

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 09.02.72 (P. 153401)

Pierwszeństwo: 10.02.71 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP
C07d 91/44

Int. Cl.²
C07D 513/00

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Casella Farbwerke Mainkur Aktiengesellschaft,
Frankfurt n/Menem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania 2--(4-aminofenylo)-6-metylobenzotiazolu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-(4-aminofenylo)-6-metylo-benzotiazolu o wzorze podanym na rysunku. Związek ten nazywany jest również często w literaturze dehydrotiotoluidyną (porównaj „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie”, wydanie 3, tom 17 (1966), str. 333-334).

Wszystkie znane dotychczas sposoby wytwarzania dehydrotiotoluidyny są metodami nieciągłymi i bez zastosowania ciśnienia. Stosunek zastosowanych związków wyjściowych p-toluidyny do siarki zmienia się przy tym od 2 gramocząstek: 4 gramoatomów do 4 gramocząstek: 4 gramoatomów, mieści się zatem między jedno- do dwukrotną stechiometryczną ilością p-toluidyny. Składniki reakcji miesza się w znanych sposobach i stosunkowo szybko ogrzewa aż do rozpoczęcia reakcji w temperaturze około 170°C z odszczepieniem siarkowodoru.

Następnie podwyższa się temperaturę reakcji w ciągu około 18-20 godzin powoli do 220-222°C. Potem z masy reakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylowuje się nadmiar p-toluidyny, potem produkt pośredni do temperatury 200°C i następnie dehydrotiotoluidynę. Przez przekrystalizowanie z gorącego alkoholu otrzymuje się według danych w Ullmanns Encyklopädie (loc. cit.) dehydrotiotoluidynę z 57%-wą wydajnością teoretyczną. Faktycznie w praktyce uzyskuje się jednakże tym sposobem normalnie tylko wydajności nie większe niż 55% wydajności teoretycznej. Wadą znanych dotychczas sposobów wytwarzania jest stosunkowo niewielka wydajność, oraz uzyskiwanie dużych ilości nie dających się wykorzystać produktów ubocznych.

2

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie nowego ciągłego sposobu wytwarzania dehydrotiotoluidyny.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-(4-aminofenylo)-6-metylo-benzotiazolu przez reakcję p-toluidyny z siarką w podwyższonej temperaturze. Sposób według wynalazku polega na tym, że reakcję przeprowadza się metodą ciągłą pod zwiększonym ciśnieniem w temperaturze powyżej 280°C.

Korzystnie stosowane temperatury mieszczą się w granicach 300-450°C, jednakże temperatura może również wynosić do 550°C. Stosuje się ciśnienie 28 atn i wyższe, korzystnie 30-100 atn, przy czym ciśnienie stosowane dla uzyskania optymalnych wydajności powinno zawsze przekraczać prężność pary p-toluidyny.

Dla uzyskania dużej wydajności dehydrotiotoluidyny celowe jest stosowanie na 4 gramoatomy siarki 4-15 gramocząstek p-toluidyny. Korzystnie stosunek p-toluidyny do siarki wynosi 6-12 gramocząstek na 4 gramoatomy.

Celowe jest rozpuszczenie siarki przed właściwą reakcją w p-toluidynie. Korzystnie stosuje się przy tym temperaturę 130-160°C. Podczas tego rozpuszczania siarki nie zachodzi żadna lub tylko nieznaczna reakcja.

Proces według wynalazku można prowadzić w znanych urządzeniach, które nadają się do reakcji metodą ciągłą pod ciśnieniem. Przez przewód doprowadzający dozuje się wtedy w sposób ciągły do autoklawu ogrzaną wstępnie p-toluidynę, w której rozpuszczono siarkę. Po zakończonej reakcji cała mieszanina reakcyjna, tj. część ciekła i gazowa, opuszcza autoklaw przez przewód odprowadzający i moż-

na ją rozprężyć do odbieralnika. Korzystne jest podzielenie autoklawu przegrodą blaszaną perforowaną u góry i u dołu. U dołu przepływa cieka zawartość reaktora, a u góry siarkowodor przechodzi z komory dopływowej do komory odpływowej.

Do przeprowadzenia procesu według wynalazku można jednak również stosować inne urządzenia, np. reaktory ruchowe.

Szybkość przepływu przez reaktor dobiera się tak, aby czas przebywania w reaktorze wynosił 1–20 minut, korzystnie 1–7 minut, przy czym przy wyższych temperaturach nastawia się na krótsze czasy przebywania. Po rozprężeniu mieszaniny reakcyjnej wyodrębnia się w znany sposób nadmiar p-toluidyny i dehydrotiotoluidyny. Odzyskana p-toluidyna może być zastosowana ponownie.

Sposób według wynalazku pozwala na przeprowadzenie wytwarzania dehydrotiotoluidyny metodą ciągłą, przy czym nieoczekiwanie można było zwiększyć wydajność z dotychczasowych około 55% do 75% wydajności teoretycznej, to znaczy w odniesieniu do uzyskiwanej dotychczas wydajności, o ponad 36%. Osiąga się przy tym jednocześnie odpowiednie zmniejszenie udziału nie dających się wykorzystać produktów ubocznych.

Przykład I. Jako naczynie reakcyjne stosuje się autoklaw o łącznej pojemności 0,7 l, przepołowiony pionową u góry i u dołu perforowaną blachą na 2 komory dopływową i odpływową. W komorze odpływowej przewód odprowadzający ciekły i gazowy składnik reakcji jest tak umieszczony, że podczas reakcji w naczyniu reakcyjnym może się znajdować najwyżej 400 ml składnika ciekłego.

