

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

(21) **PI0615132-9 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 EMPREGANDO-SE ÁCIDO CLOROSSULFÔNICO**

(30) Prioridade Unionista: 24/08/2005 EP 05 018348.2

(73) Titular(es): BAYER CROPSCIENCE AG

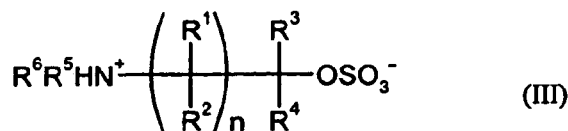
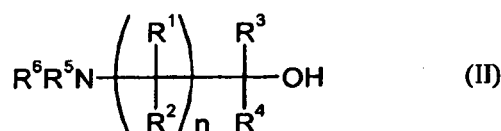
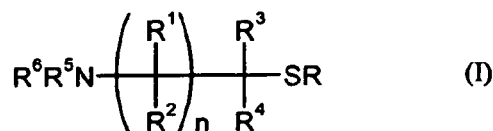
(72) Inventor(es): Harry Blaschke, Sergiy Pazenok

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006008061 de 16/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/022901 de 01/03/2007

(57) **Resumo:** PREPARAÇÃO DE TIOALQUILAMINAS EMPREGANDO-SE ÁCIDO CLOROSSULFÔNICO. A presente invenção refere-se a um novo processo para a preparação de compostos da fórmula (I) reagindo-se em uma primeira etapa álcoois de amino da fórmula (II) com ácido clorossulfônico para fornecer ésteres de ácido sulfúrico da fórmula geral (III) e reagindo-se estes ésteres de ácido sulfúrico em uma segunda etapa com mercaptanos ou sais destes da fórmula geral (IV) RSM (IV) em cada fórmula, onde aplicável, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R, n e M têm os significados fornecidos na descrição, na presença de um diluente e na presença de uma base.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PREPARAÇÃO DE TIOALQUILAMINAS EMPREGANDO-SE ÁCIDO CLOROSSULFÔNICO**".

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

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

Um primeiro método para a preparação de tióis é baseado 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,
10 3637). Como derivados de tiazolina ou tiazolidinona devem ser preparados primeiro por meio de diversas etapas de reação, a produção total deste método é muito baixa.

Tióis podem ser obtidos além disso por um processo compreendendo reação de sulfatos de álcoois de amino com sulfeto de amônio (cf. por exemplo Nihon Kagaku Kaishi 1979, 149). Este método requer tempos de reações longos em um vaso de reação selado, o que causa custos elevados por causa das usinas de produção requeridas que têm baixa produtividade.

20 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. Entretanto, nenhuma reação é observada, se o anel de oxazolidina
25 dos compostos de partida for por exemplo alquila substituída. Além disso, apenas sulfetos aromáticos podem ser preparados empregando-se este método por causa da acidez dos mercaptanos.

A clivagem hidrolítica de amidas, que pode ser obtida por reação de álcoois de amino com mercaptanos na presença de ácidos carboxílicos,
30 também fornece sulfetos (cf. por exemplo DE-OS 14 93 534). Este método deve ser realizado em temperatura elevada e sob pressão empregando-se tempos de reação longos e é portanto restrito à síntese de sulfetos. Adicio-

nalmente uma etapa hidrolítica é requerida para obter os produtos de reação de amidas.

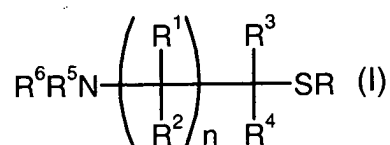
A reação de aziridinas com compostos de enxofre como mercaptanos representa um método para preparação de sulfetos e tióis (cf. por exemplo Tetrahedron 1992, 48, 2359; Tetrahedron Lett. 1983, 24, 2131). Demandas elevadas em exigências de segurança devem ser feitas para produção em escala industrial empregando-se este método, porque aziridinas possivelmente instáveis e altamente tóxicas devem ser preparadas e isoladas.

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

Um outro método para a preparação de derivados de tioalquilamina emprega como material de partida álcoois de amino que são reagidos com ácido sulfúrico para fornecer os ésteres correspondentes na primeira etapa (cf. WO 01/23350). Após evaporação até a secura estes ésteres são também convertidos por reação com mercaptanos. A evaporação requerida após a primeira etapa de reação causa problemas quando este processo é empregado em uma produção em larga escala.

Um outro método para a preparação de derivados de tioalquilamina de álcoois de amino foi descrito em WO 03/099777 empregando-se *oleum* como reagente. Entretanto, empregando-se o processo descrito, a mistura de reação deve ser diluída durante etapas de neutralização desse modo limitando a produção. Além disso, sais pobremente solúveis são formados durante a segunda etapa de reação causando problemas para produção em larga escala.

