

410701 17-ENE-1973

410701

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 185-Spa.

F. C. 28-2-75

Int. Cl.:	C07D

Memoria Descriptiva

sobre:

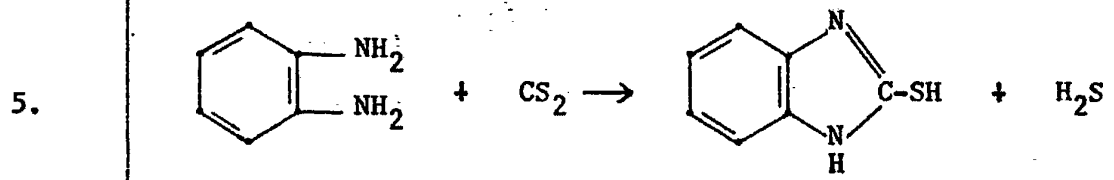
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOL ALTAMENTE PURO.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

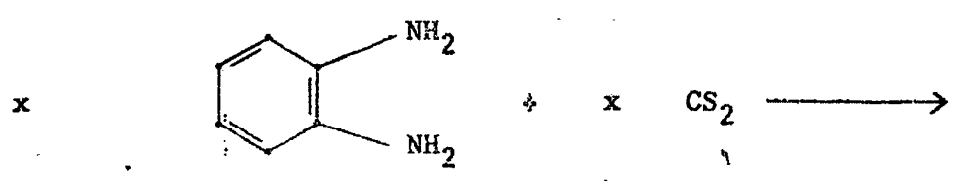
La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de 2-mercaptobenzimidazol altamente puro e incoloro con elevado rendimiento y gran aprovechamiento de espacio y tiempo.

5. Es conocida la producción de 2-mercaptoben-

zimidazol a partir de o-fenilendiamina y de sulfuro de carbono según la ecuación de reacción:



10. Esa reacción es acelerada por adición de cantidades catalíticas de aminas terciarias o de hidróxidos alcalinos. Debido al elevado punto de fusión del 2-mercaptobenzimidazol de más de 300° C, la reacción, sin embargo, no puede ser realizada en substancia. Así, como disolvente para o-fenilendiamina, se propuso agua, alcohol o también un hidrocarburo aromático. Debido a su insolubilidad en prácticamente todos los disolventes, el 2-mercaptobenzimidazol se precipita durante la reacción como precipitado cristalino. En esto, los cristales que se precipitan, además de la misma o-fenilendiamina, encierran también las impurezas propias de la misma formadas por autooxidación, en virtud de que tienen, para estas sustancias, una mayor capacidad disolvente que el medio de reacción. Esto vale particularmente para los productos procedentes de reacciones secundarias y susceptibles de ser formados, a causa de la bifuncionalidad de los componentes de reacción, por ejemplo según el siguiente esquema:





5. drato de sodio a o-fenilendiamina y subsiguientemente hacerla reaccionar en la fase acuosa fuertemente alcalina y fuertemente reductora con sulfuro de carbono. En una ejecución apropiada de la reacción, ambas etapas de reacción pueden ser realizadas en una sola etapa en una forma operativa continua.

10. La represión así factible de la autooxidación de o-fenilendiamina libre, tiene como consecuencia una disminución de la velocidad de reacción, en vista de que el sulfuro de carbono como sustancia insoluble en agua puede reaccionar solamente por vía de la etapa del tritioarbonato. Esto a su vez implica un exceso suficiente de álcali en el recipiente de reacción, con el resultado de que, una vez formado el 2-mercaptobenzimidazol, éste se presenta en parte como sal alcalina en forma disuelta.

15. Por adición de ácido mineral, puede precipitarse la sustancia. Pero dado que en la mezcla de reacción por la reducción precedente de la o-nitranilina, a partir de por ejemplo sulfuro de sodio o sulfhidrato de sodio, se formó

20. tiosulfato de sodio, éste se descompone en la acidificación bajo separación de azufre que entonces se precipita concomitantemente y llega a ser ocluido por 2-mercaptobenzimidazol.

25. Por consiguiente, ningún procedimiento para la producción de 2-mercaptobenzimidazol, en el cual éste es formado en fase heterogénea, puede renunciar a una subsiguiente purificación. A causa de la ya mencionada solubilidad difícil en disolventes orgánicos, los procedimientos de purificación, en los cuales el 2-mercaptobenzimidazol en bruto ha de ser purificado por repetidas

30.



