

公告本

申請日期:	89.7.27	案號:	89115039
類別:	C07D 27/26		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

593291

一、發明名稱	中文	N-烷基雙(噻唑基)亞磺亞醯胺之製備方法
	英文	PROCESS FOR MAKING N-ALKYL BIS(THIAZOLYL) SULFENIMIDES
二、發明人	姓名 (中文)	1. 約瑟夫 F. 史迪伯 2. 法蘭克林 H. 巴羅斯
	姓名 (英文)	1. JOSEPH F. STIEBER 2. FRANKLIN H. BARROWS
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國康乃狄格州普羅斯派克市威廉斯路30號 2. 美國康乃狄格州華特伯利市布魯克德巷68號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商有利來路化學公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, INC.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國康乃狄格州梅得伯利市班生路
	代表人 姓名 (中文)	1. 丹尼爾 雷坦伯奇
	代表人 姓名 (英文)	1. DANIEL REITENBACH



本案已向

國(地區)申請專利
美國 US

申請日期
1999/07/30

案號
09/365, 295

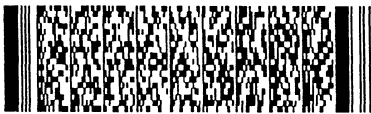
主張優先權
有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明背景

1. 發明範圍

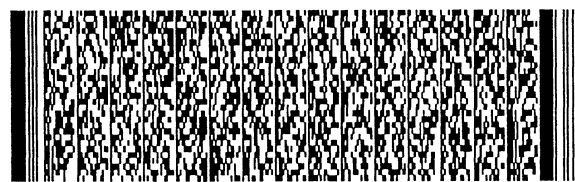
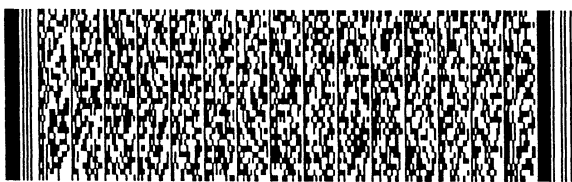
本發明係關於一種N-烷基亞磺亞醯胺之製備方法。更特定言之，本發明係關於一種將N-烷基亞磺亞醯胺轉化成N-烷基亞磺亞醯胺之新穎方法。

2. 相關技藝的說明

在商業上已將亞磺亞醯胺當成硫化促進劑使用及據稱是有用的殺蟲劑。在過去已經以N-烷基亞磺亞醯胺放入有機溶劑中及以加入無水HCl氣體將亞磺亞醯胺轉化成亞磺亞醯胺的方式製備亞磺亞醯胺。在該實例中，將形成成為副產物之氫氯化胺鹽。接著以過濾或萃取除去氫氯化胺鹽，並將產物以結晶及過濾分離。可選擇以N-烷基亞磺亞醯胺放入無水有機溶劑中及加入有機酸酐的方式自N-烷基亞磺亞醯胺製備亞磺亞醯胺。該反應會產生預期的亞磺亞醯胺與一起的自由酸及對應於起始物亞磺亞醯胺之N-烷基之N-烷基醯基和使用的有機酸酐。也已經以硫基氯與胺在無水溶劑中的反應製備亞磺亞醯胺。

已在過去提出亞磺亞醯胺與羰基化合物反應的報告。但是，未曾由這些反應的任何一個發現以生產亞磺亞醯胺為反應的主產物。

美國專利申請案第2,860,142號揭示將亞磺亞醯胺轉化成亞磺亞醯胺之方法，其包含以醋酸酐或其同系物在第二個溶劑的存在或不存在下以約25至約75℃經一段適當的時間（可以從約10分鐘至24小時為範圍）處理N-烷基或N-環烷基

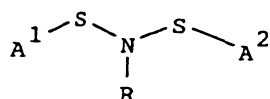


五、發明說明 (2)

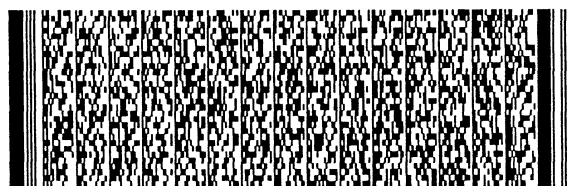
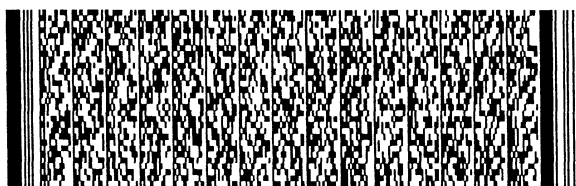
苯并噻唑基-2-亞磺醯胺。以結晶、稀釋或汽提溶劑的方式分離生成之亞磺亞醯胺。產量非常好。

美國專利申請案第3,151,122號揭示N-烷基及N-環烷基雙(2-苯并噻唑基)亞磺亞醯胺之製備方法，其包含在實質上無水的條件下以在25℃下具有電離常數 K_a 大於 1×10^{-3} 之酸處理對應的2-苯并噻唑基亞磺醯胺。化合物適用於在任何認知的可硫化橡膠之硫化作用中當成促進劑及展現好的抗過早硫化性。

