



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

207 105

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 10 12 79
(21) PV 8578-79

(51) Int. Cl.³

C 07 C 149/42

(40) Zverejnené 15 09 80
(45) Vydané 01 11 83

(75)
Autor vynálezu MORAVEC PETER ing., KAČANI STANISLAV ing. CSc., ŘEŽÁBEK ANTONÍN RNDr.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby 2,2' - dibenzoyldiaminodifenylidisulfidu

1

Vynález sa týka výroby 2,2' - dibenzoyldiaminodifenylidisulfidu alkalickou hydrolýzou benzotiazolu, oxidáciou sodnej soli 2-aminotiofenolu peroxidom vodíka a benzoyláciou 2,2' - diaminodifenylidisulfidu benzoylchloridom.

Spôsob podľa vynálezu spadá do oblasti možných využití benzotiazolu, ktorý vzniká ako vedľajší produkt pri vysokotlakovej syntéze 2-merkaptobenzotiazolu reakciou anilínu sírouhlíka a síry. Termodegradáciou 2-merkaptobenzotiazolu pri teplotách nad 250 °C vzniká v násadových alebo kontinuálnych trubkových reaktoroch v priemere 6 hmotnostných percent benzotiazolu na vložený anilín. Jedným z možných spôsobov jeho využitia je opätovný recykel do reaktora, ďalším je výroba dibenzotiazolu, avšak najúčinnnejším spôsobom jeho spracovania sa javí predčistenie surovej frakcie s obsahom benzotiazolu rektifikáciou za zníženého tlaku a následná hydrolýza čistej zložky v prostredí alkalického lúhu za vzniku sodnej soli 2-aminotiofenolu.

Z prehľadu literatúry sú známe viaceré spôsoby alkalickej hydrolýzy benzotiazolu, jeho 2-chlor, prípadne 2-fenylderivátov s následnou oxidáciou roztokov soli 2-aminotiofenolu na 2,2'-diaminodifenylidisulfid s prípadným uplatnením finálnej benzoylácie. Tak napríklad už Hoffman /Ber. 13,8, 1980/ pripravil 2,2'-diaminodifenylidisulfid tavením týchto derivátov benzotiazolu s hydroxidom sodným, či draselným a oxidáciou 2-aminotio-

207 105

fenolátu vzduchom alebo dvojchromanom draselným.

V ďalšom období sa zistilo, že k otvoreniu benzotiazolového kruhu postačia aj relatívne miernejšie podmienky, napríklad hydrolýza nadbytkom koncentrovaného hydroxidu sodného v priebehu 3 hodín / Brit. patent 558 887/. Podľa postupu v tomto patente sa nezmenený benzotiazol vydestiluje vodnou parou. Autori dokumentujú závislosť rýchlosti hydrolýzy od koncentrácie použitého alkalického hydroxidu a od teploty.

K izolácii voľného 2-aminotiofenolu sú popísané postupy s okyslením vodného roztoku sodnej soli kyselinou soľnou alebo octovou /USP 2 791 612/.

Boggust a Cocker /J. Chem. Soc. 355, 1949/ uvádzajú možnosť otvorenia tiazolového kruhu hydrazínhydrátom v prostredí alkoholu za vzniku 2-aminotiofenolu a vedľajších látok /dusík, formaldehyd/.

Spracovanie 2-aminotiofenolu, prípadne jeho sodnej soli na 2,2'-diaminodifenyl-disulfid oxidáciou nie je náročné. Obvykle sa ako oxidačné činidlo používa peroxid, ale je známy aj rad postupov s využitím dvojchromanu ako aj samotného vzduchu.

Acylácia 2,2'-diaminodifenyl-disulfidu benzoylchloridom je tiež staršieho dátá. Tak napríklad Möhlau a Beyschlag /Ber. 45, 131, 1912/ popisujú benzoyláciu disulfidu v prostredí octanu etylového, kde získali 2,2'-dibenzoyldiaminodifenyl-disulfid s teplotou topenia 141 °C. Bogart a Snell /J. Am. Chem. Soc. 46, 1308, 1924/ uskutočnili kondenzáciu bez rozpúšťadla pri 100 °C v priebehu 1 hodiny. Po kryštalizácii z etanolu získali bezfarebné ihličky produktu s teplotou topenia 142,6 °C. Clark /J. Chem. Soc. 1928, 2313/ pracoval vo vodno-alkalickom prostredí a Schotten - Baumann získal produkt s teplotou topenia 143 až 144 °C.