Atualmente descobriu-se que compostos da fórmula (I)



em que

R^1 e R^2 em cada caso independentemente um do outro representam, 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 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, carboxila, C_1 - C_4 -alcoxycarbonila, 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, fenoxycarbonila, amino, C_1 - C_4 -alquilamino e di-(C_1 - C_4 -alquil)-amino (onde os grupos 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, ha-

lo-C₁-C₄-alquilsulfinila e halo-C₁-C₄-alquilsulfonila,

R representa C₁-C₁₂-alquila não-substituída ou mono- ou polis-
 substituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecio-
 nados do grupo consistindo em halogênio, hidróxi, C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-
 5 alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinila e C₁-C₄-alquilsulfonila; C₃-C₈-ciclo-
 alquil-C₁-C₄-alquila ou C₃-C₈-cicloalquila não-substituída ou mono-polis-
 substituído, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecio-
 nados do grupo consistindo em halogênio, C₁-C₄-alquila e C₁-C₄-alcóxi; feni-
 la não-substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são
 10 idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogê-
 nio, C₁-C₆-alquila, C₃-C₈-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquila, halo-
 C₁-C₄-alcóxi; fenil-C₁-C₄-alquila não-substituída ou mono- a pentassubstituí-
 da, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do
 grupo consistindo em halogênio e C₁-C₄-alquila; naftila; heteroarila não-
 15 substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou
 diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, C₁-C₄-
 alquila, C₁-C₄-alcóxi, fenila não-substituída ou mono- a pentassubstituída,
 onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do gru-
 po consistindo em halogênio e C₁-C₄-alquila,

20 n representa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, onde o grupo C(R¹)R² pode
 ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1, e quando n represen-
 tar 1,

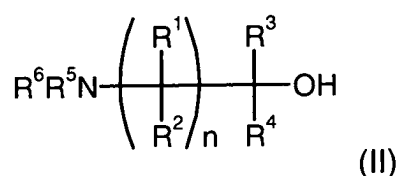
R¹ e R² além disso juntos representam C₂-C₅-alquileno,

25 R¹ além disso representa juntamente com R³ ou R⁵ C₃-C₅-
 alquileno,

R³ e R⁴ além disso juntos representam C₄-C₆-alquileno,

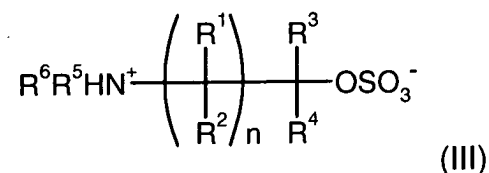
R³ e R⁵ além disso juntos representam C₂-C₄-alquileno,

R⁵ e R⁶ além disso juntos representam C₄-C₆-alquileno, são ob-
 tidos por reação em uma primeira etapa de álcoois de amino da fórmula (II)



em que

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ e n têm os significados acima mencionados, com ácido clorossulfônico para fornecer ésteres de ácido sulfúrico da fórmula geral (III)



5 em que

$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ e n têm os significados acima mencionados, e por reação destes ésteres de ácido sulfúrico em uma segunda etapa com mercaptanos ou sais destes da fórmula geral (IV)



em que

10 R tem os significados acima mencionados, e

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

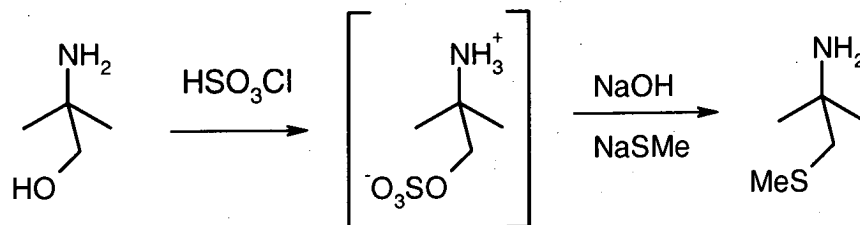
Surpreendentemente, empregando-se o processo de acordo com a invenção, as tioalquilaminas da fórmula (I) podem ser obtidas de uma maneira simples em uma produção em intervalo de tempo muito bom.

15 A reação de acordo com a invenção portanto tem a vantagem de uma taxa de reação aumentada. Isto resulta na vantagem técnica de uma produção em intervalo de tempo elevado. O processo de acordo com a invenção tem a vantagem também da solução dos intermediários de fórmula
20 (III) não necessitar ser evaporada até a secura. A mistura de reação pode ser agitada em qualquer momento do processo o que diminui o risco de um vaso de reação quebrar em usinas industriais.

Ao contrário do método descrito em WO 01/23350 não existe nenhuma água sendo formada durante a reação exceto HCl que se evapora
25 da mistura de reação desse modo conduzindo o equilíbrio de reação com relação aos produtos. Não existe também nenhum sal pobremente solúvel sendo formado como produto como no método descrito em WO 03/099777.

Descrição detalhada do processo de acordo com a invenção

Empregando-se 2-amino-2-metil-1-propanol e sal de sódio de mercaptano de metila como materiais de partida, o curso da reação do processo de acordo com a invenção pode ser esboçado pelo esquema 1.



