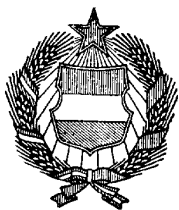


MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

179918

Bejelentés napja: 1979. IV. 13.

(AO—478)

Elsőbbsége: 1978. IV. 15. (P 28 16 407.0,
P 28 16 503.9) Német Szövetségi Köztársaság

Közzététel napja: 1982. V. 29.

Megjelent: 1984. V. 31.

Nemzetközi osztályozás:

NSZO₃
C 07 D 277/72



Feltalálók:

dr. Bergfeld Manfred vegyész, Erlenbach,
dr. Zengel Hans-Georg mérnök, Kleinwallstadt,
dr. Praetorius Heinz vegyész, Düren,
Német Szövetségi Köztársaság

Szabadalmas:

Akzo NV,
Arnhem,
Hollandia

Eljárás 2-merkaptó-benzotiazol előállítására

1

A találmány tárgya új eljárás 2-merkaptó-benzotiazol előállítására oly módon, hogy nitro-benzolt vagy nitro-benzolt, kénhidrogént és szén-diszulfidot — a nitro-benzol és kénhidrogén, illetve nitrozo-benzol és kénhidrogén molaránya 1:3—1:6, illetve 1:1,5—1:4; a nitro-benzol, illetve nitrozo-benzol és szén-diszulfid molaránya 1:1—1:3 — adott esetben nyomás alatt és legalább 200—300 °C végsőhőmérsékleten reagáltatunk.

A 2-merkaptó-benzotiazolt először A. W. Hofmann írta le 1887-ben. Ezt a vegyületet, valamint származékait — az úgynevezett „merkaptokat” ma nagy mennyiségben állítják elő és a legfontosabb vulkanizálás-gyorsítók közé tartoznak.

A 2-merkaptó-benzotiazol előállítására számos szintézis ismeretes. A legfontosabb előállítási eljárások szerint o-nitro-klór-benzolt, kénhidrogént és szén-diszulfidot vagy anilint, ként és szén-diszulfidot reagáltatnak [Ulmans Encyklopädie der technischen Chemie, 3. kiadás, Verlag Urban und Schwarzenberg, München, Berlin, 12. 304 (1960)].

A régebbi szakaszos eljárás értelmében o-nitro-klór-benzolt felesleges mennyiségű nátrium-hidrogén-szulfiddal — előbb mintegy 100 °C hőmérsékleten — reagáltatnak, majd a kapott 2-amino-tiofenolt tartalmazó reakcióelegyet lehűtik, hozzáadnak felesleges mennyiségű szén-diszulfidot és újból felhevítik mintegy 80—90 °C hőmérsékletre. Lehűlés után a reakcióelegyet meg-savanyítják, aminek hatására kiválik a 2-merkaptó-benzotiazol. A nyersterméket a kalciumsóján keresztül tisztítják. A tiszta termék kitermelése mintegy 85%.

179918

2

Az újabb folyamatos ipari eljárás értelmében anilint kén szén-diszulfidos oldatával emelt hőmérsékleten (250—285 °C) és mintegy 148 atmoszféra nyomáson reagáltatunk. Ebben a reakciófolyamatban a gyűrűzárási reakció a sebesség-meghatározó lépés, amelyhez drasztikus (l. fent) reakciókörülményeket, valamint katalizátort — például foszfort vagy higanyt és jódvegyületeket — is kell alkalmazni. E reakciókörülmények következtében a kapott nyers merkaptó-benzotiazol kátrányszerű melléktermékkel szennyezett és ezért oldással és kénsavas kicsapással tisztítani kell. A tiszta merkaptó-benzotiazol kitermelése mintegy 80%.

Ismeretes a 2-merkaptó-benzotiazol olyan előállítási eljárása, amely nitro- vagy nitrozo-vegyületet — például nitro-benzolt is alkalmaz. A 2 001 587 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint anilint, szén-diszulfidot és nitro-benzolt autoklávban 220 °C hőmérsékleten 6 órán keresztül hevítenek. Ilyenkor a szén-diszulfid az anilinnel addíciós terméket ad, és a nitro-benzolt használják — az elemi kén helyett — a gyűrűzárási reakcióhoz; a nitrogén-vegyület egyidejűleg alacsonyabb értékűvé redukálódik. A reakcióelegyet ezután nátrium-hidroxid-oldatban oldják, szűrik, majd hozzáadnak sósav- vagy kénsav-oldatot, aminek hatására kiválik a 2-merkaptó-benzotiazol.

A 179 306 számú szovjet szabadalmi leírás [Chem. Abstr. 65. 2268f (1966)] szerint anilint, ként, nitro-benzolt és szén-diszulfidot emelt hőmérsékleten és emelt nyomáson olvadékban reagáltatnak. Ehhez a szintézishez 5 mól anilinhez 2 mól nitro-benzolt alkalmaznak.

A nitrobenzol ebben a reakcióban nem az egyetlen aromás kiindulási anyag és gyűrűzárási reakciópartner — mint ahogy a találmány szerinti reakcióban az — hanem oxidálószerként szolgál. Ennek az eljárásnak a szelektivitása és a kitermelése is csekély, a reakcióidő pedig hosszú.

