

УДК 547.789.61

## Способы получения каптакса и улучшение экологии его производства

Л. Л. ГОГИН, Е. Г. ЖИЖИНА, З. П. ПАЙ, В. Н. ПАРМОН

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: gogin@catalysis.ru*

(Поступила 12.07.11; после доработки 20.09.11)

### Аннотация

Описаны известные лабораторные и промышленные способы получения одного из важнейших ускорителей вулканизации – каптакса (2-меркаптобензотиазола), – основанные на модификации заместителей в тиазольном кольце и синтезе из нециклических предшественников. К числу последних относятся и основной промышленный способ получения каптакса – опасная с экологической точки зрения реакция между анилином, серой и сероуглеродом. Показана возможность разработки способов получения каптакса без использования сероуглерода, что позволит существенно улучшить экологию этого процесса.

**Ключевые слова:** каптакс, получение, производство

### Оглавление

|   |     |
|---|-----|
| Введение .....  | 265 |
| Модификация заместителей в тиазольном кольце .....              | 266 |
| Синтез тиазольного цикла из предшественников ряда бензола ..... | 267 |
| Каталитические способы получения каптакса .....                 | 270 |
| Заключение .....  | 272 |

### ВВЕДЕНИЕ

Бензотиазолы – одна из важнейших групп ускорителей вулканизации резин. Так, согласно данным [1], в 1990 г. производство бензотиазолов в США составило 25.4 тыс. т, или около 80 % объема всех ускорителей вулканизации. В России в 2005 г. объемы производства ускорителей вулканизации на основе бензотиазолов составляли около 5 тыс. т [2]. К числу ускорителей вулканизации этой группы относятся и 2-меркаптобензотиазол (каптакс, МБТ).

Каптакс с давних пор применяется в промышленности в качестве ускорителя вулканизации резин. Хотя в последнее время наблюдается тенденция вытеснения каптакса с рынка ускорителей вулканизации сульфена-

мидами [3], он остается важным соединением этого сегмента химической промышленности, так как представляет собой полупродукт производства сульфенамидов. Кроме того, каптакс значительно дешевле сульфенамидов, поэтому активно используется в резиновых смесях на натуральном каучуке, синтетических каучуках и латексных смесях, нетребовательных к режиму переработки, в качестве самостоятельного или вторичного ускорителя. Также он применяется как реагент в аналитической химии тяжелых металлов [4].

В России производство ускорителей вулканизации на основе бензотиазолов (в том числе каптакса) освоено на ОАО "Волжский оргсинтез" (г. Волжский, Волгоградская обл.) [3, 5, 6]. Однако объемы этого производства

не удовлетворяют потребностям резинотехнической промышленности, поэтому часть продукции поставляется из-за рубежа.

Традиционный процесс получения каптакса основан на взаимодействии анилина, сероуглерода и серы [1]. К существенным недостаткам этой реакции относится использование пожароопасного и токсичного сероуглерода, наличие газообразных дурнопахнущих выбросов (сероводород и др.) и сточных вод, содержащих сульфат натрия, что создает серьезную нагрузку на окружающую среду. В связи с этим актуальное значение имеют разработка новых и усовершенствование существующих технологий производства МБТ с целью реализации (создания) более экологичного способа его получения.

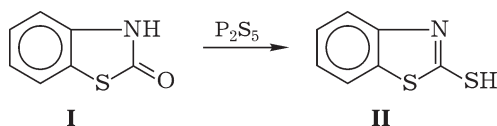
Все известные способы получения 2-замещенных бензотиазолов (в том числе каптакса) можно разделить на две группы [4]: 1) модификация заместителей в положении 2 тиазольного кольца; 2) синтез тиазольного цикла из предшественников ряда бензола.

#### МОДИФИКАЦИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ТИАЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ

Получение МБТ этим путем возможно либо из 2-оксибензотиазола, либо из 2-галогенбензотиазолов [4]. Последние, в свою очередь, могут быть получены из 2-оксибензотиазола реакцией с соответствующими оксигалогенидами фосфора  $\text{POHal}_3$  или серы  $\text{SOHal}_2$  либо из 2-аминобензотиазола по Зандмейеру [4, 7]. 2-Бромбензотиазол может быть получен также реакцией бензотиазола с *N*-

бромсукцинимидом [8, 9] или непосредственно с бромом при  $450^\circ\text{C}$  [10].