5 Esquema 1

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

10 Preferidos como material de partida são álcoois de amino da fórmula (II), em que

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

15 grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, C_1 - C_4 -alquila, C_3 - C_6 -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 -alcoxycarbonila, 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 -alquilcarbo-

20 nila, cada qual tendo 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes, fenilcarbonila, fenoxycarbonila, amino, C_1 - C_4 -alquilamino e di-(C_1 - C_4 -alquil)-amino (onde os grupos 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_2 -alquila não-substituída ou mo-

25 no- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, C_1 - C_4 -alquila, C_3 - C_6 -cicloalquila, C_1 - C_4 -alcóxi, C_1 - C_4 -alquiltio, C_1 - C_4 -

alquilsulfinila, C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfinila e halo-C₁-C₄-alquilsulfonila, cada qual tendo 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes;

R³ e R⁴ independentemente um do outro representam hidrogênio ou C₁-C₄-alquila,

R⁵ e R⁶ independentemente um do outro representam hidrogênio, C₁-C₄-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, C₁-C₄-alquila, C₃-C₆-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinila, C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfinila e halo-C₁-C₄-alquilsulfonila, cada qual tendo 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes; fenil-C₁-C₂-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, C₁-C₄-alquila, C₃-C₈-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinila, C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfinila e halo-C₁-C₄-alquilsulfonila, cada qual tendo 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(R¹)R² pode ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1, e quando n representar 1,

R¹ e R² além disso juntos representam C₂-C₅-alquileno,

R¹ além disso representa juntamente com R³ ou R⁵ C₃-C₅-alquileno,

R³ e R⁴ além disso juntos representam C₄-C₆-alquileno,

R³ e R⁵ além disso juntos representam C₂-C₄-alquileno,

R⁵ e R⁶ além disso juntos representam C₄-C₆-alquileno.

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

R¹ e R² em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila, ciclopropila,

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, 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, metoxicarbonila, etoxicarbonila, metoximetila, etoxietila, metoxietila, etoximetila, metilcarbonila, etilcarbonila, fenilcarbonila, fenoxicarbonila, 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 feniletila ou benzila 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;

5

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, 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 e fluorodiclorometilsulfonila; em cada caso feniletila ou benzila 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, difluoro-

10

15

20

25

30

metóxi, 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 representar 1,

R^1 e R^2 além disso 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 além disso juntos representam $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$,

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

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

Muito particularmente preferidos como material de partida são álcoois de amino 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, metoxicarbonila, metoximetila, etoxietila, metoxietila, etoximetila, metilcarbonila, etilcarbonila, fenilcarbonila, fenoxicarbonila, amino, metilamino, etilamino, propilamino, dimetilamino, dietilamino; fenila, que é substituída em dois átomos de carbono adja-

centes 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;

10 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- 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,

30 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, e quando n representar 1,

R^1 e R^2 além disso 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 além disso juntos representam $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$,

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

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

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

10 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,

15 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.

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

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

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

25 R representa C_1 - C_{12} -alquila não-substituída ou mono- ou polissubstituído, 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 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 -alquilsulfo-
nila; C_3 - C_6 -cicloalquil- C_1 - C_2 -alquila ou C_3 - C_6 -cicloalquila não-substituída ou
30 mono- polissubstituído, 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, C₁-C₄-alquila, C₃-C₆-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, cada qual tendo 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes; fenil-C₁-C₂-alquila
 5 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 C₁-C₄-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, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alcóxi, fenila não-substituída ou mono- a
 10 pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo e C₁-C₄-alquila,

M representa hidrogênio, amônio ou um átomo de metal alcali (preferivelmente sódio, potássio, lítio e célio).

20 Particularmente preferidos como material de partida são mercaptanos ou sais destes da fórmula (IV), em que

R representa em cada caso metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila não-substituídas ou mono- ou polissubstituídas, em cada caso as pentilas, hexila, octila, decilas e dodecilas isoméricas, onde os substituintes
 25 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-butoxi, trifluorometóxi, triclorometóxi, difluorometóxi, diclorometóxi, difluoroclorometóxi, fluorodiclorometóxi, 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; em cada caso
 30 ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, ciclopropilmetila, ciclobutilmetila, ciclopentilmetila, cicloexilmetila, ciclopropiletila, ciclobutiletila, ciclopentil-

- etila, cicloexiletila não-substituídas ou mono- ou polissubstituídas, 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
- 5 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, ciclobutila, ciclopentila, cicloexila, metóxi, etóxi, n-, i-propóxi, n-, i-, s-, t-butóxi, trifluorometila, triclorometila, difluorometila, diclorometila, difluoroclorometila, fluorodiclorometila, trifluorometóxi, triclorometóxi, difluorometóxi, diclorometóxi, difluoroclorometóxi, fluorodiclorometóxi;
- 10 em cada caso feniletila ou benzila 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 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-substituídas ou mono- ou polissubstituídas, 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 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,
- 25

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

Muito particularmente preferidos como material de partida são mercaptanos ou sais destes da fórmula (IV), em que

- R representa em cada caso metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila não-substituídas ou mono- ou polissubstituídas, 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 flú-
- 30

or, 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; em cada caso ciclopropila, ciclopentila, cicloexila, ciclopropilmetila, ciclopentilmetila, cicloexilmetila não-substituídas ou mono- ou polissubstituídas, 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-substituídas ou mono- ou polissubstituídas, 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.

