



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 200 427

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 08 78
(21) PV 5537 - 78

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 07 D 277/72

(40) Zveřejněno 31 12 79
(45) Vydáno 30 11 82

(75)

Autor vynálezu SIMANDL JAROSLAV ing., RŮŽIČKA KAREL ing. a ŠULÁKOVÁ EVA, PARDUBICE

(54) Způsob čištění surového 2-merkaptobenzthiazolu

1

Vynález se týká způsobu čištění 2-merkaptobenzthiazolu . 2-Merkaptobenzthiazol (2 - benzothiazolthiol) vzorce



se vyrábí známým způsobem, převážně kondenzací anilinu se sírouhlikiem a sírou za vyšších teplot a tlaků (č.pat. 122 789) . Surový kondenzační produkt obsahuje jen 80 až 88 % merkaptobenzthiazolu . Jako hlavní nečistoty obsahuje surový 2-merkaptobenzthiazol dosti značné množství nezreagované síry (cca 7 %) a z vedlejších reakčních produktů benzthiazol (cca 2,5 %) , anilinobenzthiazol a další vedle 1,2 % pryskyřičnatých podílů (DOS 2 822 569) . V této kvalitě pro použití v gumárenském průmyslu nebo jako výchozí látka pro další syntézy nevyhovuje, a proto je nutné provádět jeho čištění.

Deposud známé způsoby čištění surového 2-merkaptobenzthiazolu mají několik směrů. Ope-
meneme-li technologicky bezvýznamný způsob krystalizace z organických rozpustidel (čs.pat.
122 790) a technicky náročný způsob pomocí vakuové destilace (DOS 2 822 569) , provádí
se čištění surového 2-merkaptobenzthiazolu přesrážením a různým způsobem oddělení balast-
ních látek. Těkavé podíly se oddělují párou při 210.° C (US pat. 2 730 528) , pryskyřič-
naté podíly a jiné neutrální látky se oddělují tím, že se merkaptobenzthiazol převede alka-

lizací ve vodný roztok vhodné soli a nerozpuštěný podíl se odstraní filtrací, s výhodou za současné sorpce na vhodný substrát, nebo se nerozpustný podíl extrahuje z vodného roztoku alkalické soli 2-merkaptobenzthiazolu xylemem nebo jiným rozpouštědlem. Používá se také opačného způsobu, že se surový 2-merkaptobenzthiazol rozpustí v xylenu a vodným roztokem hydroxidu sodného se z něho extrahuje 2-merkaptobenzthiazol jako sodná sůl (DOS 1 941 379). Z roztoků soli 2-merkaptobenzthiazolu se oxidovatelné nečistoty odstraňují broubuláváním vzduchem, H_2O_2 , persulfátem, popřípadě jiným oxidačním činidlem. Z takto vyčištěných roztoků soli se volný 2-merkaptobenzthiazol získá srážením kyselinou. K čištění se používají zejména sodné a vápenaté soli 2-merkaptobenzthiazolu, v menší míře amonné soli. Převod na vápenatou sůl má výhodu ve snadším dávkování, protože přebytek vápna není reakcí na závadu, naopak se na něm sorbují olejovité nerozpustné podíly (čs.pat. 102 400). Pro nízkou rozpustnost vápenaté soli 2-merkaptobenzthiazolu je však nutné pracovat ve velikém zředění (cca 2 %), což je nevýhodné z kapacitních důvodů. Nízkou rozpustnost má i amonná sůl . Pro vyšší rozpustnost je výhodnější sodná sůl, v níž se převádí vodným roztokem hydroxidu sodného . Přebytkem NaOH, zvláště za vyšších teplot dochází k částečnému štěpení benzthiazolevého kruhu (DOS 1941 379) a do roztoku přecházejí další nečistoty, které se pak po okyselení vylučují spolu s 2-merkaptobenzthiazolem. Znečištění 2-merkaptobenzthiazolu je zvláště snadné, provádí-li se okyselení přebytkem silných minerálních kyselin.

Z přehledu je zřejmé, že čištění surového 2-merkaptobenzthiazolu je operací desti slezitá, pracná a ne vždy příliš účinná. Jednodušší a účinnější je způsob čištění surového 2-merkaptobenzthiazolu způsobem podle vynálezu.

