



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

262463

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 277/80

(22) Přihlášeno 09 04 87

(21) PV 2567-87.T

(40) Zveřejněno 16 08 88

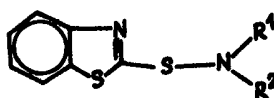
(45) Vydáno 14 07 89

(75)
Autor vynálezu

LIŠKA FRANTIŠEK ing. CSc., FIKAR JIŘÍ ing. CSc.,
DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc., ROUŠAR IVO doc. ing. DrSc.,
KVAPILOVÁ EVA, PRAHA, DURMIS JÚLIUS ing. CSc.,
HOLČÍK JÁN ing. CSc., BRATISLAVA, KUBEČKA TOMÁŠ ing., GOTTWALDOV,
VALENTÍN MARIAN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Způsob přípravy 2-benzothiazolsulfenamidů

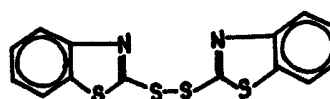
Řešení se týká způsobu přípravy 2-benzothiazolsulfenamidů obecného vzorce I, kde R^1 , R^2 = vodík a/nebo alkyl a/nebo cykloalkyl o počtu uhlíků C_1 až C_{10} nebo skupina $-\text{CH}_2/\text{n}-$, kde $n = 4$ až 6 nebo $-\text{CH}_2/2-\text{O}-\text{CH}_2/2-$, oxidativní kondenzací 2-merkaptobenzothiazolu vzorce II a/nebo bis/2-benzothiazolyl/disulfidu vzorce III s primárními nebo sekundárními aminy vzorce IV, kde R^1 , R^2 mají výše uvedený význam, působením terciárního butylhydroperoxidu.



(I)



(II)



(III)



(IV)

Vynález se týká způsobu přípravy 2-benzothiazolsulfenamidů obecného vzorce I, kde $R^1, R^2 =$ vodík a/nebo alkyl a/nebo cykloalkyl o počtu uhlíků C_1 až C_{10} nebo skupina $-CH_2/n-$, kde $n = 4$ až 6 nebo $-CH_2/2-O-CH_2/2-$, oxidativní kondenzací 2-merkaptobenzothiazolu vzorce II a/nebo bis/2-benzothiazolyl/disulfidu vzorce III s aminy obecného vzorce IV, kde $R^1, R^2 =$ vodík a/nebo alkyl a/nebo cykloalkyl o počtu uhlíků C_1 až C_{10} nebo skupina $-CH_2/n-$, kde $n = 4$ až 6 nebo $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$.

Amidy 2-benzothiazolsulfenové kyseliny, zejména pak N-cyklohexyl 2-benzothiazolsulfenamid /I, $R^1 = H, R^2 =$ cyklohexyl/ nebo morfolid /I, $R^1, R^2 = -CH_2/2-O-CH_2/2-$ se používají jako moderní urychlovače vulkanizace kaučuku. Dále mohou být použity jako fungicidy nebo antioxidanty do mazacích olejů a do polyolefinů. Připravují se řadou syntéz, z nichž největší průmyslový význam má reakce 2-merkaptobenzothiazolu s primárními nebo se sekundárními aminy prováděná působením vodných roztoků chlornanu sodného /Carr E. L., Smith G. E. P., Alliger G.: J. Org. Chem. 14, 921 /1949// nebo peroxidu vodíku /Böhm S., Wedemeyer K.: Ger. Offen. 2 726 901 /1979//.

Při aplikaci chlornanu sodného jako oxidačního činidla pro reakci 2-merkaptobenzothiazolu vzorce II s aminy obecného vzorce IV je nutné používat relativně zředěné roztoky chlornanu sodného 15 až 18 % hmotnostních. V důsledku toho vzniká jako vedlejší produkt reakce zředěný roztok chloridu sodného, solanky. Takovýto roztok zředěné solanky způsobuje ekologické problémy, protože není použitelný pro regeneraci a zpravidla se vypouští do odpadních vod.

