

Warszawa, 28 grudnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY

6070 145/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 22366.

Kl. 12 o, 23.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

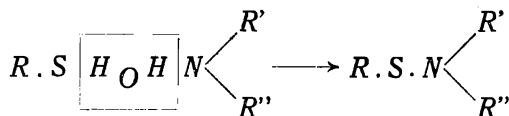
Sposób wytwarzania sulfenoamidów amin drugorzędowych.

Zgłoszono 19 lutego 1935 r.

Udzielono 9 listopada 1935 r.

Wykryto, że sulfenoamidy amin drugorzędowych szeregu alifatycznego, alicyklicznego, alifatyczno-aromatycznego lub heterocyklicznego można otrzymać w jednym zabiegu roboczym w sposób szczególnie prosty i z dobrą wydajnością, traktując aminy drugorzędowe i związki organiczne, zawierające grupy sulfowodorowe, jak np. merkaptany, merkptoarylenotiazole, merkptoarylenoimidazole, merkptoarylenooksazole, kwasy dwutiokarbaminowe lub ich sole środkami, działającymi utleniająco, jak np. podchlorynami alkalicznymi, chlorowcami (np. chlorem lub bromem), żelazicyjankiem potasowym, nadtlaniem wodoru i substancjami podobnymi.

Utlenianie przebiega jak następuje:



Jako aminy drugorzędowe można przytoczyć np.: dwumetyloaminę, dwuetyloaminę, dwuetanoloaminę, dwubutyloaminę, metyloetyloaminę, piperydynę, heksahydroetyloanilinę, morfolinę, tiomorfolinę, metylobenzyloaminę, dwubenzyloaminę i związki podobne.

Wykryto ponadto, że zamiast związków organicznych, zawierających grupy sulfo-

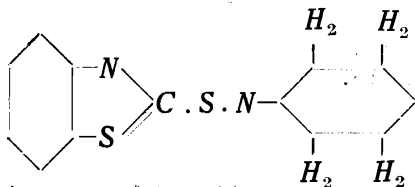
wodorowe, można również stosować odpowiednio dwusiarczki.

Reakcję prowadzi się w środowisku wodnym z dodatkiem lub bez dodatku obojętnych rozpuszczalników organicznych. Reakcja przebiega samoistnie już w temperaturze niższej, można ją jednak przyspieszyć przez ogrzewanie.

Produkty, otrzymywane według sposobu niniejszego, winny znaleźć zastosowanie między innymi jako materiały pomocnicze w przemyśle kauczukowym.

Przykład I. 167 kg merkaptobenzotiazolu zarabia się dokładnie 750 l wody i dodaje 85 kg piperydyny. Następnie wlewa się porcjami w ciągu 5 godzin w temperaturze 35°C wodny roztwór podchlorynu sodowego w ilości, odpowiadającej 82 kg NaOCl . Po krótkim mieszaniu mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury mniej więcej 20°C, przesącza, pozostałość przemywa wodą i suszy.

Otrzymany w ten sposób benzotiazolylo-2-sulfenopiperydyd o wzorze:



topnieje w temperaturze 72 — 76°C; otrzymuje się go według powyższego przykładu w stanie czystym z wydajnością, wynoszącą 85% ilości teoretycznej.

Przykład II. 50 kg merkaptobenzotiazolu zarabia się 500 l wody i rozpuszcza, dodając 80 kg ługu sodowego (30%-owego). Następnie dodaje się 38,5 kg piperydyny. W temperaturze reakcji mniej więcej 35°C wlewa się porcjami w ciągu 5 godzin roztwór 200 kg żelazicyjanku potasowego w 600 l wody. Otrzymuje się 64 kg benzotiazolylo - 2 - sulfenopiperydydu, co odpowiada 85% ilości teoretycznej.

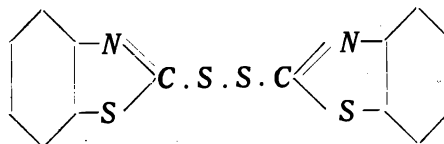
Z przesączu można odzyskać zpowo-

tem użytą w nadmiarze piperydynę i zużyć ją do nowego ładunku.

