

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19191.

Kl. 12 p, 10.

Knoll A.-G. Chemische Fabriken
(Ludwigshafen n. R., Niemcy).

Sposób otrzymywania tetrazoli.

Zgłoszono 20 października 1932 r.

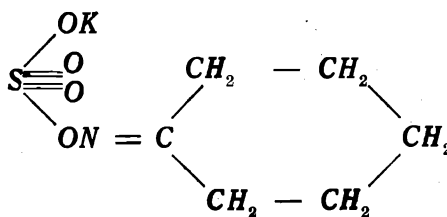
Udzielono 9 października 1933 r.

Pierwszeństwo: 10 sierpnia 1932 r. (Niemcy).

W patentach niemieckich NrNr 427858, 439041 i 538981 opisane są sposoby, według których można wytwarzać tetrazole. Według dwóch pierwszych patentów używa się, jako produktów wyjściowych, związki karbonylowe. Powyższe związki przemienia się w obecności kwasów mineralnych lub innych katalizatorów, np. chlorku cynku lub chlorku żelaza przy pomocy kwasu azotowodorowego. Sposób według patentu niemieckiego Nr 538981 polega na przemianie estrów arylosulfonowych oksymów z azotkami.

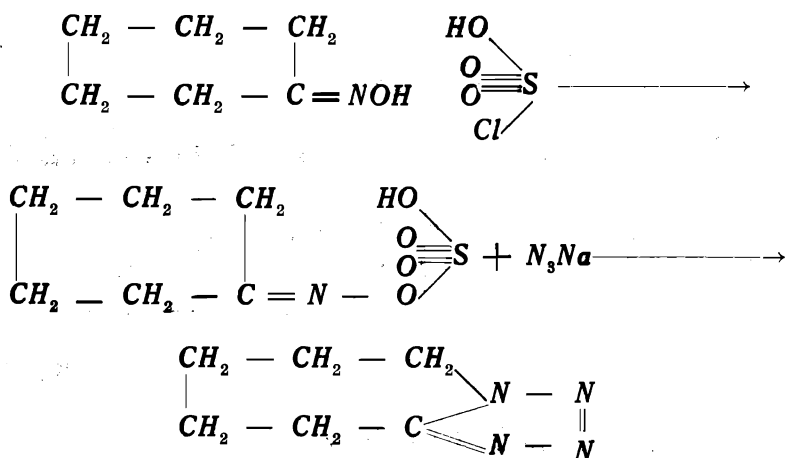
Obecnie stwierdzono, że można otrzymać podstawione cyklicznie dwukrotnie tetrazole w ten sposób, iż azotkami działają się na związki sulfonamidowych kwa-

sów i hydrocyklicznych ketonów w roztworze obojętnym, alkalicznym lub słabo kwaśnym. Ze względów ekonomicznych nie stosuje się w technice, jako produkty wyjściowe, gotowe dotychczas jeszcze nie otrzymywane związki potasowcowe kwasu sulfonamidowego z hydrocyklicznymi ketonami, jak z cykloheksanonem, np. sól potasową



lecz składniki tego związku, czyli kwas sulfonamidowy i keton hydrocykliczny, np. cykloheksanon, na które działa się azotkiem, np. azotkiem sodu. Jeszcze łatwiej osiąga się cel, jeśli hydrocykliczne ketoksyminy, np. cykloheksanonoksym, sulfonuje się

i utworzone związki kwasu sulfonamidowego równocześnie albo następnie poddaje się reakcji z azotkiem, np. azotkiem sodu. Jako środki sulfonujące można stosować z korzyścią dymiący kwas siarkowy albo kwas chlorosulfonowy.



Niniejszy wynalazek daje w porównaniu do znanych sposobów znaczne korzyści. W porównaniu do sposobów według patentów niemieckich NrNr 427 858 i 439 041 unika się stosowania wolnego kwasu azotowodorowego, dzięki czemu odpada specjalne wytwarzanie tegoż. Ilość potrzebnego azotku sodu zmniejsza się do połowy. W porównaniu do sposobu według patentu niemieckiego Nr 538 981 posiada niniejszy sposób następujące zalety: zamiast bardzo wrażliwych i niewygodnych w użyciu chlorków kwasów arylosulfonowych stosuje się znacznie tańszy kwas chlorosulfonowy albo dymiący kwas siarkowy. Ponadto niepotrzebne jest ochładzanie do określonych niskich temperatur poniżej -5°C , co w technice nastręcza pewne trudności, lecz pracę prowadzi się przy temperaturze zwykłej.