美國專利申請案第5,079,305號及第5,189,174號揭示雜環系硫醇亞磺亞醯胺，其適用於在天合及/或合成橡膠之固化作用中當成促進劑。可由以下的化學式代表化合物：



其中每一個 A^1 及 A^2 單獨是至少一個含有一或數個氮原子之雜環系環，或至少一個含有一或數個氮原子及(1)一或數個烴基；或(2)一或數個電子吸取基；或(3)一或數個電子離基之雜環系環，其中 A^1 可替換是thiazyl或二硫代胺甲醯基，並且其中R是：(a)氮原子，或(b)具有從1至16個碳原子之烴，或(c)其中一或數個碳原子是氧原子、氮原子或經取代之氮原子之(b)之烴基，其中取代基是烷基及與氮原子之組合物，形成具有總共1至7個碳原子雜環系環，或(d)含有鹵素、胺基、氰基、烷氧基、羥基或烷氧基羰基之(b)之烴基。在與熟知的亞磺亞醯胺比較時，在以雜



五、發明說明 (3)

環系硫醇亞磺亞醯胺當成橡膠的促進劑使用時，據稱已獲得改良固化速度、較長的過早硫化延緩及更好的抗逆性。

美國專利申請案第5,204,481號揭示生產N-烷基或N-環烷基-2-苯并噻唑基亞磺亞醯胺之方法，其中以脂肪族烴當成反應介質，以其與酸的反應將N-烷基或N-環烷基-2-苯并噻唑基亞磺亞醯胺轉化成對應的亞磺亞醯胺。

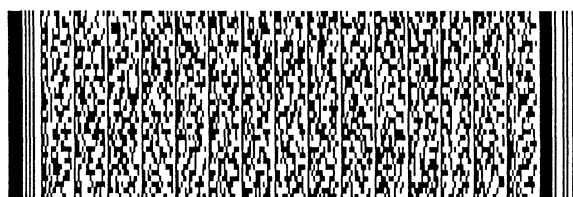
Ignatov 等人在Zhurnal Obshchei Khimii, 47(5):1096-1103 (1977)研究2-苯并噻唑基亞磺亞醯胺及N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺亞醯胺與醋酸、乙醯氯、醋酸酐、苯醯氯、苦基氯、醋酸丁酯、馬來酸酐、酞酸酐、氫氯酸、三氯醋酸、硫代醋酸及硫化氫的反應。其能夠使作用瞭解合成雙-2-苯并噻唑基亞磺亞醯胺及N-環己基雙(2-苯并噻唑基)亞磺亞醯胺的最佳條件，據稱該化合物具有當成就一般目的之橡膠硫化促進劑之價值特性。

將以上的揭示全文併入本文以供參考。

本發明的概述

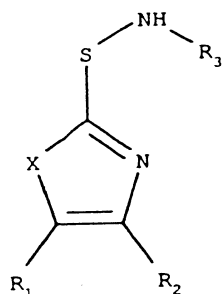
在本發明的方法中，以亞磺亞醯胺與醛反應的反應轉化成亞磺亞醯胺。本方法進行如下，將N-烷基亞磺亞醯胺放入適當的有機溶劑中，接著加入以化學計量過量之醛，將混合物加熱至沸騰及除去在反應中形成的水，直到反應完成為止。以過濾反應混合物或以蒸發反應溶劑，接著以結晶粗反應產物及以過濾適合的溶劑可分離因此形成的產物。

更特定言之，本發明係專注於亞磺亞醯胺之製備方法，其包含：



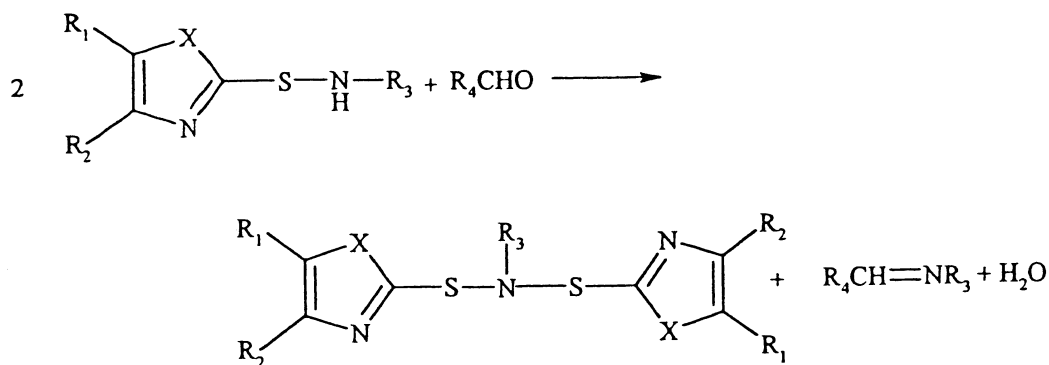
五、發明說明 (4)