Przykład III. 50 kg merkaptobenzotiazolu zarabia się 250 l wody i dodaje 51 kg piperydyny. W temperaturze reakcji mniej więcej 40°C wlewa się porcjami w ciągu kilku godzin roztwór nadtlenu wodoru, odpowiadający 10,2 kg H_2O_2 . Po krótkim wymieszaniu mieszaninę reakcyjną ochładza się i wydzielony benzo-tiazolylo-2-sulfenopiperydyd odsącza.

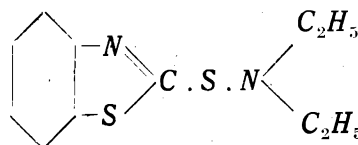
Piperydynę, użytą w nadmiarze, można z przesączu odzyskać zpowrotem.

Przykład IV. Do 50 kg dwusiarczku dwubenzotiazolylowego o wzorze:



zarobionych 750 l wody, dodaje się 50 kg piperydyny. Następnie w temperaturze 55°C wlewa się w ciągu kilku godzin roztwór podchlorynu sodowego, zawierający 24,5 kg NaOCl . Po krótkim mieszaniu mieszaniny reakcyjnej i ochłodzeniu przesącza się ją. Otrzymuje się 60 kg benzotiazolylo-2-sulfenopiperydydu (patrz przykład I), co odpowiada 80% ilości teoretycznej.

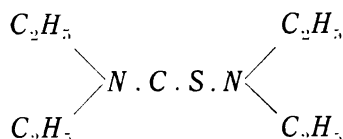
Przykład V. 375 kg merkaptobenzotiazolu zarabia się 1500 l wody i dodaje 500 kg dwuetyloaminy. W ciągu 5 godzin wlewa się następnie w temperaturze 35°C porcjami roztwór podchlorynu sodowego, zawierający 184 kg NaOCl i miesza przez pewien czas. Dwuetyloaminę, użytą w nadmiarze, można odzyskać zpowrotem, najkorzystniej przez oddestylowanie pod ciśnieniem słabo zmniejszonym. Utworzony benzotiazolylo - 2 - sulfenodwuetyloamid o wzorze:



wydziela się jako olej słabo zabarwiony brunatnawo, który oddziela się, przemycwa wodą i suszy w próżni.

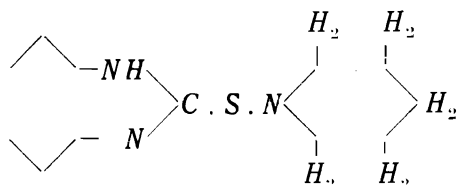
Wydajność wynosi 480 kg, co stanowi mniej więcej 90% ilości teoretycznej.

Przykład VI. 74 kg dwusiarczku czteroetylotiouramidowego zarabia się 300 l wody i 110 kg dwuetyloaminy. W temperaturze 50°C wlewa się w ciągu 6 godzin roztwór podchlorynu sodowego, zawierający 20,5 kg NaOCl . Dwusiarczek czteroetylotiouramidowy przechodzi początkowo do roztworu, poczem szybko wydziela się sulfenoamid o wzorze:



w postaci słabo zabarwionego brunatnawo oleju. Po jednogodzinnem mniej więcej mieszanii mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się 200 l wody, olej oddziela, przemycwa wodą i suszy.

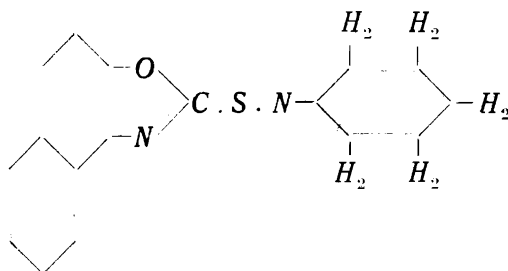
Przykład VII. 75 kg 2-merkaptobenzimidazolu, zarobionego 300 l wody, zadaje się 128 kg piperydyny; w ciągu 5 godzin dodaje się wodny roztwór podchlorynu sodowego, zawierający 41 kg NaOCl , w temperaturze reakcji mniej więcej 40°C. Po mieszanii dodatkowem w ciągu godziny mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się 300 l wody i ochładza do 20°C. Utworzony sulfenoamid o wzorze:



odsącza się, przemycwa wodą i suszy. Produkt, przekrystalizowany z alkoholu topnieje, rozkładając się, w temperaturze 190 — 193°C.