A találmány szerinti eljárás azzal tűnik ki — az anilin-kiindulási anyagon alapuló eljárással szemben —, hogy nem anilinnél indulunk ki, illetve anilint is alkalmazunk, hanem magasabb oxidációs számú, analóg nitrogén-tartalmú vegyületet — nevezetesen nitro-benzolt vagy nitrozo-benzolt — alkalmazunk.

A találmány szerinti eljárás — az ismert eljárásokhoz képest — sokkal enyhébb reakciókörülményeket és rövidebb reakcióidőt alkalmaz, ugyanakkor nagyobb szelektivitást és kitermelést eredményez.

A találmány szerinti új eljárás a 2-merkaptobenzotriazol előállítására — mint említettük — abból áll, hogy nitro-benzolt vagy nitrozo-benzolt, kénhidrogént és szén-diszulfidot — a nitro-benzol és kénhidrogén, illetve nitrozo-benzol és kénhidrogén molaránya 1:3—1:6, illetve 1:1,5—1:4; a nitro-benzol, illetve nitrozo-benzol és szén-diszulfid molaránya 1:1—1:3 — adott esetben nyomás alatt és legalább 200—300 °C végső hőmérsékleten reagáltatunk.

A találmány szerinti eljárás egy előnyös fogatosítási módja szerint először nitro-benzolt és kénhidrogént 1:3—1:6 molarányban, adott esetben nyomás alatt, 100—170 °C hőmérsékleten reagáltatunk, majd az így kapott reakcióelegyet — adott esetben a reakció közben képződött víz elválasztása után — a felhasznált nitro-benzolra vonatkoztatott 1:3 mólekiválensnyi szén-diszulfiddal reagáltatunk 200—300 °C hőmérsékleten („nitro-benzol-eljárásváltozat”).

A „nitro-benzol-eljárásváltozat” egy előnyös fogatosítási módja szerint a nitro-benzol, kénhidrogén és szén-diszulfid reakcióelegyet fokozatosan és lassanként melegítjük, arra vigyázva, hogy amíg a nitro-benzol legnagyobb része le nem reagált, ne emelkedjék a hőmérséklet 170 °C fölé, majd utána legalább 200 °C-ra emeljük a hőmérsékletet.

Mint már ugyancsak említettük, egy igen előnyös fogatosítási mód értelmében először a nitro-benzolt és a kénhidrogént reagáltatjuk, majd elválasztjuk a reakció közben képződött vizet, és ezután adjuk a reakcióelegyhez a szén-diszulfidot.

Meglepő ténynek kell tekintenünk, hogy a nitro-benzol, kénhidrogénnel és szén-diszulfiddal reagáltatva, gyakorlatilag kvantitatíve átalakul 2-merkaptobenzotiazollá. A találmány szerinti reakciót az a) reakcióvázzal szemlélteti.

A reakció azonban lényegesen komplikáltabb, mint ahogy ezt vázlatosan bemutattuk, mert egyedi reakciók sokaságából áll, amelyek részben egymás mellett, részben egymás után mennek végbe. Egyet minden esetre biztonsággal kizárhatunk, nevezetesen azt, hogy a kénhidrogén a nitro-benzolt rögtön kvantitatíve anilinná redukálja, amely ezután szén-diszulfiddal ismert módon 2-merkaptobenzotiazollá alakul. Katalizátor hozzáadása nélkül ugyanis a kénhidrogén a nitro-benzolt csak 150 °C fölötti hőmérsékleten redukálja észlelhető mértékben; főtermékként ilyenkor ugyan mintegy 75%-os kitermeléssel anilint kapunk, de emellett legalább tíz további redukciós, aromás nitrogén-tartalmú csoportú termék képződik. Ha ezt a reakcióelegyet ezután szén-diszulfid-

dal reagáltatjuk, úgy a felhasznált nitro-benzolra számítva mégis csaknem kvantitatív kitermeléssel kapjuk a 2-merkaptobenzotiazolt. Ez azt jelenti, hogy a kitermelés nagyobb, mint amennyi a reakcióelegy anilin-tartalmának megfelel. Ebből azt a meglepő következtetést kell levonnunk, hogy a többi redukciós termék is 2-merkaptobenzotiazollá alakul át. Ha a nitro-benzol kénhidrogén redukcióját 170 °C fölötti hőmérsékleten — például 200 °C hőmérsékleten — végezzük, úgy sűrű polimer termékek képződnek, amelyek legnagyobb része ezután szén-diszulfiddal reagáltatva már nem ad 2-merkaptobenzotiazolt.

Mint már a fentiekben említettük, a reaktánsok, azaz a nitro-benzol, kénhidrogén és szén-diszulfid sztöchiometriai aránya 1:2:1. A kénhidrogén és szén-diszulfid feleslege előnyösen befolyásolja a 2-merkaptobenzotiazolhoz vezető reakció szelektivitását és a termék tisztaságát. 1 mól nitro-benzolra tehát 3—6 mól kénhidrogént és 1—3 mól szén-diszulfidot alkalmazunk. Különösen előnyös az 1:3,2—4:1,2—2,2 nitro-benzol:kénhidrogén:szén-diszulfid molarány. Nagyobb kénhidrogén- és szén-diszulfid-feleslegek nem befolyásolják hátrányosan a reakciót, gazdasági szempontból azonban nem ajánlható.