2-Оксибензотиазолы обычно существуют в виде таутомерной формы **I** с атомом водорода по атому азота. Замещение кислорода в них с образованием МБТ (**II**) возможно путем реакции с  $\text{P}_2\text{S}_5$  [4]:



Нуклеофильное замещение галогена в положении 2 бензотиазола протекает сравнительно легко. Для получения чистого 2-меркаптобензотиазола (выход 80 %) из хлорпроизводного **III** целесообразно использовать реакцию с тиомочевинной в кипящем этаноле (образование изотиуруниевой соли **IV**) с последующей обработкой водным карбонатом натрия [8, 11] (схема 1).

Использование вместо гидрокарбоната натрия соляной кислоты для разложения изотиуруниевой соли снижает выход МБТ до 28 % [12].

Возможны и другие способы замещения галогена на тиольную группу.

1. Проведение реакции с гидросульфидом щелочного металла. В качестве побочного продукта при этом может образоваться соответствующий сульфид **V**, а в присутствии воздуха – дисульфид [13] (схема 2).

2. Проведение реакции галогенбензотиазолов с тиосульфат-ионом с образованием *S*-бензотиазолилтиосульфата **VI** и последующим кислотно-катализируемым гидролизом [14] (схема 3).

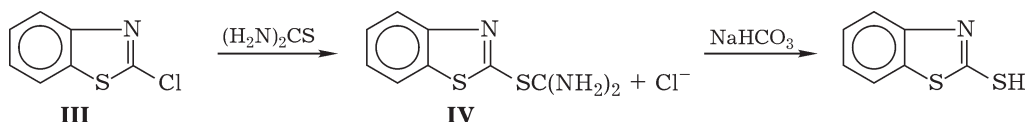


Схема 1.

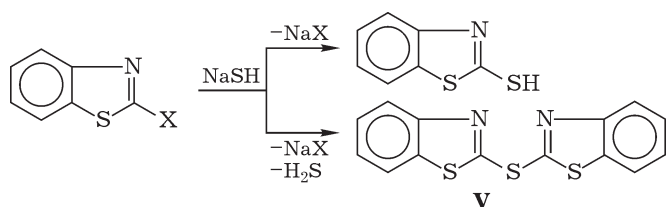


Схема 2.

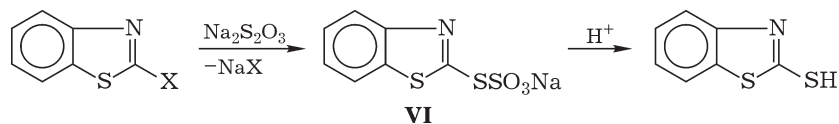
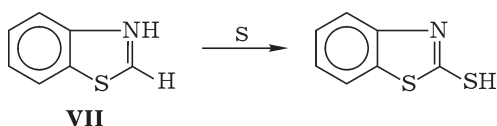


Схема 3.

В группу методов модификации заместителей в боковой цепи тиазольного кольца можно отнести и предложенный в работе [15] способ получения МБТ реакцией незамещенного бензотиазола **VII** с элементарной серой:

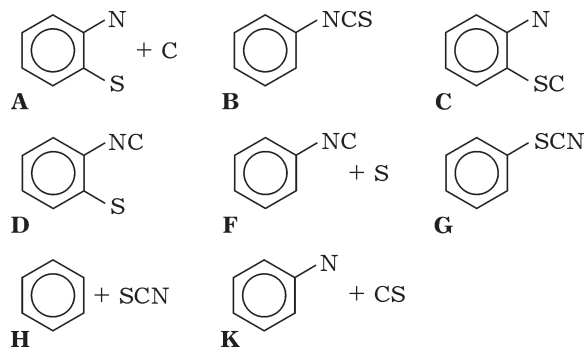


Данная реакция протекает при атмосферном давлении и температуре 230–250 °С. Оптимальное соотношение реагентов составляет 0.95–1.1 моль серы на 1 моль бензотиазола. Выход МБТ равен 91.5 % в пересчете на бензотиазол. Незамещенный бензотиазол представляет собой побочный продукт промышленного синтеза МБТ из анилина, сероуглерода и серы, поэтому его реакцию с серой можно использовать для увеличения выхода МБТ в промышленном процессе.

Все перечисленные способы получения МБТ требуют предварительного получения других замещенных бензотиазолов.

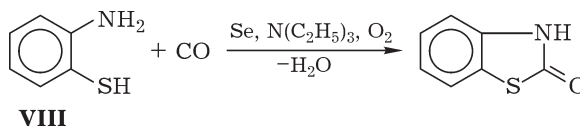
#### СИНТЕЗ ТИАЗОЛЬНОГО ЦИКЛА ИЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ РЯДА БЕНЗОЛА

Ниже приведены все теоретически возможные способы построения бензотиазольного кольца из производных бензола [4]:



В литературе для синтеза бензотиазолов описаны все эти способы, за исключением типов **G** и **H** [8, 16].

