

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 146 707

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	146 707	(44)	25.02.81	Int. Cl. ³ 3 (51)	C 07 D 277/80 C 07 D 417/12
(21)	AP C 07 D / 216 364	(22)	22.10.79		
(31)	78 30143	(32)	24.10.78	(33)	FR

(71) siehe (73)

(72) Alicot, Michel; Cicotto, Laurent; Tignol, Adrien, FR

(73) Produits Chimiques Ugine Kuhlmann, Courbevoie, FR

(74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

(54) Verfahren zur Herstellung von Benzothiazolsulfenamiden

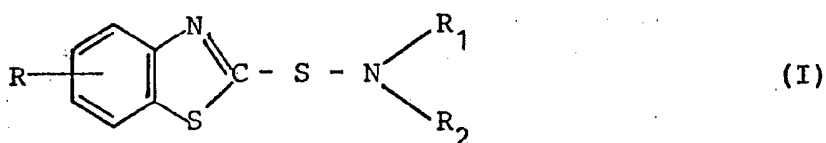
(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Benzothiazolsulfenamiden beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Benzothiazylidisulfid mit einer Mischung umsetzt, die ein Amin-hydrohalogenid und ein N-Halogenderivat des Amins enthält.

B e s c h r e i b u n g

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Benzothiazol-sulfenamiden der allgemeinen Formel I

5



in der

- 10 R ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Nitrogruppe,
- R₁ ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkylcycloalkylgruppe, eine Cyanoalkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe und
- 15 R₂ eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkylcycloalkylgruppe, eine Cyanoalkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe oder
- 20 R₁ und R₂ Alkylengruppen, die über eine einfache Bindung oder ein Heteroatom miteinander verbunden sind,

bedeuten. Beispiele solcher Gruppen sind die Piperidylgruppe und die Morpholinogruppe.

25

C charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I werden als Ausgangsmaterialien entweder Mercaptobenzothiazol oder Benzothiazoldisulfid verwendet.

5

Im ersteren Fall laufen überwiegend die folgenden Reaktionen ab:

-Oxidierende Kondensation des Mercaptobenzothiazols mit einem Amin in alkalischem Medium, wobei man im allgemeinen in wäßrigem Medium arbeitet. Als Oxidationsmittel verwendet man vorzugsweise Natriumhypochlorit, Wasserstoffperoxid, Chlor oder ein Alkalimetallpersulfat. Beispiele dieses Verfahrens finden sich in der FR-PS 852 118 (angemeldet am 25. März 1939) und der US-PS 2 807 620 (angemeldet am 22. Dezember 1955).

- Kondensation des in das Salz überführten Mercaptobenzothiazols mit einem N-Halogenderivat eines Amins. Dieses Verfahren wird in der FR-PS 1 165 525 (angemeldet am 14. November 1956) und der US-PS 2 730 526 (angemeldet am 21. Mai 1951) vorgeschlagen.

25 Wenn man als Ausgangsmaterial Benzothiazoldisulfid verwendet, kann man auch eine oxidierende Kondensation in Gegenwart eines Amins durchführen (siehe die

oben angesprochene FR-PS 852 118). Ganz allgemein
wenden die bekannten Verfahren die Umsetzung des
Benzothiazoldisulfids mit einem Amin und seinem N-
Halogenderivat an. Die US-Patentschriften 2 730 527
5 (angemeldet am 12. Dezember 1952), 2 782 202 (ange-
meldet am 19. Februar 1957) und 3 022 300 (angemel-
det am 23. September 1954) und die GB-PS 856 421 (an-
gemeldet am 27. Mai 1957) verdeutlichen Beispiele für
Verfahren, die nach diesem Prinzip durchgeführt wer-
10 den.

