

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

**223275**  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 277/66

(22) Přihlášeno 10 09 81

(21) (PV 6673-81)

(40) Zveřejněno 31 12 82

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

PAŠTÁLKA KAREL ing., CHRUDIM, ŠUŠKA VALDEMAR ing.,  
PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 2-(-4-aminofenyl-)-6-methylbenzothiazolu

1

2

Vynález se týká způsobu přípravy 2-(-4-aminofenyl-)-6-methyl-benzothiazolu, který se používá jako meziprodukt pro výrobu barviv. Produkt se vyrábí tavením 4-aminotoluenu se sírou za přítomnosti sody a podstatá spočívá v tom, že se síra rovnoměrně dávákuje do p-aminotoluenu.

Vynález se týká způsobu přípravy 2-(4-aminofenyl)-6-methyl-benzothiazolu, důležitého meziproductu pro výrobu barviv.

Všechny dosud známé a popsané přípravy výše uvedené sloučeny spočívají v tavení směsi 4-aminotoluenu se sírou za přítomnosti malého množství sody na odstranění, popřípadě přítomné kyseliny v síře. Ze získané reakční směsi se potom nejprve vakuově oddestiluje nezreagovaný 4-aminotoluen, potom mezifrakce složená zejména z velkého počtu nejruznějších reakčních meziproductů a malé části výše uvedené báze a nakonec se predestiluje již poměrně čistá báze, kterou je ovšem nutno před dalším použitím rekrystalovat ještě z ethanolu. Jiný způsob izolace této báze spočívá ve vakuovém oddestilování 4-aminotoluenu a v dalším zpracování destilačního zbytku technikou exsorpce inertním plynem, například dusíkem nebo kyslíčnickem uhličitým. Získávají se rovněž dvě frakce složení popsaného výše, přičemž bázi tímto způsobem izolovanou není nutno rekrystalovat z organického rozpouštědla vzhledem k její vysoké čistotě. Výtěžek báze získané technikou destilace a rekrystalizace z organického rozpouštědla se pohybuje zpravidla v rozmezí 57 až 59 % teorie. Výtěžek báze izolované technikou exsorpce se pohybuje v rozmezí 40 až 45 % teorie. Společnou nevýhodou výše popsaných postupů přípravy a izolace čisté báze je tedy poměrně nízký výtěžek čisté báze použitelné pro další zpracování na barvivo a tím i velký objem odpadů a vynaložené práce vztažených na jednici výrobku, větší spotřeba energie a nižší stupeň využití aparatury.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy 2-(4-aminofenyl)-6-methylbenzothiazolu tavením 4-aminotoluenu se sírou, za přítomnosti sody podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že síra je během reakce rovnoměrně dávkována do 4-aminotoluenu.

Navržený způsob přípravy báze zvyšuje výtěžek reakce téměř o polovinu, čímž se výše zmíněné náklady dostávají na úroveň obvyklou u jednostupňové syntézy a přitom dochází k dalekosáhlému snížení objemu neužitečných odpadů, spotřeby energií a lidské práce, vztaženo na jednici výrobku.

Ověřený a navrhovaný způsob přípravy báze spočívá v kinetickém řízení průběhu reakce spojitým či impulsním dávkováním síry do 4-aminotoluenu s přídavkem sody. Způsob vedení reakce má hned několik výhod najednou. Při současném tavení celé náklady probíhá najednou velké množství reakcí nekontrolovatelnou rychlostí a směrem, za vzniku velkého množství reakčních meziproductů a produktů vedlejších konkurenčních reakcí, jejichž počet a rychlost nelze při tomto způsobu vedení reakce nijak ovlivnit. V okamžiku kdy se spotřebuje