5. recristalizaciones, comprobaron ser ineficaces. En la mayoría de los casos, se procede de tal manera que se transforma el 2-mercaptobenzimidazol libre, mediante hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, en la sal hidrosoluble, que se trata la solución con carbón activo o tierras descolorantes y que vuelve a precipitarse el 2-mercaptobenzimidazol por adición de un ácido. Tales operaciones requieren muchos gastos en aparatos - recipientes de reacción y filtros - y pueden ser ejecutadas en etapas solamente. A ésto se agrega el hecho de que esos procedimientos producen aguas residuales que pueden purificarse tan solo muy difícilmente.

10.

 Ahora se ha encontrado un procedimiento para la producción de 2-mercaptobenzimidazol de elevada pureza, el cual evita las desventajas arriba descritas, permite la aplicación de o-fenilendiamina conteniendo isómeros y productos de autooxidación y puede ser realizado en forma totalmente continua. La invención se caracteriza porque la reacción de o-fenilendiamina y sulfuro de carbono se lleva a cabo bajo adición de una amina o de un hidróxido alcalino, conocido como catalizador para esta reacción, en un disolvente que contiene disueltos homogéneamente no solamente todos los materiales de partida, sino también los productos de reacción, se extrae de la

15.

 solución el 2-mercaptobenzimidazol formado con una solución acuosa diluída de hidróxido de álcali, tal como por ejemplo una solución de hidróxido de sodio o de potasio, y de ésta se lo precipita por adición de un ácido mineral.

20.

25.

30. El disolvente aplicable según la invención



debe tener las siguientes propiedades:

- 1) Debe disolver bien las sustancias de aplicación con sus impurezas.
- 2) Debe ser inerte para los componentes de reacción.
5. 3) Debe disolver bien el 2-mercaptobenzimidazol difícilmente soluble, así como también las impurezas formadas en la reacción.
10. 4) Debe ser tan polar que disuelva homogéneamente las cantidades catalíticas requeridas de hidróxido de álcali y acelera la reacción.
- 5) Debe ser muy poco soluble en agua, a fin de que en la extracción del 2-mercaptobenzimidazol con lejía alcalina diluída no pase a la fase acuosa.
- 6) Debe ser recuperable totalmente.

15. Disolventes que llenan estas exigencias, son según la invención: benzotiazol y alquilbenzotiazoles con 1 a 4 átomos de carbono, tales como metilbenzotiazol, etilbenzotiazol, propilbenzotiazol y butilbenzotiazol. Son particularmente preferidos benzotiazol y metilbenzotiazol.

20. Aunque el procedimiento según la invención puede ser realizado en forma discontinua, se presta particularmente bien para un modo operativo totalmente continuo.

25. En esto se procede de tal manera que, por ejemplo o-fenilendiamina técnica y sulfuro de carbono se disuelven bajo adición de cantidades catalíticas de hidróxido de álcali en el disolvente se calienta la solución, se separa de un modo apropiado el sulfuro de hidrógeno formado, se extrae la solución todavía caliente con una
30. solución diluída fría de hidróxido de álcali, se libera



5. la fase acuosa con un hidrocarburo insoluble en agua del disolvente adherente a ella y, por adición de un ácido mineral, por ejemplo ácido clorhídrico, se precipita el 2-mercaptobenzimidazol y, por destilación, se libera el disolvente de las impurezas absorbidas. Entonces el disolvente puede volver a aplicarse.

10. La proporción de disolvente a o-fenilendiamina puede variar dentro de límites amplios. Depende de la temperatura de reacción elegida. Por lo general, se prefieren proporciones de 10 : 1 hasta de 5 : 1. Pero pueden aplicarse también proporciones mayores o menores.

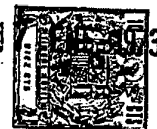
15. Las temperaturas de reacción determinan la velocidad de reacción. Así, por ejemplo con una reacción catalizada con 0,1 % de hidróxido de álcali dentro del margen de temperatura de 120 a 140° C. después de 15 minutos y en el caso de una reacción catalizada con 1 % de tripropilamina después de 90 minutos, se logra una reacción total. Pero también pueden aplicarse temperaturas de reacción mas bajas o mas altas, debiendo las mismas ser
20. del margen de + 50° a + 200° C, a fin de que sea garantizada una conducción segura de la reacción. Este margen de temperatura corresponde a presiones de 1 a 100 barios en el autoclave.