使以下化學式之亞磺醯胺與化學式 $R_4\text{CHO}$ 之醛在烴溶劑中反應及將混合物在充份將亞磺醯胺轉化成亞磺亞醯胺之溫度下及時間期間內加熱。

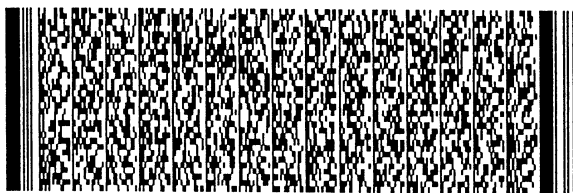


在此X是硫原子、-C=N-基或-C=C-基，R₁及R₂是單獨選自由氫、烷基及芳基等組成的各物或可以接合形成飽和或不飽和環或芳族環，R₃是烷基或環烷基及R₄是烴基，其中將以碳承載的醛官能只與其它碳原子、經取代或未經取代之芳族環或雜芳族環聯結。

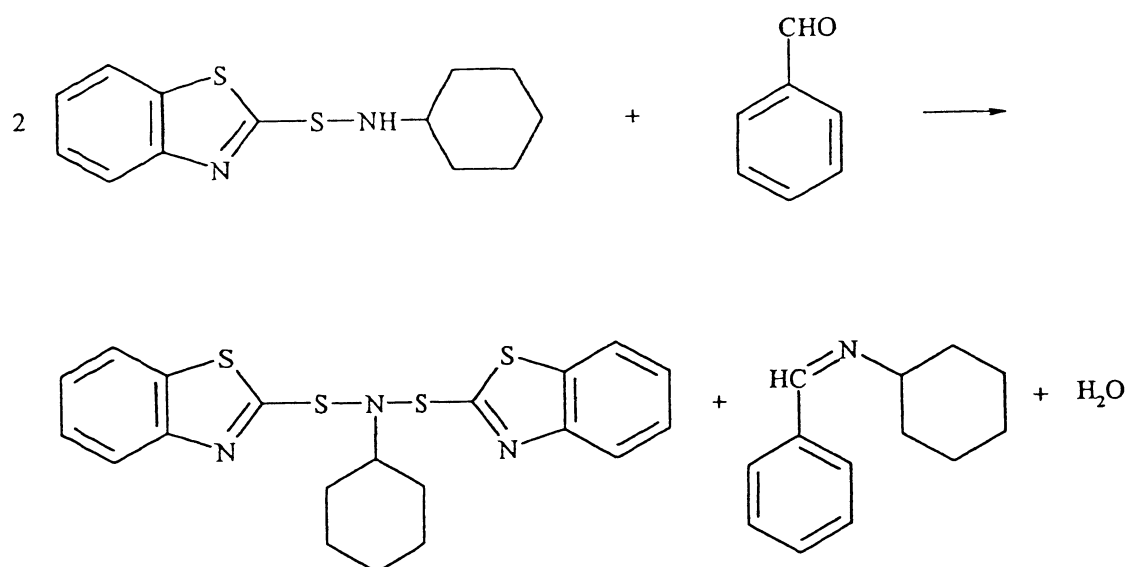
可由以下的方程式代表反應：



在特別佳的具體實施例中，可由以下的方程式代表反應：



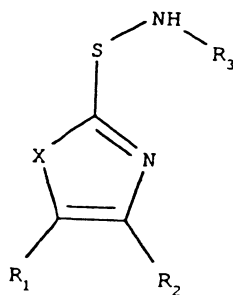
五、發明說明 (5)



依照經報導N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺與丙酮之反應及2-苯并噻唑基亞磺醯胺與環己酮之反應，以N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺與醛形成高產量之N-環己基雙(2-苯并噻唑基)亞磺亞醯胺的反應令人驚訝及意外。

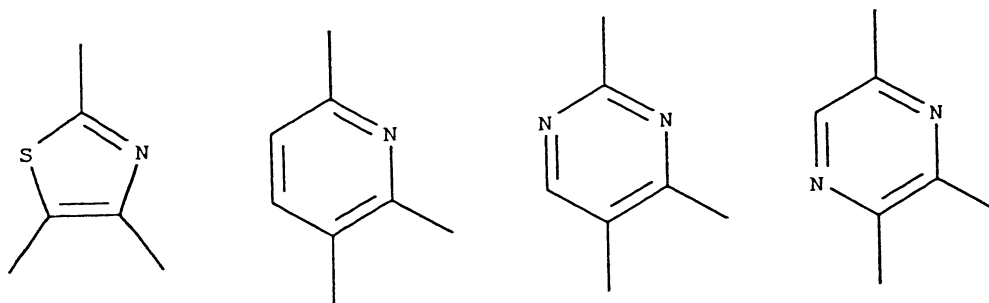
較佳的具體實施例的說明

根據以上的揭示，本發明專注於以下結構之亞磺醯胺與結構R₄CHO之醛的反應製備亞磺亞醯胺之方法。



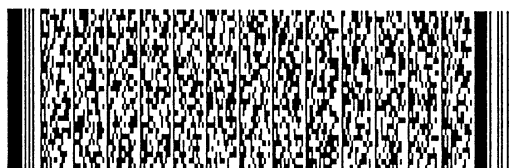
五、發明說明 (6)