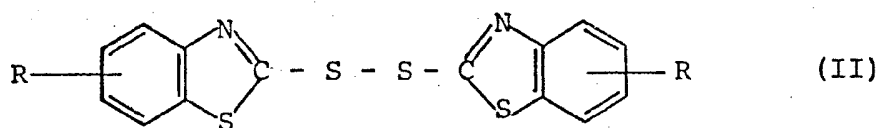
Diese verschiedenen Verfahrensweisen sind jedoch nicht
ohne Nachteile. So sind die Ausbeuten häufig unzurei-
chend und die Qualität der erhaltenen Produkte vermag
15 nicht zu befriedigen (insbesondere muß für viele An-
wendungszwecke der Benzothiazoldisulfid-Gehalt sehr
gering sein). Weiterhin sind diese Verfahrensweisen
häufig für ein gegebenes Produkt spezifisch und er-
möglichen beispielsweise nicht, mit gleichem Erfolg
20 ein primäres Amin oder ein sekundäres Amin zu bil-
den. Bestimmte Verfahren führen ausschließlich nur
zu der einen oder der anderen Klasse dieser Amine.

Schließlich ist ein schwierig zu lösendes Problem in
25 den anfallenden Abwässern zu sehen, die mit einem
großen Volumen anfallen können und einen sehr hohen
chemischen Sauerstoffbedarf besitzen. Dies trifft

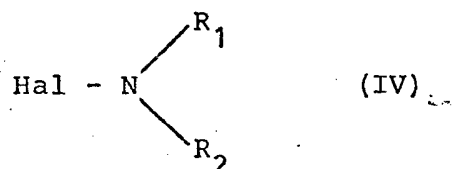
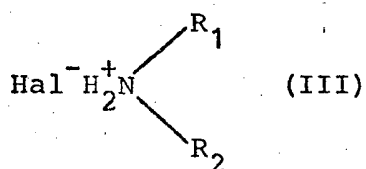
insbesondere auf die in wäßrigen Medien durchgeführten Verfahrensweisen zu, bei denen die oxidative Kondensation des Mercaptobenzothiazols mit einem Amin durchgeführt wird, bei der häufig ein erheblicher Überschuß des Oxidationsmittels erforderlich ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Diese Nachteile der herkömmlichen Verfahren werden durch das erfindungsgemäße Verfahren überwunden. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Benzothiazoldisulfid der allgemeinen Formel II



in der R die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, mit einer Mischung aus einem Amin-hydrohalogenid und einem N-Halogenoamin der nachstehenden allgemeinen Formeln III und IV



worin R_1 und R_2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

umsetzt.

Pro Mol Benzothiazoldisulfid setzt man mindestens
1 Mol des Amins in Form des N-Halogenderivats und
mindestens 1 Mol des Amins in Form des Hydrohalo-
genids ein. Man verwendet vorzugsweise einen gerin-
5 gen Überschuß von 0 bis 5 % des Aminäquivalents, be-
zogen auf das Benzothiazoldisulfid. Es ist jedoch
möglich, einen größeren Überschuß anzuwenden, ins-
besondere dann, wenn die Rückgewinnung der über-
schüssigen Amins ohne Schwierigkeiten bewerkstelligt
10 werden kann.

Das N-halogenierte Amin und das Amin-hydrohalogenid
werden in einem stöchiometrischen Verhältnis verwen-
det.

15

Man bewirkt die Reaktion vorzugsweise in einem mit
Wasser mischbaren Lösungsmittelmedium, das vorzugs-
weise aus der Klasse der aliphatischen, geradketti-
gen oder verzweigten Alkohole ausgewählt ist, wie
20 beispielsweise Methylalkohol, Äthylalkohol oder
Isopropylalkohol.

Man arbeitet vorzugsweise in Gegenwart eines alkali-
schen Mittels, das dazu geeignet ist, die gebildete
25 Halogenwasserstoffsäure abzufangen, wozu man vor-
zugsweise ein Alkalimetallsalz der Kohlensäure oder
Alkalimetallhydroxide oder Erdalkalimetallhydroxide

verwendet. Ein Überschuß des alkalischen Mittels ist nicht nachteilig.

Die Reaktion wird in einem Temperaturbereich zwischen
5 20°C und der Siedetemperatur des verwendeten Lösungsmittels und vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 40 bis 70°C durchgeführt.