všecká síra tím, že vstoupí do vznikajících sírných sloučenin anebo unikne v podobě sirovodíku při probíhajících dehydrogenačních pochodech, velké množství těchto reakčních meziproductů zůstane nedoreagováno a chemicky se dále z největší části nemění ani při sebeděle trvajícím tavení. Teplotu takto probíhajících tavení je mimo to nutné při průmyslovém využití zvyšovat jen velmi zvolna od cca 170 °C do 210 °C až 220 °C během asi 24 hodin z toho důvodu, aby se unikající sirovodík stačil zachytit v absorpčním zařízení. Přitom je známo i ze starší literatury, že nižší teploty jsou příznivější pro průběh jaderných substitucí v poloze orto k aminoskupině a vedou ke vzniku a průběhu nežádoucích bočních reakcí, jejichž produktem jsou z největší části pouze obtížné balastní látky snižující výtěžek a kvalitu produktu.

Zvýšení teploty reakce při dávkování síry má za následek i zvýšení reakční rychlosti jednotlivých reakčních mezistupňů a počítáme-li s obecnou kinetickou zkušeností, že zvýšení teploty reakce o 10 °C zvyšuje její rychlost cca dvojnásobně, tak potom v tomto případě je možno kalkulovat se zvýšením rychlosti až šestinásobným. Vyšší teplota reakce mimo to na podkladě známých faktů podporuje substituci do postranního řetězce p-aminotoluenu, což je příznivé pro vznik reakčních meziproductů vedoucích až ke konečnému žádanému produktu. Postupné dávkování síry do reakce vede mimo to k tomu, že reaguje přednostně s produkty již proběhnuvších thionačních reakcí, takže nedochází k jejich nežádoucímu hromadění. Vznikající finální báze je naproti tomu k další reakci již méně náchylná a při současném zředění daném poměrem síry ku předloženému 4-aminotoluenу již dále značně nereaguje. Použitý poměr síry ku předloženému 4-aminotoluenу na výše uvedených poznátcích nic nemění a projeví se pouze na výtěžku finální báze jak dokumentují následující příklady provedení.

#### Příklad 1

Do čtyřhrdlé baňky opatřené míchadlem, zpětným chladičem chlazeným vodou, teploměrem a vyhřívanou děličkou bylo předloženo 1000 g 4-aminotoluenu a 2 g bezvodé sody. Obsah baňky byl vyhřát k varu a za konstantního refluxu 4-aminotoluenu bylo do baňky během 16 hodin rovnoměrně nadávkováno celkem 358 g roztavené síry. Reakční směs byla potom udržována za míchání ještě dvě hodiny na teplotě 210 °C. Zavedením vakua byl oddestilován všechen nezreagovaný 4-aminotoluen. Destilační zbytek byl zahřát na teplotu 285 °C a do taveniny byl za míchání zaveden dusík. Tuhý produkt byl jímán v textilním sáčku z bavlněné tkaniny. Reakcí vzniklo:

Hmotnostní bilance:

|                |       |
|----------------|-------|
| sirovodík      | 278 g |
| 4-aminotoluen  | 416 g |
| izolovaná báze | 384 g |
| pryskyřice     | 282 g |

Docílený výtěžek báze odpovídá 58,7 % teorie, vztaženo na zreagovaný 4-aminotoluen.

#### Příklad 2

Při stejném uspořádání pokusu jako v příkladě 1 a stejné násadě 4-aminotoluenu a

sody bylo během 16 hodin rovnoměrně nadávkováno 300 g síry a reakční směs ponechána k doreagování po dobu 2 hodin při teplotě 210 °C. Další postup byl shodný s příkladem 1.

|                |       |
|----------------|-------|
| sirovodík      | 246 g |
| 4-aminotoluen  | 509 g |
| izolovaná báze | 386 g |
| pryskyřice     | 161 g |

Docílený výtěžek báze odpovídá 70,09 % teorie, vztaženo na zreagovaný 4-aminotoluen.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 2-(4-aminofenyl)-6-methylbenzothiazolu tavením 4-aminotoluen se sírou za přítomnosti sody vyznačující se tím, že se síra během reakce rovnoměrně

dávkuje do 4-aminotoluenu tak, aby doba dávkování nepřekročila 24 hodin.

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačující se tím, že dávkování síry je spojitě.