在亞磺醯胺之化學式中，X是硫原子、 $-C=N-$ 基或 $-C=C-$ 基。因此，在化學式中展示的環將是以下結構的其中之一：



在化學式中的 R_1 及 R_2 可以相同或不同，並可以是氫、烷基或芳基，或可以接合形成飽和或不飽和環或芳族環。在此其可以是直鏈或支化鏈烷基，該術語企圖包括環烷基，以1至12個碳原子較佳，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、環戊基、環己基、環庚基、上述之異構物及類似物。在此 R_1 及/或 R_2 以烷基較佳，其中1至8個碳原子之烷基，並以1至4個碳原子更佳。本技藝的那些熟練者將瞭解在此 R_1 及/或 R_2 是環烷基，典型可以一或數個烷基取代環烷基環，通常是低碳烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、異構物及類似物。

在此 R_1 及/或 R_2 是芳基，其是6至12個碳原子之芳基，例如，苯基、萘基、蒽基、菲基及類似物，其可被取代或未被取代。

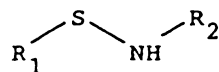


五、發明說明 (7)

在此將 R_1 及/或 R_2 以接合形成飽和或不飽和環或芳族環，因此形成的環以具有5、6或7員較佳，該員可以是碳、氮、氧或硫。可以不會對就其設定應用所形成之亞磺亞醯胺的特性有必利的影響之取物取代環。如果存在，這種環以苯環最佳。

在亞磺醯胺的化學式中， R_3 是直鏈或支化鏈烷基部份，該術語企圖包括環烷基，以1至12個碳原子較佳，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、環戊基、環己基、環庚基、上述之異構物及類似物。 R_3 是以1至8個碳原子之烷基較佳，並以1至4個碳原子更佳。本技藝的那些熟練者將瞭解在此 R_3 是環烷基，典型可以一或數個烷基取代環烷基環，通常是低碳烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基、異構物及類似物。

當成起始物使用的N-烷基亞磺醯胺具有化學式：



其中 R_1 是2-苯并噻唑基、2-吡啶基、2-嘧啶基或4,5-取代之2-噻唑基，並且 R_2 是經取代或未經取代之烷基，該術語企圖包括環烷基。N-烷基亞磺醯胺起始物以選自以下組成的各物更佳：

N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺，

N-特丁基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺，

N-異丙基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺，



五、發明說明 (8)

N-特辛基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺，
N-第二丁基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺
N-異丁基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺，
N-特戊基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺，
N-異戊基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺，
N-(2-乙基己基)-2-苯并噻唑基亞磺醯胺，
N-環己基-2-吡啶基亞磺醯胺，
N-特丁基-2-吡啶基亞磺醯胺，
N-異丙基-2-吡啶基亞磺醯胺，
N-特辛基-2-吡啶基亞磺醯胺，
N-第二丁基-2-吡啶基亞磺醯胺，
N-異丁基-2-吡啶基亞磺醯胺，
N-特戊基-2-吡啶基亞磺醯胺，
N-異戊基-2-吡啶基亞磺醯胺，
N-(2-乙基己基)-2-吡啶基亞磺醯胺，
N-環己基-2-嘧啶基亞磺醯胺，
N-特丁基-2-嘧啶基亞磺醯胺，
N-異丙基-2-嘧啶基亞磺醯胺，
N-特辛基-2-嘧啶基亞磺醯胺，
N-第二丁基-2-嘧啶基亞磺醯胺，
N-異丁基-2-嘧啶基亞磺醯胺，
N-特戊基-2-嘧啶基亞磺醯胺，
N-異戊基-2-嘧啶基亞磺醯胺，
N-(2-乙基己基)-2-嘧啶基亞磺醯胺，



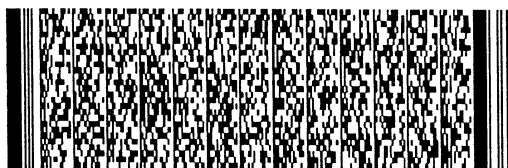
五、發明說明 (9)

N-環己基-2-(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺，
 N-特丁基-2-(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺，
 N-異丙基-2-(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺，
 N-特辛基-2-(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺，
 N-第二丁基-2-(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺，
 N-異丁基-2-(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺，
 N-特戊基-2-(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺，
 N-異戊基-2-(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺，
 N-(2-乙基己基)-2-(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺，

在本發明的實例中，利用醛將亞磺醯胺轉化成亞磺醯胺。這些醛具有結構 R_4CHO ，其中 R_4 是烴基，其中將以碳承載的醛官能只與其它碳原子、經取代或未經取代之芳族環或雜芳族環聯結。更特別地是 R_4 可以是以烷基、羥基、烷氧基或酯基取代之芳族環。其也可以是雜環系環，其條件是以環碳原子承載之醛官能不具何其它取代物。 R_4 也可以是以烷基，其條件是鍵合至醛官能之碳原子可完全以其它烷基取代。在本發明有用的醛實例是苯醛、水楊醛、4-異丙基苯醛、2-甲氧基苯醛、4-甲氧基苯醛、2-糠醛及三甲基乙醛。