Mais particularmente preferidos como material de partida são mercaptanos ou sais destes da fórmula (IV), em que

R representa em cada caso metila, etila, n-, i-propila ou n-, i-, s-, t-butila não-substituídas ou mono- ou polissubstituídas onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flú-

or, 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.

5 M representa sódio ou potássio.

Mercaptanos ou sais destes da fórmula (IV) são amplamente conhecidos e/ou podem ser preparados de acordo com métodos conhecidos.

10 Radicais de hidrocarbonetos saturados ou insaturados, por exemplo alquila e alquenila, podem em cada caso ser de cadeia linear ou ramificada até onde isto for possível, incluindo em combinação com heteroátomos, por exemplo em alcóxi.

15 Radicais opcionalmente substituídos podem ser mono- ou polissubstituídos, onde no caso de polissubstituição os substituintes podem ser idênticos ou diferentes.

Radicais substituídos por halogênio, por exemplo haloalquila, são mono- ou polissubstituídos até peralogenação. No caso de halogenação múltipla os átomos de halogênio podem ser idênticos ou diferentes. Halogênio representa flúor, cloro, bromo ou iodo.

20 Entretanto, é também possível combinar as ilustrações ou definições de radical preferidas ou gerais acima mencionadas uma com a outra como desejado, isto é, entre as respectivas faixas e faixas preferidas. As definições aplicam-se tanto aos produtos finais quanto, correspondentemente, aos precursores e intermediários.

25 A primeira etapa da reação de acordo com a invenção pode ser realizada por adição do ácido clorossulfônico nos álcoois de amino da fórmula (II). Este procedimento é preferivelmente realizado com agitação mecânica.

30 A adição do ácido clorossulfônico no álcool de amino da fórmula (II) é preferivelmente feita com resfriamento para manter a temperatura abaixo de 70°C, ao mesmo tempo que uma faixa de temperatura entre 30 e 50°C é particularmente preferida. Em geral uma carbonização não será ob-

servada ainda que álcoois de amino substituídos superiores sejam empregados.

Os álcoois de amino são aplicados em forma líquida ou como uma solução em solvente orgânico inerte. A preferência é dada ao uso de

5 hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos opcionalmente halogenados, tais como éter de petróleo, hexano, heptano, cicloexano, metilcicloexano, benzeno, tolueno, xileno ou *decalina*; clorobenzeno, diclorobenzeno, diclorometano, clorofórmio, tetraclorometano, dicloroetano ou tricloroetano; éteres, tais como éter de dietila, éter de diisopropila, terc-butil éter

10 de metila, terc-amil éter de metila, dioxano, tetraidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano ou anisol; nitrilas, tais como acetonitrila, propionitrila, n- ou isobutironitrila ou benzonitrila; amidas, tais como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona ou triamida de hexametilfosfórico; ésteres, tais como acetato de metila ou acetato de

15 etila, sulfóxidos, tais como sulfóxido de dimetila, ou sulfonas, tais como sulfolano. A preferência é dada aos solventes que podem ser facilmente separados do produto por meio de destilação.

A primeira etapa da reação é convenientemente realizada sob pressão atmosférica, embora seja também possível trabalhar sob pressão

20 reduzida ou elevada. A preferência particular é dada à realização da reação sob pressão atmosférica.

O tempo de reação pode ser diferente dependendo da escala da reação e pode variar entre 10 minutos e 4 horas.

A primeira etapa do processo é realizada reagindo-se 0,5 a 2,

25 preferivelmente 0,8 a 1,2, particularmente preferivelmente 0,9 a 1,1 mols de álcool de amino por mol de ácido clorossulfônico.

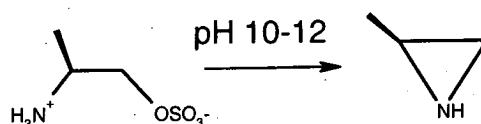
A primeira etapa do processo é realizada na prática reagindo-se, por exemplo, 1 mol de um álcool de amino de fórmula (II) com 1 mol de HSO_3Cl em solvente orgânico. Os ésteres de ácido sulfúrico da fórmula (III)

30 podem ser isolados. Preferivelmente estes ésteres de fórmula (III) são empregados sem isolamento para a conversão na segunda etapa do processo de acordo com a invenção.

A segunda etapa da reação de acordo com a invenção pode ser realizada por adição dos ésteres de ácido sulfúrico da fórmula (III) nos mercaptanos ou sais destes de fórmula (IV). A adição dos ésteres de ácido sulfúrico da fórmula (III) no mercaptano ou sais destes de fórmula (IV) é feita
 5 entre 10 minutos e 2 horas, dependendo da escala da reação, preferivelmente entre 20 minutos e 2 horas, particularmente preferivelmente entre 30 minutos e 1 hora.