25. Los siguientes ejemplos que no representan ninguna limitación del procedimiento según la invención, sirven para describir el invento:

Ejemplo 1

30. 151 g. de o-fenilendiamina técnica obtenida por hidrogenación catalítica de o-nitranilina y conteniendo 2 % de impurezas, para la separación de restos del ca-

8 - 410701



5. talizador de hidrogenación, son destilados por vía de un simple puente de destilación y son recogidos en un recipiente que contiene 1500 g. de benzotiazol. Entonces se agregan 125 g. de sulfuro de carbono y 1 g. de lejía de sosa al 30 % y se calienta la solución homogénea en un autoclave a 130° C. Al cabo de 15 minutos, la presión alcanzó una altura constante y entonces se reduce la presión en el autoclave. El sulfuro de hidrógeno es descargado y, por lavado con nuevo benzotiazol es liberado del sulfuro de carbono no reaccionado, recuperándose 23 g. de sulfuro de carbono. Entonces el contenido todavía caliente del autoclave es introducido bajo fuerte agitación a presión en 2 litros de una lejía de sosa acuosa al 2,8 %. Terminado el mezclamiento, se separan las fases. Se destila la fase orgánica en una columna con rellenos, recogándose en la cabeza benzotiazol puro y en el fondo las impurezas. Se lava la fase acuosa con 550 g. de o-xileno y subsiguientemente se la mezcla con ácido sulfúrico hasta el valor pH de 7. Se separa por filtración el precipitado formado y se lo seca. Se obtienen 229 g. de un 2-mercaptobenzimidazol incoloro de una pureza de 99,7 %. El rendimiento, calculado sobre o-fenilendiamina aplicada, asciende a 97,9 % en peso y, calculado sobre sulfuro de carbono, a 99,2 %. P.f. = 300-303° C.
- 10.
- 15.
- 20.

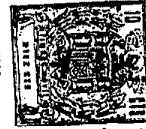
25.

Ejemplo 2

30. En un reactor de varias cámaras de una capacidad total de 2 litros y con 10 cámaras que con una circulación de dos fuentes (Diphylkreislauf) es regulado por un termostato a 130° C, mediante una bomba dosificadora, se introducen por hora una mezcla de 1500 g. de benzotia-



- zol, 148 g. de una o-fenilendiamina al 98 % y 125 g. de sulfuro de carbono, así como 1 g. de una lejía de sosa al 30 % después del calentamiento a 80° C. Por vía de un tubo de inmersión, desde la cámara superior, por medio
5. de una válvula de mantenimiento de presión, continuamente se reduce la presión a que está sujeta la masa de reacción, de 10 hasta 1 atm. de presión relativa. En un recipiente separador de fases el sulfuro de hidrógeno formado y el sulfuro de carbono no reaccionado son separados
10. de la solución. La corriente de gas es liberada del sulfuro de carbono en una columna de lavar cargada con benzotiazol. El residuo de destilación saliente de la columna, es agregada a la mezcla de aplicación. La fase de disolvente es entregada continuamente a un mezclador, en el
15. cual entran por hora 2,1 litros de una lejía de sosa al 2,8 %. La mezcla rebosante, en una botella separadora, es separada continuamente en una fase acuosa y una fase orgánica. La fase orgánica pasa a una columna de destilación, de la cual se retiran por la cabeza el benzotiazol
20. y por el fondo las impurezas. La fase acuosa es liberada del benzotiazol disuelto en una columna pulsante en contracorriente con 550 g. de o-xileno por hora, el xileno es destilado en una columna por la cabeza y el benzotiazol que sale del fondo, es entregado a la columna recuperadora de benzotiazol. La solución de la sal sódica del
25. 2-mercaptobenzimidazol que sale del pie de la columna pulsante, es mezclada continuamente en un recipiente agitador con tanto ácido sulfúrico que se ajusta a un valor pH de 7. El 2-mercaptobenzimidazol precipitado es filtrado y secado. El producto es de un blanco puro, su pureza
- 30.



media es de 99,2 a 99,5 %; el rendimiento, calculado sobre o-fenilendiamina, es mas de un 97 % y, calculado sobre sulfuro de carbono, mas de un 98 %. El punto de fusión del producto secado es de 300-303º C.

5.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 18 de enero de 1972, bajo el número P 22 02 204.4; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOL ALTAMENTE PURO; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1.- Procedimiento para la producción de 2-mercaptobenzimidazol altamente puro, con un rendimiento elevado, a partir de o-fenilendiamina y de sulfuro de carbono, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en un disolvente que contiene disueltos homogéneamente todos los componentes de reacción, se extrae el 2-mercaptobenzimidazol formado con una solución acuosa diluida de hidróxido de álcali y de ésta se lo precipita por acidificación.

25.

30.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el referido disolvente es un miembro



del grupo consistente en benzotiazol y alquilbenzotiazoles con 1 a 4 átomos de carbono.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el referido disolvente es metilbenzotiazol.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción a temperaturas entre 50 y 200° C.

10. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se realiza en forma continua.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la proporción de disolvente a o-fenilendiamina es de 10 : 1 hasta 5 : 1.

15. 7.- Procedimiento para la producción de 2-mercaptobenzimidazol altamente puro, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 ENE. 1973

20. BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
de la Facultad de Ciencias Exactas

