

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 97849

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06.12.75 (P. 185342)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

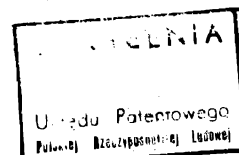
Opis patentowy opublikowano: 30.06.1979

MKP

C07d 91/44

Int. Cl².

C07D 277/64



Twórcy wynalazku: Mirosław Bądryński, Marek Domaradzki, Wojciech Korpala,
Edward Sobczak, Ryszard Bardyga, Krystyna Hyżewicz

Uprawniony z patentu: Akademia Techniczno-Rolnicza,
Bydgoszcz (Polska)

Sposób otrzymywania 2-metylo-5-metoksy-benzotiazolu

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-metylo-5-metoksy-benzotiazolu z 2-nitro-4-metoksyaniliny (3-nitro-4-aminoanizolu, m-nitro-p-anizydyny, aminy Borda GP) oraz produktów pośrednich tej technologii, a mianowicie 2-nitro-4-metoksy-fenylenotiocyanianu oraz 4,4'-dwumetoksy-2,2'-dwunitrodwufenylenodwusiarczku. 2-metylo-5-metoksybenzotiazol jest surowcem do produkcji między innymi grupy uczulających emulsję fotograficzną barwników zwanych tiokarbocyanianami.

Stan techniki. 2-metylo-5-metoksybenzotiazol otrzymuje się z 2-nitro-4-metoksyaniliny na drodze jej dwuazowania, reakcji azozwiązku z rodankiem potasu do 2-nitro-4-metoksyfenylenotiocyanianu i kolejnej reakcji wymienionego uprzednio tiocyanianu z siarczkiem sodu do 4,4'-dwumetoksy-2,2'-dwunitrodwufenylenodwusiarczku i cykliczacji tego ostatniego z bezwodnikiem kwasu octowego na produkt końcowy.

2-nitro-4-metoksy-fenylenotiocyanian otrzymuje się w ten sposób, że do podgrzanego do 70°C 60% kwasu siarkowego dozuje się wyjściową aminę, schładza mieszaninę do około 0°C i następnie nie przekraczając temperatury 5°C dozuje wodny roztwór azotynu sodu. Roztwór oczyszcza się dodając węgiel aktywny i po przesączeniu wkrapla do wodnego roztworu rodanku potasu. Następnie prowadzi się przez dwie doby krystalizację, produkt po odsączeniu suszy się w temperaturze 50–60°C. Uzyskiwana wydajność sięga 50%. Uzyskany 2-nitro-4-metoksy-fenylenotiocyanian ogrzewa się przez kilka godzin przy lekkim wrzeniu w wodnym roztworze siarczku sodu, chłodząc wytrąca się 4,4'-dwumetoksy-2,2'-dwunitrodwufenylenodwusiarczek, sączy i suszy. Jest to tak zwana reakcja zagotowania przebiegająca z wydajnością około 80%. Otrzymany dwusiarczek po zmieszaniu z pyłem cynkowym dozuje się przy temperaturze około 90°C do lodowatego kwasu octowego. Po kilku godzinach utrzymując temperaturę około 110°C wkrapla się bezwodnik kwasu octowego. Mieszaninę poreakcyjną rozcieńcza się wodą, odfiltrowuje od cynku i zubożając wytrąca się z niej oleisty produkt. Benzotiazol ekstrahuje się z mieszaniny czterochlorkiem węgla i uzyskuje przez oddestylowanie pod próżnią rozpuszczalnika. Wydajność tej reakcji sięga 55%.

Znany sposób otrzymywania 2-metylo-5-metoksy-benzotiazolu posiada szereg wad i niedogodności. Zasadniczą trudnością dwuazowania 2-nitro-4-metoksyaniliny jest wydzielanie się z roztworu aminy w kwasie siarkowym przy ochłodzeniu znacznych ilości siarczanu omawianej aminy, który powoduje częściowe zestalenie mie-

szaniny reakcyjnej uniemożliwiając mieszanie, bardzo poważnie utrudniając odprowadzanie ciepła przez zarośnięte osadem powierzchnie chłodzące. Wynikiem tak prowadzonego procesu jest przedłużający się czas utrudnionej reakcji, zła jakość produktu, która wymaga oczyszczania z użyciem węgla aktywnego i kłopotliwego przesączania w niskiej temperaturze, oraz w konsekwencji straty surowców i produktu. Drugą poważną wadą znanego sposobu jest niska wydajność uzyskiwana po wdozowaniu roztworu dwuazozwiązku do roztworu rodanku potasowego 2-nitro-4-metoksyfenylenotiocyjanku w postaci osadu. Proces wytrącania tiocyjanku wymagając 48 godzin krystalizacji jest niedogodny i długotrwały. Kolejną niedogodnością znanego sposobu produkcji jest wynikająca z konieczności precyzyjnych namiarów surowców w procesie utrzymywania dwusiarczku, potrzeba suszenia wytworzonego w poprzednim etapie tiocyjanku.