A segunda etapa da reação de acordo com a invenção pode ser realizada por adição dos ésteres de ácido sulfúrico de fórmula (III) como
 10 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 10-12 ao mesmo tempo que adicionando o éster. Preferivelmente a base como um sólido é adicionada diretamente ao mercapteto ou seu sal em água, seguida por adição do sulfonato como um sólido ou solução concentra-
 15 da. A adição do sulfonato à mistura de mercapteto e NaOH permite aumentar a produção até 92-95% (vers. EP 1231698 produção de 82 %).

Um tal procedimento permite evitar a formação de imina de etileno instável, tóxica e explosiva que é formada imediatamente após o sulfonato ser adicionado à base em pH 10-12 (cf. esquema 2).



20 Esquema 2

Adicionalmente ele permite maximizar a concentração de reagente, melhorando o intervalo de tempo da produção da reação e diminuindo o desperdício.

A segunda etapa do processo é realizada na presença de uma
 25 base. Exemplos que podem ser mencionados são: hidróxidos de metal alcalino-terroso e metal alcali, tais como NaOH, KOH, Ca(OH)₂, hidrogeniocarbonatos ou carbonatos de metal alcali, tais como Na₂CO₃, Li₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃ ou NaHCO₃ e KHCO₃. A preferência é dada a Na₂CO₃, KOH, NaOH e NaHCO₃, em particular NaOH.

As temperaturas de reação empregadas na segunda etapa da reação de acordo com a invenção podem ser variadas em uma extensão ampla. Em geral a reação é realizada entre 30°C e 150°C, preferivelmente entre 50°C e 120°C, particularmente preferivelmente entre 70°C e 100°C.

5 A segunda etapa da reação é convenientemente realizada sob pressão atmosférica, embora seja também possível trabalhar sob pressão reduzida ou elevada. A preferência particular é dada à realização da reação sob pressão atmosférica.

A segunda etapa da reação de acordo com a invenção pode ser realizada na presença de um outro diluente, onde todos os solventes orgânicos inertes habituais aplicam-se. A preferência é dada ao uso de hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos opcionalmente halogenados, tais como éter de petróleo, hexano, heptano, cicloexano, metilcicloexano, benzeno, tolueno, xileno ou *decalina*; clorobenzeno, diclorobenzeno, diclorometano, clorofórmio, tetraclorometano, dicloreto ou tricloroetano; éteres, tais como éter de dietila, éter de diisopropila, terc-butil éter de metila, terc-amil éter de metila, dioxano, tetraidrofurano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano ou anisol; nitrilas, tais como acetonitrila, propionitrila, n- ou isobutironitrila ou benzonitrila; amidas, tais como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilformanilida, N-metilpirrolidona ou triamida hexametilfosfórica; ésteres, tais como acetato de metila ou acetato de etila, sulfóxidos, tais como sulfóxido de dimetila, ou sulfonas, tais como sulfolano.

10
15
20

A segunda etapa do processo é realizada na prática reagindo-se, por exemplo, 1 mol de um éster de ácido sulfúrico de fórmula (III) com entre 1 e 10 mols, preferivelmente entre 1 e 5 mols, particularmente preferivelmente entre 1 e 1,5 mol de um mercaptano ou sal deste de fórmula (IV) na presença de uma base, para manter o valor do pH em geral entre pH 11 e 12.

25

O tempo de reação pode ser reduzido empregando-se catalisadores de transferência de Fase (PTC) como sais Tetralquilamônio, Tetraalquil-, Tetraarilfosfônio, Guanidínio ou piridínio. Ao mesmo tempo o uso de PTC permite aumentar a produção. Os catalisadores preferidos são brometo

30

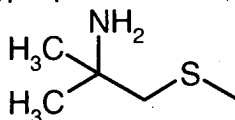
de tetrametilamônio, hidróxido de tetrabutilamônio, sulfato de hidrogênio de tetrabutilamônio, brometo de tetrabutilamônio, brometo de tetrafenilfosfônio e 18-coroa-6.

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

O processo de acordo com a invenção é ilustrado pelos exemplos de preparação fornecidos abaixo.

Exemplos

Exemplo 1: 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 HSO_3Cl foram misturados juntos em 200 ml de dimetoxietano sob resfriamento para manter a temperatura abaixo de 50°C . O precipitado formado foi filtrado e secado em vácuo para fornecer um sólido branco. 2-Amônio-2-metilpropilsulfato (159 g) foi isolado, correspondendo a uma produção de 94 %.

Mercapteto de sódio (1,2 mol) como solução a 20 % em água foi colocado dentro de um frasco e 40 g (1 mol) de NaOH (sólido) foram adicionados sob agitação. A mistura foi intensamente agitada e 169 g (1 mol) de 2-amônio-2-metilpropilsulfato foram adicionados dentro de 30 minutos. A mistura foi em seguida agitada durante 5 - 10 horas a 90°C e resfriada para 30°C . 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 conteúdo de água). O produto pode ser secado sobre MgSO_4 ou azeotropicamente com hexano para fornecer 110 g (90 % de teoria) da amina com pureza de 97 %. Ponto de ebulição $55 - 58^\circ\text{C} / 2,5 \text{ Pa}$ (25 mbar).