A „nitro-benzol-eljárásváltozat”-nál nem kritikus tényező a nyomás; az alkalmazott reakcióhőmérséklet határozza meg a reakciókomponensek parciális nyomásait. Mint minden tömegátmenet által meghatározott reakció esetében, a reakcióidő jelen esetben is függ a nyomástól, ezért például a kénhidrogén nyomásának a növelésével csökkenthető a reakcióidő. Túl magas nyomás esetében azonban a készülékben lépnek fel problémák. Ennek következtében nagyobb beruházások válnak szükségessé, és így az elért eredmények egy része újból veszendőbe megy. Általában széles nyomás-tartományban, 1—500 atmoszféra — előnyösen 5—100 atmoszféra, célszerűen 8—15 atmoszféra — nyomáson dolgozhatunk. A reakciót előnyösen a reaktánsok egyedi parciális nyomásain folytatjuk le.

A találmány szerinti „nitro-benzol-eljárásváltozat”-nál a nyomással ellentétben a reakcióhőmérsékletnek fontos hatása van. Míg például mintegy 100 °C hőmérsékleten gyakorlatilag még nem megy végbe a reakció, addig 100 °C fölötti hőmérsékleten a nitro-benzol redukciója először lassan megindul, majd 150 °C hőmérséklet fölött elég gyorsan végbemegy. Eközben különböző, alacsonyabb oxidációs számú nitrogénatomot tartalmazó nitrogén-vegyületek keletkeznek. Ha a reakcióelegyben szén-diszulfid is van jelen, úgy egyúttal a reakciótermékek a szén-diszulfiddal már csekély mértékben ciklizálódnak. A találmány szerinti eljárás szempontjából igen lényeges, hogy a reakció hőmérséklete ne lépje túl a 170 °C-t, mielőtt a nitro-benzol legnagyobb része redukálódott volna, mert ellenkező esetben kátránszerű melléktermékek képződnek, amelyek csökkentik a kitermelést és a 2-merkaptobenzotiazol-termék tisztaságát. Ezután 170 °C fölötti — elsősorban 200 °C fölötti — reakcióhőmérséklet esetében relatíve gyorsan megy végbe a ciklizálási reakció a redukciós termékek és a szén-diszulfid között, és keletkezik a 2-merkaptobenzotiazol.

Előnyösen úgy járunk el, hogy a nitro-benzol és kénhidrogén reakcióját — az első lépést — 150—170 °C hőmérsékleten folytatjuk le, majd a kapott reakcióelegyet 200—250 °C hőmérsékleten reagáltatjuk a szén-diszulfiddal. A ciklizálást végezhetjük magasabb — például

legfeljebb 350 °C — hőmérsékleten is. Ez azonban gazdasági szempontból sem, de egyébként sem ajánlatos, mert ezeken a magas hőmérsékleteken a 2-merkaptó-benzotiazol továbbreagál, és ez csökkenti a kitermelést.

A „nitro-benzol-eljárásváltozat” reakcióidejére vonatkozólag nem tehetünk semmiféle általános megállapítást, mivel számos faktortól — például a reakciókomponensek sztöchiometrikus arányaitól, a nyomástól, a reakcióhőmérséklettől és különösképpen a keverés sebességétől függ.

A reakció befejezte igen könnyen állapítható meg, mert a nyomás konstanssá válik. Ugyanis a reakció első lépésében csökken a nyomás a kénhidrogén-fogyással párhuzamosan, a második lépésben megint emelkedik a nyomás, mert 200 °C fölötti hőmérsékleten megindul a ciklizálási reakció és ezzel egyidejűleg újból képződik kénhidrogén. A nitro-benzol teljes átalakulása után, illetve a nitro-benzol és kénhidrogén reakciójából képződött redukciós termékek és a szén-diszulfid reakciójának befejeztével a nyomás állandóvá válik, és már csak a hőmérséklet függvénye.

A találmány szerinti eljárásnak egy másik előnyös foganatosítási módja szerint

a) nitrozo-benzolt, kénhidrogént és szén-diszulfidot 1:1,5—4:1—3 molarányban reagáltatunk, adott esetben nyomás alatt, 200—300 °C hőmérsékleten, vagy

b) nitrozo-benzolt és kénhidrogént 1:1,5—4 molarányban, először 20—100 °C hőmérsékleten, adott esetben nyomás alatt és adott esetben valamilyen inert oldószer jelenlétében reagáltatunk, majd a kapott reakcióelegyet 200—300 °C hőmérsékleten 1 mól nitrozo-benzolra vonatkoztatott 1—3 mólekvalensnyi szén-diszulfiddal reagáltatunk.

E fentiekben említett eljárásváltozat az úgynevezett „nitrozo-benzol-eljárásváltozat”.