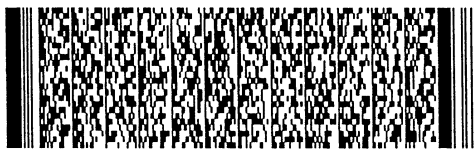
將可以本發明的方法設備製成的部份產物之代表性實例陳列如下：

N-環己基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺，
 N-特丁基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺，
 N-異丙基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺，



五、發明說明 (10)

N-特辛基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺，
N-第二丁基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺
N-異丁基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺，
N-特戊基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺，
N-異戊基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺，
N-(2-乙基己基)雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺，
N-環己基雙(2-吡啶基)亞磺醯亞胺，
N-特丁基雙(2-吡啶基)亞磺醯亞胺，
N-異丙基雙(2-吡啶基)亞磺醯亞胺，
N-特辛基雙(2-吡啶基)亞磺醯亞胺，
N-第二丁基雙(2-吡啶基)亞磺醯亞胺
N-異丁基雙(2-吡啶基)亞磺醯亞胺，
N-特戊基雙(2-吡啶基)亞磺醯亞胺，
N-異戊基雙(2-吡啶基)亞磺醯亞胺，
N-(2-乙基己基)雙(2-吡啶基)亞磺醯亞胺，
N-環己基雙(2-嘧啶基)亞磺醯亞胺，
N-特丁基雙(2-嘧啶基)亞磺醯亞胺，
N-異丙基雙(2-嘧啶基)亞磺醯亞胺，
N-特辛基雙(2-嘧啶基)亞磺醯亞胺，
N-第二丁基雙(2-嘧啶基)亞磺醯亞胺
N-異丁基雙(2-嘧啶基)亞磺醯亞胺，
N-特戊基雙(2-嘧啶基)亞磺醯亞胺，
N-異戊基雙(2-嘧啶基)亞磺醯亞胺，
N-(2-乙基己基)雙(2-嘧啶基)亞磺醯亞胺，



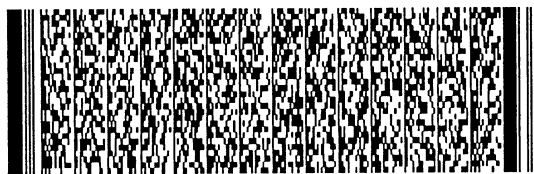
五、發明說明 (11)

N-環己基雙[2-(4-苯基)噻唑基]亞磺醯亞胺，
 N-特丁基雙[2-(4-苯基)噻唑基]亞磺醯亞胺，
 N-異丙基雙[2-(4-苯基)噻唑基]亞磺醯亞胺，
 N-特辛基雙[2-(4-苯基)噻唑基]亞磺醯亞胺，
 N-第二丁基雙[2-(4-苯基)噻唑基]亞磺醯亞胺
 N-異丁基雙[2-(4-苯基)噻唑基]亞磺醯亞胺，
 N-特戊基雙[2-(4-苯基)噻唑基]亞磺醯亞胺，
 N-異戊基雙[2-(4-苯基)噻唑基]亞磺醯亞胺，
 N-(2-乙基己基)雙[2-(4-苯基)噻唑基]亞磺醯亞胺，

本發明的方法進行如下，將N-烷基亞磺醯胺放入適當的有機溶劑中，接著加入以化學計量過量之醛，將混合物加熱至沸騰及除去在反應中形成的水，直到反應完成為止。以過濾反應混合物或以蒸發反應溶劑，接著以結晶粗反應產物及以過濾適合的溶劑可分離因此形成的產物。

在本發明方法有用的反應溶劑可以是直鏈、支化鏈或環系脂肪族烴；芳族烴，其中可以烷基或鹵素取代芳族環；二烷基醚；或鹵基化脂肪族烴。可使用的溶劑實例包括己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、環己烷、甲苯、二甲苯、氯苯、氯仿、二氯甲烷、二氯化乙烯、甲基氯仿、四氫呋喃、二乙醚及類似物。

在本技藝目前已知的方法典型係使用用無水氯化氫或酸酐將亞磺醯胺轉化成亞磺醯亞胺。在無水HCl實例中的副產物是對應於所使用的亞磺醯胺之氫氯化胺。在酸酐實例中的副產物是對應於所使用的酸酐及起始物亞磺醯胺的胺



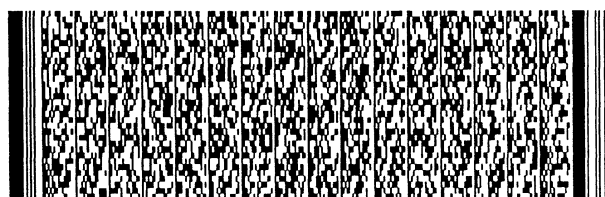
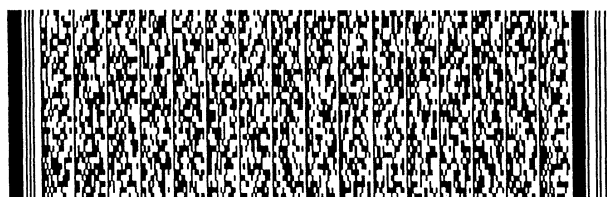
五、發明說明 (12)