Przykład VIII. 50 kg merkaptonafto-

oksazolu zarabia się 200 l wody, dodaje 64 kg piperydyny i ogrzewa do 40°C, przyczem tworzy się roztwór przezroczysty. Utrzymując temperaturę 40°C, wlewa się w ciągu 5 godzin roztwór podchlorynu sodowego, zawierający 20,5 kg NaOCl . Następnie mieszaninę reakcyjną miesza się w ciągu mniej więcej godziny i rozcieńcza 300 l wody. Po ochłodzeniu do 20°C odsącza się sulfenoamid o wzorze:



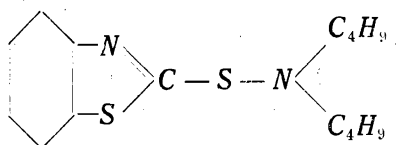
przemycwa wodą i suszy. Produkt, otrzymany w ten sposób z wydajnością powyżej 90% ilości teoretycznej, topnieje w temperaturze 63 — 66°C; przez przekrystalizowanie z alkoholu punkt topnienia podwyższa się do 71 — 73°C.

Przykład IX. 50 kg merkaptobenzotiazolu zarabia się 1000 l wody, 160 kg 30%-owego ługu sodowego i 25,5 kg piperydyny i w temperaturze 55°C wprowadza 36 kg chloru. Następnie mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury mniej więcej 20°C. Utworzony benzotiazolylo-2-sulfenopiperydyd wydziela się początkowo jako ciecz oleista, która jednak szybko krzepnie; produkt odsącza się i suszy. Wydajność stanowi mniej więcej 70% ilości teoretycznej.

Przykład X. 50 kg merkaptobenzotiazolu zarabia się 500 l wody i zadaje 40 kg 30%-owego ługu sodowego, 17 kg bezwodnego węglanu sodowego oraz 51 kg piperydyny. Następnie w temperaturze 35°C wprowadza się w ciągu 3 godzin 85 kg nadsiarcznanu potasowego i miesza w tej samej temperaturze w ciągu kilku godzin. Po rozcieńczeniu mieszaniny reakcyjnej mniej

więcej 250 l wody odsąca się. Produkt surowy zawiera oprócz utworzonego głównie benzotiazolylo-2-sulfenopiperydydu nieco dwusiarczku dwubenzotiazolylowego, od którego można go łatwo oddzielić przez traktowanie lekką benzyną, w której dwusiareczek jest nierozpuszczalny.

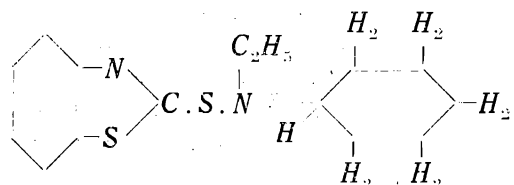
Przykład XI. 50 kg merkaptobenzotiazolu zarabia się 300 l wody. Po dodaniu 106 kg dwubutyloaminy mieszaninę ogrzewa się do 35°C, przyczem tworzy się roztwór przezroczysty. Utrzymując temperaturę 35°C, wlewa się w ciągu mniej więcej 6 godzin 24,6 kg podchlorynu sodowego w postaci wodnego roztworu. Po jednogodzinnym mieszanii mieszaninę reakcyjną ochładza się do 15°C, rozcieńcza 200 l wody i w celu rozpuszczenia dwubutyloaminy, użytej w nadmiarze, zakwasza ostrożnie 10%-owym kwasem solnym. Następnie wydzielony olej rozpuszcza się w lekkiej benzynie i przemywa do odczynu obojętnego. Nieznaczne ilości nierozpuszczonego dwusiarczku dwubenzotiazolylowego usuwa się przez przesączenie. Po oddestylowaniu benzyny lekkiej, najkorzystniej pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostaje benzotiazolylo-2-sulfenodwubutyloamid o wzorze:



w postaci oleju. Wydajność wynosi 70% ilości teoretycznej.