**Способ А.** Из *o*-аминотиофенола **VIII** при обработке его раствора оксидом углерода CO в присутствии триэтиламина и селена, а затем кислородом образуется 2-оксибензотиазол с выходом 64 % [17, 18]:

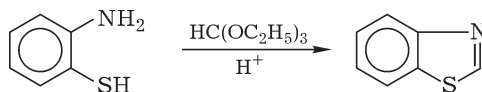


Реакция протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении; в качестве растворителя используется диметилформамид (ДМФА). Обработка кислородом реакционного раствора необходима для регенерации элементарного селена. Селен в данном способе может быть использован либо в эквимольных, либо в каталитических количествах. В последнем случае монооксид углерода барботируют через реакционную смесь вместе с кислородом. В конце процесса подают только кислород [18].

*o*-Аминотиофенол также реагирует с сероуглеродом при кипячении в этаноле либо с тиофосгеном CSCl<sub>2</sub> в хлороформе при комнатной температуре с образованием МБТ [4, 19]. Именно этим способом каптакс был впервые получен в 1887 г. [13, 20]:



Реакция *o*-аминотиофенола с 1,1,1-триэтоксиметаном (этилортоформиатом) может быть использована для получения незамещенного бензотиазола с выходом 85 % [21, 22]:



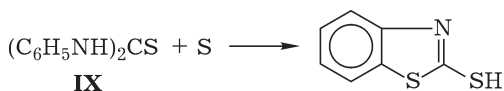
Сам *o*-аминотиофенол может быть получен реакцией *o*-нитрохлорбензола с дисульфидом натрия или гидросульфидом натрия с последующим восстановлением ди-(*o*-нитрофенил)дисульфида цинком в уксусной кислоте [20]. Возможно [23] прямое восстановление

ние *o*-нитрохлорбензола гидросульфидом натрия (смесью  $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$ ) до *o*-аминотиофенола. Комбинирование этой реакции с реакцией *o*-аминотиофенола с сероуглеродом позволяет получать МБТ из *o*-нитрохлорбензола с выходом 84 % [23] в одну стадию. Побочно образуется *o*-хлоранилин.

*o*-Аминотиофенол может быть получен также из анилина действием  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  с последующим восстановлением в щелочной среде либо из *o*-аминобензолсульфокислоты путем ее восстановления [20]. Однако лучшим препаративным методом синтеза *o*-аминотиофенола считается гидролиз промышленного МБТ концентрированным раствором щелочи [4].

Свободные *o*-аминотиофенолы очень легко окисляются в дисульфиды даже при хранении на воздухе, поэтому в реакциях синтеза необходимо использовать свежеприготовленный *o*-аминотиофенол либо его соль. Ввиду нестабильности *o*-аминотиофенолов и целесообразности получения *o*-аминотиофенола из МБТ (целевого продукта нашего исследования) в лабораторной практике синтез МБТ из *o*-аминотиофенола применяется редко.

**Способ В.** Из *N*-арилтиоамидов, арилтио-мочевин, изотиоцианатов, арилтиокарбаматов МБТ образуется с выходом 74 % при нагревании *N,N'*-дифенилтио-мочевины **IX** с серой при температуре выше 200 °С [24–26]:

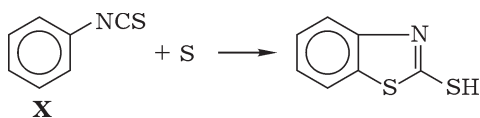


В этой реакции в качестве побочного продукта образуется 2-(фениламино)бензотиазол. Суммарный выход этих двух бензотиазолов составляет 90–96 % от теоретического. Образование двух продуктов авторы [25] объясняют тем, что соединение **IX** находится в таутомерном равновесии с псевдотио-мочевинной  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}(\text{SH})\text{NHC}_6\text{H}_5$ , которая может существовать в син- и антиформах. Последние с

элементарной серой реагируют по-разному: син-форма отщепляет анилин и образует МБТ, а анти-форма отщепляет сероводород и образует 2-(фениламино)бензотиазол.

