



N° 897.750

Classif. Internat.: C07D

Mis en lecture le: 14 -03- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;*

*Vu le procès-verbal dressé le 14 septembre 83 à 14 h. 20*

au Service de la Propriété industrielle;

## ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Leverkusen (Allemagne)(R.F.A.)

repr. par le Cabinet Bede à Bruxelles,

un brevet d'invention pour: Procédé de préparation de 2-chlorobenzthiazole  
à partir de 2-mercaptobenzthiazole,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet  
déposée en Allemagne (République Fédérale) le 17 septembre 1982  
n° P 32 34 531.3

Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 14 mars 19 84

PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS

03750

Le A 21 822

La Société : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

-----

"Procédé de préparation de 2-chlorobenzthiazole à partir de 2-mercaptobenzthiazole".

-----

C.I.: Demande de brevet de la République Fédérale  
d'Allemagne P 32 34 531.3 déposée le 17 septembre  
1982.

Procédé de préparation de 2-chlorobenzthiazole à partir de 2-mercaptobenzthiazole.

L'invention concerne un nouveau procédé de préparation de 2-chlorobenzthiazole par chloration de  
5 2-mercaptobenzthiazole.

Suivant l'état de la technique, on obtient le 2-chlorobenzthiazole en faisant réagir le 2-mercaptobenzthiazole avec du chlore ("J. Amer. Chem. Soc." 68, page 1666 (1946)), avec du chlorure de soufre  
10 (voir Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", volume 5/3, page 858 (1962)) ou avec du chlorure de thionyle (voir Houben-Weyl, volume 5/3, page 871 (1962)).

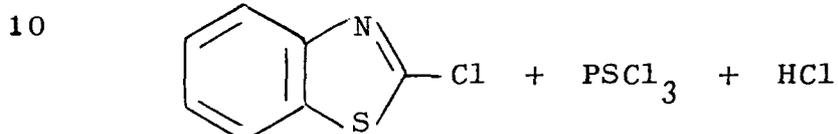
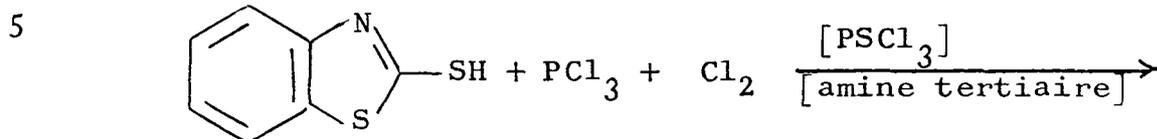
Toutefois, ces procédés ne conduisent pas  
15 à des rendements satisfaisants et, en outre, il se forme des sous-produits peu utiles. En fait, lorsqu'on utilise le phosgène comme réactif, on obtient de bons rendements en chlorobenzthiazole (DE-AS 1.164.413) mais, comme sous-produit, on obtient l'oxysulfure de  
20 carbone, qui n'est guère utilisable. La réaction du 2-mercaptobenzthiazole avec le pentachlorure de phosphore conduit également à des rendements modérés en 2-chlorobenzthiazole (DE-AS 1.164.413).

A présent, de façon étonnante, on a trouvé  
25 que l'on obtenait le 2-chlorobenzthiazole avec un très bon rendement lorsqu'on fait réagir le 2-mercaptobenzthiazole avec du trichlorure de phosphore et du chlore élémentaire en présence d'une amine tertiaire comme catalyseur ; dans ce cas, comme sous-produit, on peut  
30 obtenir, avec un rendement presque quantitatif, le thiochlorure de phosphore offrant des possibilités d'utilisation multiples.

Etant donné que la réaction peut être convenablement effectuée dans le thiochlorure de phosphore  
35 comme solvant, on dispose d'un système particulièrement

simple.

Le déroulement de la réaction conformément au procédé de l'invention peut être représenté par le schéma suivant :



Comme catalyseurs, on peut utiliser différentes amines tertiaires ; ces dernières sont transformées en chlorhydrates lors du déroulement de la réaction. Etant donné qu'aux températures adoptées pour la distillation du 2-chlorobenzthiazole hors du produit brut obtenu, le chlorhydrate de tri-n-butylamine n'est pas sublimé, la tri-n-butylamine est préférée comme amine tertiaire.

La réaction est avantageusement effectuée à température élevée et sous pression normale. En règle générale, on travaille à des températures comprises entre 20 et 160°C, de préférence, entre 60 et 130°C.

Lors de la réalisation du procédé suivant l'invention, pour 1 mole de 2-mercaptobenzthiazole, on utilise généralement 0,9 à 1,5 mole de trichlorure de phosphore et 0,9 à 1,4 mole de chlore, de préférence, 1,1 à 1,3 mole de trichlorure de phosphore et 1,05 à 1,15 mole de chlore.

Le traitement des charges réactionnelles a lieu selon des méthodes connues. On isole avantageusement les produits du procédé, à savoir le 2-chlorobenzthiazole et le thiochlorure de phosphore, par

distillation.