Preparação de acordo com WO 03/099777

O *oleum* (120,1 g de SO_3 a 20 % em H_2SO_4 , isto é, 0,3 mol = 0,6 eq. de SO_3) é colocado em um frasco de base plana de 1 l com junção de flange plana e 2-amino-2-metil-1-propanol (46,9 g, 0,5 mol = 1 eq., 95 %) é adicionado lentamente com agitação mecânica diretamente no *oleum* de

modo que 2-amino-2-metil-1-propanol toque a superfície de vidro do frasco. A temperatura é mantida por resfriamento entre 85°C e 90°C. A agitação da mistura de reação a 90°C é continuada durante mais 30 minutos. Após resfriamento para a temperatura ambiente a mistura é primeiro diluída com 200 ml de água e em seguida solução de hidróxido de sódio a 45 % em água é adicionada. A temperatura em ambos procedimentos não deve exceder 30°C. Sob resfriamento a solução de sal de sódio de mercaptano de metila (183,6 g, 0,5 mol = 1 eq., 19,1 % em água) é adicionada e em seguida a agitação é continuada a 60 a 65°C durante 6 horas.

A mistura é resfriada para 32°C e todos os seguintes procedimentos são realizados nesta temperatura. 100 ml de terc-butil éter de metila são adicionados, a mistura é agitada e a camada orgânica é separada. A camada aquosa é extraída com duas porções de 100 ml de éter de terc-butila. As camadas orgânicas combinadas foram secadas sobre sulfato de sódio anidro. Após filtração o solvente foi removido a 20°C e sob 15 Pa (150 mbar) de pressão reduzida.

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

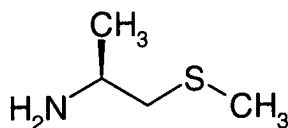
¹H RMN (d₆-DMSO): δ 1,04 (s, 6H), 1,44 (amplo, 2H), 2,10 (s, 3H), 2,48 (s, 2H) ppm.

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

Preparação de acordo com WO 01/23350

Produção de 81 %.

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



75 g (1 mol) de (2S)-2-aminopropanol (L-Alaninol) e 1 mol de HSO₃Cl foram misturados juntos em 300 ml de acetonitrila sob resfriamento para manter a temperatura abaixo de 25°C. O precipitado formado foi filtra-

do e secado no forno a vácuo a 40°C para fornecer 147 g de (2S)-2-amôniopropilsulfato como um sólido branco, correspondendo a uma produção de 95 %. Ponto de fusão de 260 - 263°C.

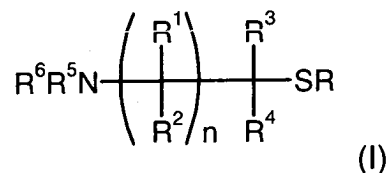
¹H RMN (d₆-DMSO): δ 1,2 (d, 3H), 3,4 (m, 1H), 3,6 - 3,8 (d.m. sistema ABX, 2 H), 7,8 (amplo .s., NH₃) ppm.

Mercapteto de sódio (1,2 mol) como solução a 20 % em água foi colocado em um frasco e 40 g (1 mol) de NaOH (sólido) foram adicionados sob agitação. A mistura foi intensamente agitada e 155 g (1 mol) de (2S)-2-amonopropilsulfato foram adicionados dentro de 30 minutos. A mistura foi em seguida agitada durante 5 - 10 horas a 90°C e resfriada 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 conteúdo de água). O produto pode ser secado sobre MgSO₄ ou azeotropicamente com hexano para fornecer 102 g (94 % de teoria) da amina com pureza de 97 %.

Ponto de ebulição de 154 °C.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de compostos da fórmula (I)



em que

- R^1 e R^2 em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio, C₁-C₄-alquila, C₃-C₈-cicloalquila, C₃-C₈-cicloalquil-C₁-C₄-alquila, hidróxi-C₁-C₄-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, C₁-C₄-alquila, C₃-C₈-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinila, C₁-C₄-alquilsulfonila, carboxila, C₁-C₄-alcoxycarbonila, C₁-C₄-alcóxi-C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alquilcarbonila, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfinila, halo-C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquilcarbonila, fenilcarbonila, fenoxycarbonila, amino, C₁-C₄-alquilamino e di-(C₁-C₄-alquil)-amino (onde os grupos alquila podem ser idênticos ou diferentes); fenila, que é substituída em dois átomos de carbono adjacentes por C₃-C₄-alquilenos ou C₁-C₂-alquilenodióxi; fenil-C₁-C₄-alquila não-substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro, C₁-C₄-alquila, C₃-C₈-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinila, C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfinila e halo-C₁-C₄-alquilsulfonila;

R^3 e R^4 independentemente um do outro representam hidrogênio ou C₁-C₄-alquila,

- R^5 e R^6 independentemente um do outro representam hidrogênio, C₁-C₄-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, C₁-C₄-alquila, C₃-C₈-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfinila, C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-

alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfonila e halo-C₁-C₄-alquilsulfonila; fenil-C₁-C₄-alquila não-substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, ciano, nitro, C₁-C₄-alquila, C₃-C₈-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfonila, C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfonila e halo-C₁-C₄-alquilsulfonila,

