

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	479.380
FECHA DE PRESENTACION	6-4-1979

A1

PATENTE DE INVENCION

<p>30 PRIORIDADES:</p> <p>31 NUMERO</p> <p>P 28 16 407.0 P 28 16 503.9</p>	<p>32 FECHA</p> <p>15-4-1978 15-4-1978</p>	<p>33 PAIS</p> <p>R.F.A.</p>
--	--	------------------------------

DECLARADO

<p>47 FECHA DE PUBLICIDAD</p> <p>C 1</p>	<p>51 CLASIFICACION INTERNACIONAL</p> <p>C 07D 277/72</p>	<p>62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA</p>
--	---	---

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2-MERCAPTO-BENZOTIAZOL"

71 SOLICITANTE (ES)

AKZO NV

(Pos.A3GW31827/28)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

72 INVENTOR (ES)

Dr. Manfred Bergfeld, Dr. Hans-Georg Zengel y Dr. Heinz Praetorius

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

(P.-71.573)

jga

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de 2-mercaptobenzotiazol, a saber a partir de nitrobenzeno o nitrosobenceno, sulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno.

5 El 2-mercaptobenzotiazol fué descrito por primera vez por A. W. Hofmann en el año 1887. Actualmente este compuesto, así como sus derivados, los llamados "mercaptos", se preparan en grandes cantidades, y se cuentan entre los más importantes aceleradores de la vulcanización.

10 Se conocen numerosas síntesis y modos de formación. Los procedimientos de preparación más importantes parten de orto-nitroclorobenceno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono o de anilina, azufre y sulfuro de carbono (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 15 3ª edición (1960), editorial Urban & Schwarzenberg, Munich - Berlín, tomo 12º, página 304).

20 Según el procedimiento discontinuo, más antiguo, se hace reaccionar orto-nitroclorobenceno con hidrógeno sulfuro sódico en exceso primeramente a alrededor de 100°C para formar 2-amino-tiofenol. A continuación la mezcla de reacción se enfría, se mezcla con sulfuro de carbono en exceso, y se calienta de nuevo a alrededor de 80 - 90°C. Después del enfriamiento se le acidifica con 25 ácido sulfúrico, y así se separa por precipitación el 2-mercaptobenzotiazol deseado. El producto bruto se purifica a través de la sal de calcio. En este procedimiento el rendimiento es de aproximadamente 85% de la teoría.

Según el procedimiento continuo, más reciente, de preparación técnica de 2-mercaptobenzotiazol, se

hace reaccionar anilina con una solución de azufre en sulfuro de carbono a temperatura elevada (250 - 285°C) y bajo una presión de aproximadamente 150 bares. En el caso de este procedimiento la reacción de cierre del anillo es la etapa determinante de la velocidad. Necesita condiciones drásticas y catálisis adicional (por ejemplo fósforo o mercurio y compuestos de yodo). Como consecuencia de estas condiciones de reacción, el mercaptobenzotiazol bruto resultante está impurificado con productos secundarios alquitranosos, y tiene que ser purificado por disolución y precipitación con ácido sulfúrico. El rendimiento de mercaptobenzotiazol puro es únicamente de 80% aproximadamente.

También es ya conocido emplear conjuntamente en la preparación de 2-mercaptobenzotiazol un compuesto nitrado o nitrosado, por ejemplo nitrobenceno. En el caso del procedimiento de la memoria de patente de los Estados Unidos 20 01 587 se calientan anilina, sulfuro de carbono y nitrobenceno durante 6 horas en un autoclave a 220°C. En tal caso el sulfuro de carbono reacciona con la anilina para formar un producto de reacción por adición, y se necesita el nitrobenceno para la reacción de cierre del anillo, en lugar del azufre elemental, siendo reducido simultáneamente para formar un compuesto nitrogenado con un grado de valencia más bajo.

A continuación la mezcla de reacción se disuelve en hidróxido sódico, se filtra y seguidamente se mezcla con ácido clorhídrico o sulfúrico, separándose por precipitación el 2-mercaptobenzotiazol. Según el procedimiento de la memoria de patente soviética 179 306 (Chemical

Abstracts 65, 2268 f (1966)) se hacen reaccionar conjuntamente anilina, azufre, nitrobenzeno y sulfuro de carbono a temperatura elevada y presión elevada en masa fundido. En el caso de esta síntesis se emplean por 5 moles de anilina 2 moles de nitrobenzeno, el nitrobenzeno sirve aquí, al contrario que en el procedimiento según la invención, no como único compuesto aromático de partida y participante en el cierre del anillo, sino como agente oxidante. En el caso de este procedimiento, la selectividad y el rendimiento son escasos, y los tiempos de reacción son muy largos.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de 2-mercaptobenzotiazol, en el que, al contrario que en los procedimientos antes descritos basados en anilina como sustancia de partida, no se emplea por sí sola ni conjuntamente anilina, sino un compuesto nitrogenado análogo con un índice de oxidación más elevado, a saber nitrobenzeno o nitrosobenzeno.

El procedimiento según la invención se distingue sorprendentemente, frente a los procedimientos conocidos, por condiciones de reacción más suaves, tiempos de reacción más cortos, así como por selectividades y rendimientos más elevados.

Objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de 2-mercaptobenzotiazol, que está caracterizado porque se hacen reaccionar entre sí, eventualmente bajo presión, nitrobenzeno o nitrosobenzeno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono, siendo la proporción molar de nitrobenzeno/ o de nitrosobenzeno/ sulfuro de hidrógeno de 1 : 3 a 1 : 6 ó de 1 : 1,5 a 1 : 4,

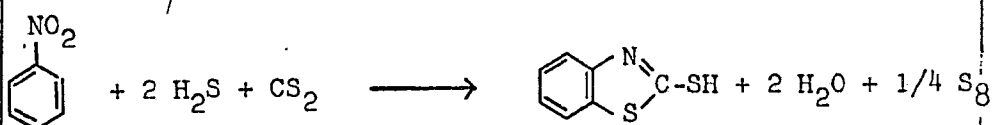
siendo la proporción molar de nitrobenceno/ o de nitroso benceno/ sulfuro de carbono de 1 : 1 a 1 : 3, y siendo la temperatura final de la reacción de al menos 200 a 300°C.

Objeto de una forma preferida de realización de la presente invención es un procedimiento para la preparación de 2-mercaptobenzotiazol, que está caracterizado porque se hacen reaccionar, eventualmente bajo presión, primero nitrobenceno y sulfuro de hidrógeno en la proporción molar de 1 : 3 a 1 : 6 a temperaturas de 100 a 170°C, y a continuación la mezcla de reacción obtenida de este modo, eventualmente después de separación del agua de reacción, se hace reaccionar con 1 a 3 equivalentes molares de sulfuro de carbono -referido al nitrobenceno empleado- a temperaturas de 200 a 300°C ("variante de procedimiento con nitrobenceno").

Según una forma preferida de realización de la "variante de procedimiento con nitrobenceno" según la invención se parte de nitrobenceno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono, y se hace reaccionar esta mezcla a temperaturas crecientes gradual o escalonadamente, con la condición de que la temperatura se mantenga por debajo de 170°C hasta la amplia conversión del nitrobenceno, y de que a continuación se eleve a al menos 200°C. Según otra forma preferida de realización de la "variante de procedimiento con nitrobenceno" se hacen reaccionar primeramente entre sí nitrobenceno y sulfuro de hidrógeno, después se separa el agua de reacción, y a continuación se hace reaccionar la mezcla de reacción con sulfuro de carbono.

Hay que designar como sorprendente el hecho de que el nitrobenceno pueda ser transformado con sulfuro de

hidrógeno y sulfuro de carbono en 2-mercaptobenzotiazol de modo prácticamente cuantitativo. Ciertamente la reacción puede ser representada en una fórmula empírica o aditiva como sigue:



10 Sin embargo, realmente, la reacción es esencialmente más complicada, y se compone de un gran número de reacciones individuales, que transcurren en parte simultáneamente y en parte sucesivamente. En cualquier caso puede excluirse con seguridad que el nitrobenzoceno sea primero reducido cuan-

15 titativamente por el sulfuro de hidrógeno para formar anilina, que acto seguido reacciona de modo conocido con sulfuro de carbono para formar 2-mercaptobenzotiazol. En efecto, sin adición de un catalizador el sulfuro de hidrógeno reduce apreciablemente al nitrobenzoceno sólo a tempe-

20 raturas superiores a 150°C; ciertamente en tal caso se forma como producto principal de reacción anilina, con un rendimiento de aproximadamente 75%, pero junto a ella resultan al menos otros diez productos de reducción con agrupaciones nitrogenadas aromáticas. Si esta mezcla de reacción se ha-

25 ce reaccionar a continuación con sulfuro de carbono, se obtiene a pesar de ello un rendimiento casi cuantitativo de 2-mercaptobenzotiazol, referido al nitrobenzoceno empleado, es decir un rendimiento mucho más alto que el que corresponde al contenido de anilina de la mezcla de reacción.

30 De ello se deduce que, sorprendentemente, también los demás

productos de reducción son transformados en 2-mercaptoben-
zotiazol. Si la reducción del nitrobenzeno con sulfuro de
hidrógeno se lleva a cabo por encima de 170°C, por ejemplo
a 200°C, se forman principalmente compuestos polímeros visco-
5 sos, que en su mayor parte ya no se pueden transformar a
continuación con sulfuro de carbono en 2-mercaptobenzotia-
zol.

Como ya se ha dicho anteriormente, la propo-
porción estequiométrica de las sustancias reaccionantes
10 nitrobenzeno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono es
1 : 2 : 1. Un exceso de sulfuro de hidrógeno y de sulfuro
de carbono ejerce una influencia favorable sobre la selec-
tividad de la conversión en 2-mercaptobenzotiazol y sobre
la pureza del mismo. Por consiguiente, por cada mol de
15 nitrobenzeno se emplean 3 a 6 moles de sulfuro de hidróge-
no y 1 a 3 moles de sulfuro de carbono. En especial se
prefiere una proporción molar de nitrobenzeno : sulfuro
de hidrógeno : sulfuro de carbono de 1 : 3,2 a 4 : 1,2 a
2,2. Mayores excesos de sulfuro de hidrógeno y de sulfuro
20 de carbono no ejercen ninguna influencia desfavorable sobre
la reacción, pero no son recomendables por razones econó-
micas.