A nitrozo-benzol kiindulási anyagot könnyen előállíthatjuk nitro-benzol katalitikus hidrogénezésével. Ha a redukcióban egy új eljárás szerint (P 27 13 602 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi bejelentés) redukálószerként valamilyen alifás, cikloalifás, olefin vagy aromás szénhidrogént alkalmazunk, úgy a redukció magas kitermeléssel és szelektivitással eredményezi a nitrozo-benzolt.

Ugyancsak meglepőnek kell tekintetnünk, hogy a nitrozo-benzolt kénhidrogénnel és szén-diszulfiddal reagáltatva csaknem kvantitatív kitermeléssel kapjuk a 2-merkaptó-benzotiazolt. A reakció összegezett vázlatát a b) reakcióvázlat szemlélteti.

A reakció azonban ez esetben is lényegesen komplikáltabb és az egyedi, részben egymás mellett, részben egymás után lefolyó reakciók sokaságából tevődik össze. Egyet mindenesetre biztonsággal kizárhatunk, nevezetesen azt, hogy a kénhidrogén a nitrozo-benzolt rögtön kvantitatíve anilinná redukálná, amely azután szén-diszulfiddal ismert módon 2-merkaptó-benzotiazollá alakul. A nitrozo-benzol és kénhidrogén reagáltatása ugyan főreakciótermékként, mintegy 75%-os kitermeléssel anilint eredményez, de emellett legalább tíz további redukciós, aromás nitrogén-tartalmú csoportú termék képződik. Ha ezt a reakcióelegyet ezután szén-diszulfiddal reagáltatjuk, úgy a felhasznált nitrozo-benzolra számítva mégis csaknem kvantitatív kitermeléssel kapjuk a 2-merkaptó-benzotiazolt. Ez azt jelenti, hogy a kitermelés nagyobb, mint amennyi a reakcióelegy anilin-tartalmának megfelel. Ebből azt a meglepő következtetést kell

levonnunk, hogy a többi redukciós termék is 2-merkaptó-benzotiazollá alakul át.

Mint már a fentiekben említettük, a reaktánsok, azaz a nitrozo-benzol, kénhidrogén és szén-diszulfid sztöchiometriai aránya 1:1:1. A kénhidrogén és szén-diszulfid feleslege előnyösen befolyásolja a 2-merkaptó-benzotiazolhoz vezető reakció szelektivitását és a termék tisztaságát. 1 mól nitrozo-benzolra tehát 1,5—4 mól kénhidrogént és 1—3 mól szén-diszulfidot alkalmazunk. Különösen előnyös az 1:1,8—3:1,2—1,5 nitrozo-benzol:kénhidrogén:szén-diszulfid molarány. Nagyobb kénhidrogén- és szén-diszulfid-feleslegek nem befolyásolják hátrányosan a reakciót, gazdasági szempontból azonban nem ajánlható.

A „nitrozo-benzol-eljárásváltozat”-nál sem kritikus tényező a nyomás; az alkalmazott hőmérséklet határozza meg a reakciókomponensek parciális nyomásait. Mint minden tömegátmenet által meghatározott reakció esetében, a reakcióidő jelen esetben is függ a nyomástól, ezért például a kénhidrogén nyomásának növelésével csökkenthető a reakcióidő. Túl magas nyomás esetében azonban a készülékben lépnek fel problémák. Ennek következtében nagyobb beruházások válnak szükségessé, és így az elért eredmények egy része újból veszendőbe megy. Általában széles nyomás-tartományban, 1—500 atmoszféra — előnyösen 5—100 atmoszféra, célszerűen 15—65 atmoszféra — nyomáson dolgozhatunk.

A „nitrozo-benzol-eljárásváltozat” reakcióhőmérsékletével kapcsolatban a következőket jegyezzük meg: a nitrozo-benzol redukciója már szobahőmérsékleten hevesen beindul és lefolyása erősen exoterm: a ciklizációs reakciók 200 °C fölötti hőmérsékleten beindulnak és 220 °C vagy e fölötti hőmérsékleten gyorsan és gyakorlatilag kvantitatíve végbemennek. A találmány szerinti eljárás kivitelezése szempontjából ebből a következő következtetéseket vonhatjuk le:

Ha az eljárást úgy végezzük, hogy a nitrozo-benzolt először kénhidrogénnel redukáljuk, úgy ez a reakció 20—100 °C közötti hőmérsékleten megy végbe. Mivel a redukció igen heves lefolyású, a kénhidrogént nagyon lassan és óvatosan kell adagolni, hogy elkerüljük a nitrozo-benzol spontán bomlását. A redukciót ezért célszerűen valamilyen inert oldószer jelenlétében folytatjuk le. Ilyen alkalmas oldószerek az 1—12 szénatomos alifás alkoholok — például metanol, etanol, propanol, izopropanol, butanol, izobutanol, amilalkoholok és izoamilalkoholok —, továbbá ciklohexán, alifás szénhidrogének — például ligroin- és kerozin-frakciók —, aromás és alkil-aromás szénhidrogének — például benzol, toluol, xilolok, etilbenzol és kumol. Előnyös oldószerek a benzol, toluol, xilolok, ciklohexán, metanol, etanol és izopropanol.