R representa C₁-C₁₂-alquila não-substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, hidróxi, C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfonila e C₁-C₄-alquilsulfonila; C₃-C₈-cicloalquil-C₁-C₄-alquila ou C₃-C₈-cicloalquila não-substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, C₁-C₄-alquila e C₁-C₄-alcóxi; fenila não-substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, C₁-C₆-alquila, C₃-C₈-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi; fenil-C₁-C₄-alquila não-substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio e C₁-C₄-alquila; naftila; heteroarila não-substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alcóxi, fenila não-substituída ou mono- a pentassubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em halogênio e C₁-C₄-alquila,

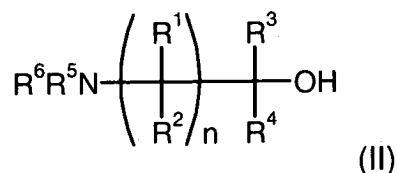
n representa 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, onde o grupo C(R¹)R² pode ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1, e quando n representar 1,

R¹ e R² além disso juntos representam C₂-C₅-alquileno,

R¹ além disso representa juntamente com R³ ou R⁵ C₃-C₅-alquileno,

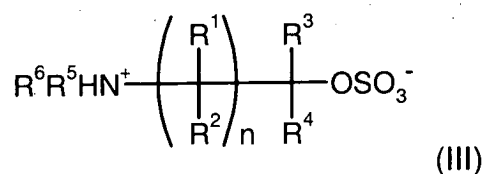
R³ e R⁴ além disso juntos representam C₄-C₆-alquileno,

R^3 e R^5 além disso juntos representam C_2 - C_4 -alquilenos,
 R^5 e R^6 além disso juntos representam C_4 - C_6 -alquilenos, caracteri-
zados pelo fato de que em uma primeira etapa álcoois de amino da fórmula (II)



em que

- 5 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ e n têm os significados acima menciona-
dos, são reagidos com ácido clorossulfônico para fornecer ésteres de ácido
sulfúrico da fórmula geral (III)



em que

- 10 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ e n têm os significados acima menciona-
dos, e pelo fato de que estes ésteres de ácido sulfúrico em uma segunda
etapa são reagidos com mercaptanos ou sais destes da fórmula geral (IV)



em que

- R tem os significados acima mencionados, e
 M representa hidrogênio, amônio ou um átomo de metal alcali,
15 na presença de uma base e preferivelmente na presença de um diluente.

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

- 20 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
do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo, iodo, ciano, nitro, C_1 - C_4 -alquila,
 C_3 - C_6 -cicloalquila, C_1 - C_4 -alcóxi, C_1 - C_4 -alquiltio, C_1 - C_4 -alquilsulfonila, C_1 - C_4 -alquil-

sulfonila, carboxila, C₁-C₄-alcoxicarbonila, C₁-C₄-alcóxi-C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-alquilcarbonila, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquilcarbonila, cada qual tendo 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes, fenilcarbonila, fenoxicarbonila, amino, C₁-C₄-alquilamino e di-(C₁-C₄-alquil)-amino (onde os grupos alquila podem ser idênticos ou diferentes);

fenila, que é substituída em dois átomos de carbono adjacentes por C₃-C₄-alquilenos ou C₁-C₂-alquilenodióxi; fenil-C₁-C₂-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, C₁-C₄-alquila, C₃-C₆-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfonila, C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfonila e halo-C₁-C₄-alquilsulfonila, cada qual tendo 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes;

R³ e R⁴ independentemente um do outro representam hidrogênio ou C₁-C₄-alquila,

R⁵ e R⁶ independentemente um do outro representam hidrogênio, C₁-C₄-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, C₁-C₄-alquila, C₃-C₆-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfonila, C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfonila e halo-C₁-C₄-alquilsulfonila, cada qual tendo 1 a 9 átomos de flúor, cloro e/ou bromo idênticos ou diferentes; fenil-C₁-C₂-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, C₁-C₄-alquila, C₃-C₈-cicloalquila, C₁-C₄-alcóxi, C₁-C₄-alquiltio, C₁-C₄-alquilsulfonila, C₁-C₄-alquilsulfonila, halo-C₁-C₄-alquila, halo-C₁-C₄-alcóxi, halo-C₁-C₄-alquiltio, halo-C₁-C₄-alquilsulfonila e halo-C₁-C₄-alquilsulfonila, cada qual tendo 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(R¹)R² pode ser

idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1, e quando n representar 1,

R^1 e R^2 além disso juntos representam C_2-C_5 -alquilenos,

R^1 além disso representa juntamente com R^3 ou R^5 C_3-C_5 -alquilenos,

5 R^3 e R^4 além disso juntos representam C_4-C_6 -alquilenos,

R^3 e R^5 além disso juntos representam C_2-C_4 -alquilenos,

R^5 e R^6 além disso juntos representam C_4-C_6 -alquilenos, é empregado.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 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 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 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 -alquilsulfonyla; C_3-C_6 -cicloalquil- C_1-C_2 -alquila ou C_3-C_6 -cicloalquila 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 qual tendo 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 (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) não-substituída ou mono- ou polissubstituída, onde os substituintes são idênticos ou diferentes e são selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bro-

mo, iodo, C₁-C₄-alquila, C₁-C₄-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 C₁-C₄-alquila,

5 M representa hidrogênio, amônio ou um átomo de metal alcali (preferivelmente sódio, potássio, lítio e césio), é empregado.