Le 2-chlorobenzthiazole est un produit intermédiaire de valeur pour la préparation de colorants et d'agents de protection des plantes, par exemple, d'herbicides déterminés (voir, par exemple, EP-B1-0 005 501). C'est ainsi que, par exemple, par réaction avec le N-méthyl-anilide d'acide hydroxy-acétique, on peut préparer la substance connue à activité herbicide que constitue le N-méthyl-anilide d'acide benzthiazol-2-yloxy-acétique (voir également EP-A1-0 014 409). Le thiochlorure de phosphore peut également être utilisé, par exemple, comme produit intermédiaire pour la préparation d'agents de protection des plantes.

L'exemple suivant a pour but d'illustrer davantage l'invention.

Exemple

Appareillage :

Ballon de 4 litres à quatre tubulures, agitateur, réfrigérant à reflux avec dispositif de contrôle du gaz évacué, tube d'admission avec fritte, chauffage par bain d'huile, colonne de Vigreux de 30 cm, pont de distillation.

Réalisation

Dans le ballon, on dépose préalablement 1.340 g (= 800 ml) de thiochlorure de phosphore ( $\text{PSCl}_3$ ), 668 g (3,88 moles) de 2-mercaptobenzthiazole (à 97,3%), 660 g (4,8 moles) de trichlorure de phosphore ( $\text{PCl}_3$ ) et 36 g (0,19 mole) de tri-n-butylamine.

Tout en agitant, on chauffe la charge à 65°C puis, à une température de 65-75°C, pendant 7 heures, via la fritte d'admission, on introduit 300 g (4,22 moles) de chlore.

Au cours de l'introduction du chlore, il se produit un vif dégagement de gaz ( $\text{HCl}$ ) que l'on peut

observer au dispositif de contrôle de gaz (charge :  
o-dichlorobenzène).

5 Au terme de l'introduction du chlore, pendant environ 40 minutes, on chauffe la charge à la température de reflux, soit 110°C et on la fait bouillir à reflux pendant 4 heures. Dans ce cas, il se produit un dégagement complémentaire de gaz et, en l'occurrence, la température de la charge s'élève à 128°C.

10 Après environ 3 heures, le dégagement de gaz est terminé. On refroidit alors la charge à une température d'environ 100°C.

15 On retire le réfrigérant à reflux et on met en place une colonne de Vigreux de 30 cm comportant un pont de distillation ; ensuite, on distille la charge sous vide.

Jusqu'à une température de 110°C au fond de la colonne et à une température d'environ 70°C en tête de celle-ci, alors que le vide augmente jusqu'à 40 mbars, on obtient 2,028 g de  $\text{PSCl}_3$ .

20 Chromatogramme gazeux : 0,1% de  $\text{PCl}_3$   
99,5% de  $\text{PSCl}_3$   
0,3% de 2-chlorobenzthiazole.

25 Après changement dans l'appareil jusqu'à une température de 185°C en fond de colonne et à une température d'environ 128°C en tête à 20 mbars, on distille 601 g de 2-chlorobenzthiazole.

Chromatogramme gazeux : 0,2% de  $\text{PSCl}_3$   
99,8% de 2-chlorobenzthiazole.

30 Il subsiste, dans le ballon, un résidu huileux brun foncé que l'on dissout à 100°C avec 100 g d'o-dichlorobenzène. Quantité résiduelle après élimination de l'o-dichlorobenzène : 119 g.

Rendement : 601 g de 2-chlorobenzthiazole (fraction principale), teneur : 99,8% (= 600 g, à  
35 100% = 3,54 moles)  $\hat{=}$  91,2% de la théorie,

calculé sur 3,88 moles de 2-mercaptobenzthiazole.

La fraction de tête de  $\text{PSCl}_3$  contient encore 6,1 g de 2-chlorobenzthiazole (= 0,036 mole)  $\hat{=}$  0,9% de la théorie, calculé sur 3,88 moles de 2-mercaptobenzthiazole.

Rendement total en 2-chlorobenzthiazole : environ 92% de la théorie, calculé sur le 2-mercaptobenzthiazole.

Le rendement en thiochlorure de phosphore est quantitatif, calculé sur le 2-mercaptobenzthiazole.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de 2-chloro-  
benzthiazole par chloration de 2-mercaptobenzthiazole,  
caractérisé en ce qu'on fait réagir le 2-mercaptobenz-  
5 thiazole avec le trichlorure de phosphore et le chlore  
élémentaire en présence d'une amine tertiaire comme  
catalyseur, tout en obtenant en même temps du thio-  
chlorure de phosphore comme sous-produit de valeur.
2. Procédé suivant la revendication 1,  
10 caractérisé en ce qu'on travaille à une température  
se situant dans l'intervalle allant de 20 à 160°C.
3. Procédé suivant la revendication 1,  
caractérisé en ce que, comme amine tertiaire, on uti-  
lise la tri-n-butylamine.
- 15 4. Procédé suivant la revendication 1,  
caractérisé en ce qu'on effectue la réaction dans du  
thiochlorure de phosphore (PSCl<sub>3</sub>) comme solvant.

Bruxelles, le 14 septembre 1983

P.Pon. BAYER A.G.

P.Pon. CABINET BEDE, R. van Schoonbeek



S. Rembeur