

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

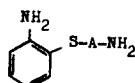
0 000 573
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **78100485.8**(51) Int. Cl.²: **C 07 C 149/42//C08G18/40**(22) Anmeldetag: **24.07.78**(30) Priorität: **30.07.77 DE 2734575**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB(71) Anmelder: **Bayer Aktiengesellschaft**
Zentralbereich Patente,
Marken und Lizenzen Bayerwerk
D-5090 Leverkusen 1. (DE)(72) Erfinder: **Uhrhan, Paul, Dr.**
Brunnenweg 27
D-5068 Odenthal. (DE)(72) Erfinder: **Schwindt, Jürgen, Dr.**
Heymannstrasse 38
D-5090 Leverkusen 1. (DE)(72) Erfinder: **Grögler, Gerhard, Dr.**
von Diergardt-Strasse 46
D-5090 Leverkusen 1. (DE)(54) **Thioethergruppe enthaltende Diamine und Verfahren zu deren Herstellung.**

(57) Diamine der Formel



sind hergestellt durch Umsetzung bei 40 bis 180°C von Benzothiazol mit einer mindestens äquivalenten Menge einer starken wässrigen Base und anschließend, gegebenenfalls portionsweise, mit 0,1 bis 1 Mol eines Halogenalkylamins der allgemeinen Formel



bzw. eines Salzes, eines Amids oder Urethans des Halogenalkylamins, und man gegebenenfalls die Acyl- bzw. Urethangruppe von der aliphatischen Aminogruppe hydrolytisch abspaltet, wobei

A einen gegebenenfalls verzweigten, zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 20 C-Atomen oder einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 C-Atomen darstellt und

X für ein Halogenatom steht.

Auch sind Verbindungen der Formel I beschrieben in welcher A für einen gegebenenfalls verzweigten zweiwertigen aliphatischen Rest mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die aliphatische Aminogruppe vom Schwefelatom durch mindestens 3 C-Atome getrennt ist, oder einen zweiwertigen araliphatischen Rest mit 8 C-Atomen steht. Alle diest Verbindungen sind geeignet als Kettenverlängerungsmittel bei der Herstellung von Polyurethankunststoffen.

EP 0 000 573 A1

-1-

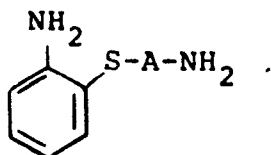
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Sft/kl

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Verfahren zur Herstellung von Diaminen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Diaminen der allgemeinen Formel (I)



(I)

- 5 In dieser allgemeinen Formel (I) bedeutet A einen geradkettigen oder verzweigten, zweiwertigen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 20, vorzugsweise 2 - 12, besonders bevorzugt 2 - 6 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 C-Atomen.
- 10 Aus der Literatur (Farmaco Ed. Sci. 22 (7), 519 - 527 (1967)) ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), in welcher A für einen gegebenenfalls methylsubstituierten Äthylenrest steht, bekannt geworden, wobei man o-Aminothiophenol im alkalischen

Milieu mit den entsprechenden α,β -Aminohalogenalkanen umgesetzt. o-Aminothiophenol oder dessen Salze rufen jedoch auf der Haut empfindlicher Personen schwere Allergien hervor, was für ein technisches Herstellungsverfahren von großem
5 Nachteil ist.

Gemäß US-Patent 3 789 072 werden Verbindungen analog zu jenen der obigen Formel (I), welche gegebenenfalls am aromatischen Ring substituiert sein können, die jedoch an der aliphatischen Aminogruppe alkyliert sind, durch Umsetzung eines o-Aminothiophenols mit einem N-alkylierten Halogenalkylamin in Gegenwart
10 von NaNH_2 hergestellt.