A reakcióelegyhez ezután szén-diszulfidot adunk, majd legalább 200 °C hőmérsékletre hevítjük. Mivel a ciklizációs reakció szén-diszulfiddal 2-merkaptó-benzotiazollá ezen a hőmérsékleten még relatíve lassan megy végbe, ezért ajánlatos legalább 220 °C hőmérsékletet — előnyösen 220—265 °C hőmérsékletet — alkalmaznunk.

Ha az eljárást úgy végezzük, hogy a nitrozo-benzolt, kénhidrogént és szén-diszulfidot egyszerre reagáltatjuk, úgy a szén-diszulfid oldó-, illetve hígítószerként hat. A „nitrozo-benzol-eljárásváltozat” a foganatosítási módja értelmében célszerűen úgy járunk el, hogy először feloldjuk, illetve szuszpendáljuk a szilárd nitrozo-

-benzolt szén-diszulfidban, majd bevezetjük a kénhidrogént. A kénhidrogént ez esetben is 20–100 °C hőmérsékleten vezetjük be. Ezen az alacsony hőmérséklet-tartományban, szén-diszulfid jelenlétében is, először redukálódik a nitrozo-benzol, majd felhevítve a reakcióelegyet 200–300 °C hőmérsékletre, végbemegy a ciklizációs reakció.

A találmány szerinti „nitrozo-benzol-eljárásváltozat” szerinti reakciót szakaszosan vagy folyamatosan is lefolytathatjuk. A folyamatos eljárás esetében, előnyös a nitrozo-benzolt feloldjuk szén-diszulfidban, 60–100 °C hőmérsékleten a reakcióelegybe vezetjük a kénhidrogént, majd a reakcióelegyet 220–265 °C ciklizálási hőmérsékletre hevítjük. A ciklizáláshoz alkalmazhatunk magasabb — legfeljebb 350 °C — hőmérsékletet is, ennek azonban gazdasági szempontból nincsen értelme, de egyébként sem ajánlatos, mert ezeken a magas hőmérsékleteken a 2-merkaptó-benzotiazol továbbreagál, és ez csökkenti a kitermelést.

A „nitrozo-benzol-eljárásváltozat” reakcióidejére vonatkozólag nem tehetünk semmiféle általános megállapítást, mivel számos faktortól — például a reakciókomponensek sztöchiometrikus arányaitól, a nyomástól, a reakcióhőmérséklettől és különösképpen a keverés sebességétől függ.

A reakció befejezte igen könnyen megállapítható, mert a nyomás konstanssá válik. Ugyanis a reakció első lépésében csökken a nyomás a kénhidrogén-fogyással párhuzamosan, a második lépésben megint emelkedik a nyomás, mert 200 °C fölötti hőmérsékleten megindul a ciklizálási reakció és ezzel egyidejűleg újból képződik kénhidrogén. A nitrozo-benzol teljes átalakulása után, illetve a nitrozo-benzol és kénhidrogén reakciójából képződött redukációs termékek és a szén-diszulfid reakciójának befejeztével a nyomás állandóvá válik, és már csak a hőmérséklet függvénye.

A találmány szerinti eljárás kiválóan alkalmas a 2-merkaptó-benzotiazol nagyipari előállítására. Maga az eljárás — mint mondtuk — mind szakaszosan, mind folyamatosan végezhető.

A találmány szerinti eljárásnak — az ismert ipari eljárásokhoz képest — számos előnye van. Így például nem igényel katalizátort, és ennek ellenére rövidebb a reakcióidő. Ezen kívül kvantitatív az átalakulás, és így a kitermelési %-ok is lényegesen magasabbak, mint az ismert eljárások esetében. Gazdasági és eljárás-technikai szempontból különösen előnyös, hogy a reakció nem igényel semmiféle további segédanyagot, hogy nem keletkeznek nem kívánt és váratlan szennyező- vagy mel-

létermékek, és hogy — összehasonlítva az ismert eljárásokkal — relative alacsony nyomások alkalmazhatók. A találmány szerinti eljárásban melléktermékként keletkező kén a szén-diszulfid előállításnál értékesíthető, amikoris melléktermékként a találmány szerinti eljáráshoz szükséges kénhidrogén keletkezik.

Végül még rámutatunk arra, hogy a találmány szerinti eljárással kapott 2-merkaptó-benzotiazol igen nagy tisztaságú, ezért a termék további tisztítására nincsen szükség.

Ugyancsak nincsen szükség — összehasonlítva az ismert eljárásokkal — segédanyagok alkalmazására, és az ebből eredő szennyező anyagok eltávolítására.