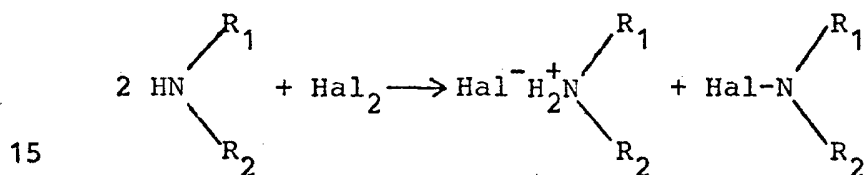
Wenngleich es bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich ist, in dem Reaktionsmedium
10 einen Wassergehalt im Bereich von 10 Vol.-% zuzulassen, ist es bevorzugt, die Wassermenge nicht zu überschreiten, die durch die Neutralisationsreaktion zwischen der Halogenwasserstoffsäure und dem verwendeten
15 alkalischen Mittel gebildet wird.

Das im Verlaufe seiner Bildung in dem Reaktionsmedium gelöste 2-Benzothiazol-sulfenamid wird nach dem eventuellen Abfiltrieren des als Nebenprodukt anfallenden Alkalimetallhalogenids durch Zugabe von Wasser
20 ausgefällt und in üblicher Weise isoliert, beispielsweise durch Filtrieren oder Absaugen.

Das Lösungsmittel kann nach der Abtrennung des im
25 Verlaufe der Reaktion gebildeten und zu Verdünnungszwecken zugegebenen Wassers im Kreislauf zurückgeführt und wiederverwendet werden. Auch das Wasser

kann in der Mehrzahl der Fälle aufgrund der erreichten hohen Ausbeuten ebenfalls vollständig oder teilweise wiederverwendet werden.

- 5 Die Mischung aus dem N-Halogenderivat und dem Hydrohalogenid des primären oder sekundären Amins wird zuvor durch Umsetzen eines Halogens mit dem entsprechenden Amin in dem gleichen Lösungsmittelmedium hergestellt, das man für die Synthese des 2-Benzothiazol-sulfenamids verwendet. Diese Reaktion kann wie
10 folgt wiedergegeben werden:



In der obigen Gleichung steht Hal für ein Halogenatom.

- 20 Durch Bestimmung des Potentials des Reaktionsmediums ist es leicht möglich, den Grad der Umwandlung des Amins zu überwachen und die N-Halogenierungsreaktion gezielt durchzuführen, wobei es gelingt, im Falle der primären Amine die Bildung von N-Dihalogenderivaten zu verhindern, die thermisch instabil sind und
25 im Grenzfall sich in Form einer Explosion zersetzen können.

Die Halogenierungsreaktion wird bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von -5 bis $+10^{\circ}\text{C}$, um jegliche Risiken einer Deshydrohalogenierung zu vermeiden. Diese Reaktion kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiele:

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

10

B e i s p i e l 1

a) Herstellung der Mischung aus Morpholin-hydrochlorid und N-Chlor-morpholin.

Man beschickt ein 750 ml-Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer, einer Temperaturmeßeinrichtung, einer Gaszuführungsvorrichtung, einem Glaselektrodenpaar (Methylalkohol/Hg-Hg₂Cl₂-Methylalkohol) und einem Entnahmerohr in unmittelbarer Nähe der Elektroden ausgerüstet ist, im Verlaufe von 45 Minuten mit Methylalkohol in einer Menge von 475 ml/h und Morpholin in einer Menge von 122 g/h, worauf man im Verlaufe von 45 Minuten Chlor in einer Menge von etwa 54 g/h zuführt, bis der mit den beiden Elektroden festgestellte Potentialwert $+ 100 \text{ mV}$ ($\pm 10 \text{ mV}$) beträgt. Man hält die Temperatur während der Chlorzugabe bei 0 bis $+5^{\circ}\text{C}$.