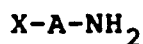
Es wurde nun gefunden, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (I) auf einfache Weise und in hoher Ausbeute gefahrlos herstellen kann, indem man Benzothiazol in Gegenwart
15 einer starken wäßrigen Base erhitzt und anschließend mit Halogenalkylaminen umsetzt. Es ist dabei als überraschend anzusehen, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Produkte mit hohem Reinheitsgrad, d.h. ohne störende Nebenprodukte, erhalten werden, obwohl bekanntlich primäre
20 und insbesondere primäre aliphatische Aminogruppen unter diesen Bedingungen leicht mit Verbindungen, die Alkylhalogenid-Strukturelemente aufweisen, unter N-Alkylierung reagieren.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Diaminen der allgemeinen Formel



welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man 1 Mol Benzothiazol bei $40 - 180^\circ\text{C}$ mit einer mindestens äquivalenten Menge einer starken wäßrigen Base und anschließend, gegebenenfalls portionsweise, mit 0,1 bis 1 Mol, vorzugsweise
30 0,7 bis 1 Mol, besonders bevorzugt 1 Mol, eines Halogenalkylamins der allgemeinen Formel

- 3 -



bzw. eines Salzes, eines Amids oder Urethans des Halogen-alkylamins ^{umsetzt} und gegebenenfalls anschließend die Acyl- bzw. Urethangruppe von der aliphatischen Aminogruppe hydrolytisch abgespalten, wobei

- 5 A einen gegebenenfalls verzweigten, zweiwertigen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 20, vorzugsweise 2 - 12, besonders bevorzugt 2 - 6 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 C-Atomen darstellt und
- 10 X für ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor oder Brom, besonders bevorzugt Chlor, steht.

Beispielsweise steht A für einen Äthylen-, 1,2- oder 1,3-Propylen-, 1,2-Butylen-, 1,2-Isobutylen-, Tetramethylen-, 2,3-Butylen-, Pentamethylen-, 1,2-Pentylen-, 1,2-Isopentylen-, Hexamethylen-, 1,2-Hexylen-, Isobutyläthylen-, Octamethylen-, Dodekamethylen-, Xylylen- oder Phenyläthylen-Rest.

15

Verbindungen der obigen allgemeinen Formel (I), welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich und zum Teil neu sind, sind z.B. die folgenden:

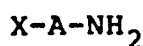
20

2-(2-Aminoäthylthio)-anilin,
 2-(2-Aminopropylthio)-anilin,
 2-(3-Aminopropylthio)-anilin,
 2-(2-Amino-2,2-dimethyl-äthylthio)-anilin,

- 4 -

- 2-(4-Aminobutylthio)-anilin,
 2-(2-Amino-1,2-dimethyl-äthylthio)-anilin,
 2-(5-Aminopentylthio)-anilin,
 2-(6-Aminohexylthio)-anilin,
 5 2-(5-Aminohexylthio)-anilin,
 2-(2-Aminoisobutylthio)-anilin,
 2-(12-Aminododecylthio)-anilin und
 2-(2-Aminophenyläthylthio)-anilin.

- Im erfindungsgemäßen Verfahren werden Benzothiazol
 10 wie Halogenalkylamine der allgemeinen Formel



bzw. Derivate davon als Ausgangsmaterialien eingesetzt.

- Halogenalkylamine sind allgemein bekannte Verbindungen,
 welche sich nach dem Fachmann geläufigen Verfahren leicht
 15 darstellen lassen. Erfindungsgemäß wird das Halogenalkyl-
 amin entweder als solches oder vorzugsweise in Form des
 Ammoniumsalzes mit einer organischen oder vorzugsweise
 anorganischen Säure oder in acylierter Form bzw. als Ha-
 logenalkylurethan eingesetzt. Der Acyl- bzw. Urethan-Rest
 20 wird im Verlauf bzw. am Ende der erfindungsgemäßen Umset-
 zung hydrolytisch abgespalten.

- Bevorzugte Ammoniumsalze der Halogenalkylamine sind deren Hy-
 drochloride. Geeignete Acyl-Reste sind geradkettige oder ver-
 zweigte aliphatische Acyl-Reste mit 1-18 C-Atomen oder aroma-
 25 tische Acyl-Reste mit 6-10 C-Atomen, wobei der Acetyl-Rest
 bevorzugt ist. Geeignete Urethane entsprechen der allgemeinen
 Formel



in der

- 30 R einen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest
Le A 18 303

mit 1-12 C-Atomen oder einen gegebenenfalls durch Halogen-Atome und/oder Alkyl-Gruppen (C_1 - C_4) substituierten aromatischen Rest mit 6-10 C-Atomen bedeutet. Vorzugsweise steht R für den tert.-Butyl-Rest.