Podstatou tohoto způsobu je, že se 2-merkaptobenzthiazol převede varem s roztokem karbonátu nebo bikarbonátu sodného v sodnou sůl za uvelnění kysličníku uhličitého . V důsledku mírnější alkality / pH ca 12,3 / eproti alkalizaci hydroxidem sodným nebo vápenatým zůstává převážná většina nečistot ze surového 2-merkaptobenzthiazolu za těchto podmínek nerozpuštěna. Nerozpuštěný olejovitý podíl se z roztoku sodné soli odstraní filtrací a karborafinem nebo jiným sorbentem nebo extrakcí xylemem nebo jiným nepolárním organickým rozpouštědlem. Z čirého roztoku sodné soli se pak po ochlazení vyloučí volný 2-merkaptobenzthiazol uviděním kysličníku uhličitého za tvorby bikarbonátu sodného / pH cca 8 / . Filtrací se získá nažloutlý 2-merkaptobenzthiazol o t.t. 178 až 181 ° C, podle analýzy 96,1 - 99,6% v 96 - 98% výtěžku.

Aby bylo možné čištění provádět ve vysoké koncentraci 2-merkaptobenzthiazolu a vzhledem k poměrně nízké rozpustnosti sodné soli 2-merkaptobenzthiazolu za chladu, je třeba uvádění kysličníku uhličitého započítat při cca 50 ° C a teplotu postupně snižovat na 30 až 20 ° C, aby vyloučený 2-merkaptobenzthiazol nebyl znečištěný sodnou solí. Pro účinnější pehlcování kysličníku uhličitého v roztoku sodné soli 2-merkaptobenzthiazolu je výhodnější provádět uvádění kysličníku uhličitého za tlaku v autoklávu. Protože matečné louhy obsahují ještě 2-4 % solubilizovaného 2-merkaptobenzthiazolu vedle nepatrného množství dalších rozpustných látek, je z ekonomického a ekologického hlediska vhodné jejich další použití pro čištění surového 2-merkaptobenzthiazolu. Ani po desetinašobném použití matečných louhů nedošlo ke zhoršení kvality čištěného 2-merkaptobenzthiazolu a v celkové bilanci bylo

dosaženo téměř kvalitativní výtěžku. Rovněž z ekonomického hlediska je tento způsob čištění výhodný, neboť se nespotřebovávají žádné pomocné látky. Kysličník uhličitý, který se uvolní z karbonátu nebo bikarbonátu sodného při zahřívání, je možné použít pro vylučování 2-merkaptobenzthiazolu z roztoku jeho ochlazené soli. Místo uhličitanu sodného nebo hydrogenuhličitanu sodného lze k rozpouštění surového 2-merkaptobenzthiazolu použít i hydroxid sodný. V tomto případě se jeho přebytek převede na uhličitam sodný uváděním kysličníku uhličitého za varu, přičemž se vyloučí nečistoty solubilizované při vyšší alkalitě. Uvedený způsob čištění podle vynálezu je možné použít též k dešišťování méně kvalitních komerčních produktů, neboť se tímto způsobem odstraní nejen zbytek nerozpustných vedlejších látek, ale i event. přítomné vápenaté soli. Čištění podle vynálezu je možné provádět též jako kontinuální proces, kdy nerozpustné podíly jsou odstraňovány z horké vodné suspenze vhodnou průtočnou separační odstředivkou nebo vhodným filtrem. Pro další snížení ztrát lze z odfiltrovaných nerozpustných podílů získat zadržovaný 2-merkaptobenzthiazol jejich opakovanou extrakcí matečnými louhy za varu. Likvidace matečných louhů se provádí po jejich mnohonásobné recyklaci srážením silnou minerální kyselinou na pH 3-4, kdy vyloučený 2-merkaptobenzthiazol je možné čistit stejně jako surový produkt. Uvedené příklady ukazují možnosti použití vynálezu, nejsou však jeho omezením.