15
20
25

Nachdem man ein Anfangsvolumen der Mischung gebildet hat, verfährt man wie folgt weiter:

b) Kontinuierliche Herstellung der Mischung

Dies bewirkt man, indem man gleichzeitig die folgenden Maßnahmen durchführt:

- Zuführung von Methylalkohol, Morpholin und Chlor in Mengen von 475 ml/h, 122 g/h bzw. 54 g/h. Man hält die Temperatur bei 0°C bis +5°C und stellt die Chlorzugabe in der Weise ein, daß der Potentialwert +100 mV ($\pm$ 10 mV) beträgt.
- Abführung des Reaktionsprodukts in einer solchen Menge, daß das Volumen in dem Reaktionsgefäß konstant bleibt.

Die Lösung wird in einem bei 0 bis +5°C gehaltenen Behälter aufbewahrt oder direkt in der folgenden Stufe des Verfahrens verwendet.

c) Synthese von N-(2-Benzothiazyl-sulphenyl)-morpholin

Man beschickt ein 2000 ml-Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer und einer Temperaturmeßeinrichtung ausgerüstet ist, unter Rühren mit 700 ml Methylalkohol, 332 g (1 Mol) Benzothiazyl-disulfid und 120 g Natriumcarbonat.

25

Man erhitzt auf 50 bis 55°C und gibt unter Rühren im

Verlaufe von etwa 15 Minuten 975 ml der gemäß der Stufe a) hergestellten Mischung zu, die 127,6 g (1,05 Mol) N-Chlormorpholin und 129,6 g (1,05 Mol) Morpholin-hydrochlorid enthält.

5

Die wenig exothermische Reaktion wird bei einer Temperatur von +50 bis +55°C durchgeführt. Nach 1,5 Stunden filtriert man den gebildeten Natriumchlorid-Niederschlag ab und wäscht ihn dreimal mit 50 bis 100 ml Methylalkohol.

10

Dann kühlt man das Filtrat und die Methylalkohol-Waschflüssigkeiten unter Rühren auf +15°C ab, wobei das gebildete N-(2-Benzothiazyl-sulphenyl)-morpholin teilweise ausfällt. Man gibt 2000 ml kaltes Wasser (mit einer Temperatur zwischen 10 und 15°C) zu und rührt heftig während 1,5 bis 2 Stunden. Hierdurch wird das Sulfenamid vollständig ausgefällt. Man filtriert es ab, wäscht es dreimal mit etwa 250 ml Wasser, saugt ab und trocknet es bei einer Temperatur unterhalb 40 bis 45°C. Man erhält 502 g N-(2-Benzothiazyl-sulphenyl)-morpholin mit einem (nicht korrigierten) Schmelzpunkt von 85 bis 86°C, das einen Benzothiazyl-disulfid-Gehalt von weniger als 0,2 % aufweist. Die auf das Benzothiazyl-disulfid bezogene Ausbeute beträgt 99,55 %.

20
25

Aus den Mutterlaugen der Filtration und durch Destillation gewinnt man den wiederverwendbaren Methylalkohol.

- 5 Wenn man über zwei vergleichbare Vorrichtungen geeigneter Kapazität verfügt, kann man das gesamte Verfahren pseudokontinuierlich durchführen, indem man in den Reaktionsgefäßen alternierend das Sulfenamid bildet (Stufe c)) bzw. kontinuierlich die Mischung bildet (Stufe b)).
- 10

B e i s p i e l 2

a) Herstellung einer Mischung aus Cyclohexylaminhydrochlorid und N-Chlor-cyclohexylamin.