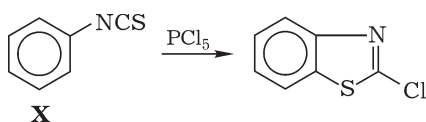
Фенилизотиоцианат **X** превращается в бензотиазолы двумя путями:

а) действием на него серы при 250 °С с образованием МБТ [27]:

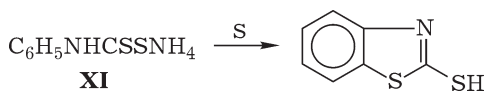


Процесс проводится под давлением при температуре 220–225 °С в присутствии воды или гидратов солей; выход продукта составляет 88–92 %, а его чистота равна 98 %.

б) действием на него  $\text{PCl}_5$  при 170 °С с образованием 2-хлорбензотиазола с выходом 15 % [4, 24]:



Аммонийная соль дитиокарбаминовой кислоты **XI** при нагревании с серой при температуре 224 °С с выходом 74 % превращается в МБТ [4, 25]:



Аналогично реагирует дитиокарбамат цинка [25]. Соль **XI** может быть получена из анилина, сероуглерода и аммиака [25].

**Способ С.** Из *o*-нитрохлорбензолов и тиокарбоновых кислот [4]: при обработке *o*-нитрохлорбензола **XII** натриевой солью тиоуксусной кислоты образуется соответствующая нитрофенилтиоуксусная кислота **XIII**, которая после обработки уксусным ангидридом и щелочью циклизуется в 2-оксибензотиазол (схема 4).

**Способ F.** В данном случае МБТ получают из анилидов и серы. Применение этого способа ограничено, поскольку удовлетвори-

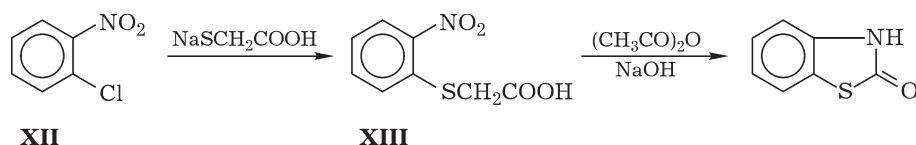
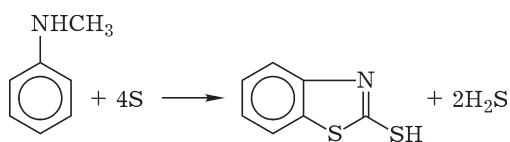
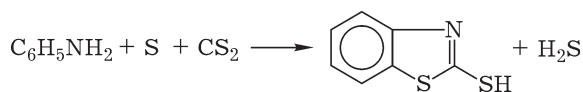


Схема 4.

тельный выход наблюдается лишь в ряде случаев. Так, выход МБТ при взаимодействии форманилида с серой при нагревании составляет всего 46 % [28]. Аналогичным образом получают каптакс (выход 50–60 % от теоретического) из *N*-метиланилина и серы [29]. Реакцию проводят при температуре 22–275 °С под давлением 62 атм:



**Способ К.** Из анилина, сероуглерода и серы [25, 30, 31] по реакции



Впервые этот способ был предложен Келли в 1926 г. [30, 31]. Реакция анилина, сероуглерода и серы протекает при температуре до 280–285 °С и повышенном давлении (до 150 атм). Выход продукта достигает 85 %. На основе данной реакции был предложен промышленный процесс получения каптакса (процесс Келли) – основной на сегодняшний день способ получения МБТ [1, 32].

В результате данной реакции помимо МБТ и сероводорода образуются примеси *N,N'*-дифенилтиомочевины, 2-(фениламино)бензотиазола, бензотиазола, 2-метилбензотиазола, фенилизотиоцианата и др. [33–36]. Образующийся каптакс очищают растворением в щелочи, отделяют от нерастворимых в воде смолистых примесей, затем подкисляют раствор соли каптакса минеральной кислотой.

Улучшить показатели процесса, в частности повысить выход МБТ (до 96 %), можно за счет экстракции смолистых примесей органи-

ческими растворителями (толуолом и др.) и смешения продуктов экстракции с исходными реагентами (рецикл) [см., например, 37–46]. В качестве сырья предложено использовать нитрозобензол в смеси с сероводородом и анилином [46] или смесь анилина и нитробензола с сероуглеродом [36]. Вероятно, можно использовать и другие предшественники анилина, например азобензол [20].

Сероуглерод – пожароопасное и токсичное вещество (температура вспышки –30 °С, концентрационные пределы воспламенения составляют 1.25–50 об. %, ПДК в воздухе рабочей зоны – 1 мг/м<sup>3</sup>, 3-й класс опасности [47]), в связи с чем были предприняты попытки заменить его формамидом [28] или ДМФА [48]. При этом реакцию форманида и анилина с серой проводят под давлением выше атмосферного при температуре 190 °С. Вначале получают аммонийную соль МБТ **XIV**, из которой путем подкисления минеральной кислотой получают готовый продукт с выходом 86 % в пересчете на прореагировавший анилин (количество непрореагировавшего анилина в работе [28] не приведено) и температурой плавления 158–159 °С (для чистого МБТ  $T_{пл} = 181–182$  °С) (схема 5).