Z novších postupov je známy spôsob prípravy N a S substituovaných derivátov 2-aminotiofenolu alebo jeho disulfidu podľa popisu k čs. patentu 108 079. Autori Bömches a spol. vychádzajú priamo z tzv. "tekutého odplynu" vznikajúceho v procese priemyselnej výroby 2-merkaptobenzotiazolu v reaktore. Tento podrobne alkalickému štiepeniu koncentrovaným hydroxidom sodným pri 80 °C, prípadne až pri teplote varu zmesi beztlakovým spôsobom, alebo za zvýšeného tlaku. Benzotiazol z "tekutého odplynu" sa hydrolyzuje na 2-aminotiofenolát a ďalšie zložky ako anilín, tiokarbanilid a anilidobenzotiazol sa po oddelení vodného roztoku tiolátu môžu vrátiť späť do reaktora k výrobe 2-merkaptobenzotiazolu. Postup podľa druhého príkladu uvedeného popisu k čs. patentu 108 079 zaraďuje pred alkalickú hydrolýzu destilačný stupeň. V zmysle tohoto príkladu sa na náplňovej kolóne z "tekutého odplynu" oddelí predná anilínová frakcia a destilačné zvyšky s obsahom tiokarbanilidu, 2-anilido a 2-merkaptobenzotiazolu sa po spojení s anilínovou frakciou vrátia späť do reaktora ako recykly. Tento postup so zachytením čistej benzotiazolovej frakcie je oveľa výhodnejší ako priama hydrolýza celého objemu tekutého odplynu pretože umožní opäť využiť 2-merkaptobenzotiazol, ktorý sa pri priamej hydrolýze podľa príkladu 1 stráca vo vodnom roztoku spolu s 2-aminotiofenolátom v podobe sodných solí. V ďalšom priebehu spracovania sodnej soli 2-aminotiofenolu je sodná soľ

2-merkaptobenzotiazolu na závalu, pretože po oxidácii peroxidom vodíka kontaminuje 2,2'-diaminodifenyldisulfid prítomnosťou 2,2'-dibenzotiazylidysulfidu, ktorý je vo vode úplne nerozpustný. To má za následok nízky stupeň čistoty medziproduktu a pri ďalšom spracovaní aj zníženie kvality finálneho 2,2'-dibenzoyldiaminodifenylidysulfidu.

Alkalické štiepenie benzotiazolu s následnou oxidáciou sodnej soli 2-aminotiofenolu a benzoyláciou 2,2'-diaminodifenylidysulfidu v prítomnosti chlorbenzénu podľa popisu k čs. patentu 108 079 sa realizuje aj v priemyselnej praxi.

Nevýhodou tohoto postupu je však skutočnosť, že sa benzoylácia 2,2'-diaminodifenylidysulfidu s použitím chlórbenzénu uskutoční v prítomnosti časti vedľajších látok z predchádzajúcich stupňov hydrolýzy benzotiazolu a oxidácie 2-aminotiofenolátu peroxidom vodíka. Tým dochádza ku komplikácii procesu výroby, vzniku radu reakcií acylačného činidla s kontaminujúcimi vodorozpustnými zložkami, zníženiu výťažku a kvality finálneho produktu.