Příklad 1

Do baňky 1000 ml opatřené míchadlem se předloží 450 ml vody, 18 g bezvodého uhličitanu sodného a 50 g surového 2-merkaptobenzthiazolu / cca 87 % /. Suspenze se zahřeje k varu, po rozpouštění 2-merkaptobenzthiazolu se přidá 1,5 g karberafinu a za horka filtruje. Filtrát o počáteční teplotě cca 50 ° C se převede do autoklávu a nechá na něj působit kysličník uhličitý za tlaku 2-3 MPa po dobu 1 hodiny. Vyloučený čistý 2-merkaptobenzthiazol (40,25 g), 96,7 %, t.t. 178 ° C, se odfiltruje a promyje čistou vodou. Matečné louhy bez přídavku dalšího Na_2CO_3 se použijí pro další cykly čištění, které lze mnohonásobně opakovat bez zhoršení kvality získaného produktu.

Příklad 2

Rozpuštění surového 2-merkaptobenzthiazolu se provede jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo uhličitanu sodného je použito 14,3 g kyselého uhličitanu sodného. Vylučování čistého 2-merkaptobenzthiazolu se pak provádí obdobným způsobem jako v příkladu 1. Získá se světležlutý produkt / 40,25 g / s obsahem 96,1 % 2-merkaptobenzthiazolu a t.t. 178 ° C.

Příklad 3

Do baňky 1000 ml opatřené míchadlem a uváděcí trubíí se předloží 450 ml vody, 6,8 g hydroxidu sodného a 50 g surového 2-merkaptobenzthiazolu. Suspenze se zahřeje k varu a po rozpouštění 2-merkaptobenzthiazolu se začne uvádět kysličník uhličitý po dobu 30 min. Vyloučené nerozpustné podíly se po přídavku 1,5 g karberafinu odfiltrují. Vyloučení čistého 2-merkaptobenzthiazolu se provede jako v příkladu 1.

Příklad 4

Rozpuštění surového 2-merkaptobenzthiazolu se provede jako v příkladu 1, poté se směs extrahuje 100 ml xylenu. Po oddělení xylénové vrstvy se vylučování provede jako v příkla-

du 1. Získá se 39,5 g 94 % 2-mercaptobenzthiazolu s t.t. 175 ° C .

Příklad 5

Do matečných louhů posledního cyklu se nasadí pryskyřičnaté zbytky spolu s karborafinem a suspenze se zahřeje k varu. Po filtraci za horka se čistý 2-mercaptobenzthiazol získá obdobným způsobem jako v příkladu 1. Získá se tak podíl 2-mercaptobenzthiazolu zadržený na karburafinu spolu s pryskyřičnatými podíly. Filtrát po oddělení čistého 2-mercaptobenzthiazolu se okyslí kyselinou chlorovodíkovou na pH 3-4 a po odfiltrování vyloučených podílů se vpustí do kanálu. Tento 2.podíl je možno přidat k surovému 2-mercaptobenzthiazolu k čištění podle příkladu 1 .

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

1.Způsob čištění surového 2-mercaptobenzthiazolu připraveného kondenzací anilinu se sírouhlikiem a sírou, vyznačený tím, že surový produkt se rozpouští za varu ve vodném roztoku uhličitanu sodného nebo hydrogenuhličitanu sodného v poměru 1,0-2,0 ekvivalentu alkálií na 1 mol 2-mercaptobenzthiazolu za tvorby sodové soli 2-mercaptobenzthiazolu a uvolnění kysličníku uhličitého se směsí se oddělí nerozpustný podíl nečistot filtrací s přísadou karborafinu nebo jiného sorbentu nebo extrakcí s vodou nemísitelným rozpustidlem a z roztoku sodné soli 2-mercaptobenzthiazolu se za postupného ochlazení na 50 až 10 ° C 2-mercaptobenzthiazolu uvolní uváděním kysličníku uhličitého a vyloučený čistý 2-mercaptobenzthiazol se oddělí filtrací od roztoku hydrogenuhličitanu sodného.

2.Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k rozpuštění surového 2-mercaptobenzthiazolu použije matečný louh po filtraci čistého 2-mercaptobenzthiazolu z předchozího čištění.