Při aplikaci peroxidu vodíku je zpravidla nutné během regenerace použitého aminu oddestilovat značné množství vody.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy 2-benzothiazolsulfenamidů obecného vzorce I, kde $R^1, R^2 =$ vodík a/nebo alkyl a/nebo cykloalkyl o počtu uhlíků C_1 až C_{10} nebo skupina $-CH_2/n-$, kde $n = 4$ až 6 nebo $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, oxidativní kondenzací 2-merkaptobenzothiazolu vzorce II a/nebo bis/2-benzothiazolyl/disulfidu vzorce III s aminy obecného vzorce IV, kde $R^1, R^2 =$ vodík a/nebo alkyl a/nebo cykloalkyl o počtu uhlíků C_1 až C_{10} nebo skupina $-CH_2/n-$, kde $n = 4$ až 6 nebo $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se oxidativní kondenzace provádí působením terciárního butylhydroperoxidu. Podle dalšího významu vynálezu se jako výchozí látka vzorce IV použije cyklohexylamin nebo morfolin. Terciární butylhydroperoxid se přidává v čistém stavu nebo v roztoku vody a/nebo alkoholu, výhodně pak terciárního butylalkoholu a/nebo ve formě směsi spolu s terciárním butylalkoholem a acetonem, která vzniká při výrobě terciárního butylhydroperoxidu oxidací isobutanu kyslíkem. Teplota reakční směsi se udržuje chlazením a rychlostí přidávání terciárního butylhydroperoxidu v rozmezí 10 až 50 °C. Poté následuje odpaření přebytečného aminu a terciárního butylalkoholu a/nebo zpracování destilačního zbytku s vodou. Vyloučený sulfenamid obecného vzorce I se promyje vodou a/nebo se čistí destilací nebo krystalizací.

Ůčinek postupu podle vynálezu spočívá v tom, že oxidací směsi 2-merkaptobenzothiazolu vzorce II a/nebo bis/2-benzothiazolyl/disulfidu vzorce III s aminy obecného vzorce IV působením terciárního butylhydroperoxidu vznikají sulfenamidy obecného vzorce I a jako vedlejší produkt reakce vzniká terciární butylalkohol, který se odstraní destilací.

Výhodou postupu podle vynálezu je možnost použití terciárního butylhydroperoxidu, který je průmyslově dostupný oxidací isobutanu a který při reakci přechází na terciární butylalkohol. Terciární butylalkohol lze odstranit destilací spolu s přebytečným aminem a rektifikací jej oddělit od použitého aminu a případně jej použít pro výrobu terciárního butylhydroperoxidu.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

2-merkaptobenzothiazol /8,4 g; 0,05 mol/ byl rozpuštěn v morfolinu /21,8 g; 0,25 mol/ za míchání při 48 °C. Ke vzniklému roztoku byl poté přikapáván za míchání 70 % /hmotnostní/ vodný roztok terciárního butylhydroperoxidu /7,71 g; 0,06 mol/ tak, aby teplota míchané reakční směsi nepřestoupila 30 °C. Po jednohodinovém míchání bylo k reakční směsi přilito 200 ml vody a vyloučený produkt byl odfiltrován a promyt vodou. Bylo získáno 12,5 g /85,5 %/ morfolinu 2-benzothiazolsulfenové kyseliny o teplotě tání 76 až 81 °C, jehož struktura byla potvrzena NMR spektry.

P ř í k l a d 2

K míchanému roztoku 2-merkaptobenzothiazolu /8,4 g; 0,05 mol/ v morfolinu /21,8 g; 0,25 mol/ byl za míchání přikapáván 70 % /hmotnostní/ roztok terciárního butylhydroperoxidu ve vodě tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 35 °C. Po jednohodinovém míchání reakční směsi byl z reakční směsi vakuově odpařen morfolin a terciární butylhydroperoxid a destilační zbytek byl zpracován s vodou. Vyloučený krystalický produkt byl odfiltrován, promyt vodou. Bylo získáno 11,2 g /81 %/ morfolinu 2-benzothiazolsulfenové kyseliny o teplotě tání 81 °C, jehož struktura byla potvrzena NMR spektry.