En el caso de la "variante de procedimiento
con nitrobenzeno" según la invención, la presión de reac-
25 ción no es crítica, y es determinada por las presiones par-
ciales de los participantes en la reacción a las temperatu-
ras de reacción elegidas. Como en el caso de todas las
reacciones determinadas por una transferencia de masa,
también en el caso presente el tiempo de reacción depende
de la presión, y se pueden lograr tiempos de reacción más

cortos, por ejemplo, por elevación de la presión del sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, por lo general, en el caso de presiones de reacción demasiado elevadas resultan dificultades con los aparatos y son necesarias inversiones más elevadas, por lo que se pierde de nuevo una parte de las ventajas logradas. Se puede trabajar en un amplio margen de presiones de desde 1 bar hasta 150 bares, por ejemplo en el margen de 5 - 100 bares, en especial de 8 - 15 bares, De preferencia las reacciones se llevan a cabo bajo la presión parcial propia de las sustancias reaccionantes.

Al contrario que la presión de reacción, la temperatura de reacción es importante y significativa en la "variante de procedimiento con nitrobenzeno". Mientras que a alrededor de 100°C prácticamente no transcurre todavía ninguna reacción, por encima de 100°C se inicia la reducción del nitrobenzeno, al principio lentamente, y a partir de 150°C transcurre con suficiente rapidez, formándose diversos compuestos nitrogenados con un índice de oxidación más bajo del átomo de nitrógeno. En el caso de la presencia de sulfuro de carbono, aparece simultáneamente también ya una ligera ciclización de estos productos de reducción con el sulfuro de carbono. Es esencial para la invención que la temperatura de reacción no exceda de 170°C, antes de que el nitrobenzeno no haya sido aún reducido ampliamente. En otro caso resultan productos secundarios alquitranosos, que evidentemente se forman a costa del rendimiento y de la pureza del 2-mercaptobenzotiazol. Después, por encima de 170°C, en especial a partir de 200°C, se realiza en una reacción relativamente rápida la ciclización de los productos de reducción para formar 2-mercapto

benzotiazol. Preferentemente, al principio, es decir durante la reacción del nitrobenceno con el sulfuro de hidrógeno, se utilizan temperaturas de 150 a 170°C, y seguidamente, es decir durante la reacción con sulfuro de carbono de la mezcla de reacción obtenida de este modo, se emplean temperaturas de 200 a 250°C. En la ciclización se pueden utilizar también temperaturas más elevadas, hasta de 350°C, pero éstas no son ni económicamente convenientes ni recomendables, puesto que a estas elevadas temperaturas de reacción se producen pérdidas de rendimiento por reacción posterior del 2-mercaptobenzotiazol.

Respecto al tiempo de reacción de la "variante de procedimiento con nitrobenceno" no es posible ninguna predicción general, puesto que éste depende de una serie de factores, tales como por ejemplo de la proporción estequiométrica de los componentes de la reacción, de la presión de reacción, de la temperatura de reacción, y en especial de la velocidad de agitación. El final de la reacción puede ser comprobado muy fácilmente por el establecimiento de una presión de reacción constante. En efecto, mientras que en la primera etapa de reacción la presión cae primeramente por el consumo de sulfuro de hidrógeno, en la segunda etapa de reacción aumenta finalmente de nuevo a partir de 200°C por el comienzo de la reacción de ciclización y la nueva formación de sulfuro de hidrógeno unida a ella. Después de completada la conversión de nitrobenceno en 2-mercaptobenzotiazol o después de terminada la reacción de los productos de reacción de nitrobenceno y sulfuro de hidrógeno con sulfuro de carbono, la presión permanece constante y es sólo una función de la temperatura.

Objeto de otra forma preferida de realización de la presente invención es un procedimiento para la preparación de 2-mercaptobenzotiazol, que está caracterizado porque

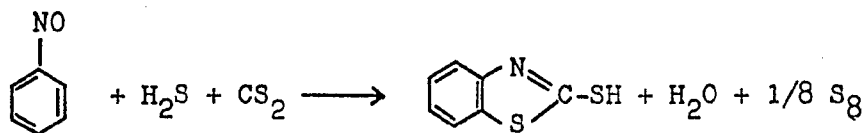
- 5 a) se hacen reaccionar entre sí nitrosobenceno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono eventualmente bajo presión, en la proporción molar 1 : 1,5 a 4 : 1 a 3, por calentamiento a temperaturas en el margen desde 200 hasta 300°C, o
- 10 b) se hacen reaccionar en primer término nitrosobenceno y sulfuro de hidrógeno, en la proporción molar de 1 : 1,5 a 4, primeramente a temperaturas de 20 a 100°C, eventualmente bajo presión y eventualmente en presencia de un disolvente inerte, y a continuación la mezcla de
- 15 reacción obtenida de este modo se hace reaccionar a temperaturas superiores a 200°C e inferiores a 300°C, con 1 a 3 equivalentes molares de sulfuro de carbono -referido al nitrosobenceno empleado- ("variante de procedimiento con nitrosobenceno").

20 El nitrosobenceno necesario como sustancia de partida en esta forma de realización del procedimiento según la invención, es fácilmente asequible. Se obtiene por hidrogenación catalítica de nitrobenceno. La reducción transcurre con elevado grado de conversión y elevada

25 selectividad si, según un procedimiento más reciente, se emplea como agente reductor un hidrocarburo alifático, cicloalifático, olefínico o aromático (solicitud de patente alemana P 27 13 602).