- 5 Im Anschluß an die erfindungsgemäße Reaktion können die Acyl- bzw. Urethanreste auf einfache Weise nach bekannten Verfahren hydrolytisch abgespalten werden.

- Erfindungsgemäß versetzt man zunächst Benzothiazol mit der stöchiometrischen Menge oder einem Überschuß (vorzugs-
10 weise 0 bis 10 % Überschuß) einer starken wäßrigen Base, bevorzugt einer Alkali- oder Erdalkalilauge (vorzugsweise Natron- oder Kalilauge, besonders bevorzugt Natronlauge), erhitzt die Mischung, bis eine klare Lösung entstanden ist (dies dauert im allgemeinen etwa 1/2 bis 4 Stunden) und
15 fügt das Halogenalkylamin bzw. dessen Derivat anschließend, vorzugsweise in Form einer Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel, zu dem Reaktionsansatz hinzu. Die Reaktionspartner werden vorzugsweise in stöchiometrischen Mengen miteinander umgesetzt. Man kann jedoch auch mit einem bis zu 10fachen
20 Überschuß an Benzothiazol arbeiten. Diese zweite Stufe der erfindungsgemäßen Reaktion dauert (je nach Reaktionstemperatur und Reaktivität des Halogenalkylamins) ca. 1/2 bis 10 h.

- Als Lösungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren
25 beispielsweise die folgenden eingesetzt werden:

- Wasser, Alkohole wie z.B. Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol und Butylalkohol, Ketone wie Aceton oder Methyläthylketon, Äthylenglykol und dessen Alkyläther, Diäthylenglykol und Triäthylenglykol, Dime-
30 thylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan usw. Auch Mischungen

solcher Lösungsmittel sind geeignet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser und niedere Alkohole; ganz besonders bevorzugt sind Wasser sowie Mischungen von Wasser mit Methyl-, Äthyl- oder Isopropylalkohol.

- 5 Pro Mol Benzothiazol verwendet man vorzugsweise 200 bis 5000 ml Lösungsmittel, besonders bevorzugt 200 bis 2000 ml Lösungsmittel.

- Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 40 bis 180°C, vorzugsweise zwischen 50 und 140°C, wobei der Bereich von
10 70 bis 120°C besonders bevorzugt ist.

Die Gesamtreaktionszeit beträgt im allgemeinen ca. 1 Stunde bis 10 Stunden, vorzugsweise 3 bis 6 Stunden.

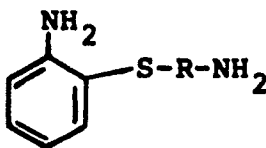
- Der Reaktionsdruck beträgt in der Regel 1 bar bis 10 bar. Vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet; jedoch kann
15 es bei träge reagierenden Halogenalkylaminen auch vorteilhaft sein, zur Erreichung einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit bei erhöhtem Druck zu arbeiten.

- Die 2-(α -Aminoalkylthio)-aniline scheiden sich nach dem Alkalischstellen des Reaktionsansatzes als Flüssigkeiten
20 ab und können gegebenenfalls im Vakuum destilliert werden, wenngleich dies im allgemeinen nicht erforderlich ist. Auch die Reinigung durch Überführung der 2-(α -Aminoalkylthio)-aniline in deren Hydrochloride mit HCl ist möglich aber nicht erforderlich, da man die freien Amine nach dem

erfindungsgemäßen Verfahren in hohen Ausbeuten und in
Überraschend hoher Reinheit (meist über 98 %) erhält.

Die erfindungsgemäß zugänglichen Verbindungen der allge-
meinen Formel (I) sind wertvolle Zwischenprodukte bei der
5 an sich bekannten Herstellung von Polyurethankunststof-
fen aus Polyisocyanaten, höhermolekularen Polyhydroxyl-
verbindungen und Diaminen als Kettenverlängerungsmitteln.