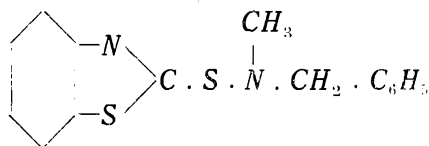
Przykład XII. 50 kg merkaptobenzotiazolu, zarobionego 300 l wody, zadaje się 114 kg heksahydroetyloaniliny i, ogrzewając do 50°C, przeprowadza do roztworu. Po ochłodzeniu do 35°C wlewa się w ciągu 6 godzin wodny roztwór 24,6 kg podchlorynu sodowego. Po jednogodzinnym mieszanii mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się mniej więcej 300 l wody. Wytworzony roztwór wodny oddziela się od warstwy olejowej, którą rozpuszcza się w benzenie, po-

czem roztwór benzenowy zarabia na zimno w celu uwolnienia go od nadmiaru użytej heksahydroetyloaniliny bardzo rozcieńczonym kwasem solnym, a następnie przemywa do odczynu obojętnego. Po oddestylowaniu benzenu pod ciśnieniem zmniejszonym pozostaje benzotiazolylo-2-sulfenohexahydroetyloanilid o wzorze:



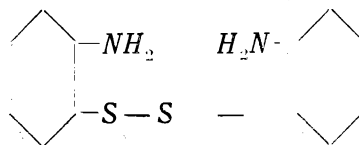
jako gęsty olej w ilości 67 kg, co odpowiada 75,5% ilości teoretycznej.

Przykład XIII. 50 kg merkaptobenzotiazolu zarabia się 300 l wody. Następnie dodaje 108,5 kg metylobenzyloaminy i w temperaturze 35°C dodaje w ciągu 5 godzin 24,6 kg podchlorynu sodowego w postaci wodnego roztworu. Po krótkim mieszanii mieszaninę reakcyjną rozcieńcza się mniej więcej 300 l wody i roztwór wodny oddziela od składników olejowych, które rozpuszcza się w benzynie lekkiej i kilkakrotnie miesza na zimno z rozcieńczonym kwasem solnym. Po przemyciu do odczynu obojętnego lekką benzyną oddestylowuje się pod ciśnieniem zmniejszonym. Otrzymuje się 82 kg benzotiazolylo-2-sulfenometylobenzyloamidu o wzorze:

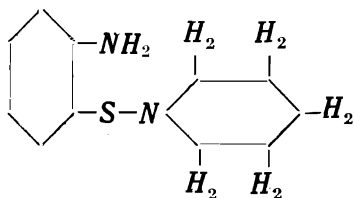


co odpowiada wydajności 85% ilości teoretycznej.

Przykład XIV. 150 kg dwusiarczku o.o'-dwuaminodwufenylowego o wzorze:



ogrzewa się z 306 kg piperydyny i 900 kg pirydyny do temperatury 50°C, przyczem tworzy się roztwór jednorodny. Następnie do roztworu tego wlewa się w ciągu 6 godzin wodny roztwór 49,5 kg podchlorynu sodowego, przyczem utrzymuje się temperaturę reakcji 50°C. Po ochłodzeniu do 25°C pirydynę i nadmiar użytej piperydyny rozpuszcza się i usuwa przez kilkakrotne wymieszanie z wodą. Pozostałość, otrzymana po wymieszanu z wodą, krzepnie szybko na twardą masę. Przez traktowanie lekką benzyną można usunąć nieznaczłą ilość niezmiennego dwusiarczku. Z roztworu benzynowego wydziela się szybko o-amino-fenylo-sulfeno-piperydyd o wzorze:



w postaci dobrze ukształtowanych kryształów o punkcie topnienia 66 — 68°C.

Podane w powyższych przykładach stosunki ilościowe ciał, temperatury i stężenia można zmieniać w szerokich granicach.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania sulfenoamidów amin drugorzędowych, znamienny tem, że drugorzędowe aminy szeregu alifatycznego, alicyklicznego, alifatyczno-aromatycznego lub heterocyklicznego i związki organiczne, zawierające grupy sulfowodorowe, lub ich sole, albo odpowiadające im dwusiarczki traktuje się środkami utleniającymi, najkorzystniej w środowisku wodnym w obecności obojętnych rozpuszczalników organicznych lub w ich nieobecności.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.