1–8. példák: (nitrozo-benzol-eljárásváltozat):
(általános előírat)

Egy reakcióedényből (1–2 literes üvegből álló autokláv, amely manométerrel és az alján elvezető szeleppel van felszerelve, vagy 100 ml-es V4A-nemesacélból álló autokláv, amely gázbevezetőcsővel, áramlástörővel, manométerrel és mágneses keverővel, valamint gázvezető szeleppel van felszerelve) a benne levő levegőt kénhidrogénnel eltávolítjuk, majd belevisszük a megfelelő mennyiségű kénhidrogént és nitro-benzolt és a reakcióedényt gondosan lezárjuk. Ezután belepréseljük a kívánt mennyiségű széndiszulfidot és a kapott oldatot 160–170 °C hőmérsékletre hevítjük. Amikor már nem észlelünk további kénhidrogén-fogyást — azaz nyomáscsökkenést —, a reakcióelegyet erőteljes keverés közben 240–250 °C hőmérsékletre hevítjük. A reakció befejeztével — azaz állandó nyomás keletkeztével — megszüntetjük a túlnyomást a reakcióedényben, és az eltávozó gázt gáz-kromatográfiai vizsgálatnak vetjük alá. A reaktort ezután kiürítjük úgy, hogy 150–180 °C hőmérsékleten az oldadékot leengedjük az autokláv alján levő szelepen, vagy szobahőmérsékletre hagyjuk hűlni a reakcióelegyet, a szilárd anyagot metanolban szuszpendáljuk és a képződött kénit lesűrjük. A metanol eltávolítása után a kapott 2-merkaptó-benzotiazol termék tisztaságát titrimetrikusan vagy kromatografikusan (nagy nyomású folyadék kromatográfiával) meghatározzuk. A 2-merkaptó-benzotiazol további tisztítására (például átkristályosításra az alkálifém-són keresztül) nincsen szükség. Polimer termékek — amelyek anilin vagy o-klór-nitro-benzol kiindulási anyag alkalmazása esetén képződnek — itt nem keletkeznek.

Az I. táblázatban összefoglaltuk a reakciókörülményeket, az átalakulás mértékét, valamint a kitermelési adatokat. A kitermelési adatok — amelyeket acidimet-

I. táblázat

Példa száma	Nitrobenzol		Szén-diszulfid		Kénhidrogén		Reakcióhőmérséklet			Nyomás(atm)átalakulás				Kén (%)
	g	mól-arány	g	mól-arány	g	mól-arány	max. °C	felhevítés ideje	összes idő	170°C-ig	végző hőmérsékleten	2-merkaptó-benzotiazol (%)		
1.	6,15	1	6,0	2	6,8	3,9	245	1	3	15	65	100	97,5	100
2.	6,15	1	3,6	1,2	5,8	3,4	250	1	4	12	41	98	92,5	98,5
3.	14,7	1	13,3	1,8	12,7	3,1	245	0,5	3,5	10	83	100	98,2	100
4.	12,31	1	13,3	2,2	12,2	3,5	240	1,5	2,5	18	95	100	98,7	100
5.	123,1	1	133,0	2,2	126,0	3,6	245	2,5	4,5	25	78	100	96,8	100
6.	12,31	1	13,3	2,2	13,4	3,8	200	1,5	2,5	11	52	97	41,5	95,5
7.	12,31	1	13,3	2,2	13,6	3,9	220	1,5	2,5	13	64	100	82,5	99,0
8.	12,31	1	13,3	2,2	13,4	3,8	240	1,5	2,5	12	76	100	99,2	100

rikus és argentometrikus titrálással határoztunk meg — a tiszta 2-merkaptobenzotiazolra vonatkozóan. A 6—8. példák mutatják, milyen nagy mértékben befolyásolja a reakcióhőmérséklet a kitermelést.

9. példa

12,31 g (100 millimól) nitro-benzolt az 1—8. példák-nál ismertetett berendezésben 12,6 g (369 millimól) kénhidrogénnel 3 órán keresztül 165 °C hőmérsékleten és 16 atmoszféra nyomáson reagáltatunk. Az átalakulás 100%-os. A kapott reakcióelegy többek között 77% anilint és 86,5% ként tartalmaz (a %-ok az elméleti értékekre vonatkoznak). A reakcióelegyhez ezután 13,3 g (174 millimól) szén-diszulfidot adunk és 30 percen keresztül 245 °C hőmérsékleten és 20 atmoszféra nyomáson hevítjük. Az átalakulás 100%-os. A kitermelés: 96,2% 2-merkaptobenzotiazol, 99,5% kén, 1,0% benzotiazol és 1,2% 2-anilino-benzotiazol (a %-ok az elméleti értékekre vonatkoznak, a többi példában is).

10. példa

14,7 g (119 millimól) nitro-benzolt az 1—8. példák-nál ismertetett berendezésben 12,6 g (369 millimól) kénhidrogénnel 1 órán keresztül 165 °C hőmérsékleten és 15 atmoszféra nyomáson reagáltatunk. A kapott reakcióelegy többek között 74% anilint és 92% ként tartalmaz. A reakcióelegyhez ezután 13,3 ml (16,7 g; 220 millimól) szén-diszulfidot adunk és 30 percen keresztül 250 °C hőmérsékleten és 19 atmoszféra nyomáson hevítjük. Az átalakulás 100%-os. A kitermelés: 98% 2-merkaptobenzotiazol, 100% kén, 0,5% benzotiazol és 0,5% anilino-benzotiazol.

