

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 13528

(54)

Procédé de préparation de N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³): C 07 D 277/80 // C 08 K 5/47.

(22)

Date de dépôt..... 9 juillet 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Tchécoslovaquie, 9 juillet 1980, n° PV 4887-80.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 15-1-1982.

(71)

Déposant : Société dite : CHEMICKE ZAVODY JURAJA DIMITROVA NARODNY PODNIK,
résidant en Tchécoslovaquie.

(72)

Invention de : Stanislav Kačáni, Ján Holčík, Ján Mašek, Vlastimil Sudek, Miroslav Riška, Tibor
Smída, Tinu Mjartanovič Sarapu, Sergej Nikolajevič Naumov et Boris Anatolij Gorbunov.

(73)

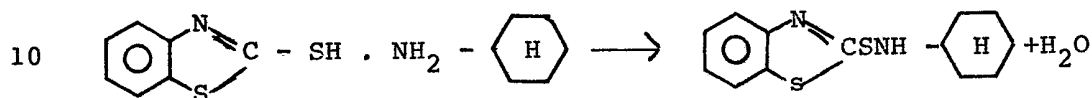
Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Bonnet-Thirion, G. Foldés,
95, bd Beaumarchais, 75003 Paris.

L'invention concerne le procédé de préparation de N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide par réaction du 2-mercaptobenzothiazole, de la cyclohexylamine et d'un oxydant. On utilise la N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide comme accélérateur sûr dans la vulcanisation du caoutchouc.

On prépare habituellement la N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide en oxydant le sel de cyclohexylamine du 2-mercaptobenzothiazole au moyen d'une solution d'hypochlorite de sodium ou de peroxyde d'hydrogène :



On peut préparer le sel de cyclohexylamine du 2-mercaptobenzothiazole en partant du sel de sodium, de calcium ou d'ammonium. On obtient le 2-mercaptobenzothiazole sous la forme de ces sels lors de la purification du 2-mercaptobenzothiazole brut fondu. Le procédé de préparation du sel de sodium est décrit dans le brevet CS 114 693, dans les brevets US 2 191 657, 2 258 467 et 2 762 814, dans le brevet DE 855 564, le DE-AS 1 940 364, les brevets GB 642 597, 665 668, 1 106 577, celle du sel de calcium dans le brevet CS 113 006, le DE-AS 20 1 940 364 et celle du sel d'ammonium dans le certificat d'auteur CS 184 052.

Le principe de tous ces procédés est le même. A la solution aqueuse du sel de 2-mercaptobenzothiazole dont il s'agit, on ajoute la quantité prescrite de cyclohexylamine et on traite par un oxydant approprié la solution ou suspension du sel de cyclohexylamine du 2-mercaptobenzothiazole, ainsi obtenue. La préparation des sulfénamides directement en partant du sel d'amine du 2-mercaptobenzothiazole fait l'objet de toute une série de documents, les brevets US 2 339 002, 2 772 279 et 3 144 652, les brevets GB 452 044, 655 668, 1 106 577, 519 617 et 1 289 407, les brevets DE 615 580, le DE-AS 2 056 762, les brevets FR 852 118, 950 693 et 1 549 002, les demandes de brevet JA 74 110 664 et 74 134 674.

Les procédés mentionnés présentent dans bien des cas des défauts notables. Les bases minérales utilisées passent sous forme de sels dans l'eau résiduaire, lorsqu'on utilise le sel

de calcium du 2-mercaptobenzothiazole on obtient comme déchets des boues calcaïques contenant des impuretés et il faut débarrasser le produit, par lavage acide, des composés de calcium insolubles. Lorsqu'on part du sel d'ammonium, les 5 conditions que doit remplir l'installation de fabrication sont plus strictes.

Les sulfénamides que l'on prépare en partant du sel de sodium n'ont pas la qualité exigée et c'est pourquoi on les purifie (voir par exemple le brevet FR 2 056 749, le DE-AS 10 1 940 365, les brevets GB 756 464 et US 2 762 814), ce qui entraîne une augmentation des pertes et de la quantité d'eaux résiduelles.

On a maintenant constaté que l'on peut préparer une N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide de grande pureté par 15 le procédé qui consiste à faire réagir le 2-mercaptobenzothiazole, la cyclohexylamine et l'hypochlorite de sodium.