Wadą ekstrakcji (otrzymanego z dwusiarczku w ostatnim etapie cyklu syntez) produktu, są straty benzotiazolu w warstwie wodnej i pośredniej galaretowatej warstwie międzyfazowej. Sumaryczną wydajność opisanej produkcji benzotiazolu, wynoszącą około 23% wydajności teoretycznej należy uznać także za wadę.

Celem sposobu według wynalazku jest uniknięcie tych wad i niedogodności oraz zapewnienie większej wydajności wynikowej produktu.

Istota wynalazku. Istota wynalazku polega na tym, że dwuazowanie prowadzi się dozując zawiesinę 2-nitro-4-metoksyaniliny w wodnym roztworze azotynu sodu do wodnego roztworu kwasu mineralnego. 2-nitro-4-metoksy-fenylenotiocyjanek uzyskuje się przez dozowanie roztworu rodanku potasu do roztworu dwuazozwiązku, a uzyskane przesącze po odfiltrowaniu produktu wielokrotnie rozcieńcza się ciepłą wodą wytrącając dalsze porcje produktu. 4,4'-dwumetoksy-2,2'-dwunitrodwufenylenodwusiareczek otrzymuje się przy zastosowaniu niedomiaru stechiometrycznego siarczku sodu w stosunku do 2-nitro-4-metoksy-fenylenotiocyjanku. Ługowanie prowadzi się roztworem kwasu octowego poreakcyjnego osadu pyłu cynkowego i wielokrotną ekstrakcję czterochlorkiem węgla 2-metylo-5-metoksy-benzotiazolu z zalkalizowanej mieszaniny.

Zaletą tak prowadzonego procesu jest wyeliminowanie zbytniego wytrącania się osadu siarczanu aminy, zarastania powierzchni chłodzących utrudniającego odbiór ciepła, skrócenie czasu dwuazowania oraz uzyskanie bardziej czystego roztworu azozwiązku nie wymagającego dalszego oczyszczania na przykład z węglem aktywnym i kłopotliwego sączenia.

Zmiana kolejności dozowania roztworów podczas wytrącania się tiocyjanku oraz dalsza obróbka przesącza zapewnia niemal teoretyczną wydajność produktu.

Osad tiocyjanku po przemyciu wodą do obojętnego odczynu stanowi zawiesinę zawierającą około 18% produktu i używany może być bezpośrednio do dalszej produkcji bez studzenia, obniżającego jakość produktu, co zaoszczędza czas i energię cieplną. Oznaczenie zawartości wilgoci w użytej do syntezy dwusiarczku pasty tiocyjanku zapewnia – nieodzowną w tej syntezie – dokładność nadmiarów surowców z zachowaniem bardzo istotnego dla uzyskania znacznej wydajności niedomiaru stechiometrycznego siarczku sodowego. Strat benzotiazolu w opisanym sposobie unika się na drodze wykorzystywania wodnej warstwy rafinowanej po ekstrakcji benzotiazolu do rozcieńczania roztworu po jego syntezie oraz poprzez filtrację osadów i powtórna osobną ekstrakcję galaretowatych osadów tworzących warstwę międzyfazową przy rozdziale warstw po ekstrakcji za pomocą 5% roztworu kwasu octowego. Nie dołączanie tej międzyfazowej warstwy do ekstraktu polepsza jakość produktu końcowego.

Główną zaletą sposobu według wynalazku jest zwiększona łączna wydajność produkcji około 2–2,5 razy czyli do 48–60% wydajności teoretycznej. Dalszymi zaletami są: oszczędność surowców i energii oraz skrócenie czasu trwania cyklu produkcyjnego i zmniejszenie robocizny.

P r z y k ł a d. Do reaktora o pojemności 100 l z mieszałem i płaszczem chłodzącym wlewa się 18,9 kg wody i 38 kg stężonego kwasu siarkowego 98%. Zawartość chłodzi się do 20°C i dodaje 10,4 kg 3-nitro-4-aminoanizolu. Zawartość chłodzimy do 0°C i dwuazuje się zawiesiną zawierającą 24,5 kg wody, 12,6 kg azotynu sodu i 10,4 kg 3-nitro-4-aminoanizolu tak, aby temperatura masy reakcyjnej nie przekroczyła 10°C. Reakcję dwuazowania kończy się dozując do reaktora wodny roztwór 33% azotynu sodu, aż do uzyskania pozytywnej reakcji na obecność kwasu azotowego w masie reakcyjnej (próba na papierek jodoskrobiowy). Po zakończonym dwuazowaniu mieszaninę reakcyjną przetłacza się do trzech aparatów o pojemności 200 l każdy, po około 40 l dwuazozwiązku do każdego aparatu i dozuje się do dwuazozwiązku po 60 l 9% wodnego roztworu rodanku potasu. Zawartość każdego reaktora miesza się intensywnie za pomocą pompy i pozostawia na 12 godzin. Wydzielony produkt odsącza się na nuczycie pod zmniejszonym ciśnieniem. Przesącze zbiera się do osobnego zbiornika zalewając podwójną ilością ciepłej wody i w temperaturze 40–50°C intensywnie miesza za pomocą pompy. W wyniku tej operacji wydzielają się dalsze ilości tiocyjanku, który poddaje się filtracji. Osad przemywa się wodą do odcieku obojętnego. Wilgotny osad może być wykorzystany do dalszej produkcji w postaci na przykład około 18% pasty z wodą. Wydajność wynosi dla tego procesu 98%.