11. példa

12,31 g (100 millimól) nitro-benzolt az 1—8. példák-nál ismertetett berendezésben 11,4 g (334 millimól) kénhidrogénnel 1 órán keresztül 168—170 °C hőmérsékleten reagáltatunk. E reakció közben a maximális nyomás 17 atmoszféra volt. A reaktort ezután forrón nyomástalanítjuk és a reakció közben keletkező vizet (3,6 g = 200 millimól) frakcionálással eltávolítjuk. A gázvezető szelepet újból elzárjuk és a reakcióedénybe 8,37 g

(6,65 ml = 110 millimól) szén-diszulfidot adagolunk, majd a reakcióelegyet erélyes keverés közben 45 percen keresztül 250 °C hőmérsékleten hevítjük. A reakcióelegy feldolgozását az 1—8. példák-nál leírt módon végzzük. Az átalakulás 100%-os. Kitermelés: 97,9% 2-merkaptobenzotiazol, 99,8% kén, 0,2% benzotiazol és 1,6% anilino-benzotiazol.

10 12—19. példák

(nitrozo-benzol-eljárásváltozat: általános előírat)

Egy gázbevezetőcsővel, áramlástörővel, manométerrel, keverő berendezéssel, valamint gázvezető szeleppel felszerelt, V4A-nemesacélból álló autoklávba acélkapillárison keresztül nitrozo-benzolt és megfelelő mennyiségű szén-diszulfidot vezetünk. Ezután szobahőmérsékleten a reakcióedénybe préseljük a kívánt mennyiségű kénhidrogént. Eközben jelentős mértékben észlelhető az exoterm reakció lefolyása. A reakcióelegyet ezután erélyes keverés közben gyorsan felhevítjük 240—250 °C hőmérsékletre. A reakció befejezte után — állandó kénhidrogén-nyomás beálltával — a reakcióelegyet még további 15 percig keverjük 245 °C hőmérsékleten, majd kiürítjük a reakcióedényt. Ehhez a reakcióelegyet 180 °C hőmérsékleten olvadákként a merülő csővön keresztül leengedjük, vagy lehűtjük a reakcióelegyet szobahőmérsékletre, a szilárd anyagot metanolban szuszpendáljuk és a képződött ként leszűrjük. A metanol eltávolítása után kristályos alakban marad vissza a tiszta 2-merkaptobenzotiazol. A 2-merkaptobenzotiazol további tisztítására (például átkristályosítására az alkálifém-són keresztül) nincsen szükség, mivel polimer termékek nem keletkeznek. A kapott termék tisztaságát acidimetrikus és argentometrikus titrálással, valamint folyadékkromatográfiás analízissel ellenőrizzük.

A II. táblázatban összefoglaltuk a reakciókörülményeket, az átalakulás mértékét, valamint a 2-merkaptobenzotiazolra és kénre vonatkoztatott kitermelési %-okat.

20. példa

10 g (93 millimól) nitrozo-benzolt töltünk a 12—19. példák-nál ismertetett berendezésbe és keverés közben lassan hozzáadunk 5,2 g (150 millimól) kénhidrogént.

II. táblázat

Példa száma	Nitrozo-benzol		Szén-diszulfid		Kénhidrogén		Hőmérséklet, °C	Felhevítési Össz-idő		Nyomás, atm.	Átalakulás, %	Merkaptobenzotiazol, %	Kén, %
	g	millimól	g	millimól	g	millimól		h	h				
12.	5,35	50	6,6	110	5,9	173	245	0,5	1,5	65	100	96,4	100
13.	5,35	50	4,0	66	5,2	150	250	1	2	52	99,5	95,8	99,2
14.	11,7	100	10,0	166	6,2	180	240	0,5	1,5	36	100	94,6	98,5
15.	7,7	70	5,0	83	5,2	150	255	0,5	1,5	42	100	98,7	100
16.	53,5	500	50,0	827	55,0	1600	245	1,5	3,5	85	100	99,2	100
17.*	5,35	50	6,6	110	5,2	150	200	0,5	1,5	41	100	44,5	96,5
18.	5,35	50	6,6	110	5,2	150	220	0,5	1,5	61	100	85,7	99,5
19.*	5,35	50	6,6	110	5,2	150	320	0,5	1,5	98	100	87,5	94,5

* összehasonlító példák

A reakcióhőmérséklet 80 °C, a nyomás 3 atmoszféra és a reakcióidő 1 óra. A nitrozo-benzolra vonatkoztatott átalakulás 100%-os. A reakcióelegy 77,5% anilint és további, nitrofén-funkciós csoportot tartalmazó vegyületeket tartalmaz.

A kapott reakcióelegyhez ezután 6,6 g (110 millimól) szén-diszulfidot adunk, majd 30 perc leforgása alatt felhevítjük 245 °C hőmérsékletre és további 30 percig ezen a hőmérsékleten tartjuk. Az átalakulás 100%-os. Kitermelés: 98,5% 2-merkaptó-benzotiazol és 99,5% kén. A 2-merkaptó-benzotiazol olvadáspontja: 179—181 °C.

21. példa

10 g (93 millimól) nitrozo-benzolt és 50 ml benzolt töltünk a 12—19. példánál ismertetett berendezésbe, majd 30 °C hőmérsékleten bevezetünk 5,2 g (150 millimól) kénhidrogént és a reakcióelegyet 1 órán keresztül ezen a hőmérsékleten tartjuk. A nitrozo-benzolra vonatkoztatott átalakulás 100%-os. Kitermelés: 74,4% anilin és 75,8% kén.

