



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07D 277/80	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/13084 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Juli 1993 (08.07.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02917 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. Dezember 1992 (16.12.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 42 963.2 21. Dezember 1991 (21.12.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NV [NL/NL]; Velperweg 76, Postbus 9300, NL-6824 BM Arnheim (NL). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EISENHUTH, Ludwig [DE/DE]; Lauterhofstraße 44, D-8753 Obernburg (DE). BERGFELD, Manfred [DE/DE]; August-Pfeffer-Straße 6, D-8765 Erlenbach (DE).		(74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Patente GmbH, Kasinostraße 19-21, D-5600 Wuppertal 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING BENZOTHIAZOLYL-2-SULPHENAMIDES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BENZTHIAZOLYL-2-SULFENAMIDEN (57) Abstract <p>The process for producing benzothiazolyl-2-sulphenamides by the reaction of a 2-mercaptobenzothiazol or dibenzothiazolyl-2,2'-disulphide with a primary or secondary aliphatic or cycloaliphatic amine in the presence of hydrogen peroxide as an oxidant in an aqueous medium is characterized in that to an aqueous suspension of the amine concerned and the 2-mercaptobenzothiazol or dibenzothiazolyl-2,2'-disulphide in a ratio in the region between 1.0 and 1.5 mol amine per mol 2-mercaptobenzothiazol or the equivalent dibenzothiazolyl-2,2'-disulphide, at a temperature in the range from 30 to 70°, is added an aqueous hydrogen peroxide solution, preferably in a proportion of under 1.35 mol per mol 2-mercaptobenzothiazol or the equivalent dibenzothiazolyl-2,2'-disulphide within at least 60 minutes. The total quantity of water in the reaction mixture should not exceed 1500 g per mol 2-mercaptobenzothiazol. This provides an environmentally friendly and economical process for producing benzothiazolyl-2-sulphenamides with high yield and selectivity.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Das Verfahren zur Herstellung von Benzthiazolyl-2-sulfenamiden durch Umsetzung eines 2-Mercaptobenz-thiazols oder Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfids mit einem primären oder sekundären aliphatischen oder cycloaliphatischen Amin in Gegenwart von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel in wässrigen Medium zeichnet sich dadurch aus, daß zu einer wässrigen Suspension aus dem jeweiligen Amin und dem 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid in einem Verhältnis im Bereich zwischen 1,0 bis 1,5 mol Amin je mol 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Äquivalent Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 70° eine wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung, vorzugsweise in einer Menge unterhalb 1,35 mol je mol 2-Mercaptobenzthiazol bzw. je Äquivalent Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid innerhalb einer Zeit von mindestens 60 Minuten, zudosiert wird. Die Gesamtmenge an Wasser im Reaktionsgemisch soll 1500 g je mol 2-Mercaptobenzthiazol nicht übersteigen. Es wird ein umweltfreundliches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Benzthiazolyl-2-sulfenamiden in hoher Ausbeute bei hoher Selektivität zur Verfügung gestellt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

Verfahren zur Herstellung von Benzthiazolyl-2-sulfenamiden

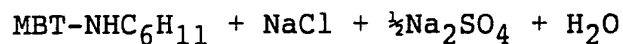
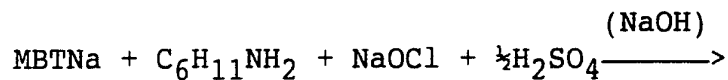
* * *

Beschreibung:

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Benzthiazolyl-2-sulfenamiden aus 2-Mercaptobenzthiazolen und primären oder sekundären Aminen in Gegenwart eines Oxidationsmittels.

Sulfenamide werden in großen Mengen als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt.