2-Меркаптобензотиазол получают (с выходом 66 % от теоретического) взаимодействием анилина с серой и ДМФА при температуре 250 °С под давлением 62 атм (схема 6).

Наконец, МБТ с выходом 30–80 % от теоретического можно получать по реакции анилина с серой и вторичным амином (например, диметиламином) либо тиурамсульфидом, содержащими в боковой цепи группу  $\text{CH}_2$ , при температуре 225–275 °С под давлением 53 атм [49]. В этом процессе обычно требуется избыток анилина (50–500 %).

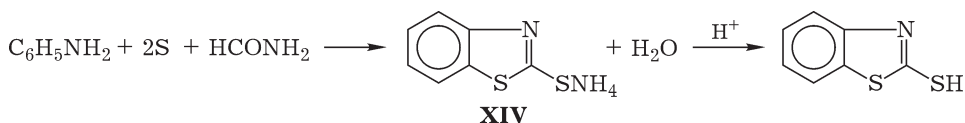


Схема 5.

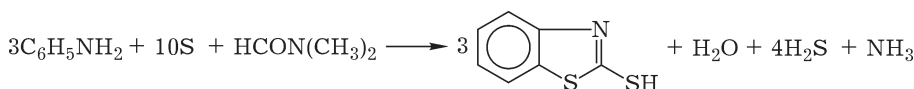


Схема 6.

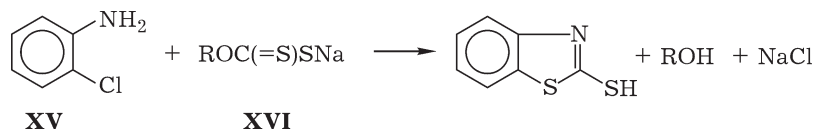


Схема 7.

Предполагается, что формамид, диметилформамид и вещества, содержащие  $\text{CH}_2$ -группу, первоначально при реакции с серой образуют сероуглерод, который далее реагирует с анилином и серой обычным образом.

Во всех описанных способах получения МБТ из анилина без использования сероуглерода отмечается невысокий выход продукта, а образующийся продукт недостаточно чистый.

Недавно [50] был предложен способ получения МБТ, основанный на реакции взаимодействия *o*-галогенанилина **XV** с дитиокарбонатом щелочного или щелочноземельного металла **XVI**, или с сероуглеродом в присутствии спиртовых растворов щелочей (схема 7).

Согласно данным [50], реакцию проводят при атмосферном давлении в среде ДМФА при 140–150 °С в инертной атмосфере (азот), образуется чистый МБТ с выходом 95 %. В качестве растворителя в этом процессе можно использовать и другие высококипящие биполярные апротонные растворители, например диметилсульфоксид или диметилацетамид. Для реакции можно использовать разные дитиокарбонаты (R может варьироваться в широких пределах), однако предпочтительнее использовать соединения, в которых R представлен низшими алкилами, поскольку они выпускаются в промышленном масштабе как флотационные реагенты. Обычно в реакции используется избыток дитиокарбоната. Реакция применима и к другим *o*-галогенанилинам, особенно с электроноакцепторными заместителями

в бензольном кольце [51]. В табл. 1 приведены данные о выходе МБТ, полученного по этой реакции при различных условиях [50].

Этот способ позволяет избежать непосредственной работы с сероуглеродом при использовании готовых дитиокарбонатов, однако в промышленности последние получают с использованием того же сероуглерода.

#### КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАПТАКСА

Все описанные выше способы получения каптакса некаталитические. Первый пример каталитического процесса получения каптакса из анилина, сероуглерода и серы в присутствии катализатора – диариламинодитиофосфорной кислоты (10 мол. % от исходных реагентов) – описан в работе [52]. Позднее авторы [53] предложили способ сокращения времени процесса на 75 % за счет применения катализаторов – красного фосфора либо металлической ртути. Однако по экологическим аспектам этот способ не нашел практического применения. основополагающей работой в этом направлении считается патент [54], авторы которого в качестве катализаторов процесса Келли предложили использовать как гомогенные катализаторы (кислоты Бренстеда и Льюиса, галогены), так и твердые кислотные катализаторы типа цеолитов в количестве 0.2–30 мас. % по отношению к субстрату. В табл. 2 приведены сравнительные