- 15 Man beschickt ein 1500 ml-Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer, einer Temperaturmeßeinrichtung, einer Gaszuführungsvorrichtung, einem Glaselektrodenpaar (Methylalkohol/Hg-Hg₂Cl₂-Methylalkohol) und einer Abzieheinrichtung in unmittelbarer Nähe der Elektro-
- 20 den ausgerüstet ist, mit 900 ml Methylalkohol und 208 g (2,10 Mol) Cyclohexylamin. Unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von 0 bis +5°C gibt man gasförmiges Chlor zu, bis der zwischen den beiden Elektroden gemessene Potentialwert -100 mV ($\pm$ 10 mV) beträgt.
- 25 Die Zugabe des Chlors erfordert etwa 1 Stunde und 15 Minuten, wobei man eine Menge von 80 g zugibt. Die erhaltene Lösung wird bei einer Temperatur von 0 bis

+5°C gehalten.

b) Synthese von N-(2-Benzothiazyl-sulfenyl)-cyclohexylamin

- 5 Man beschickt ein 5000 ml-Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer und einer Temperaturmeßeinrichtung ausgerüstet ist, mit 800 ml Methylalkohol, 332 g (1 Mol) Benzothiazyldisulfid und 84 g Calciumhydroxid und erhitzt auf 40°C. Dann gibt man unter Rühren im Ver-
- 10 laufe von etwa 15 Minuten die Gesamtheit der in der Stufe a) hergestellten Lösung zu, die 140,2 g (1,05 Mol) N-Monochlorcyclohexylamin und 142,3 g (1,05 Mol) Cyclohexylamin-hydrochlorid enthält.
- 15 Die wenig exotherme Reaktion wird bei einer Temperatur von + 40°C durchgeführt. Nach einer Kontaktzeit von 4 Stunden kühlt man unter Rühren auf eine Temperatur von +10°C bis +15°C ab und gibt 2000 ml kaltes Wasser (15°C) zu. Nach 2-stündigem Rühren bei
- 20 einer Temperatur von +15°C ist das N-(2-Benzothiazyl-sulfenyl)-cyclohexylamin vollständig ausgefallen und wird abfiltriert, etwa vier- bis fünfmal mit 150 ml Wasser gewaschen (bis keine Chloridionen mehr festgestellt werden können) und abgesaugt.
- 25 Nach dem Trocknen bei einer Temperatur unterhalb 40 bis 45°C erhält man 486 g Sulfenamid mit einem (nicht korrigierten) Schmelzpunkt von 98 bis 101°C

und einem Benzothiazylidisulfid-Gehalt von weniger als 0,4 %. Die auf Benzothiazylidisulfid bezogene Ausbeute beträgt 92 %.

5

B e i s p i e l 3

a) Herstellung einer Mischung aus tert.-Butylaminhydrochlorid und N-Chlor-tert.-butylamin

Man beschickt ein 1500 ml-Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer, einer Temperaturmeßeinrichtung, einer
10 Gaszuführungsvorrichtung, einem Glaselektrodenpaar (Methylalkohol/Hg-Hg₂Cl₂-Methylalkohol) und einer Abzieheinrichtung in unmittelbarer Nähe der Elektroden ausgerüstet ist, mit 900 ml Methylalkohol und 182,5 g (2,5 Mol) tert.-Butylamin. Unter Aufrechter-
15 haltung einer Temperatur von 0 bis 5°C gibt man gasförmiges Chlor zu, bis der zwischen den beiden Elektroden gemessene Potentialwert +10 mV ($\pm$ 10 mV) beträgt. In dieser Weise absorbiert die Reaktionsmischung im Verlaufe von 1 Stunde etwa 98 g Chlor.

20

b) Synthese von N-(2-Benzothiazyl-sulphenyl)-tert.-butylamin

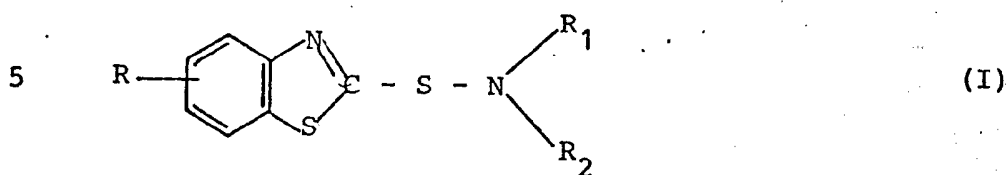
In einem benachbarten 5000 ml-Reaktionsgefäß, das mit einem Rührer und einer Temperaturmeßeinrichtung ausgerüstet ist, suspendiert man 332,5 g (1 Mol) Benzothiazylidisulfid und 144 g Natriumcarbonat in 500 ml
25