Asimismo hay que designar como sorprendente el hecho de que el nitrosobenceno pueda ser transformado

con sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono de modo prácticamente cuantitativo en 2-mercaptobenzotiazol. Ciertamente la reacción puede ser representada en una fórmula empírica o aditiva como sigue:



Sin embargo, realmente también aquí la reacción es esencialmente más complicada, y se compone de un gran número de reacciones individuales, que transcurren en parte simultáneamente y en parte sucesivamente. En cualquier caso puede excluirse con seguridad que el nitrosobenceno sea reducido primero cuantitativamente por el sulfuro de hidrógeno para formar anilina, que acto seguido reacciona de modo conocido con sulfuro de carbono para formar 2-mercaptobenzotiazol. Ciertamente a partir de nitrosobenceno y sulfuro de hidrógeno se forma anilina como producto de reacción principal con un rendimiento de aproximadamente 75%, pero junto a ella se forman al menos otros diez productos de reacción con agrupaciones nitrogenadas aromáticas. Si a continuación se hace reaccionar esta mezcla de reacción con sulfuro de carbono, se obtiene a pesar de ello un rendimiento casi cuantitativo de 2-mercaptobenzotiazol, referido al nitrosobenceno empleado, es decir un rendimiento mucho más elevado que el que corresponde al contenido de anilina de la mezcla de reacción. De ello se deduce que sorprendentemente también los demás productos de reducción son transformados en

2-mercaptobenzotiazol. Por consiguiente, si según la invención se hace reaccionar simultáneamente el nitrosobenceno con sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono, la reacción transcurre con selectividad y rendimiento elevados para formar el 2-mercaptobenzotiazol deseado.

Como ya se ha dicho anteriormente, la proporción estequiométrica de las sustancias reaccionantes, nitrosobenceno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono, es 1 : 1 : 1. El exceso de sulfuro de hidrógeno y de sulfuro de carbono ejerce una influencia favorable sobre la selectividad de la conversión en 2-mercaptobenzotiazol así como sobre la pureza del mismo. Por consiguiente por cada mol de nitrosobenceno se emplean 1,5 a 4 moles de sulfuro de hidrógeno y de 1 a 3 moles de sulfuro de carbono. Se prefiere una proporción molar de nitrosobenceno : sulfuro de hidrógeno : sulfuro de carbono de 1 : 1,8 a 3 : 1,2 a 1,5. Mayores excesos de sulfuro de hidrógeno y de sulfuro de carbono no ejercen ninguna influencia desfavorable sobre la reacción, pero tampoco son recomendables por razones económicas.

Tampoco en la "variante de procedimiento con nitrosobenceno" la presión de reacción es crítica, y es determinada por las presiones parciales de los participantes en la reacción a las temperaturas de reacción elegidas. Como en todas las reacciones determinadas por la transferencia de masa, también en el presente caso el tiempo de reacción depende de la presión, y se pueden lograr tiempos de reacción más cortos, por ejemplo por elevación de la presión del sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, por lo general en el caso de presiones de reacción demasiado

elevadas surgen dificultades de aparatos y son necesarias inversiones más elevadas, con lo que se pierde de nuevo una parte de las ventajas logradas. Se puede trabajar en un amplio margen de presiones, empezando desde 1 bar hasta 150 bares, y se prefiere el margen de 5 - 100 bares, en especial de 15 a 65 bares.

Respecto a la temperatura de reacción de la "variante de procedimiento con nitrosobenceno" se dice lo siguiente. La reducción del nitrosobenceno se inicia vigorosamente ya a temperatura ambiente y transcurre de modo fuertemente exotérmico. Las reacciones de ciclización se inician por encima de 200°C, y a temperaturas de 220°C y mayores transcurren de modo rápido y prácticamente cuantitativo. Para la realización del procedimiento según la invención se deduce de ello lo que sigue.

En el caso del modo de procedimiento según el cual primero se reduce nitrosobenceno con sulfuro de hidrógeno, la reacción se realiza primeramente a temperaturas en el margen de desde 20 hasta 100°C. Puesto que la reducción transcurre violentamente, la aportación de sulfuro de hidrógeno tiene que realizarse de modo muy lento y cuidadoso, para evitar una descomposición espontánea del nitrosobenceno. Convenientemente la reducción se lleva a cabo en presencia de un disolvente inerte. Son adecuados para ello alcoholes alifáticos inferiores con 1 a 12 átomos de carbono, tales como por ejemplo metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, alcoholes amílicos y alcoholes isoamílicos, además ciclohexano e hidrocarburos, tales como por ejemplo fracciones de lignina y queroseno, hidrocarburos aromáticos y alcohilaromáticos

tales como por ejemplo benceno, tolueno, los xilenos, etil benceno y cumeno. Disolventes preferidos son benceno, tolueno, xilenos, ciclohexano, metanol, etanol e isopropanol. Luego la mezcla de reacción obtenida es calentada, teniendo que utilizarse temperaturas de al menos 200°C. Puesto que a 200°C la ciclización de los productos de reacción con sulfuro de carbono para formar 2-mercaptobenzotiazol transcurre aún de manera comparativamente lenta, se recomienda utilizar temperaturas de reacción de al menos 220°C. Temperaturas de reacción preferidas para la ciclización son 220 a 265°C.