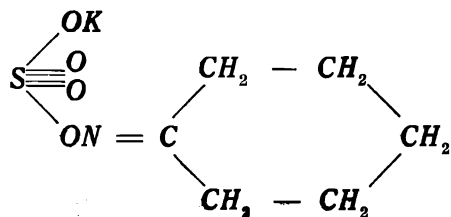
Nie można było przewidzieć, iż sposób według wynalazku da się przeprowadzić bez trudności i z częściowo jeszcze większą wydajnością w jednym procesie, w przeciwieństwie do sposobu według paten-

tu niemieckiego Nr 538 981, który wymaga ścisłego przestrzegania trudnych warunków i który składa się z kilku okresów.

Z mieszaniny reakcyjnej, rozcieńczonej pod koniec wodą, otrzymuje się prawie czysty tetrazol przez wytrząsanie z organicznymi rozpuszczalnikami i można go przez jednorazowe przekrystalizowanie całkowicie oczyścić.

Poniższe przykłady objaśniają bliżej niniejszy wynalazek.

Przykład I. 11,5 g (0,05 mola) soli potasowej o wzorze:



rozpuszcza się w wodzie, zadaje wodnym roztworem azotku sodu 3,3 g (0,05 mola) i ogrzewa kilka minut do wrzenia. Po skończonej reakcji, podczas której utrzy-

muje się stale alkaliczną reakcję w mieszaninie, wytrząsa się mieszaninę benzenu. Wydajność pięciometylenotetrazolu stanowi 70% teorii.

Przykład II. Do naczynia, zaopatrzonego w mieszadło, dodaje się 200 cm³ chloroformu i 35,8 g dobrze sproszkowanego azotku sodu i dodaje kroplami przy 25°C wpierw 500 g dymiącego kwasu siarkowego (15%) a następnie 56,5 g cykloheksanoksydu. Po ½ godzinnem mieszaniu ogrzewa się przez krótki czas do 45°C. Wydajność pięciometylenotetrazolu stanowi 80% teorii.

Przykład III. W naczyniu z szybko obracającym się (1500 obrotów) mieszadłem dodaje się 200 cm³ chloroformu i 35,8 sproszkowanego azotku sodu. Mieszając dodaje się kroplami 195 cm³ kwasu chlorosulfonowego. Przytem azotek przechodzi do roztworu. Przez ogrzanie do 30—35°C osiąga się zupełne rozpuszczenie. Po pewnym czasie wkrapla się do powyższego roztworu 56,5 g (0,5 mola) cykloheksanoksydu w roztworze chloroformowym. Przez ogrzanie do około 50°C przebiega reakcja całkowicie i mieszaninę reakcyjną rozdziela się przez rozcieńczenie wodą na dwie warstwy. Zarówno z warstwy chloroformowej jak i wodnej otrzymuje się pięciometylenotetrazol znanym sposobem. Wydajność stanowi 95% teorii.

Zupełnie tak samo można otrzymać tetrametylenotetrazol, heksametylenotetrazol i tak dalej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania tetrazoli z pochodnych hydrocyklicznych ketonów i azotków, znamienny tem, że na związki kwasu sulfonamidowego z hydrocyklicznymi ketonami działa się azotkami.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że zamiast działać azotkami na gotowe połączenia kwasu sulfonamidowego z hydrocyklicznymi ketonami poddaje się temu działaniu składniki wymienionych połączeń (kwas sulfonamidowy i hydrocykliczne ketony).

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że hydrocykliczne ketoksydy sulfonuje się i utworzone połączenia kwasu sulfonamidowego równocześnie lub następnie poddaje reakcji z azotkami.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że sulfonowanie przeprowadza się zapomocą dymiącego kwasu siarkowego lub kwasu chlorosulfonowego.

Knoll A. - G.
Chemische Fabriken.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.