Als Kettenverlängerungsmittel besonders gut geeignet sind
in vielen Fällen jene erfindungsgemäß zugänglichen Diamine,
10 bei welchen die aliphatische Aminogruppen durch mindestens
3 C-Atome vom Schwefelatom getrennt ist. Diese (bisher noch
nicht bekannten) Diamine zeichnen sich gegenüber jenen mit
nur 2 C-Atomen zwischen Schwefelatom und Aminogruppe
durch eine stark unterschiedliche Reaktivität von aromatischer
15 und aliphatischer Aminogruppe aus (siehe Beispiel 6), was
insbesondere dann von Vorteil ist, wenn beim Aufbau eines
Polyurethanharnstoffs ein Zwischenprodukt mit endständigen
Aminogruppen hergestellt werden soll, wobei das Polyisocyanat
gezielt nur mit einer der beiden Aminogruppen des Kettenver-
20 längerungsmittels reagieren soll. Diese neuen Diamine, welche
durch die allgemeine Formel



charakterisiert werden können, sind ebenfalls Gegenstand
der vorliegenden Erfindung.

25 In der obigen Formel steht R für einen gegebenenfalls ver-
zweigten zweiwertigen aliphatischen Rest mit 3 bis 20, vorzugs-

weise 3 bis 12, besonders bevorzugt 3 bis 6 C-Atomen, mit der Maßgabe, daß die aliphatische Aminogruppe vom Schwefelatom durch mindestens 3 C-Atomen getrennt ist, oder einen zweiwertigen araliphatischen Rest mit 8 C-Atomen. Besonders
5 bevorzugt stellt R einen linearen Alkylrest mit 3 bis 6 C-Atomen dar.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung. Alle Mengenangaben beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf Gewichtsteile. Die Struktur der Sub-
10 stanzen wurde durch ihre IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalyse eindeutig gesichert.

Beispiel 1

2-(2-Aminoäthylthio)-anilin

135 Teile Benzothiazol und 80 Teile Natriumhydroxid werden in 200 Teilen Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf 70°C werden 200 Teile Methanol hinzugefügt und bei 70°C innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 116 Teilen Chloräthylamin-hydrochlorid in 200 Teilen Wasser in den Ansatz getropft. Man rührt weitere 3 Stunden unter Rückfluß, kühlt ab und versetzt die Mischung mit einer Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid in 100 Teilen Wasser. Dann wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 Teilen Toluol extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen werden eingedampft. Man erhält 156 Teile 2-(2-Aminoäthylthio)-anilin in Form einer gelblichen Flüssigkeit vom Siedepunkt 152°C/0,06 mm.

Elementaranalyse:

$C_8H_{12}N_2S$ (168,26)
Ber.: C 57,11 H 7,19 N 16,65 S 19,05
Gef.: 57,05 7,30 16,48 19,00

Beispiel 2

2-(3-Aminopropylthio)-anilin

270 Teile Benzothiazol und 160 Teile Natriumhydroxid

- 10 -

werden in 400 Teilen Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf 70°C werden 250 Teile Methanol hinzugefügt und bei 70°C innerhalb von 2 Stunden eine Lösung von 260 Teilen 3-Chlorpropylamin-hydrochlorid in 500 Teilen Wasser in den Ansatz getropft. 5
Nachdem man weitere 3 Stunden bei 100°C nachgerührt hat, wird abgekühlt und eine Lösung von 100 Teilen Natriumhydroxid in 200 Teilen Wasser hinzugefügt. Man trennt die organische Phase ab, wäscht die wäßrige Phase noch einmal mit je 200 Teilen Toluol und dampft die 10
vereinigten organischen Phasen ein.

Es verbleiben 346 Teile 2-(3-Aminopropylthio)-anilin als gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 130°C/0,04 mm.

Elementaranalyse:

15 $C_9H_{14}N_2S$ (182,29)
Ber.: C 59,30 H 7,74 N 15,37 S 17,59
Gef.: 59,15 7,83 15,51 17,40

Beispiel 3

2-(2-Aminopropylthio)-anilin

20 135 Teile Benzothiazol und 80 Teile Natriumhydroxid werden in 200 Teilen Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf 80°C fügt man 200 Teile Äthanol hinzu und tropft bei 80°C eine Lösung von 130 Teilen 2-Chlorpropylamin-hydrochlorid in 300 Teilen Wasser 25
innerhalb von 2 Stunden in den Ansatz. Man rührt

- 11 -

weitere 3 Stunden unter Rückfluß, kühlt ab und versetzt die Mischung mit einer Lösung von 50 Teilen Natriumhydroxid in 100 Teilen Wasser. Dann wird die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit je 100
5 Teilen Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen eingedampft. Es verbleiben 170 Teile 2-(2-Aminopropylthio)-anilin als gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $137^{\circ}\text{C}/0,06\text{ mm}$.