ТАБЛИЦА 1

Влияние реакционных условий на выход и чистоту МБТ в реакции дитиокарбонатов с *o*-хлоранилином при 150 °С

| Дитиокарбонаты   | Молярное соотношение анилин/дитиокарбонат | Растворитель* | Время, ч | Выход, % | $T_{\text{пл}}$ , °С |
|--|---|---------------|----------|----------|----------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{COS}_2\text{Na}$            | 1 : 3                                     | ДМФА          | 12       | 94.6     | 179–180              |
| <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{COS}_2\text{Na}$ | 1 : 3                                     | ДМСО          | 12       | 95.2     | 179–181              |
| <i>i</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{COS}_2\text{K}$  | 1 : 2                                     | ДМАА          | 20       | 93.8     | 178–180              |

\*ДМСО – диметилсульфоксид, ДМАА – диметилацетамид.

ТАБЛИЦА 2

Сравнение эффективности катализаторов процесса Келли при 230 °С и продолжительности реакции 3.5 ч [54]

| Катализаторы<br>(концентрация, %)   | Массовая доля катализатора<br>по отношению к исходному реагенту, % | Выход каптакса по анилину, % |
|-------------------------------------|--|------------------------------|
| –                                   | –  | 69.7                         |
| HCl (37)                            | 0.3  | 86.0                         |
| HBr (50)                            | 4.7  | 91.7                         |
| I <sub>2</sub>                      | 5.9  | 90.3                         |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85) | 5.0  | 78.2                         |
| AlCl <sub>3</sub>                   | 1.2  | 90.9                         |
| Силикат алюминия                    | 13.2   | 85.2                         |
| Монтмориллонит                      | 10.0   | 84.6                         |
| Силикоалюминийфосфат                | 16.3   | 84.0                         |

данные работы [54] для некаталитической реакции и реакции в присутствии различных кислотных катализаторов. Видно, что различные кислоты оказывают каталитический эффект в процессе Келли.

Для сравнения влияния природы кислоты на показатели процесса Келли в динамике в табл. 3 приведены данные для различных органических кислот и серной кислоты (условия аналогичны приведенным в табл. 2, но загрузка катализатора рассчитана по отношению к анилину).

Видно, что и в этом случае для каждой из взятых кислот имеет место ускорение реакции.

Однако регенерация гомогенного кислотного катализатора затруднительна, требует увеличения расхода щелочи на стадии выделения МБТ и приводит к увеличению количества минеральных отходов.

В табл. 4 приведены характеристики различных способов получения МБТ. Видно, что

самые высокие значения выхода МБТ достигаются в способах № 2, 3, 11 и 18. Получение МБТ из бензотиазола, как и из других 2-замещенных бензотиазолов, – процесс многостадийный. Ввиду более высокой стоимости нитрозобензола и *o*-хлоранилина по сравнению с анилином и необходимости применять органический растворитель в случае использования *o*-хлоранилина, промышленным способом получения МБТ (каптакса), несмотря на все его недостатки, до сих пор остается процесс Келли.

Как уже отмечалось, основной недостаток процесса Келли состоит в использовании пожароопасного и высокотоксичного сероуглерода. Из данных табл. 4 следует, что процесс получения каптакса можно осуществлять и без использования сероуглерода (способы № 5–10, 18), хотя выходы продукта при этом будут ниже (80–91.5 %) по сравнению с промышленным процессом (96 %). Однако сырье,

ТАБЛИЦА 3

Сравнение эффективности различных катализаторов процесса Келли в динамике [54]

| Катализаторы                        | Массовая доля катализатора<br>по отношению к анилину, % | Выход каптакса по анилину, %  |      |      |
|-------------------------------------|---|-------------------------------|------|------|
|                                     |   | Продолжительность процесса, ч |      |      |
|                                     |   | 1                             | 2    | 3.5  |
| –                                   | –   | 13.4                          | 37.6 | 69.7 |
| <i>n</i> -Толуолсульфокислота       | 5.5   | 49.7                          | 64.4 | н/д  |
| Метансульфокислота                  | 8.5   | 48.0                          | 53.3 | н/д  |
| Трихлоруксусная кислота             | 6.4   | н/д                           | н/д  | 89.8 |
| 50 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4.7   | н/д                           | н/д  | 80.6 |