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

R¹ e R² em cada caso independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

10 R³ e R⁴ independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

R⁵ e R⁶ independentemente um do outro representam hidrogênio, metila, etila, n-, i-propila, n-, i-, s-, t-butila,

15 n representa 1 ou 2, onde o grupo C(R¹)R² pode ser idêntico ou diferente, quando n for maior do que 1, e compostos da fórmula (IV), em que

20 R representa em cada caso metila, etila, n-, i-propila ou n-, i-, s-, t-butila não-substituídas ou mono- ou polissubstituídas 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 empregados.

25 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a segunda etapa é realizada preparando-se primeiro uma solução de mercaptano ou um sal do mesmo e a base, a qual em seguida o éster de sulfonato é adicionado.

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

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

6, caracterizado pelo fato de que a base empregada na segunda etapa do processo é selecionada do grupo consistindo em hidróxidos de metal alcalino-terroso e metal álcali, hidrogenocarbonatos ou carbonatos de metal álcali.

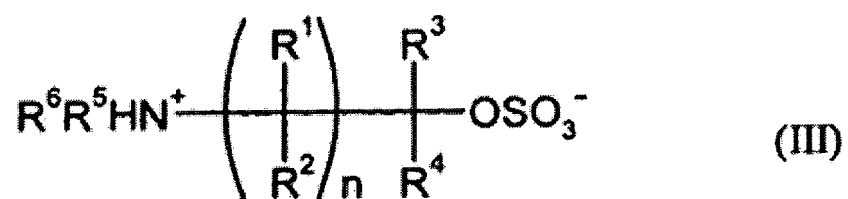
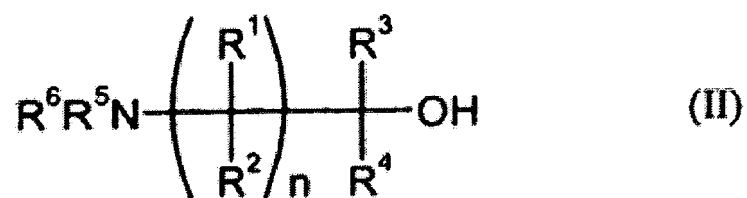
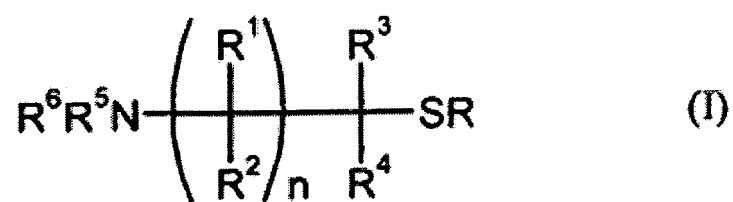
5 8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que uma solução aquosa de um mercaptano ou sal deste é empregada na segunda etapa de reação.

10 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa do processo é realizada em uma temperatura abaixo de 70°C.

10 10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a segunda etapa é realizada empregando-se um catalisador de transferência de fase.

15 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que entre 1 e 5 mols de mercaptano ou sal do mesmo são empregados por mol de éster de sulfonato na segunda etapa de reação.

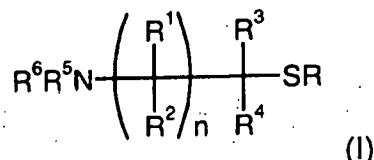
Pt 0615132-9



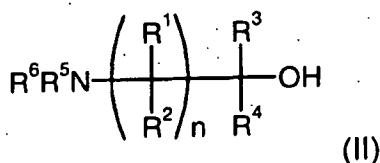
RESUMO

Patente de Invenção: "PREPARAÇÃO DE TIOALQUILAMINAS EMPREGANDO-SE ÁCIDO CLOROSSULFÔNICO".

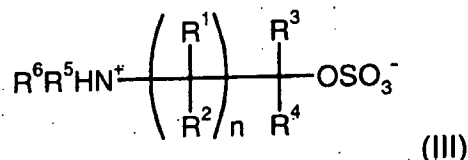
A presente invenção refere-se a um novo processo para a preparação de compostos da fórmula (I)



reagindo-se em uma primeira etapa álcoois de amino da fórmula (II)



com ácido clorossulfônico para fornecer ésteres de ácido sulfúrico da fórmula geral (III)



e reagindo-se estes ésteres de ácido sulfúrico em uma segunda etapa com mercaptanos ou sais destes da fórmula geral (IV)



em cada fórmula, onde aplicável, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R , n e M têm os significados fornecidos na descrição, na presença de um diluente e na presença de uma base.