Elementaranalyse:

10 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$
Ber.: C 59,30 H 7,74 N 15,37 S 17,59
Gef.: 59,41 7,65 15,31 17,70

Beispiel 4

2-(6-Aminohexylthio)-anilin

15 135 Teile Benzothiazol und 80 Teile Natriumhydroxid werden in 200 Teilen Wasser 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf 60°C werden 600 Teile Methanol eingetragen und bei 70°C 224,7 Teile N-(6-Chlorhexyl)-O-tert.-butylurethan innerhalb von 2 Stunden
20 zugetropft. Nachdem man weitere 3 Stunden bei 70°C nachgerührt hat, kühlt man ab und trennt die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit je 150 Teilen Toluol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen anschließend eingedampft. Es verbleiben 308 Teile einer
25 gelben, viskosen Flüssigkeit, die in 950 Teile konzentrierter Salzsäure eingerührt werden. Man kocht zwei

- 12 -

Stunden unter Rückfluß, kühlt ab und macht mit Natron-
lauge alkalisch. Anschließend wird die organische Pha-
se abgetrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit je 200
Teilen Toluol extrahiert und die vereinigten organischen
5 Phasen eingedampft. Es verbleiben 210 Teile 2-(6-Amino-
hexylthio)-anilin als gelbliche Flüssigkeit vom Siede-
punkt $145^{\circ}\text{C}/0,04\text{ mm}$.

Elementaranalyse:

 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ (224,37)

10 Ber.: C 64,24 H 8,99 N 12,49 S 14,29

Gef.: 64,10 9,13 12,40 14,31

Beispiel 5

Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhal-
tenen Diamine zur Herstellung elastischer Polyurethan-
15 kunststoffe.

100 Teile eines Präpolymeren (NCO-Gehalt: 3,6 Gew.-%),
hergestellt aus einem linearen Polypropylenglykol
(Molekulargewicht: 2000; OH-Zahl: 56) und 2,4-Toluylen-
diisocyanat werden bei einem Äquivalentverhältnis $\text{NCO}:\text{NH}_2$
20 von 1,1:1 mit 6,5 bis 8,65 Teilen der nach Beispiel
1 bis 4 gewonnenen araliphatischen schwefel-
haltigen Diamine innerhalb von 30 Sekunden gut vermischt,
das reagierende Gemisch in eine vorgeheizte Form gegeben
und der Elastomerkörper bei 110°C 24 Stunden lang ausge-
25 heizt. Man erhält Elastomerkörper von ausgezeichnetem me-
chanischem Wertenniveau.

Beispiel 6

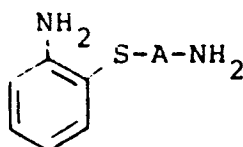
Untersuchung der Reaktivität von Diaminen gemäß Beispiel 1, 2 und 4 gegenüber Isocyanaten.

- 5 a) In eine Lösung von 0,1 Mol 2-(2-Aminoäthylthio)-anilin in 50 g Chlorbenzol werden bei 10°C 17,0 g (0,2 Mol) Propylisocyanat gegeben. Der NCO-Gehalt der Lösung beträgt 9,3 %. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf 63°C. Eine nach 30 Sekunden durchgeführte NCO-Bestimmung ergibt 4,12 % NCO. Nach weiteren 10 Minuten können noch 1,8 %
10 NCO nachgewiesen werden.
- 15 b) Analog wie unter a) beschrieben, werden 0,1 Mol 2-(3-Aminopropylthio)-anilin und 0,2 Mol Propylisocyanat umgesetzt. Der Anfangsgehalt an NCO-Gruppen beträgt 9,1 %; das Reaktionsgemisch erwärmt sich auf 60°C. Nach 30 Sekunden sind noch 4,0 % NCO, nach 15 Minuten noch 3,95% NCO und nach 45 Minuten 3,6 % NCO durch Titration nachzuweisen.
- 20 c) Analog wie unter a) beschrieben, werden 0,1 Mol 2-(6-Aminohexylthio)-anilin und 0,2 Mol Propylisocyanat umgesetzt. Der Anfangs-NCO-Gehalt beträgt 8,65 %. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich nach Zugabe des Isocyanats auf 62°C. Nach 30 Sekunden sind noch 4,1 % NCO, nach 15 Minuten 3,8 % und nach 105 Minuten noch 3,4 % an NCO-Gruppen nachzuweisen.