ТАБЛИЦА 4

Сравнение различных способов получения МБТ

| Номер опыта | Реагенты  | T, °C   | P, атм | Время, ч | Среда  | Выход, % |
|-------------|---|---------|--------|----------|--|----------|
| 1           | Анилин, CS <sub>2</sub> и S, без рецикла смолы  | 250     | 75     | 3        | –  | 85,6     |
| 2           | Анилин, CS <sub>2</sub> и S, с рециклом смолы   | 250     | 75     | 3        | –  | 96,3     |
| 3           | Нитрозобензол, H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub>  | 245     | 72     | 0,5      | –  | 96,4     |
| 4           | Анилин, нитробензол, CS <sub>2</sub>  | 130–250 | 6,5    | 6*       |  |          |
| 5           | Фенилизотиоцианат, S  | 220–250 | >1     | 1,5–2,5  | до 5 % H <sub>2</sub> O                                    | 88–92**  |
| 6           | Анилин, формамид и S  | 190     | >1     | 6        | –  | 86       |
| 7           | Форманилид и S  | 240     | >1     | 3        | –  | 46       |
| 8           | Анилин, HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> и S   | 250     | 62     | 3        | –  | 66       |
| 9           | N-метиланилин и S   | 250     | 62     | 5        | –  | 60       |
| 10          | Анилин, S и NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 250     | 53     | 3        | –  | 81       |
| 11          | o-Хлоранилин, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COS <sub>2</sub> Na   | 150     | 1      | 13       | HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>в атмосфере азота | 94,6     |
| 12          | 2-Хлорбензотиазол, тиомочевина  | 78      | 1      | н/д      | Этанол   | 80       |
| 13          | 2-Оксибензотиазол, P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>  |         | 1      | н/д      | –  | н/д      |
| 14          | o-Аминотиофенол, CS <sub>2</sub>  | 78      | 1      | 8        | Этанол   | н/д      |
| 15          | o-Аминотиофенол, CSCl <sub>2</sub>  | 25      | 1      | н/д      | CHCl <sub>3</sub>  | н/д      |
| 16          | Анилин, CS <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , S<br>(либо нагревание C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCSSNH <sub>4</sub> с S) | 224     | >1     | 1,5      | –  | 74       |
| 17          | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH) <sub>2</sub> CS, S   | 265     | >1     | 4        | –  | 74       |
| 18          | (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NHCSS) <sub>2</sub> Zn, S  | 247     | >1     | 1,8      | –  | 77,5     |
| 19          | Бензотиазол, S  | 230–250 | 1      | 3,3      | –  | 91,5     |
| 20          | o-Нитрохлорбензол, NaSH, CS <sub>2</sub>  | 100     | 1      | 20       | H <sub>2</sub> O   | 84       |

Примечания. 1. Прочерк – без использования растворителя. 2. н/д – нет данных.

\* В том числе 1 ч при 130 °C, 1 ч – при 145 °C, 1 ч – при 160 °C, 3 ч – при 250 °C.

\*\* Указан выход сырого (неочищенного) продукта.

которое используется в этих методах (диметилформамид, N-метиланилин и диметиламин), легкодоступно, так как все эти соединения выпускаются отечественной промышленностью [4]. Таким образом, возможен поиск условий более эффективного проведения синтеза МБТ на основе этих трех веществ без использования сероуглерода. Сероводород, образующийся в этих процессах, значительно менее опасен по сравнению с сероуглеродом. Он имеет более узкую область воспламенения (4,5–45,5 об. % против 1,25–50 об. % для сероуглерода), не самовоспламеняется на воздухе; ПДК H<sub>2</sub>S в воздухе рабочей зоны в 10 раз выше ПДК CS<sub>2</sub> [47]. Кроме того, для сероводорода в отличие от сероуглерода разработано много эффективных способов очист-

ки, в том числе с получением полезных продуктов (см., например, [55]).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

2-Меркаптобензотиазол (каптакс) – эффективный ускоритель вулканизации натуральных и синтетических каучуков, исходное сырье для синтеза ряда других важных ускорителей вулканизации. По этой причине он до сих пор востребован в резиновой промышленности. Традиционные методы получения каптакса относятся к экологически неблагоприятным производствам, так как процесс осуществляется с использованием пожароопасного и токсичного сырья – сероуглерода. В этой связи целесообразна разработка новых процессов