En el caso del modo de procedimiento en el que se hacen reaccionar conjuntamente nitrosobenceno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono, el sulfuro de carbono actúa como disolvente o diluyente. En el caso de esta forma de realización del procedimiento según la invención se procede convenientemente disolviendo o suspendiendo primero el nitrosobenceno sólido en sulfuro de carbono, y añadiendo a continuación el sulfuro de hidrógeno. En tal caso la adición del sulfuro de hidrógeno se realiza asimismo en un margen de temperaturas de 20 a 100°C. En este margen de temperaturas bajas se inicia primeramente, también en presencia de sulfuro de carbono, la reducción del nitrosobenceno. Luego, por calentamiento de esta mezcla de reacción a temperaturas en el margen de desde 200 hasta 300°C se realiza la ciclización.

La "variante de procedimiento con nitrosobenceno" según la invención puede ser llevada a cabo tanto continuamente como también discontinuamente. En el caso de la realización continua, preferentemente se disuel-

Frente a los procedimientos técnicos conocidos, el procedimiento según la invención posee varias ventajas considerables. Se distingue porque no requiere ningún catalizador, y a pesar de ello se alcanzan tiempos de reacción más cortos. Además de ello, se logran conversiones cuantitativas y rendimientos esencialmente más elevados que en el caso de los procedimientos conocidos. En el aspecto económico y de la técnica de procedimiento es especialmente ventajoso que no se necesite ningún tipo de productos químicos auxiliares adicionales ni resulten productos residuales o secundarios indeseados e inutilizables, y que el procedimiento según la invención pueda ser llevado a cabo a presiones comparativamente bajas. El azufre resultante como producto secundario en el procedimiento según la invención puede ser aprovechado en la producción de sulfuro de carbono; por otra parte, el sulfuro de hidrógeno necesario resulta de nuevo como producto secundario de la producción de sulfuro de carbono. Finalmente hay que mencionar que en el caso del procedimiento según la invención, el 2-mercaptobenzotiazol se obtiene con elevada pureza, por lo que desaparece la purificación del mismo. Por consiguiente, también desaparecen los productos químicos auxiliares necesarios en el caso de los procedimientos conocidos, y las corrientes residuales que de ello resultan.

Ejemplos 1 a 8

En un recipiente de reacción (autoclave de vidrio de 1-2 litros provisto de válvula de descarga por el fondo y manómetro, o autoclave de acero inoxidable V4A de 100 ml, con tubo de admisión de gas, rompedor de corriente, manómetro y agitador magnético, así como vál-