Uvedené nevýhody odstraňuje spôsob výroby 2,2'-dibenzoyldiaminodifenylidysulfidu alkalickou hydrolýzou benzotiazolu, oxidáciou vzniklej sodnej soli 2-aminotiofenolu peroxidom vodíka a benzoyláciou 2,2'-diaminodifenylidysulfidu benzoylchloridom, podstatou ktorého je, že sa benzoylácia 2,2'-diaminodifenylidysulfidu benzoylchloridom uskutoční v čistom roztoku chlorovaného organického rozpúšťadla s výhodou chlórbenzénu až po oddelení celého množstva kontaminujúcich zložiek alkalického štiepenia a oxidácie vo vodnej špecificky ľahšej vrstve. K zaisteniu požadovaného stavu, to znamená k prevedeniu 2,2'-diaminodifenylidysulfidu do roztoku chlórbenzénu bez zvyšku, sa vyžaduje dávkovanie rozpúšťadla 1,3 až 1,5 hmotnostných dielov na 1 hmotnostný diel 2,2'-diaminodifenylidysulfidu.

Po pridaní vody a úprave teploty na 50 °C sa acylácia 2,2'-diaminodifenylidysulfidu benzoylchloridom v chlorbenzéne uskutoční pri súbežnom pridávaní roztoku hydroxidu sodného k neutralizácii vznikajúceho chlorovodíka v množstve 1,05 až 1,1 mol s výhodou 1,07 mol na 1 mol použitého benzoylchloridu.

Prednosti výroby 2,2'-dibenzoyldiaminodifenylidysulfidu podľa nami vyvinutého postupu sú v hladkej zvládnuteľnosti procesu, v dosiahnutí vysokých výťažkov čistej zložky a vo vysokej kvalite finálneho výrobku.

V nasledujúcom texte v rozsahu dvoch zrovnávacích príkladov dokumentujeme výhodu nášho postupu výroby 2,2'-dibenzoyldiaminodifenylidysulfidu formou, ktorá predmet vynálezu bližšie vysvetľuje, avšak neobmedzuje.

Príklad 1

zaužívaný postup výroby 2,2'-dibenzoyldiaminodifenylidysulfidu.

Do 4 hrdlej 750 ml banky s okrúhlym dnom opatrenej miešadlom, teplomerom, spätným chladičom a prikvapkavacím lievikom na oddestilovaný benzotiazol sa predloží 233 g 40 % hydroxidu sodného, ktorý sa elektrickým hniezdom vyhreje na 130 °C. Potom sa do

207 105

banky pridáva v priebehu 1 hodiny 150,1 g, tj. 1,11 mól benzotiazolu a zmes sa ponechá za intenzívneho miešania reagovať ďalšiu hodinu. Po ukončení hydrolýzy sa priamou parou oddestiluje nezreagovaný benzotiazol /16,5 g t. j. 0,12 mól/ a vzniklý roztok 2-aminotiofenolátu sodného sa ochladí na teplotu okolia. K odstráneniu anorganických kalov sa roztok prefiltruje na Büchnerovom lieviku a nariedením voľbou sa upraví koncentrácia sodnej soli 2-aminotiofenolu na 10 hmotnostných percent. Oxidácia na 2,2'-diaminodifenylidisulfid sa uskutoční pri 10 až 15 °C rovnomerným pridávaním 30 % vodného roztoku peroxidu vodíka v celkovom množstve 18,1 g /ako 100 percentný/ tj. 0,533 mól. Doba pridávania roztoku peroxidu vodíka je odvislá od účinnosti chladenia zmesi. Po ukončení oxidácie sa jedn hodínovým státním oddelí suspenzia 2,2'-diaminodifenylidisulfidu od matečných vôd, z ktorých sa jedna polovica, tj. 658 g odpustí a obsah sa doplní rovnakým množstvom vody. K takto upravenej suspenzii 2,2'-diaminodifenylidisulfidu sa pridá 98 g chlorbenzénu, čo predstavuje 0,85 hmotnostných dielov na 1 hmotnostný diel 2,2'-diaminodifenylidisulfidu a 35,6 g 40 % hydroxidu sodného, ktorý zaručí, že po ukončení nasledujúcej benzoylácie bude pH výslednej reakčnej zmesi 7.