部份之鹽胺。但是，處理無水HCl氣體(及其它可誘發預期的轉變作用之強無機酸或酸性物質)是需要使氣體蒸發與輸送及保護工作者免於極度腐蝕與有毒的氣體之特殊設備之危險性的操作。而且，必須將氫氯化胺副產物與番應混合物分離及接著以鹼的中和作用回收，以產生鹽的廢液流。

在使用酸酐之處，該試劑是一種較低等級的劇毒，但是，其仍會腐蝕身體組織及必需仔細處理。再者，鹽胺副產物必須以酸或鹼水解，以再生成胺，必須將留下來的廢液流之酸丟棄或進行進一步的處理，以再生成酐。

本發明的一項優點是當成其中一個反應物的醛不具有在先前技藝中使用的酸及酸酐之腐蝕性。因此，其更易於在製造環境中處理及對最常使用的金屬設備必具腐蝕性。本發明的反應副產物是對應於所使用的亞磺鹽胺及醛起始物之亞胺。該副產物易自產物洗掉，並可以水及少量的酸當成催化劑將副產物完全沸騰，使其可輕易再轉化回起始的醛及胺。接著可以簡單的蒸餾作用分離粗物質。可利用因此產生的胺產生更多的起始亞磺鹽胺，並可將醛以再循環產生更多亞磺鹽胺。因此，本發明的方法有利於產生非常少量必須丟棄的廢物。

在更詳細的細節中，為了根據本發明的方法製備亞磺鹽胺，將當成起始物使用的亞磺鹽胺與關於所有的反應具有惰性的溶劑一起放入配備架空冷凝器之反應容器中。必須能夠將容器加熱至所使用的溶劑沸點及安排其會使反應



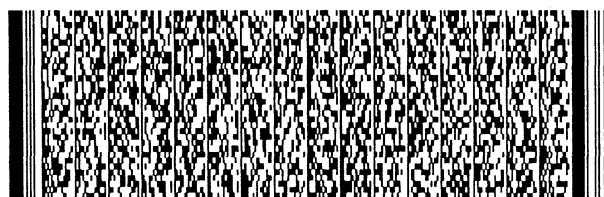
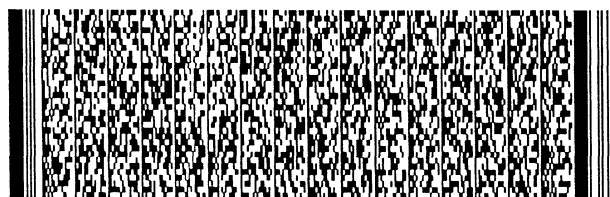
五、發明說明 (13)

產生的水在回流時可與液體分離。選擇可使反應混合物可攪拌及在反應混合物中的最終產物泥漿可流動至足以允許易處理之起始亞磺醯胺濃度。實際上在溶液中的起始亞磺醯胺濃度通常將小於50重量%。將醛加入亞磺醯胺與溶劑之混合物中。醛對亞磺醯胺之莫耳比必須是至少

0.5:1.0，並以應該是至少0.75:1.0或更高。但是，大於1.5:1.0之莫耳比具不具有任何有利的效果，並可能阻擋最終產物的分離。接著將反應混合物加熱及攪拌，直到其沸騰為止，並在架空濃縮器中收集蒸餾物。將水與回流液體分離，並將乾燥的濃縮物送回反應。持續該回流處理，直到沒有任何的水與回流液體分離為止或直到反應混合物的色層分離分析顯示反應完成為止。接著將反應混合物冷卻至接近室溫，亞磺醯亞胺產物會在時此結晶，並接著可以過濾方式分離及乾燥。

可在反應初期加入少量的酸催化劑，以改良反應速度及程度。酸催化劑可以是強路易士酸(如無水三氯化銨)或弱有機酸(如苯甲酸)。已知在使用等化學劑量之強酸與亞磺醯胺反應會形成亞磺醯亞胺，但是，在本發明的實例中，以更少量的試劑(約1重量%)會有效促進反應速度。

其它物質也可以促進轉變速度。驚訝地是加入無水氯化鈣量將接近於與加入酸一樣會促進反應。少至1重量%之氯化鈣具有值得注意的效果。當氯化鈣填料增加時，則增強程度會增加。速度增強不只是因為無水鹽的乾燥特性，因為仍以蒸餾物收集在反應中排出的水；並在比較性的反應



五、發明說明 (14)