A reakcióelegyhez — amely anilinnon kívül még tartalmaz egyéb nitrogén-funkciós csoportú vegyületeket — ezután 50 g (827 millimól) szén-diszulfidot adunk és 30 perc leforgása alatt felhevítjük 250 °C hőmérsékletre. A nyomás 28 atmoszféra. További 30 perces reakcióidő után feldolgozzuk a reakcióelegyet. Kitermelés: 88,8% 2-merkaptó-benzotiazol. Op.: 180—181 °C.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás 2-merkaptó-benzotiazol előállítására, azzal jellemezve, hogy nitro-benzolt vagy nitrozo-benzolt, kénhidrogént és szén-diszulfidot — a nitro-benzol és kénhidrogén, illetve a nitrozo-benzol és kénhidrogén molaránya 1 : 3—1 : 6, illetve 1 : 1,5—1 : 4; a nitro-benzol, illetve nitrozo-benzol és szén-diszulfid molaránya 1 : 1—1 : 3 — adott esetben nyomás alatt és legfeljebb 200—300 °C végső hőmérsékleten reagáltatunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy először nitro-benzolt és kénhidrogént 1 : 3—1 : 6 molarányban, adott esetben nyomás alatt, 100—170 °C hőmérsékleten reagáltatunk, majd az így kapott reakcióelegyet — adott esetben a reakció közben keletkezett víz elválasztása után — a felhasznált nitro-benzolra vonatkoztatott 1 : 3 mólekvi-

valensnyi szén-diszulfiddal reagáltatjuk 200—300 °C hőmérsékleten.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a nitrobenzolt, kénhidrogént, szén-diszulfidot 1 : 3,2—4 : 1,2—2,2 molarányban alkalmazunk.

4. A 2. és 3. igénypontok szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a reakciót a reaktánsok egyedi parciális nyomásán folytatjuk le.

5. A 2—4. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a reakció első lépésében 150—170 °C, a második lépésben pedig 200—250 °C hőmérsékletet alkalmazunk.

6. A 2—5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy nitro-benzol, kénhidrogén és széndiszulfid elegyből indulunk ki, ezt a reakcióelegyet fokozatosan és lassan melegítjük, a nitro-benzol legnagyobb részének lereagálásáig legfeljebb 170 °C hőmérsékletre, majd utána legalább 200 °C hőmérsékletre hevítjük.

7. A 2—5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy először nitro-benzolt és kénhidrogént reagáltatunk, majd elválasztjuk a reakció közben keletkezett vizet és a reakcióelegyet szén-diszulfiddal reagáltatjuk.

8. Az 1. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy

a) nitrozo-benzolt, kénhidrogént és szén-diszulfidot 1 : 1,5—4 : 1—3 molarányban reagáltatunk, adott esetben nyomás alatt, 200—300 °C hőmérsékleten, vagy

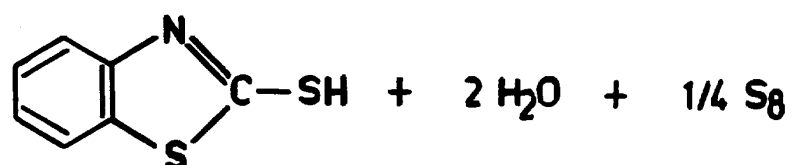
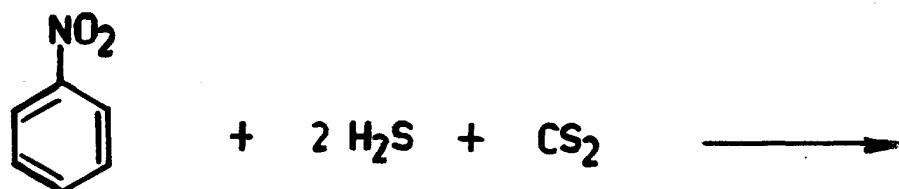
b) nitrozo-benzolt és kénhidrogént 1 : 1,5—4 molarányban, először 20—100 °C hőmérsékleten, adott esetben nyomás alatt és adott esetben valamilyen inert oldószer jelenlétében reagáltatunk, majd a kapott reakcióelegyet 200—300 °C hőmérsékleten 1 mól nitrozo-benzolra vonatkoztatott 1—3 mólekvi-
valensnyi szén-diszulfiddal reagáltatunk.

9. A 8. igénypont szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a nitrozo-benzolt, kénhidrogént, szén-diszulfidot 1 : 1,8—3 : 1,2—1,5 molarányban alkalmazzuk.

10. A 8—9. igénypontok szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy a reakció végső hőmérsékletén a nyomás 15—65 atmoszféra.

11. A 8—10. igénypontok bármelyike szerinti eljárás fogatosítási módja, azzal jellemezve, hogy inert oldószerként benzolt, toluolt, xilolokat, ciklohexánt, metanolt, etanolt vagy izopropanolt alkalmazunk.

a.) reakcióvázlat



b.) reakcióvázlat

179918
Nemzetközi osztályozás:
C 07 D 277/72