Methylalkohol. Dann gibt man unter Rühren im Verlaufe von etwa 20 Minuten die in der Stufe a) hergestellte Lösung zu, die 134 g N-Monochlor-tert.-butylamin und 136,5 g tert.-Butylamin-hydrochlorid enthält. Man
5 erhitzt 1 Stunde auf 60 bis 65°C. Nach dem Abkühlen auf 10 bis 15°C gibt man 1500 ml Wasser zu und rührt 3 Stunden bei 15 bis 20°C. Das ausgefällte Sulfenamid wird abfiltriert, bis zur Chloridionenfreiheit mit Wasser gewaschen, abgesaugt und bei einer Temperatur unterhalb von 40 bis 45°C getrocknet.
10

Man erhält 453 g des Sulfenamids mit einem (nicht korrigierten) Schmelzpunkt von 107°C, das einen Benzothiazyl-disulfid-Gehalt von weniger als 0,4 % aufweist. Die auf Benzothiazyl-disulfid bezogene Ausbeute beträgt 95 %.
15

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Benzothiazol-sul-
fenamiden der allgemeinen Formel I



in der

R ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder
eine Nitrogruppe,

R₁ ein Wasserstoffatom, eine geradkettige oder
verzweigte Alkylgruppe, eine Cycloalkylgrup-
pe, eine Alkylcycloalkylgruppe, eine Cyano-
alkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe

und

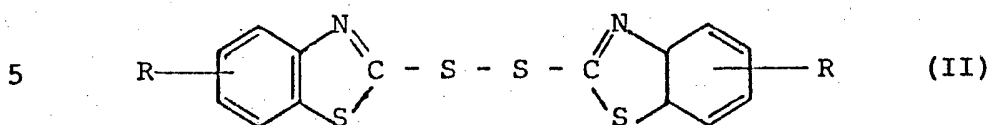
R₂ eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe,
eine Cycloalkylgruppe, eine Alkylcycloalkyl-
gruppe, eine Cyanoalkylgruppe oder eine Hy-
droxyalkylgruppe

oder

R₁ und R₂ Alkylengruppen, die über eine einfache
Bindung oder ein Heteroatom miteinander ver-
bunden sind,

bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein Benzothiazylidisulfid der allgemeinen Formel II



mit einer Mischung umgesetzt, die ein Amin-hydrohalogenid der allgemeinen Formel III

10



15 und ein N-Halogenoamin der allgemeinen Formel IV



20

worin Hal für ein Halogenatom steht

und R, R₁ und R₂ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, enthält.

25 2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol des Disulfids mindestens 1 Mol des Hydrogenhalogenids und mindestens

1 Mol des N-Halogenoamins verwendet.

3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß man das Hydrohalogenid und das
5 N-Halogenoamin in stöchiometrischem Verhältnis ver-
wendet.

4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß man die Reaktion in einem mit
10 Wasser mischbaren Lösungsmittel durchführt.

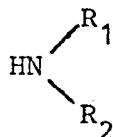
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , daß man die Reaktion in Gegenwart
eines alkalischen Mittels durchführt.

15

6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Reaktion
bei einer Temperatur zwischen 20°C und der Siedetem-
peratur des Lösungsmittels durchführt.

20

7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß man zunächst die
Mischung aus dem Hydrohalogenid und dem N-Halogeno-
amin durch Umsetzen eines Halogens Hal₂ mit einem
25 Amin der nachstehenden allgemeinen Formel



worin Hal, R₁ und R₂ die in Punkt 1 angegebenen Bedeutungen besitzen, in dem gleichen Lösungsmittel, wie es auch für die Herstellung des Sulfenamids verwendet wird, bei einer Temperatur von vorzugsweise
5 unterhalb 10°C herstellt.