L'essence de l'invention réside dans le fait que l'on fait tout d'abord réagir le 2-mercaptobenzothiazole sur un excès de cyclohexylamine, ce qui représente 1,5 à 5 moles et 20 avantageusement 2,5 moles de cyclohexylamine par mole de 2-mercaptobenzothiazole et qu'ensuite on oxyde la solution du sel de cyclohexylamine du 2-mercaptobenzothiazole, ainsi préparée, au moyen de l'oxydant, à une température de 20 à 70°C, avantageusement de 45°C et que l'on sépare par filtra- 25 tion les sous-produits d'oxydation. Le 2-mercaptobenzothiazole peut entrer dans la réaction sous la forme d'un produit de réaction brut qui se forme lorsqu'on fait réagir sous haute pression l'aniline, le disulfure de carbone et le soufre, le produit étant utilisé à l'état débarrassé de fractions volati- 30 les ou sans purification préalable.

Le procédé selon l'invention garantit un grand rendement et une grande pureté de la N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide, le procédé étant simplifié au maximum et la préparation du sel de cyclohexylamine du 2-mercaptobenzothiazole et 35 son oxydation se déroulant en une seule étape. L'avantage du nouveau procédé de préparation réside aussi dans une diminution notable des déchets et des eaux résiduelles, ce qui a une importance particulière pour l'écologie.

Le procédé de préparation de N-cyclohexylbenzothiazole-

2-sulfénamide selon l'invention est illustré mais non limité par les exemples suivants.

EXEMPLE 1

Dans un ballon à quatre tubulures de 500 ml muni d'un
 5 agitateur rapide, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux
 et d'un entonnoir à robinet, on introduit 118,8 g de cyclohe-
 xylamine à 50 % (0,6 mole) et 34,8 g de 2-mercaptobenzothiazole
 technique à 96 % (0,2 mole). En mélangeant, on chauffe le
 contenu du ballon à 85°C et on obtient une solution de sel
 10 de cyclohexylamine et de 2-mercaptobenzothiazole que l'on re-
 froidit ensuite à 45°C. Par l'entonnoir, on ajoute en l'espace
 de 60 minutes, en un courant uniforme 110 ml de solution d'
 hypochlorite de sodium (16,7 g de Cl par 100 ml). Après un
 refroidissement, on maintient la température entre 42 et 45°C.
 15 Une fois qu'on a ajouté à peu près les 3/4 du volume de solu-
 tion d'hypochlorite de sodium, un produit cristallin commence
 à se séparer du mélange réactionnel. Après la fin de l'addi-
 tion, on laisse encore réagir le mélange pendant 30 minutes,
 puis on le refroidit à 20°C. On sépare par filtration le pro-
 20 duit cristallin et on le lave sur le filtre avec 1000 ml de
 cyclohexylamine à 10% et ensuite avec 700 ml d'eau. On sèche
 le produit humide jusqu'à poids constant. Le rendement est de
 48,2 g, soit 91,2 % de la quantité théorique de N-cyclohexyl-
 benzothiazole-2-sulfénamide.

25 Point de fusion	101,5 à 102°C
Teneur en sulfénamide	99,7 % (en masse)
Résidu insoluble	0,14 % (en masse).

On réunit la liqueur-mère et les premières eaux de lavage
 (système à deux phases) et on distille sous la pression nor-
 30 male de 0,1 MPa. On obtient 94,4 g du mélange azéotropique
 de cyclohexylamine et d'eau que l'on recycle au processus
 après l'avoir complété par de la cyclohexylamine fraîche. Le
 rendement, calculé sur la quantité introduite de cyclohexyl-
 amine, représente 94,2 % du rendement théorique.

EXEMPLE 2

35 On applique le procédé de l'exemple 1 mais en utilisant
 79,2 g (0,4 mole) de cyclohexylamine à 50 %. On isole 48,6 g
 de produit (91,9 % du rendement théorique) ayant un point de
 fusion de 100 à 102°C. Teneur en sulfénamide 98,2 % (en masse),

résidu insoluble 0,25 % (en masse).

EXEMPLE 3

On applique le procédé de l'exemple 1 mais en utilisant 200 g (1,0 mole) de cyclohexylamine à 50 %. On isole 45,1 g de produit (85,3 % du rendement théorique) ayant un point de fusion de 102°C ; teneur en sulfénamide 99,9 % (en masse), insoluble 0,1 % (en masse).

