam  $C_2$ - $C_4$ -alquilenos,  
 $R^5$  e  $R^6$  ademais juntos representam  $C_4$ - $C_6$ -alquilenos,  
 caracterizado pelo fato de que em uma primeira etapa os amina álcoois da  
 fórmula (II)



5 em que

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $n$  possuem os significados fornecidos  
 acima, são misturados com ácido sulfúrico, em que eles são depois reagidos  
 em um dispositivo de secagem para fornecer ésteres de ácido sulfúrico da  
 fórmula geral (III)



10 em que

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $n$  possuem os significados fornecidos  
 acima, e em que os ésteres de ácido sulfúrico em uma terceira etapa são  
 reagidos com mercaptanos ou sais destes da fórmula geral (IV)



15 em que

$R$  possui os significados dados acima, e

$M$  representa hidrogênio, amônio ou um átomo de metal alcalino,  
 na presença de uma base e preferivelmente na presença de um diluente.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo  
 20 fato de que um composto da fórmula (II), em que

$R^1$  e  $R^2$  em cada caso independentemente um do outro repre-  
 sentam hidrogênio,  $C_1$ - $C_4$ -alquila,  $C_3$ - $C_6$ -cicloalquila,  $C_3$ - $C_6$ -cicloalquil- $C_1$ - $C_2$ -  
 alquila, hidróxi- $C_1$ - $C_4$ -alquila; fenila não substituída ou mono- a pentassubsti-  
 tuída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados  
 25 do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro,  $C_1$ - $C_4$ -alquila,

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, carboxila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxicarbonila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilcarbonila, cada um tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes, fenilcarbonila, fenoxicarbonila, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil-amino e di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquil)-amino (onde os grupos de alquila podem ser idênticos ou diferentes); fenila, que é substituída em dois átomos de carbono adjacentes por C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-alquilenos ou C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquilenodióxi; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, cada um tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes;

R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> independentemente um do outro representam hidrogênio ou C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila,

R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> independentemente um do outro representam hidrogênio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, cada um tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes; fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiltio, halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfinila e halo-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilsulfonila, cada um tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro

e/ou bromo idênticos ou diferentes;

n representa 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, onde o grupo  $C(R^1)R^2$  pode ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1,

e quando n representa 1,

5  $R^1$  e  $R^2$  ademais juntos representam  $C_2-C_5$ -alquilenos,  
 $R^1$  além disso representa juntamente com  $R^3$  ou  $R^5$   $C_3-C_5$ -alquilenos,

$R^3$  e  $R^4$  ademais juntos representam  $C_4-C_6$ -alquilenos,

$R^3$  e  $R^5$  ademais juntos representam  $C_2-C_4$ -alquilenos,

10  $R^5$  e  $R^6$  ademais juntos representam  $C_4-C_6$ -alquilenos,

é utilizado.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que um composto da fórmula (IV), em que

R representa  $C_1-C_{12}$ -alquila não substituída ou mono- ou polisubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, hidróxi,  $C_1-C_4$ -alcóxi, halo- $C_1-C_4$ -alcóxi tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes,  $C_1-C_4$ -alquiltio,  $C_1-C_4$ -alquilsulfinila e  $C_1-C_4$ -alquilsulfonila;  $C_3-C_6$ -cicloalquila ou  $C_3-C_6$ -cicloalquil- $C_1-C_2$ -alquila não substituída ou  
 15 mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo,  $C_1-C_4$ -alquila e  $C_1-C_4$ -alcóxi; fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo,  $C_1-C_4$ -alquila,  $C_3-C_6$ -cicloalquila,  
 20  $C_1-C_4$ -alcóxi, halo- $C_1-C_4$ -alquila, halo- $C_1-C_4$ -alcóxi, cada um tendo de 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes; fenil- $C_1-C_2$ -alquila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo e  $C_1-C_4$ -alquila; naftila; heteroarila não substituída ou mono- ou polissubstituída (preferivelmente furila, tienila, pirrolila, oxazolila, oxazolinila, isoxazolila, tiazolila, isotiazolila, imidazolila, pirazolila, 1,2,4-oxadiazolila, 1,3,4-oxadiazolila, 1,2,4-tiadiazolila, 1,3,4-tiadiazolila, 1,2,3-

tiadiazolila, 1,2,5-tiadiazolila, 1,2,3-triazolila, 1,2,4-triazolila, tetrazolila, piridinila, pirimidinila, piridazinila, pirazinila, triazinila), onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcóxi, fenila não substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo e C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquila,

M representa hidrogênio, amônio ou um átomo de metal alcalino é utilizado.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um composto da fórmula (II), em que