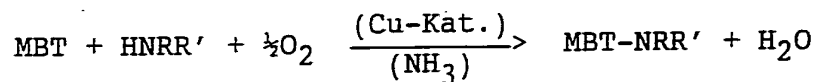
Technisch werden die Benzthiazolyl-2-sulfenamide aus dem Natriumsalz von 2-Mercaptobenzthiazol und dem entsprechenden Amin mit Natriumhypochlorit oder Chlor hergestellt. Die Umsetzung erfolgt dabei nach folgendem Reaktionsschema (Beispiel Herstellung N-Cyclohexyl-benzthiazolyl-2-sulfenamid):



(MBT = 2-Mercaptobenzthiazolyl-Rest)

Nachteilig ist hierbei vor allem die Bildung großer Mengen anorganischer Salze, die das Abwasser stark belasten und ein Recycling der Mutterlauge und des Waschwassers unmöglich machen. Es wurden schon zahlreiche andere Verfahren zur Herstellung von Benzthiazolyl-2-sulfenamiden vorgeschlagen, welche diese Nachteile nicht aufweisen.

So beschreibt beispielsweise die DE-PS 33 25 724 ein Verfahren, bei dem gemäß allgemeinem Reaktionsschema



ein 2-Mercaptobenzthiazol oder ein Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid mit einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart von molekularem Sauerstoff, einem Kupfer-Katalysator und von Ammoniak bei Temperaturen von 0 bis 100 °C in überschüssigem Amin oder dessen Mischung mit Wasser als Reaktionsmedium umgesetzt werden. Mit diesem Verfahren konnte bei hohen Ausbeuten und Selektivitäten ein sehr reines Produkt bei wirtschaftlicher Prozeßführung (hohe Raum/Zeit-Ausbeuten, Wiedereinsetzbarkeit der Mutterlauge und kontinuierliche Arbeitsweise) erhalten werden. Diese Patentschrift, auf die hiermit ausdrücklich verwiesen wird, gibt auch eine gute Übersicht über den relevanten Stand der Technik.

Ferner beschreiben zahlreiche Veröffentlichungen Verfahren zur Herstellung von Benzthiazolyl-2-sulfenamiden aus 2-Mercaptobenzthiazol und entsprechenden Aminen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, beispielsweise die in der DE-PS 33 25 724 genannte DE-A- 31 27 193, ferner EP-A2-0 180 869, DE-A- 30 21 429 und DE-A- 27 26 901. Diese

Verfahren mit Wasserstoffperoxid können insofern eine interessante Alternative zum oben erwähnten Sauerstoff-Verfahren bilden, als sie - anders als gemäß DE-PS 33 25 724 - ohne zusätzliche Hilfsstoffe wie Metallkatalysator und Ammoniak, und drucklos arbeiten. Allerdings sind diese beschriebenen Verfahren für eine wirtschaftliche Anwendung ungeeignet wegen zu geringer Ausbeuten bzw. des Erfordernisses zum Teil sehr hoher Überschüsse an Amin und Wasserstoffperoxid. Diese Überschüsse führen wiederum zu einer verminderten Selektivität durch Nebenreaktionen, z.B. zu Oxidationsprodukten desamins, Sulfiten bzw. Sulfaten.

So wird gemäß DE-A- 31 27 193 ein Verfahren zur Herstellung von N-Cyclohexyl-benzthiazolyl-2-sulfenamid mit 1.5 bis 5 mol Cyclohexylamin je mol 2-Mercaptobenzthiazol beschrieben, wobei als Oxydationsmittel Natriumhypochlorit und Wasserstoffperoxid genannt werden (Versuchsbeispiele). In allen Versuchsbeispielen mit Wasserstoffperoxid (Beispiele 9 - 11) wird 2-Mercaptobenzthiazol mit einer dreifachen stöchiometrischen Menge Cyclohexylamin und einer 1,35-fachen stöchiometrischen Menge Wasserstoffperoxid umgesetzt; die Ausbeuten werden mit 87.1 %, 87.0 % und 84.9 % angegeben. Eine Nacharbeitung von Beispiel 9 führte jedoch nur zu einer Ausbeute von 76 %.