Uzyskaną 18% pastę tiocyjanku w wodzie w ilości 50 kg rozтворя się dokładnie w przygotowanym uprzednio roztworze zawierającym 4,5 kg 9-wodnego siarczku sodu w 49 kg wody, a następnie wlewa do reaktora z chłodnicą zwrotną oraz mieszadłem i ogrzewa utrzymując temperaturę 98–100°C w ciągu 4–8 godzin (do uzyskania właściwej temperatury topnienia pobranej, przemytej i wysuszonej próbki równej 167°C. Masa reakcyjna zostaje schłodzona do temperatury poniżej 30°C i osad 4,4'-dwumetoksy-2,2'-dwunitro-dwufenylo-dwu-siarczku odsacza się pod próżnią, przemywa zimną wodą do obojętnego odczynu i suszy, uzyskując 5,85 kg suchego dwusiarczku. Wydajność – do 80% w stosunku do wydajności teoretycznej.

4,7 kg suchego rozdrobnionego dwusiarczku o wilgotności nie większej niż 5% miesza się dokładnie z 9,04 kg pyłu cynkowego i uzyskaną jednorodną mieszaninę powoli dozuje się do reaktora zawierającego 31 kg lodowatego kwasu octowego podgrzanego do temperatury 80°C przy intensywnym mieszaniu i z taką szybkością, by temperatura masy reakcyjnej utrzymywała się w granicach 90–95°C. Czas ostrożnego dozowania winien wynosić 3–4 godziny. Następnie podnosi się temperaturę masy reakcyjnej do 100–105°C, utrzymując na tym poziomie około 6 godzin, a następnie dozuje 8,9 kg bezwodnika octowego, nie dopuszczając do wzrostu temperatury ponad 105°C. Zawartość reaktora podgrzewa się do 120°C i utrzymuje się w lekkim wrzeniu przez 4 godziny. Po ochłodzeniu masy reakcyjnej do 90°C wlewa się ją do 70 kg wody o tej samej temperaturze, miesza i chłodzi do temperatury otoczenia oraz usuwa roztwór znad zdekantowanego osadu pyłu cynkowego. Osad przemywa się na gorąco 5% roztworem kwasu octowego łącząc roztwory po myciu z główną porcją roztworu poreakcyjnego. Zimny roztwór poreakcyjny zobojętnia się następnie do pH 6 25% roztworem wodorotlenku sodu nie przekraczając temperatury 40°C wydzielając ciemny olej 2-metylo-5-metoksy-benzotiazolu. Benzotiazol poddaje się intensywnej ekstrakcji przy użyciu czterochlorku węgla (porcjami po około 6 kg) najlepiej z użyciem pompy cyrkulacyjnej, sześciokrotnie dokładnie rozdzielając ekstrakty. Ekstrakt płucze się bardzo dokładnie, trzykrotnie wodą a następnie poddaje destylacji próżniowej pod ciśnieniem 200 mm Hg. Destylacja jest zakończona przy ustaniu skraplania się czterochlorku węgla w chłodnicy i osiągnięciu przez olej benzotiazolu temperatury około 90°C. Olej benzotiazolu schładza się i przechowuje w stanie skrzepniętym w temperaturze około 4°C. Wydajność sięga 68% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania 2-metylo-5-metoksy-benzotiazolu z 2-nitro-4-metoksyaniliny, poprzez 2-nitro-4-metoksy-fenylotocyjanek oraz 4,4'-dwumetoksy-2,2'-dwunitrodwufenylo-dwu-siarczek, z n a m i e n n y t y m, że 2-nitro-4-metoksy-fenylotocyjanek otrzymuje się dozując zawiesinę 2-nitro-4-metoksyaniliny w wodnym roztworze azotynu sodowego do wodnego roztworu kwasu mineralnego, a do uzyskanego roztworu dwuazozwiązku dodaje się roztwór rodanku potasu, po czym otrzymaną zawiesinę 2-nitro-4-metoksyfenylenotocyjanku filtruje się, a uzyskany przesącz rozcieńcza się wielokrotnie ciepłą wodą wydzielając dalsze porcje 2-nitro-4-metoksyfenylenotocyjanku, po czym przy zastosowaniu niedomiaru stechiometrycznego siarczku sodowego w stosunku do 2-nitro-4-metoksyfenylenotocyjanku, otrzymuje się 4,4'-dwumetoksy-2,2'-dwunitrodwufenylenodwu-siarczek, z którego w znany sposób otrzymuje się 2-metylo-5-metoksybenzotiazol, którego dalsze ilości uzyskuje się przez ługowanie roztworem kwasu octowego poreakcyjnego osadu pyłu cynkowego i wielokrotną ekstrakcję czterochlorkiem węgla 2-metyl-5-metoksybenzotiazolu z zalkalizowanej mieszaniny.