получения каптакса без использования сероуглерода. В качестве перспективных для дальнейшей разработки можно рассматривать, например, процессы на основе диметилформамида, *N*-метиланилина или диметиламина в качестве сырья.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed. Elsevier, 2000. Vol. 21. P. 219.
- 2 Химия России: справочник производителей химической продукции. М.: НИИТЭХИМ, 2006.
- 3 Кандырин К., Фроликова В. // Химия и бизнес. 2007. № 5. С. 44.
- 4 Comprehensive Heterocyclic Chemistry / A. Katritzky, Ch. N. Rees (Eds.). N-Y.: Pergamon Press, 1984. Vol. 6. P. 235.
- 5 URL: <http://chemindustry.ru>.
- 6 URL: <http://www.zos-v.ru>.
- 7 Harrison D., Ralph J., Smith A. // J. Chem. Soc. 1963. P. 2930.
- 8 Джоуль Дж., Милс К. Химия гетероциклических соединений. М.: Мир, 2004.
- 9 Mistry A., Smith K., Bye M. // Tetrahedron Lett. 1986. Vol. 27. P. 1051.
- 10 Jansen H., Wibaut J. // Recl. Trav. Chim. 1937. Vol. 56. P. 699.
- 11 Scott W., Watt G. // J. Org. Chem. 1937. Vol. 2. P. 148.
- 12 Cressier D., Prouillac C., Hernandez P., Amourette C., Diserbo M., Lion C., Rima G. // Bioorgan. & Med. Chem. 2009. Vol. 17. P. 5275.
- 13 Hofmann A. // Berichte. 1887. Vol. 20. P. 1788.
- 14 The Chemistry of the Thiol Group / S. Patai (Ed). London: Wiley Intersci., 1974. Vol. 1. P. 163.
- 15 Пат. 1478131 Великобритании, 1977.
- 16 Handbook of Heterocyclic Chemistry / A. Katritzky, A. Pozharski (Ed). NY-Amsterdam: Pergamon, 2000. P. 488.
- 17 Sonoda N., Yamamoto G., Natsukava K., Kondo K., Murai Sh. // Miscellaneous. 1956. P. 41901.
- 18 Sonoda N., Yamamoto G., Natsukava K., Kondo K., Murai Sh. // Tetrahedron Lett. 1975. Vol. 24. P. 1969.
- 19 Hunter R. // J. Chem. Soc. 1930. P. 125.
- 20 Bogert M., Snell F. // J. Am. Chem. Soc. 1924. Vol. 46. P. 1308.
- 21 Jencins G., Knevel A., Davis C. // J. Org. Chem. 1961. Vol. 26. P. 274.
- 22 Мережицкий В. В., Олехнович Е. П., Лукьянов С. М., Дорофеенко Г. Н. Ортоэфир в органическом синтезе. Ростов: Изд-во РГУ, 1976. С. 151.
- 23 Sebrell L., Teppema J. // J. Am. Chem. Soc. 1927. Vol. 49. P. 1748.
- 24 Эльдерфильд Р. Гетероциклические соединения. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. Т. 5. С. 15.
- 25 Sebrell L., Boord C. // J. Am. Chem. Soc. 1923. Vol. 45. P. 2390.
- 26 Пат. 1712968 США, 1929.
- 27 Пат. 1753898 США, 1930.
- 28 Пат. 2037878 США, 1936.
- 29 Пат. 1379127 Великобритании, 1972.
- 30 Пат. 283679 Великобритании, 1926.
- 31 Пат. 1631871 США, 1927.
- 32 Блох Г. А. Органические ускорители вулканизации и вулканизирующие системы для эластомеров. Л.: Химия, 1978.
- 33 Пат. 2348621 России, 2009.
- 34 Пат. 5367082 США, 1994.
- 35 Пат. 3031073 США, 1962.
- 36 Пат. 6222041 США, 2001.
- 37 Пат. 497864 Канады, 1953.
- 38 Пат. 3818025 США, 1974.
- 39 Пат. 2709989 Германии, 1977.
- 40 Пат. 1075245 Канады, 1980.
- 41 Пат. 4217541 Германии, 1993.
- 42 Пат. 2709990 Германии, 1977.
- 43 Пат. 2816503 Германии, 1979.
- 44 Пат. 1117536 Канады, 1982.
- 45 Пат. 4316031 США, 1982.
- 46 Пат. WO 0162748, 2001.
- 47 Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп. Л.: Химия, 1989.
- 48 Пат. 1386446 Великобритании, 1972.
- 49 Пат. 1404954 Великобритании, 1972.
- 50 Пат. 4431813 США, 1984.
- 51 Zhu L., Zhang M., Dai M. // J. Heterocycl. Chem. 2005. Vol. 42. P. 727.
- 52 Пат. 3530143 США, 1970.
- 53 Пат. 865759 Канады, 1971.
- 54 Пат. WO 9746544, 1997.
- 55 Ганз С. Н., Кузнецов Н. Е. Очистка промышленных газов. Киев: Наук. думка, 1967.