Gemäß EP-A2- 0 180 869 wird ein Verfahren zur Herstellung von Benzthiazolyl-2-sulfenamiden aus 2-Mercaptobenzthiazol oder seinen Salzen und primären Aminen bis zu einem Umsatz von zwingend nur 95 % beschrieben, bei dem als Oxydationsmittel vorzugsweise Chlorbleichlauge, Chlor und Wasserstoffperoxid in Betracht kommen, wobei das einzige den Wasserstoffperoxid-Einsatz betreffende Versuchsbeispiel vom Natriumsalz des 2-Mercaptobenzthiazols ausgeht und den

Zusatz von Schwefelsäure und Natronlauge vorschreibt, somit also noch Natriumsulfat als Beiprodukt gebildet wird. Voraussetzung für ein wirtschaftliches, umweltfreundliches Verfahren aber ist - wie schon erwähnt - ein solches ohne zusätzliche Hilfsstoffe und ohne das Abwasser belastende Beiprodukte bei ausreichend hoher Ausbeute. Ein konkreter Hinweis hierzu kann EP-A2- 0 180 869 auch anderweitig nicht entnommen werden.

Die für ein problemloses wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Sulfenamiden auf Basis Wasserstoffperoxid noch immer nicht ausreichende Ausbeute wurde erst kürzlich bestätigt in einem Vortrag von Ken M. Dear, "Cleaning Up Oxidations with H₂O₂", gehalten auf dem "International Symposium ORPEC '91", 29./30. April 1991, TU München, nachzulesen in den "Symposium Abstracts". Darin werden die maximal erreichbaren Ausbeuten mit 77 % angegeben (gegenüber 95 % bei Verwendung von chlorhaltigen Oxidationsmitteln), was im Einklang steht mit der bei der oben erwähnten Nacharbeitung des Beispiels 9 von DE-A- 31 27 193 erhaltenen Ausbeute von nur 76 % N-Cyclohexyl-benzthiazolyl-2-sulfenamid. Dieser Vortrag dokumentiert zugleich das aktuelle öffentliche Interesse an einem Verfahren auf Basis Wasserstoffperoxid mit verbesserten Ausbeuten an Sulfenamid.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, ein umweltfreundliches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Benzthiazolyl-2-sulfenamiden in hoher Ausbeute bei hoher Selektivität, ausgehend von 2-Mercaptobenzthiazol oder Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid, entsprechenden Aminen und Wasserstoffperoxid gemäß dem allgemeinen Reaktionsschema



zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Benzthiazolyl-2-sulfenamiden durch Umsetzung eines 2-Mercaptobenzthiazols oder Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfids mit einem primären oder sekundären aliphatischen oder cycloaliphatischen Amin in Gegenwart von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel in wäßrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, daß zu einer wäßrigen Suspension aus dem jeweiligen Amin und dem 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid in einem Verhältnis im Bereich zwischen 1.0 bis 1.5 mol Amin je mol 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Äquivalent Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 70°C eine wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösung zudosiert wird.

Es war dabei sehr überraschend, daß hohe Ausbeuten auch schon und gerade bei stark reduziertem Überschuß der Startverbindung Amin erhalten werden, womit zusätzlich der Vorteil einer Rohstoffeinsparung im Vergleich zu den gemäß DE-A- 31 27 193 erforderlichen hohen Mengen und eine erhöhte Selektivität verbunden ist.

Erfindungsgemäß als Startsubstanz umzusetzendes 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid können beispielsweise die in der DE-PS 33 25 724 auf Seite 3, Zeilen 34 bis 58, bzw. Seite 3, Zeile 64 bis Seite 4, Zeile 4, genannten Verbindungen sein. Bevorzugt wird aber das unsubstituierte 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid eingesetzt.

Von den erfindungsgemäß umzusetzenden Aminen wird bevorzugt Cyclohexylamin eingesetzt.

Sowohl das Amin als auch das Wasserstoffperoxid kann erfindungsgemäß bereits in ganz geringfügigem stöchiometrischem Überschuß gegenüber der eingesetzten Menge an 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid zum Einsatz gelangen. Ein größerer Überschuß ist möglich, doch sollte aus allgemeinen wirtschaftlichen Überlegungen, aber auch zur Garantierung der angestrebten höheren Selektivitäten der Amin-Überschuß unterhalb 50 mol% und der Wasserstoffperoxid-Überschuß bevorzugt unterhalb 35 mol% und besonders bevorzugt unterhalb 20 mol%, jeweils bezogen auf die Menge an eingesetztem 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid, liegen.