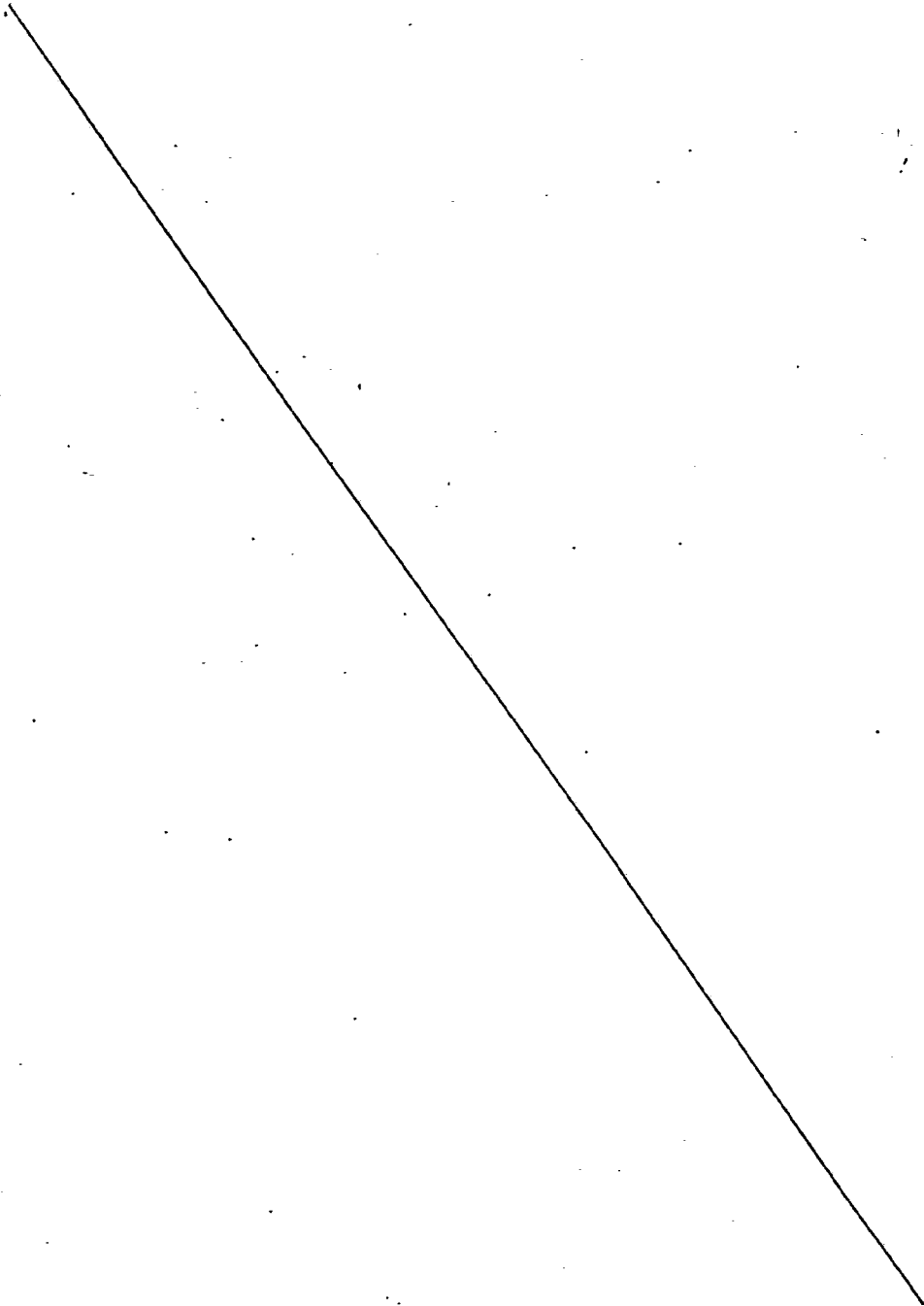
vula de purga de gas), después de que el aire contenido en él hubo sido desalojado por sulfuro de hidrógeno, se incorporó la cantidad correspondiente de sulfuro de carbono y de nitrobenzeno, y el recipiente de reacción se cerró cuidadosamente. A continuación se introdujo a presión en el recipiente de reacción la cantidad deseada de sulfuro de hidrógeno, y luego la solución se calentó a 160 - 170°C. Cuando ya no se pudo comprobar ningún consumo adicional de sulfuro de hidrógeno (caída de presión), la mezcla de reacción fue calentada a 240 - 250°C con agitación vigorosa. Después de que la reacción estuvo terminada (presión constante de H₂S) se redujo la presión del recipiente de reacción y el gas de escape se investigó por cromatografía de gases. Después se vació el reactor, o bien retirando la mezcla de reacción como masa fundida a 150 - 180°C a través de la válvula de descarga por el fondo, o suspendiendo la mezcla de reacción en metanol, después del enfriamiento a temperatura ambiente, y separando por filtración el azufre formado respecto del 2-mercaptobenzotiazol. Después de la retirada del metanol, se determinó la pureza del mercaptobenzotiazol formado por valoración y por cromatografía (cromatografía de líquido a alta presión). No fué necesaria una purificación adicional del 2-mercaptobenzotiazol (por ejemplo por reprecipitación a través de su sal de metal alcalino). No aparecieron productos polímeros, como los que resultan en el caso de emplearse anilina u orto-cloronitrobenzeno.

En la siguiente tabla I están recopiladas las condiciones del procedimiento así como los rendimientos obtenidos. Los rendimientos se refieren a 2-mercaptobenzotiazol

tiazol puro. Se determinaron por valoración acidimétrica y argentométrica.

Los ejemplos 6 a 8 muestran la influencia importante y significativa de la temperatura de reacción en el procedimiento según la invención.

5



T a b l a 1

Ejem plo nº	Nitrobenceno g propor- ción molar	Sulfuro de carbono g propor- ción molar	Sulfuro de hidrógeno g propor- ción molar	Temperatura de reac- ción máx. °C	tiem- po de ca- lenta- miento h	tiempo total h	Presión (bares) hasta has- ta 170°C tempe- ratura fi- nal	Grado de con- ver- sión	MBT	Azufre				
1	6,15	1	6,0	2	6,8	3,9	245	1	3	15	65	100	97,5	100
2	6,15	1	3,6	1,2	5,8	3,4	250	1	4	12	41	98	92,5	98,5
3	14,7	1	13,3	1,8	12,7	3,1	245	0,5	3,5	10	83	100	98,2	100
4	12,31	1	13,3	2,2	12,2	3,5	240	1,5	2,5	18	95	100	98,7	100
5	123,1	1	133,0	2,2	126,0	3,6	245	2,5	4,5	25	78	100	96,8	100
6	12,31	1	13,3	2,2	13,4	3,8	200	1,5	2,5	11	52	97	41,5	95,5
7	12,31	1	13,3	2,2	13,6	3,9	220	1,5	2,5	13	64	100	82,5	99,0
8	12,31	1	13,3	2,2	13,4	3,8	240	1,5	2,5	12	76	100	99,2	100

MBT = 2-mercaptobenzotiazol

Ejemplo 9

12,31 g (100 milimoles) de nitrobenzeno se hicieron reaccionar en el dispositivo descrito en el caso de los ejemplos 1 a 8, con 12,6 g (369 milimoles) de sulfuro de hidrógeno, en el curso de 3 horas a 165°C y 16 bares. El grado de conversión fué de 100%. La mezcla contenía, entre otros, 77% de la teoría de anilina y 86,5% de la teoría de azufre. A continuación se mezcló con 13,3 g (174 milimoles) de sulfuro de carbono y se calentó durante 30 minutos a 245°C y 20 bares. El grado de conversión fué de 100%. El rendimiento fué de 96,2% de la teoría de 2-mercaptobenzotiazol, 99,5% de la teoría de azufre, 1,0% de la teoría de benzotiazol y 1,2% de la teoría de 2-anilino-benzotiazol.