25 Die Versuche zeigen, daß bei den erfindungsgemäßen Diaminen aus Beispiel 2 und 4 die aromatische Aminogruppe gegenüber Isocyanaten wesentlich weniger reaktiv ist als die aliphatische.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Diaminen der allgemeinen Formel



- 5 dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol Benzothiazol bei 40 bis 180°C mit einer mindestens äquivalenten Menge einer starken wäßrigen Base und anschließend, gegebenenfalls portionsweise, mit 0,1 bis 1 Mol eines Halogenalkylamins der allgemeinen Formel



bzw. eines Salzes, eines Amids oder Urethans des Halogenalkylamins umgesetzt, und gegebenenfalls die Acyl- bzw. Urethangruppe von der aliphatischen Aminogruppe hydrolytisch abgespalten, wobei

- 15 A einen gegebenenfalls verzweigten, zweiwertigen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 - 20 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 C-Atomen darstellt und
X für ein Halogenatom steht.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- A einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit
2 - 12 C-Atomen darstellt und
X für Chlor oder Brom steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- 5 A einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit
2 - 6 C-Atomen darstellt und
X für Chlor steht.

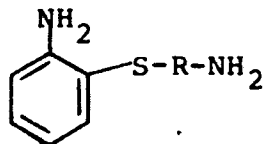
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß in Gegenwart von 0,2 bis 5 l eines Lösungsmittels,
10 bezogen auf 1 Mol Benzothiazol, gearbeitet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
daß Wasser, Methanol, Äthanol, Isopropanol oder
Gemische daraus als Lösungsmittel verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
15 daß das Hydrochlorid oder das tert.-Butylurethan
des Halogenalkylamins eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß 0,7 bis 1 Mol des Halogenalkylamins bzw. seines
Derivats pro 1 Mol Benzothiazol eingesetzt werden.

8. Diamine der allgemeinen Formel



5 in welcher R für einen gegebenenfalls verzweigten zweiwertigen aliphatischen Rest mit 3 bis 20 C-Atomen, wobei die aliphatische Aminogruppe vom Schwefelatom durch mindestens 3 C-Atome getrennt ist, oder einen zweiwertigen araliphatischen Rest mit 8 C-Atomen steht.

10 9. Diamine nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß R für einen gegebenenfalls verzweigten aliphatischen Rest mit 3 bis 12 C-Atomen steht.

10. Diamine nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß R für einen linearen Alkylrest mit 3 bis 6 C-Atomen steht.



0000573

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES, Vol. 51, Nr. 9, September 1962, CHARLES S.DAVIS et al."Synthesis of some N- and S-substituted derivatives of 2-Aminobenzenethiol", Seite 840- 842 * Seite 842, Spalte 2, Zeilen 29- 50 *	1-7	C 07 C 149/42 // C 08 G 18/10
A	GB - A - 404 596 (E.I. DU PONT DE NEMOURS) * Seite 2, Zeilen 63-70 *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.')
A	US - A - 1 954 706 (H.A.LUBS et al.) * Seite 2 *	1-7	C 07 C 149/42
A	US - A - 2 791 612 (R.C.KINSTLER) * Beispiel 1 *	1-7	
A	GB - A - 1 161 915 (CIBA Ltd.) * Seite 4; Beispiel B *	8-10	
A	US - A - 3 950 542 (G.KALOPISSIS et al.) * Spalte 31, Nummer 60 *	8-10	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
DA	US - A - 3 789 072 (J.BERNSTEIN) * Spalten 6,7; Beispiel 1a *	8-10	X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	26-09-1978	PAUWELS	