R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

R<sup>3</sup> e R<sup>4</sup> independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

n representa 1 ou 2, onde o grupo C(R<sup>1</sup>)R<sup>2</sup> pode ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1,

e um composto da fórmula (IV), em que

R representa em cada caso metila, etila, n-, i-propila ou n-, i-, s-, t-butila não substituída ou mono- ou polissubstituída onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, hidróxi, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, trifluorometóxi, triclorometóxi, metiltio, etiltio, n-, i-propiltio, t-butiltio, metilsulfinila, etilsulfinila, n-, i-propilsulfinila, t-butilsulfinila, metilsulfonila, etilsulfonila, n-, i-propilsulfonila, t-butilsulfonila,

M representa sódio ou potássio são usados.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a segunda etapa de reação é realizada em um forno de secagem, secador transportador ou secador de pulveriza-

ção.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de que de 0,8 a 1,2 mol de amina álcool por mol de ácido sulfúrico são usados na primeira etapa de reação.

5                    7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a base empregada na terceira etapa do processo é selecionada do grupo consistindo em hidróxidos de metal alcalino e metal terroso alcalino, carbonatos ou hidrogencarbonatos de metal alcalino.

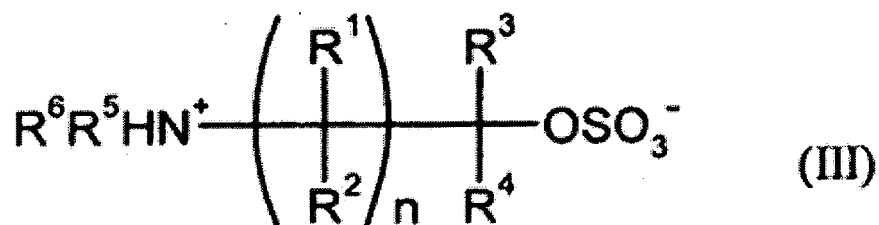
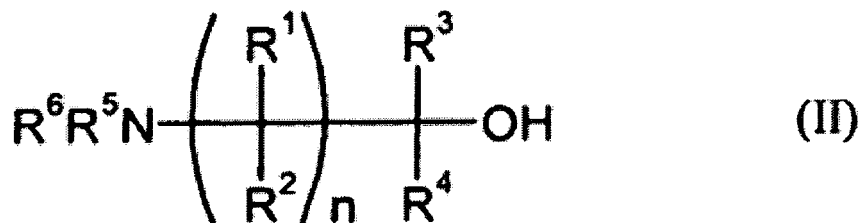
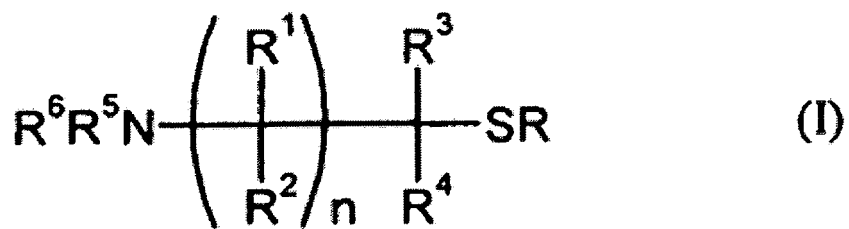
10                   8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que uma solução aquosa de um mercaptano ou sal deste é usada na terceira etapa de reação.

15                   9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a terceira etapa é realizada por primeiro preparar uma solução de mercaptano ou um sal deste e a base, em que depois o éster de sulfonato é adicionado.

10                   10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a segunda etapa do processo é realizada em uma temperatura entre 50°C e 200°C.

20                   11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a terceira etapa é realizada usando um catalisador de transferência de fase.

25                   12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de que entre 1 e 5 mols de mercaptano ou sal deste são usados por mol de éster de sulfonato na terceira etapa de reação.



# RESUMO

Patente de Invenção: "PREPARAÇÃO DE TIOALQUILAMINAS COM RENDIMENTOS ELEVADOS".

A presente invenção refere-se a um novo processo para a preparação de compostos da fórmula (I) mediante a mistura em uma primeira etapa de amino álcoois da fórmula (II) com ácido sulfúrico para produzir o sal, por depois reagir-lo em uma segunda etapa em um dispositivo de secagem para fornecer ésteres de ácido sulfúrico da fórmula geral (III) e mediante a reação destes ésteres de ácido sulfúrico em uma terceira etapa com mercaptanos ou seus sais da fórmula geral (IV): RSM em cada fórmula, onde aplicável,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ , R, n e M possuem os significados dados na descrição, na presença de um diluente e na presença de uma base.