Ejemplo 10

14,7 g (119 milimoles) de nitrobenzeno se hicieron reaccionar en el dispositivo descrito en el caso de los ejemplos 1 a 8, con 12,6 g (369 milimoles) de sulfuro de hidrógeno a 165°C y 15 bares durante una hora. La mezcla contenía, entre otros, 74% de la teoría de anilina y 92% de la teoría de azufre. A continuación se calentó con 13,3 ml (16,7 g) (220 milimoles) de sulfuro de carbono durante 30 minutos a 250°C y 19 bares. El grado de conversión fué de 100%. El rendimiento fué de 98% de la teoría de 2-mercaptobenzotiazol, 100% de la teoría de azufre, 0,5% de la teoría de benzotiazol y 0,5% de la teoría de anilino-benzotiazol.

Ejemplo 11

12,31 g (100 milimoles) de nitrobenzeno se hicieron reaccionar en el dispositivo descrito en el

caso de los ejemplos 1 a 8, con 11,4 g (334 milimoles) de sulfuro de hidrógeno a 168 hasta 170°C durante una hora. En tal caso se estableció una presión máxima de 17 bares. A continuación se redujo en caliente la presión del reactor, y el agua de reacción (3,6 g = 200 milimoles) se eliminó por fraccionamiento. Luego se cerró de nuevo la válvula de purga de gas, y se introdujeron dosificadamente 8,37 g (6,65 ml = 110 milimoles) de sulfuro de carbono en el recipiente de reacción, y a continuación, con buena agitación, se calentó a 250°C durante 45 minutos. El tratamiento de la mezcla de reacción se realizó del modo descrito en el caso de los ejemplos 1 a 8. El grado de conversión fué de 100% de la teoría, el rendimiento de azufre fué de 99,8% de la teoría, y el de 2-mercaptobenzotiazol fué de 97,9% de la teoría. Además de ello resultaron 0,2% de la teoría de benzotiazol y 1,6% de la teoría de anilino benzotiazol.

Ejemplos 12 a 19

En un autoclave de acero inoxidable V4A, provisto de tubo de admisión de gas, rompedor de corriente, manómetro, dispositivo de agitación y válvula de purga de gas, se introdujo a través de un capilar de acero nitrosobenceno y a continuación la cantidad correspondiente de sulfuro de carbono. Después de ello se introdujo a presión en el recipiente de reacción, a temperatura ambiente, la cantidad deseada de sulfuro de hidrógeno. De este modo tuvo lugar claramente una reacción exotérmica. Luego, la mezcla de reacción se calentó rápidamente a 240 - 250°C con agitación vigorosa. Después de que la reacción estuvo terminada (presión constante de sulfuro de hidró

geno) se continuó agitando durante 15 minutos más a 245°C y luego se vació el recipiente de reacción. Para ello la mezcla de reacción se retiró a 180°C como masa fundida a través de un tubo de inmersión, o el contenido del reactor se enfrió a temperatura ambiente, se recogió en metanol, y finalmente el azufre formado se separó por filtración respecto del 2-mercaptobenzotiazol. Después de la retirada del metanol quedó 2-mercaptobenzotiazol puro en forma cristalina. No fué necesaria una purificación adicional del 2-mercaptobenzotiazol (por ejemplo por reprecipitación a través de sus sales de metales alcalinos), puesto que no aparecieron productos polímeros. La pureza del compuesto se comprobó por valoración acidimétrica y argentométrica, así como por análisis por cromatografía de líquidos. En la siguiente tabla 2 se indican las condiciones experimentales, el grado de conversión, así como los rendimientos referidos a 2-mercaptobenzotiazol y a azufre.

T a b l a 2

Ejemplo	Nitrosobenceno g milimoles	Sulfuro de carbono g milimoles	Sulfuro de hidrógeno g milimoles	Temperatura °C	Tiempo de calentamiento h total	Presión (bares)	Grado de conversión %	Mercaptobenzotiazol %	Azufre %
12	5,35	6,6	110	245	0,5	1,5	100	96,4	100
13	5,35	4,0	66	250	1	2	99,5	95,8	99,2
14	11,7	10,0	166	240	0,5	1,5	100	94,6	98,5
15	7,7	5,0	83	255	0,5	1,5	100	98,7	100
16	53,5	50,0	827	245	1,5	3,5	100	99,2	100
17 ^x	5,35	6,6	110	200	0,5	1,5	100	44,5	96,5
18	5,35	6,6	110	220	0,5	1,5	100	85,7	99,5
19 ^x	5,35	6,6	110	320	0,5	1,5	100	87,5	94,5

x Ejemplos de comparación

Ejemplo 20

En el dispositivo descrito en el caso de los ejemplos 12 a 19 se cargaron 10 g (93 milimoles) de nitrosobenceno y, con agitación, se mezclaron gradualmente con 5,2 g (150 milimoles) de sulfuro de hidrógeno. La temperatura de reacción fué de 80°C, la presión de 3 bares y el tiempo de reacción de una hora. El grado de conversión referido a nitrosobenceno fué de 100%. La mezcla de reacción contenía 77,5% de la teoría de anilina, así como otros compuestos con funciones nitrogenadas.