P ř í k l a d 3

K míchanému roztoku 2-merkaptobenzothiazolu /8,4 g; 0,05 mol/ v piperidinu /21,29 g; 0,25 mol/ byl za míchání přikapáván 70 % /hmotnostní/ roztok terciárního butylhydroperoxidu ve vodě tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 35 °C. Po jednohodinovém míchání reakční směsi byl odpařen přebytečný piperidin a terciární butylalkohol a krystalický destilační zbytek byl překrystalizován z vodného ethanolu. Bylo získáno 6,3 g /50 %/ piperidinu 2-benzothiazolsulfenové kyseliny o teplotě tání 67 až 71 °C, jehož struktura byla potvrzena NMR spektry.

P ř í k l a d 4

K míchanému roztoku 2-merkaptobenzothiazolu /8,4 g; 0,05 mol/ v cyklohexylaminu /24,79 g; 0,25 mol/ a terciárním butylalkoholu /20 ml/ byl přikapáván 70 % /hmotnostní/ roztok terciárního butylhydroperoxidu /7,7 g; 0,8 mol/ tak, aby teplota reakční směsi nepřestoupila 30 °C. Po dvouhodinovém míchání byla reakční směs zředěna vodou. Vyloučený krystalický produkt byl odfiltrován a promyt vodou. Bylo získáno 7,3 g /55 %/ N-cyklohexylamidu 2-benzothiazolsulfenové kyseliny o teplotě tání 102 až 104 °C, jehož struktura byla potvrzena NMR spektry.

P ř í k l a d 5

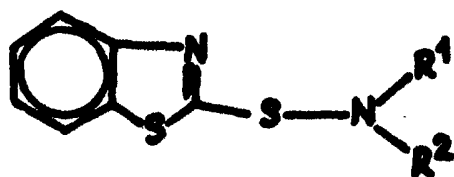
K míchanému roztoku 2-merkaptobenzothiazolu /8,4 g; 0,05 mol/ v morfolinu byla za míchání přikapávána vodná emulze obsahující 30 % /hmotnostní/ terciárního butylhydroperoxidu /18,0 g; 0,6 mol/ a teplota reakční směsi byla udržována na 35 °C. Z reakční směsi se vyloučily krystaly produktu, který po odfiltrování a po promytí vodou vykazoval teplotu tání 80 až 83 °C a který byl NMR spektry identifikován jako morfolid 2-benzothiazolsulfenové kyseliny /6,0 g; 47,5 %/.

P R E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

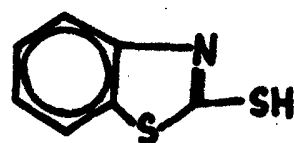
1. Způsob přípravy 2-benzothiazolsulfenamidů obecného vzorce I, kde R^1, R^2 = vodík a/nebo alkyl a/nebo cykloalkyl o počtu uhlíků C_1 až C_{10} nebo skupina $-CH_2/ -$, kde $n = 4$ až 6 nebo $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, oxidativní kondenzací 2-merkaptobenzothiazolu vzorce II a/nebo bis/2-benzothiazolyl/disulfidu vzorce III s aminy obecného vzorce IV, kde R^1, R^2 = vodík a/nebo alkyl a/nebo cykloalkyl o počtu uhlíků C_1 až C_{10} nebo skupina $-CH_2/ -$, kde $n = 4$ až 6 nebo $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, vyznačující se tím, že oxidativní kondenzace se provádí působením terciárního butylhydroperoxidu.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se jako výchozí látka vzorce IV použije cyklohexylamin nebo morfolin.

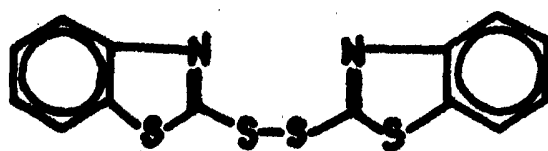
1 výkres



(I)



(II)



(III)



(IV)