中，鉅入不同的乾燥劑(無水硫酸鈉)對反應沒有任何影響。

當使用無機固體時(如氯化鈣)，則可將仍是熱的反應混合物及產物是在溶液中的時候過濾，以便於除去鹽，所以其不會污染有機產物。

本發明的優點及重要的特性可自以下的實施例中顯而易見。

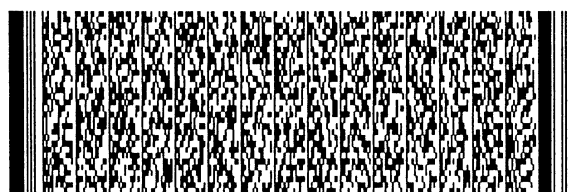
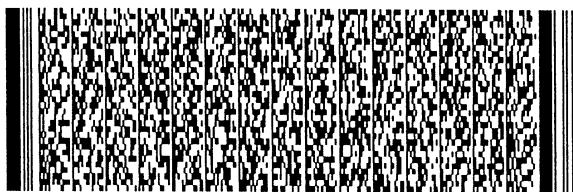
實施例1

利用苯醛製備-N-環己基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺

以機械棒攪拌器、具有安排回流之水冷式濃縮器之丁-斯達克(Dean-Stark)汽水閥、熱電偶及電鉅熱罩組成玻璃反應燒杯。將52.6公克N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺、150毫升庚烷及21.2公克苯醛裝入燒瓶中。將混合物攪拌及加熱至沸點。在混合物沸騰及反應進行的時候，在丁-斯達克汽水閥底部收集水。以測量在汽水閥中收集的水量及定期取出少量的反應溶液樣品以高性能液體色層法分析，以測定反應的程度。持續處理，直到約95%之起始亞磺醯胺轉化成預期的亞磺醯亞胺為止。其需要11小時。將反應混合物冷卻至室溫，並且產物會形成結晶沉澱物。將固體產物過濾，並以新鮮的庚烷量清洗及徹底乾燥。產物產量是38.5公克，89.7%之理論產率。

實施例2

利用苯醛與苯甲酸催化劑製備-N-環己基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺



五、發明說明 (15)

根據實施例1組成裝置。將52.6公克N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺、150毫升庚烷、21.2公克苯醛及1.1公克苯甲酸裝入燒瓶中。將混合物根據實施例1的方式加熱。在本實例中，為了達到95%之產物轉化，反應只需要加熱5小時。經過濾、清洗及乾燥之產物的產量是38.5公克，89.7%產率。

實施例3

利用2-糠醛製備-N-環己基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺

根據實施例1組成裝置。將52.6公克N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺、150毫升庚烷及19.2公克2-糠醛裝入燒瓶中。將混合物根據實施例1的方式加熱。在本實例中，為了達到95%之產物轉化，反應只需要加熱10至12小時。經過濾、清洗及乾燥之產物的產量是38.1公克，88.8%產率。

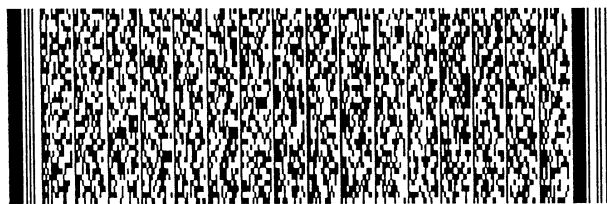
實施例4

利用苯醛製備-N-特丁基雙(2-苯并噻唑基)亞磺醯亞胺

根據實施例1組成裝置。將47.2公克N-特丁基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺、150毫升庚烷及21.2公克苯醛裝入燒瓶中。將混合物根據實施例1的方式加熱。在本實例中，為了進行至70至80%之轉化，反應需要幾乎20小時。將產物根據實施例1的方式分離及乾燥。產物的產量是27.7公克，68.7%之理論產率。

實施例5

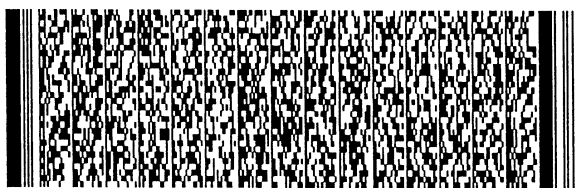
利用苯醛製備N-環己基雙[2-(4-苯基)噻唑基]亞磺醯亞胺



五、發明說明 (16)

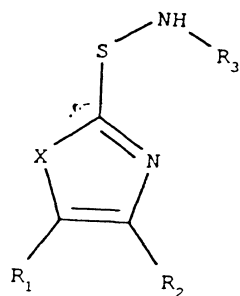
根據實施例1組成裝置。將29.0公克N-環己基-2-(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺、75毫升庚烷、10.6公克苯醛及0.55公克苯甲酸裝入燒瓶中。將混合物根據實施例1的方式加熱。在本實例中，為了達到約95%之轉化，反應需要9小時。將產物根據實施例1的方式分離及乾燥。產量是18.1公克，75.3%之理論值。

有鑒於可以不違背本發明範圍內的原理下進行許多變化及改良，故應該以參考隨附的申請專利範圍，以瞭解由本發明提供的保護範圍。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：N-烷基雙(噻唑基)亞磺亞醯胺之製備方法)

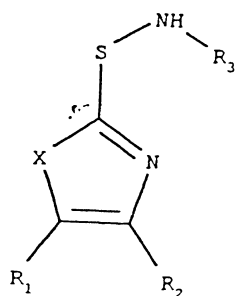
揭示一種亞磺亞醯胺之製備方法，其包含將以下化學式之亞磺醯胺與化學式 R_4CHO 之醛在烴溶劑中反應及將混合物在充份將亞磺醯胺轉化成亞磺亞醯胺之溫度下及時間期間內加熱。