Sehr überraschend war es ferner, daß der erfindungsgemäße Erfolg mit einer Suspension des Reaktionsgemisches erzielt werden kann, denn der eingangs zitierte Stand der Technik zur Herstellung von Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid weist sämtlich auf eine Anwendung der Reaktionspartner in Lösung hin (s. z.B. DE-A- 31 27 193, Patentanspruch 1, Abschnitt (b): "Oxidation der resultierenden Lösung"). Da die Herstellung solcher Lösungen durch höhere Amin-Überschüsse, wie sie z.B. gemäß DE-A- 31 27 193 angewendet werden, gefördert wird, war mit dem erfindungsgemäßen geringen Amin-Überschuß also nicht nur eine reduzierte Produkt-Ausbeute, sondern auch eine reduzierte Löslichkeit der Reaktionspartner in Wasser zu erwarten und auch insofern der erfindungsgemäße Amin-Anteil nicht nahegelegt gewesen. Tatsächlich wird mit dem erfindungsgemäßen Amin/2-Mercaptobenzthiazol-Verhältnis mit wirtschaftlich noch vertretbaren Wasser-Mengen nur eine Suspension und keine Lösung erhalten.

Darüber hinaus konnte überraschend auch festgestellt werden, daß im erfindungsgemäßen Rahmen höhere Wasser-Mengen sogar zu Einbußen bei der Produkt-Ausbeute führen. Es sollte daher eine Gesamtmenge an Wasser im Reaktionsgemisch von 2000 g je mol 2-Mercaptobenzthiazol nicht überschritten werden.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren mit einer Gesamtwasser-Menge von höchstens 1500 g und besonders bevorzugt höchstens 1000 g je mol 2-Mercaptobenzthiazol ausgeführt. Unter Gesamtwasser-Menge soll hierbei die Summe aus dem für den Reaktionsansatz verwendeten Wasser und dem durch die Reaktion chemisch gebildeten Wasser verstanden werden.

Von besonderem Vorteil ist es aber, daß das erfindungsgemäße Verfahren bereits mit überraschend geringen Wasser-Mengen ausgeführt werden kann und somit hohe Raum/Zeit-Ausbeuten erzielt werden können. Für den erfindungsgemäßen Erfolg ist es bezüglich der Wasser-Menge im unteren Bereich offensichtlich nur wesentlich, daß die in Wasser suspendierten festen Teilchen eine rührfähige Suspension bilden.

Die Konzentration der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie sollte nicht zu niedrig sein, um nicht die Ausbeuten durch relativ hohe Wassermengen zu erniedrigen. Höherkonzentrierte Wasserstoffperoxid-Lösungen führen zu Einbußen bei der Produkt-Selektivität und sollten auch aus sicherheitstechnischen Gründen ausgeschlossen werden. Vorteilhaft im erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendende Konzentrationen liegen daher im Bereich von 5 bis 30 Gew% Wasserstoffperoxid.

Von Einfluß ist im erfindungsgemäßen Verfahren die Zeit, innerhalb welcher die wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösung in

den Reaktions-Ansatz zudosiert wird: Je länger diese Dosierzeiten gewählt werden, umso höher sind die Produkt-Ausbeuten. Bevorzugt wird innerhalb einer Zeit von mindestens 60 Minuten und besonders bevorzugt von mindestens 150 Minuten dosiert. Auf diese Weise werden im wesentlichen Ausbeuten oberhalb 90%, bezogen auf eingesetztes 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid, erreicht.