Potom sa obsah banky vyhreje na 50 °C, čím zostane časť 2,2'-diaminodifenylidisulfidu vo forme nerozpustného podielu a benzoylácia zmesi sa uskutoční pri 50 až 55 °C v priebehu 2 hodín s nasledovným 1 hodinovým doreagovaním. Po ukončení reakcie sa vodnou parou oddestiluje použitý chlorbenzén, prítomný 2,2'-dibenzoyldiaminodifenylidisulfid sa ochladí na teplotu okolia, odfiltruje od matečných lúhov, premyje vodou k odstráneniu anorganických solí a vysuší do konštantnej váhy pri teplote 70 až 80 °C.

Získa sa 120 g 2,2'-dibenzoyldiaminodifenylidisulfidu s teplotou topenia 135 °C. Výťažok finálneho produktu, reprezentuje 53,2 g hmotnostných percent počítané na zreagovaný benzotiazol.

Príklad 2

porovnávajúci, dokumentujúci výhodnosť uskutočnenia prípravy 2,2'-dibenzoyldiaminodifenylidisulfidu podľa predmetu vynálezu.

Navážka benzotiazolu, postup prijeho hydrolýzy a oxidácii sodnej soli 2-aminotiofenolu peroxidom vodíka zostáva bez akejkoľvek zmeny. K vzniklej suspenzii 2,2'-diaminodifenylidisulfidu sa pridá 157,5 g chlorbenzénu, čo predstavuje 1,36 hmotnostných dielov organického rozpúšťadla na 1 hmotnostný diel 2,2'-diaminodifenylidisulfidu v suspenzii.

Potom sa obsah banky vyhreje na 60 °C, čím sa bez zvyšku prevedie 2,2'-diaminodifenylidisulfid do roztoku chlorbenzénu a po 15 minútach sa miešanie zastaví. Polhodínovým státním pri nezmenenej teplote sa oddelí chlorbenzénový roztok 2,2'-diaminodifenylidisulfidu od vodnej vrstvy s obsahom sodnej soli kyseliny metánovej a radou ďalších vodorozpustných organických ako aj anorganických zložiek. Spodná vrstva chlorbenzén-

vého roztoku 2,2'-diaminodifenyl-disulfidu sa odpustí a predloží do 1000 ml 4 hrdlej banky s okrúhlym dnom vybavenej miešadlom, teplomerom, chladičom a prikvapkávacími lievickami na benzoylchlorid a 40 percentný hydroxid sodný. Do banky sa pridá 535 g vody a zmes sa vyhreje na 50 °C. Acylácia 2,2'-diaminodifenyl-disulfidu benzoylchloridom sa uskutoční za súbežného pridávania 135,6 g / 0,96 mól/ benzoylačného činidla a 41,1 g / 1,03 mól/ hydroxidu sodného vo forme 40 percentného vodného roztoku k viazaniu reakciou vznikajúceho chlorovodíka. Pridávanie benzoylchloridu sa uskutoční pri 50 až 55 °C v priebehu 2 hodín s nasledovným 1 hodinovým doreagovaním. Ďalším spracovaním podľa postupu v príklade 1 sa získa 205 g 2,2'-dibenzoyldiaminodifenyl-disulfidu s teplotou topenia 141 °C. Výťažok finálneho produktu reprezentuje 90,9 hmotnostných percent počítané na zreagovaný benztiazol.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby 2,2'-dibenzoyldiaminodifenyl-disulfidu alkalickou hydrolýzou benztiazolu, oxidáciou sodnej soli 2-aminotiofenolu peroxidom vodíka a benzoyláciou 2,2'-diaminodifenyl-disulfidu benzoylchloridom v chlorbenzéne za súbežného pridávania roztoku hydroxidu sodného k neutralizácii chlorovodíka vyznačený tým, že sa k vodnej suspenzii diaminodifenyl-disulfidu pridá chlorbenzén v množstve 1,3 až 1,4 hmotnostných dielov na 1 hmotnostný diel 2,2'-diaminodifenyl-disulfidu a benzoylácia 2,2'-diaminodifenyl-disulfidu benzoylchloridom sa uskutoční až po oddelení roztoku 2,2'-diaminodifenyl-disulfidu od vodnej vrstvy kontaminujúcich zložiek vznikajúcich pri alkalicknej hydrolýze benztiazolu a oxidácii sodnej soli 2-aminotiofenolu.