在此X是硫原子、 $-C=N-$ 基或 $-C=C-$ 基， R_1 及 R_2 是單獨選自由氫、烷基及芳基等組成的各物或可以接合形成飽和或不飽

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR MAKING N-ALKYL BIS(THIAZOLYL) SULFENIMIDES)

There is disclosed a process for the preparation of sulfenimides comprising: mixing, in a hydrocarbon solvent, a sulfenamide of the formula



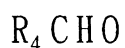
with an aldehyde of the formula



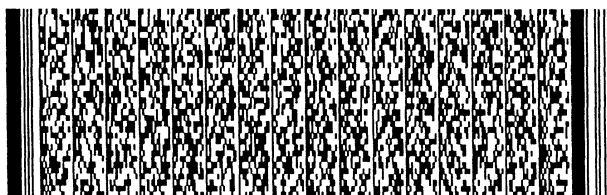
四、中文發明摘要 (發明之名稱：N-烷基雙(噻唑基)亞磺亞醯胺之製備方法)

和環或芳族環， R_3 是烷基或環烷基，並且 R_4 是烴基，其中將以碳承載的醛官能只與其它碳原子、經取代或未經取代之芳族環或雜芳族環聯結。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR MAKING N-ALKYL BIS(THIAZOLYL) SULFENIMIDES)



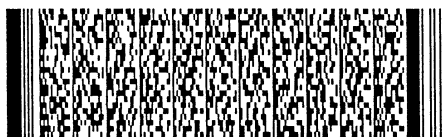
where X is a sulfur atom, a $-C=N-$ group, or a $-C=C-$ group, R_1 and R_2 are independently selected from the group consisting of hydrogen, alkyl, and aryl or may be joined to form a saturated or unsaturated ring or aromatic ring, R_3 is alkyl or cycloalkyl, and R_4 is a hydrocarbon radical wherein the carbon bearing the aldehyde function is bonded only to other carbon atoms, a substituted or unsubstituted aryl ring, or a



四、中文發明摘要 (發明之名稱：N-烷基雙(噻唑基)亞磺亞醯胺之製備方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR MAKING N-ALKYL BIS(THIAZOLYL) SULFENIMIDES)

heteroaromatic ring; and heating the mixture at a temperature and for a period of time sufficient to convert the sulfenamide to the sulfenimide.

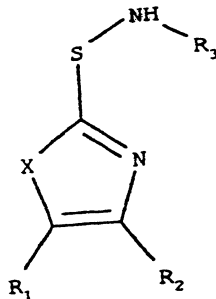


圖式簡單說明



六、申請專利範圍

1. 一種亞磺亞醯胺之製備方法，其包含將以下化學式之亞磺醯胺與化學式 R_4CHO 之醛在有機烴溶劑中反應及將混合物在充分將亞磺醯胺轉化成亞磺亞醯胺之溫度下及時間期間內加熱；

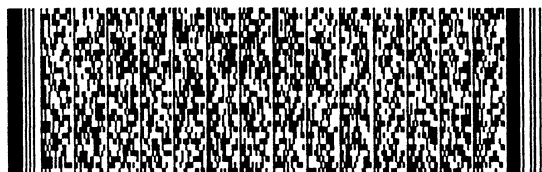


在此X是硫原子， R_1 及 R_2 是單獨選自由氫、 C_1 至 C_{12} 烷基及 C_6 至 C_{12} 芳基等組成的各物或可以接合形成飽和或不飽和環或芳族環， R_3 是 C_1 至 C_{12} 烷基或 C_3 至 C_{12} 環烷基，及 R_4 是 C_1 至 C_4 烷基（其中承載醛官能基之碳只與其它碳原子聯結）、經取代或未經取代之苯環或呋喃環。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中亞磺醯胺是N-烷基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺或N-烷基-2(4-苯基)噻唑基亞磺醯胺，並且烷基是環己基、特丁基、異丁基、特辛基、第二丁基、異丁基、特戊基、異戊基或2-乙基己基。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中醛是苯醛、2-糠醛、水楊醛、4-異丙基苯醛、2-甲氧基苯醛、4-甲氧基苯醛或三甲基乙醛。

4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中溶劑是己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、環己烷、甲苯、二甲苯、氯苯、氯



六、申請專利範圍

仿、二氯甲烷、二氯化乙烯、甲基氯仿、四氫呋喃或二乙醚。

5. 根據申請專利範圍第1項之方法，以所使用的亞磺醯胺每莫耳計加入小於0.1莫耳之酸催化劑。

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，以所使用的亞磺醯胺每莫耳計加入小於1莫耳之氯化鈣。

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中亞磺醯胺是N-環己基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺、或N-特丁基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺、N-異丙基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺、N-特辛基-2-苯并噻唑基亞磺醯胺，並且醛是苯醛或2-糠醛及溶劑是己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、環己烷、甲苯或二甲苯。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中藉由以酸催化之水解作用及接著以組份之分餾作用而自反應母液回收溶劑、醛及胺。