Wie schon erwähnt, ist die Reaktionstemperatur im erfindungsgemäßen Verfahren von Einfluß auf die Selektivität. Sie liegt vorteilhaft im Bereich von 30°C bis 70°C; die besten Ergebnisse werden erfindungsgemäß bei Reaktionstemperaturen im Bereich von 40°C bis 60°C erzielt. Oberhalb 70°C und unterhalb 30°C werden schlechtere Produkt-Ausbeuten erhalten, im letzteren Fall überraschend verbunden mit verstärkter Nebenprodukt-Bildung (z.B. Sulfit, Sulfat sowie Sulfin- und Sulfonsäuren von 2-Mercaptobenzthiazol).

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auf sehr einfache Weise ausführen. Hilfsstoffe, wie Katalysatoren oder Lösungsmittel, sind nicht erforderlich. Zusätze von wasser-mischbaren Lösungsmitteln, wie Alkohole, können unter Umständen vorteilhaft sein, beispielsweise um die Rührbarkeit des Reaktionsgemisches zu verbessern. Bevorzugt wird aber ohne zusätzliche Lösungsmittel gearbeitet und die Wassermenge so gewählt, daß ein rührfähiges Gemisch der Startverbindungen in Form einer feinen homogenen Suspension gebildet wird, beispielsweise 2 Gewichtsteile Wasser je 1 Gewichtsteil 2-Mercaptobenzthiazol/Amin-Gemisch.

Im allgemeinen werden das 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid und das Amin zusammen mit Wasser in einem Reaktionsgefäß gemischt und auf

Reaktionstemperatur, beispielsweise 50°C, aufgeheizt. Es kann aber ebenso das aus 2-Mercaptobenzthiazol und dem jeweiligen Amin, insbesondere Cyclohexylamin, gebildete Salz vorgelegt werden. In diesem letzteren Falle muß nur noch diejenige Menge an Amin zugeführt werden, die für den jeweils gewünschten stöchiometrischen Überschuß erforderlich ist. Zu dem gerührten Gemisch wird dann die wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösung gleichmäßig zudosiert, wobei der Inhalt des Reaktionsgefäßes weiterhin auf Reaktionstemperatur gehalten wird. Nach Dosierende folgt eine relativ kurze Nachreaktionsphase, beispielsweise von ca. 30 Minuten, bei derselben Temperatur. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das feste Reaktionsprodukt abfiltriert und mit Wasser gewaschen, gegebenenfalls nach vorangehender Wäsche mit einer Mischung aus dem jeweils eingesetzten Amin und Wasser. Aus der Mutterlauge kann durch Destillation das Amin zurückgewonnen werden, gegebenenfalls auch nicht umgesetztes 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid.

Die Reinheit wird durch Titration, HPLC und den Schmelzpunkt bestimmt.

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne zusätzliche Reinigungsmaßnahmen erhältliche Produkt zeichnet sich durch hohe Reinheit mit Werten oberhalb 98% aus.

Das erfindungsgemäße Verfahren erfüllt wesentliche Kriterien für ein umweltfreundliches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von N-Cyclohexylbenzthiazolyl-2-sulfenamiden: Es wird weitgehend eine Abwasserbelastung vermieden, insbesondere durch die Abwesenheit von Beiprodukten und

Hilfsstoffen, wie Katalysatoren und im allgemeinen auch Lösungsmittel, es wird ein umweltverträgliches Oxidationsmittel eingesetzt, es wird von einfachen chemischen Verbindungen in geringem stöchiometrischem Überschuß ausgegangen und dabei in einfacher, druckloser Reaktionsführung ein reines Endprodukt in im Vergleich zum Stand der Technik überlegen hoher Ausbeute und hoher Selektivität erhalten.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Versuchsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In einem 1-l-Reaktor mit Rührer, Rückflußkühler und Dosiervorrichtung wurden 175 g 95,5%iges 2-Mercaptobenzthiazol (1 mol), 500 g Wasser und 118 g Cyclohexylamin (1,2 mol) gut durchmischt. Die dabei erhaltene feine Suspension des Cyclohexylaminsalzes von 2-Mercaptobenzthiazol wurde auf 50°C gebracht und unter intensivem Rühren mit einer 12,6%igen wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (1,1 mol) umgesetzt, die in innerhalb 5 h zudosiert wurde. Die Reaktionstemperatur wurde dabei stets auf 50°C gehalten. Anschließend wurde 30 min bei der gleichen Temperatur weitergerührt. Der Niederschlag wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert und mit einer 10%igen wäßrigen Cyclohexylamin-Lösung, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet.