856 g siarki rozpuszcza się jednorodnie w 500 g p-toluidyny w temperaturze 150°C i wprowadza do reaktora za pomocą pompy tłokowej w sposób ciągły przewodem doprowadzającym mającym ujście do komory dopływowej. Temperatura reakcji wynosi 330°C, ciśnienie 30 atn.

Ciekły składnik reakcji przechodzi przez dolną perforowaną część przegrody, siarkowodor w górnej części pionowej blachy do komory odpływowej, z której ciekłe i gazowe składniki reakcji odprowadzane są w sposób ciągły przewodem odpływowym i rozprężane przez zawór regulujący do odbieralnika. Do odbieralnika dołączone jest urządzenie do zbierania gazu.

Po zakończeniu doprowadzania składników, tj. po upływie około 1,5 godziny, co odpowiada przeciętnemu czasowi przebywania w reaktorze 7 minut i w chłodzeniu autoklawu zawartość autoklawu dodaje się do pozostałej mieszaniny reakcyjnej i przede wszystkim nieprzereagowaną p-toluidynę odzyskuje się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem w ilości 3620 g. Jako pozostałość otrzymuje się 1530 g surowego produktu, który według analizy chromatograficznej zawiera 979 g 2-(4-aminofenyl)-6-metylobenzotiazolu. Odpowiada to wydajności 63,2% wydajności teoretycznej.

Przykład II. W aparaturze opisanej w przykładzie I poddaje się reakcji 5000 g p-toluidyny i 599 g siarki w temperaturze 390°C, pod ciśnieniem 40 atn i przy przeciętnym czasie przebywania 4 minuty. Odgazowaną mieszaninę reakcyjną w ilości 5164 g destyluje się najpierw pod zmniejszonym ciśnieniem około 20 tor i w ten sposób odzyskuje 3950 g p-toluidyny. Pozostały produkt surowy w ilości 1205 g poddaje się dalszej destylacji, przy czym 2-(4-aminofenyl)-6-metylobenzotiazol przechodzi jako składnik główny w temperaturze wrzenia 215–238°C. Frakcję tę, o temperaturze topnienia 188–190°C, proszkuje się i wyciąga alkoholem. Po wysuszeniu otrzymuje się 821

g odpowiadających 69,7% wydajności teoretycznej dehydrotio-p-toluidyny w postaci jasnożółtego proszku o temperaturze topnienia 191–193°C.

Przykład III. Do elektrycznie ogrzewanej pochyłej rury reakcyjnej o średnicy 1 cm i długości 12 m dozuje się od dołu w sposób ciągły w ciągu około 4 godzin rozpuszczoną mieszaninę 110 kg p-toluidyny i 13,2 kg siarki. Ogrzewanie reguluje się tak, aby temperatura w górnym końcu rury utrzymywała się na stałym poziomie 420°C. Ciśnienie utrzymuje się na poziomie 42 atn. Przeróbka całej mieszaniny reakcyjnej odbywa się jak opisano wyżej, przy czym otrzymuje się 89,5 kg regenerowanej p-toluidyny i 23,1 kg surowego produktu. Na podstawie analizy chromatograficznej zawiera on 17,7 kg dehydrotio-p-toluidyny, co odpowiada 76,9% wydajności teoretycznej. Po preparatywnej przeróbce otrzymuje się 17,4 kg dehydrotio-p-toluidyny, to jest 75,5% wydajności teoretycznej.

Przykład IV. W reaktorze rurowym z przykładu III przeprowadza się reakcję 300 kg p-toluidyny i 18 kg siarki w temperaturze 330°C, pod ciśnieniem 70 atn i przy czasie przebywania 1,9 minuty. Z mieszaniny reakcyjnej w ilości 303 kg otrzymuje się 270 kg p-toluidyny i 33,2 kg produktu surowego w sposób opisany wyżej. Według analizy chromatograficznej produkt surowy zawiera 21,6 kg produktu surowego w sposób opisany wyżej. Według analizy chromatograficznej produkt surowy zawiera 21,6 kg dehydrotio-p-toluidyny, co odpowiada 64,3% wydajności teoretycznej.

Przykład V. Przy powtórzeniu przykładu IV dobiera się temperaturę reakcji 450°C, ciśnienie 80 atn i czas przebywania 1,9 minuty. Otrzymuje się 302 kg mieszaniny reakcyjnej. Przeróbka daje 267 kg odzyskanej p-toluidyny i 35,4 kg produktu surowego, który według analizy chromatograficznej zawiera 24,9 kg dehydrotio-p-toluidyny, to jest 67,3% wydajności teoretycznej.

Wspomnianą w przykładach analizę chromatograficzną przeprowadzono metodami chromatografii cienkowarstwowej na żelu krzemionkowym przy użyciu chlorku metylenu jako cieczy przepływającej. Zidentyfikowaną dehydrotiotoluidynę ekstrahowano acetonem i oznaczano jej zawartość przez pomiar ekstynkcji w świetle ultrafioletowym.

Przy preparatywnej przeróbce surowego produktu uzyskuje się wydajności dehydrotiotoluidyny wynoszące około 1–2% poniżej wydajności oznaczonej chromatograficznie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 2-/4-aminofenyl-/6-metylobenzotiazolu przez reakcję p-toluidyny z siarką w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że poddaje się reakcji p-toluidynę z siarką w stosunku 4:15 gramocząstek: 4 gramoatomów w sposób ciągły pod ciśnieniem powyżej 28 atn w temperaturze 280–550°C w czasie 1–20 minut.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się p-toluidynę i siarkę w stosunku 6:12 gramocząstek: 4 gramoatomów.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ciśnienie 30–100 atn.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się temperaturę 300–450°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w czasie 1–7 minut.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed reakcją siarkę rozpuszcza się w p-toluidynie w temperaturze 130–160°C.