EXEMPLE 4

On applique le procédé de l'exemple 1 mais la température pendant l'addition de solution d'hypochlorite de sodium est de 30°C. On isole 47,2 g de produit (98,2 % du rendement théorique) ayant un point de fusion de 99 à 101°C ; teneur en sulfénamide 98,9 % (en masse), résidu insoluble 0,9 % (en masse).

EXEMPLE 5

On applique le procédé de l'exemple 1 mais la température pendant l'addition de solution d'hypochlorite de sodium est de 70°C. On isole 46,2 g de produit (80,55 % du rendement théorique) ayant un point de fusion de 101,5 à 102°C ; teneur en sulfénamide 99,5 % (en masse), résidu insoluble 0,15 % (en masse).

EXEMPLE 6

On applique le procédé de l'exemple 1 mais on utilise 36,3 g de produit brut à 92,0 % donné par la réaction à haute pression de l'aniline, du disulfure de carbone et du soufre. Le rendement est de 48,0 g (90,8 % du rendement théorique) de produit ayant un point de fusion de 101 à 103,4°C ; teneur en sulfénamide 99,3 % (en masse) ; résidu insoluble 0,14 % (en masse).

EXEMPLE 7

On applique le procédé de l'exemple 1 mais on utilise 38,8 g de produit brut à 86,3 % donné par la réaction à haute pression de l'aniline, du disulfure de carbone et du soufre. Le rendement est de 46,4 g (87,7 % du rendement théorique) de produit ayant un point de fusion de 100 à 102°C ; teneur en sulfénamide 98,8 % (en masse) ; résidu insoluble 0,15 % (en masse).

EXEMPLE 8

On applique le procédé de l'exemple 1 mais on utilise

5

pour l'oxydation 102,5 ml d'hypochlorite de sodium (16,7 g de Cl^- par 100 ml). Le rendement est de 45,3 g (85,7% du rendement théorique) de produit, point de fusion 100 à 101°C, teneur en sulfénamide 99,8 % (en masse), résidu insoluble 5 0,17 % (en masse).

EXEMPLE 9

On applique le procédé de l'exemple 1 mais au lieu d'hypochlorite de sodium, on introduit dans la réaction, comme oxydant, 184 g de peroxyde d'hydrogène à 5 %. On obtient
10 46,1 g (87,1 % du rendement théorique) de produit ayant un point de fusion de 101 à 102°C ; teneur en sulfénamide 99,4 % (en masse), résidu insoluble 0,13 % (en masse).

EXEMPLE 10

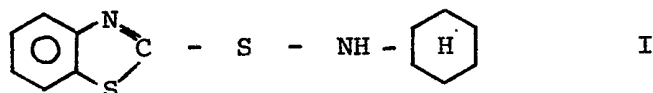
On applique le procédé de l'exemple 6 mais on utilise,
15 pour l'oxydation, 184 g de peroxyde d'hydrogène à 5%. Le rendement est de 46,0 g (87,0 % du rendement théorique) de produit ayant un point de fusion de 101 à 103°C ; teneur en sulfénamide 99,2 % (en masse), résidu insoluble 0,10 % (en masse).

EXEMPLE 11

On applique le procédé de l'exemple 7 mais on utilise
pour l'oxydation 184 g de peroxyde d'hydrogène à 5 %. Le rendement est de 44,9 g (84,9 % du rendement théorique) de
produit ayant un point de fusion de 100 à 102°C ; teneur en
25 sulfénamide 99,0 % (en masse), résidu insoluble 0,10 % (en masse).

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfénamide de formule :



- 5 par réaction du 2-mercaptobenzothiazole, de la cyclohexyl-amine et d'un oxydant, caractérisé par le fait que l'on fait tout d'abord réagir le 2-mercaptobenzothiazole sur un excès de cyclohexylamine, soit 1,5 à 5 moles et avantageusement 2,5 moles de cyclohexylamine par mole de 2-mercaptobenzothia-
 10 zole, que l'on oxyde alors la solution du sel de cyclohexylamine et de 2-mercaptobenzothiazole, ainsi obtenue, au moyen d'hypochlorite de sodium ou de peroxyde d'hydrogène, à une température de 20 à 70°C, avantageusement de 45°C et que l'on élimine par filtration les sous-produits de l'oxydation.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on introduit dans la réaction le 2-mercaptobenzothiazole sous la forme du produit brut donné par la réaction de l'aniline, du disulfure de carbone et du soufre, à l'état débarrassé de fractions volatiles par barbotage de gaz
 20 inerte ou sanspurification préalable.