La mezcla de reacción obtenida de este modo se calentó a continuación a 245°C en el curso de 30 minutos con 6,6 g (110 milimoles) de sulfuro de carbono, y se dejó durante 30 minutos más a esta temperatura. Referido al procedimiento total, el grado de conversión fué de 100%, el rendimiento de azufre de 99,5%, y el rendimiento de 2-mercaptobenzotiazol de 98,5% de la teoría. Punto de fusión: 179-181°C.

Ejemplo 21

En el dispositivo descrito en el caso de los ejemplos 12 a 19 se dispusieron previamente 10 g (93 milimoles) de nitrosobenceno y 50 ml de benceno. Después se introdujeron a 30°C 5,2 g (150 milimoles) de sulfuro de hidrógeno y se dejó durante una hora a esta temperatura. El grado de conversión referido a nitrosobenceno fué de 100%, el rendimiento de azufre de 75,8% y el rendimiento de anilina de 74,7%.

La mezcla de reacción, que además de anilina contenía otros compuestos con funciones nitrogenadas, se mezcló a continuación con 50 g (827 milimoles) de sul-

5 furo de carbono y se calentó a 250°C en el curso de 30 minutos. La presión fué de 28 bares. Después de 30 minutos más de tiempo de reacción fué tratada la mezcla de reacción. Referido a la reacción total, el rendimiento de 2-mercaptobenzotiazol fué de 88,8% de la teoría. Punto de fusión: $180-181,5^{\circ}\text{C}$.

- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1^a.- Procedimiento para la preparación de 2-mercaptobenzotiazol, caracterizado porque se hacen reaccionar entre sí, eventualmente bajo presión, nitrobenzeno o nitrosobenzeno, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono, siendo la proporción molar de nitrobenzeno/o de nitrosobenzeno/sulfuro de hidrógeno de 1 : 3 a 1 : 6
15 o de 1 : 1,5 a 1 : 4, siendo la proporción molar de nitrobenzeno/o de nitrosobenzeno/sulfuro de carbono de 1 : 1 a 1 : 3, y siendo la temperatura final de la reacción de al menos 200 hasta 300°C.

20 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque primeramente se hacen reaccionar bajo presión nitrobenzeno y sulfuro de hidrógeno en la proporción molar de 1 : 3 a 1 : 6, a temperaturas de 100 hasta 170°C, y a continuación la mezcla de reacción obtenida de este modo, eventualmente después de la separación del agua de reacción, se hace reaccionar con 1
25 a 3 equivalentes molares de sulfuro de carbono -referido al nitrobenzeno empleado- a temperaturas de 200 hasta 300°C.

30 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 2^a, caracterizado porque la proporción molar de nitroben

ceno : sulfuro de hidrógeno : sulfuro de carbono es de
1 : 3,2 a 4 : 1,2 a 2,2.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 2^a y 3^a, caracterizado porque las reacciones se llevan a cabo bajo la presión parcial propia de las sustancias reaccionantes.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 2^a a 4^a, caracterizado porque primeramente se emplean temperaturas desde 150 hasta 170°C y a continuación temperaturas desde 200 hasta 250°C.

6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 2^a a 5^a, caracterizado porque se parte de nitrobenzono, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono, y esta mezcla se hace reaccionar a temperaturas crecientes gradual o escalonadamente, con la condición de que las temperaturas se mantengan por debajo de 170°C hasta la amplia conversión del nitrobenzono, y a continuación se eleven a al menos 200°C.

7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 2^a a 5^a, caracterizado porque primero se hacen reaccionar entre sí nitrobenzono y sulfuro de hidrógeno, después se separa el agua de reacción, y a continuación la mezcla de reacción se hace reaccionar con sulfuro de carbono.

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque, a) se hacen reaccionar entre sí nitrosobenzono, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de carbono, eventualmente bajo presión, en la proporción molar de 1 : 1,5 a 4 : 1 a 3, por calentamiento a temperaturas en el margen de desde 200 hasta 300°C, o b) se hacen reac-

5 cionar en primer término nitrosobenceno y sulfuro de hidrógeno en la proporción molar de 1 : 1,5 a 4, primero a temperaturas desde 20 hasta 100°C, eventualmente bajo presión y eventualmente en presencia de un disolvente inerte, y a continuación la mezcla de reacción obtenida de este modo se hace reaccionar a temperaturas superiores a 200°C e inferiores a 300°C, con 1 a 3 equivalentes molares de sulfuro de carbono -referido al nitrosobenceno empleado-.

10 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 6^a, caracterizado porque la proporción molar de nitrosobenceno : sulfuro de hidrógeno : sulfuro de carbono es de 1 : 1,8 a 3 : 1,2 a 1,5.

15 10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 8^a y 9^a, caracterizado porque la presión de reacción a la temperatura final es de 15 a 65 bares.

20 11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 3^a a 10^a, caracterizado porque como disolvente inerte se emplean benceno, tolueno, xilenos, ciclohexano, metanol, etanol o isopropanol.

12^a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE 2-MERCAPTOBENZOTIAZOL".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

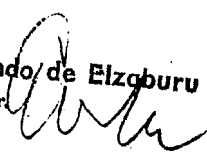
Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 04. MAY 1979

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder



25049

fb.