So wurden 250,2 g eines Produktes erhalten, das in seinen analytischen Daten (Elementaranalyse, IR, ¹HNMR) mit Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid identisch ist.

Die Mutterlauge enthielt noch 4,3 g nicht umgesetztes 2-Mercaptobenzthiazol. Damit beträgt der 2-Mercaptobenzthiazol-Umsatz 97,4% und die Ausbeute an Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid 94,8% d.Th.

Die Reinheit des Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid-Produktes beträgt 99,1% (Titration nach Lichty, J. Applied Chem., 2, 26, (1963)), der Schmelzpunkt 100-101°C.

Beispiel 2

Es wird wie Beispiel 1 gearbeitet, aber die Wasserstoffperoxid-Lösung innerhalb 3,5 h zudosiert. Dabei wurde Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid in einer Ausbeute von 92,6% d.Th. erhalten (Reinheit 98,5%).

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, aber die Wasserstoffperoxid-Lösung innerhalb 1 h zudosiert. Dabei wurde Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid in einer Ausbeute von 89,5% d.Th. erhalten.

Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 2 gearbeitet, aber die Reaktionstemperatur auf 60°C erhöht. Dabei wurde Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid in einer Ausbeute von 93,4% d.Th. erhalten (Reinheit 98,2%).

Beispiel 5

In diesem Beispiel wird Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid anstelle von 2-Mercaptobenzthiazol eingesetzt.

In der in Beispiel 1 beschriebenen Reaktionsvorrichtung wurden 332 g Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid (0,5 mol),

1,2 mol Cyclohexylamin und 640 g Wasser unter intensivem Rühren zur Reaktion gebracht und auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb 3,5 h 140 g einer wäßrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (0,55 mol) zudosiert. Das Produkt wurde wie in Beispiel 1 abgetrennt und in einer Ausbeute von 96,7% d.Th. gewonnen (Reinheit 98%).

Beispiel 6

Es wurde wie in Beispiel 2 gearbeitet, aber das 2-Mercaptobenzthiazol und Cyclohexylamin in 630 g Wasser vorgelegt, und das Wasserstoffperoxid in 24,6%iger Lösung (1,1 mol in 152 g Lösung) zudosiert.

Dabei wurde Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid in einer Ausbeute von 90,4% d.Th. erhalten (Fp. 100-101°C).

Beispiel 7

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, aber nur 1,1 mol Cyclohexylamin eingesetzt.

Dabei wurde Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid in einer Ausbeute von 92,8 % gewonnen (Fp. 100-101 °C).

Beispiel 8

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, aber bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C. Dabei wurde Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid in einer Ausbeute von 92,1 % d.Th. erhalten (Fp. 99-101 °C).

Beispiel 9

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, aber bei einer Reaktionstemperatur von 30 °C. Dabei betrug die Ausbeute an Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid 87,1 % und der 2-Mercaptobenzthiazol-Umsatz 93,8 % d.Th. (Fp. 99-101 °C).

Beispiel 10

Dieses Beispiel zeigt den starken Einfluß der Wassermenge auf die Produktausbeute.

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, aber die Wassermenge zur Herstellung der Suspension aus Mercaptobenzthiazol und Cyclohexylamin wurde von 500 g auf 750 g erhöht. Es wurde dabei eine Produktausbeute von nur 83 % erzielt (Fp. 99 - 101 °C).

Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

Beispiel 1 aus der DE-A- 31 27 193 wurde nachgearbeitet: In einem 250 ml-Glasreaktor wurden 59,9 g 50%iges wäßriges Cyclohexylamin und 0,1 mol 2-Mercaptobenzthiazol unter starkem Rühren auf 85°C erwärmt, wobei sich das entstehende 2-Mercaptobenzthiazol-Cyclohexylamin-Salz weitgehend löste. Nach Abkühlen auf 45°C wurde während 60 min 92 g 5%iges Wasserstoffperoxid (0,135 mol) unter kräftigem Rühren zudosiert. Nach 30 min Nachrühren bei der gleichen Temperatur wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Niederschlag abfiltriert, mit 10%iger Cyclohexylamin-Lösung und Wasser gewaschen und getrocknet. Dabei wurde Cyclohexylbenzthiazolylsulfenamid in einer Ausbeute von 75,6% d.Th. erhalten (Schmelzpunkt 99-100°C; Reinheit (Titration nach Lichty) 97,6 %).

* * *

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Benzthiazolyl-2-sulfen-
amiden durch Umsetzung eines 2-Mercaptobenz-thiazols
oder Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfids mit einem primären
oder sekundären aliphatischen oder cycloaliphatischen
Amin in Gegenwart von Wasserstoffperoxid als Oxidations-
mittel in wäßrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, daß
zu einer wäßrigen Suspension aus dem jeweiligen Amin und
dem 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Dibenzthiazolyl-2,2'-
disulfid in einem Verhältnis im Bereich zwischen 1.0 bis
1.5 mol Amin je mol 2-Mercaptobenzthiazol bzw. Äqui-
valent Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid bei einer Tempe-
ratur im Bereich von 30 bis 70°C eine wäßrige Wasser-
stoffperoxid-Lösung zudosiert wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Gesamtmenge an Wasser im Reaktionsgemisch 1500 g und
bevorzugt 1000 g je mol 2-Mercaptobenzthiazol nicht
übersteigt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasserstoffperoxid in einer Menge unterhalb 1,35 mol und bevorzugt unterhalb 1,2 mol je mol 2-Mercaptobenzthiazol bzw. je Äquivalent Dibenzthiazolyl-2,2'-disulfid eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Wasserstoffperoxid-Lösung innerhalb einer Zeit von mindestens 60 Minuten und bevorzugt mindestens 150 Minuten dosiert wird.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 30°C bis 70°C und bevorzugt von 40°C bis 60°C ausgeführt wird.
6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Amin Cyclohexylamin eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP92/02917

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. ⁵ : C07D 277/80 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl. ⁵ : C07D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB, A, 2 053 205 (PENNWALT CORPORATION) 4 February 1981, see claims & DE, A, 3 021 429 cited in the application ---	1
A	EP, A, 0 180 869 (BAYER AG) 14 May 1986, cited in the application see claims -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 March 1993 (05.03.93)	Date of mailing of the international search report 15 March 1993 (15.03.93)	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9202917
SA 68436

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/03/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-2053205	04-02-81	US-A- 4258197	24-03-81
		BE-A- 883703	01-10-80
		CA-A- 1145335	26-04-83
		DE-A- 3021429	18-12-80
		FR-A, B 2458543	02-01-81
		JP-A- 56012364	06-02-81
		NL-A- 8003108	10-12-80

EP-A-0180869	14-05-86	DE-A- 3440801	15-05-86
		DE-A- 3564431	22-09-88
		JP-A- 61115075	02-06-86

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Kl. 5 C07D277/80		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C07D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ^o	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	GB,A,2 053 205 (PENNWALT CORPORATION) 4. Februar 1981 siehe Ansprüche & DE,A,3 021 429 in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	EP,A,0 180 869 (BAYER AG) 14. Mai 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche -----	1
<p>^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
05. MAERZ 1993		15. 03. 93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT		HENRY J.C.

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9202917
 SA 68436

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/03/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB-A-2053205	04-02-81	US-A- 4258197	24-03-81
		BE-A- 883703	01-10-80
		CA-A- 1145335	26-04-83
		DE-A- 3021429	18-12-80
		FR-A, B 2458543	02-01-81
		JP-A- 56012364	06-02-81
		NL-A- 8003108	10-12-80

EP-A-0180869	14-05-86	DE-A- 3440801	15-05-86
		DE-A- 3564431	22-09-88
		JP-A- 61115075	02-06-86

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82