

URZĄD PATENTOWY



C 07 d 91/46

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ
OPIS PATENTOWY

Nr 21026.

Kl. 12 p, 4.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).**Sposób wytwarzania związków 2-acylo-acetylo-amino-aryleno-tiazolowych.**

Zgłoszono 14 lutego 1934 r.

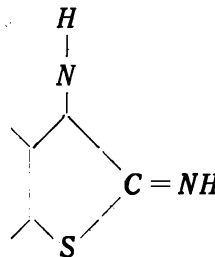
Udzielono 25 stycznia 1935 r.

Pierwszeństwo: 15 lutego 1933 r. dla zastrz. 1; 5 października 1933 r. dla zastrz. 2 (Niemcy).

Wykryto, że przez ogrzewanie związków 2-amino-tiazolowych z estrami acylo-octowymi można w wyniku dobrze przebiegającej reakcji otrzymywać acylo-acetylowe związki tych amin. Jako związki 2-amino-tiazolowe wymienia się, na przykład, 2-amino-tiazol i jego produkty podstawienia w rdzeniu, jak 4- względnie 5-alkylowe i aryłowe produkty podstawienia oraz takie związki 2-amino-tiazolowe, które posiadają skondensowane reszty aromatyczne albo heterocykliczne, jak 2-amino-benzo-tiazol i 2-amino-nafto-tiazol.

Wiadomo, że w wyniku ogrzewania amin aromatycznych z estrami acylo-octowymi

powstają acylo-acetylowe związki tych amin przy odszczepieniu alkoholu; nie można było przewidzieć jednakże, iż związki 2-amino-tiazolowe zachowują się analogicznie, gdyż związki 2-amino-tiazolowe istnieją przypuszczalnie w formie iminowej:

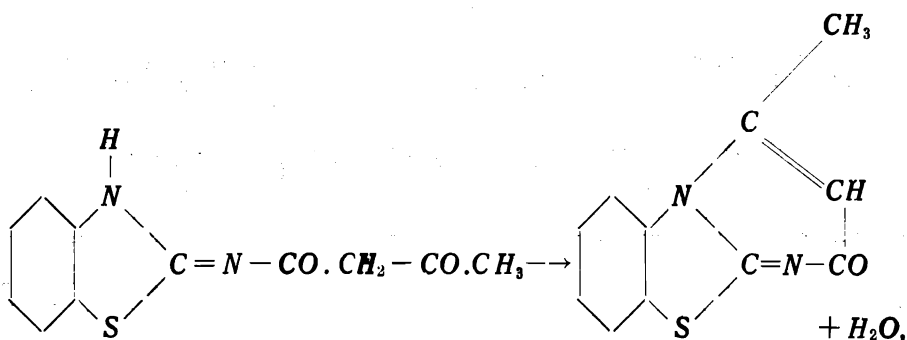


(patrz np. Richter Anschütz, „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“, wyd. 12, t. III, str. 145) i z tego powodu w niektórych reakcjach, np. przy dwuazowaniu, nie zachowują się tak, jak aminy aromatyczne.

Duża zdolność związków 2-amino-tiazolowych do reakcji przejawia się również w tym, że związki te podobnie, jak 2-amino-pi-

rydyna, są zdolne do zamykania pierścienia z najrozmaitszymi związkami (por. Tschitschibabin, Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 57, str. 1168 i 2092).

Tak więc np. ze związków aceto-acetylo-2-amino-aryleno-tiazolowych powstają związki pierścieniowe następującego typu:



jesli mieszaninę 2-amino-aryleno-tiazolu i estru acylo-octowego, po odszczepieniu alkoholu, ogrzewać jeszcze przez kilka godzin do wyższych temperatur.

Wskutek tego też w celu dobrego przebiegu procesu wytwarzania związków acylo-acetylo-2-amino-tiazolowych mieszaninę reakcyjną, złożoną ze związku 2-amino-tiazolowego i estru acylo-octowego, należy ogrzewać do wyższych temperatur tylko dopóty, aż odszczepianie alkoholu zostanie skończone.

Tę tak łatwo dostępne acylo-acetylowe związki 2-amino-tiazoli powinny znaleźć zastosowanie, jako produkty pośrednie, do wytwarzania barwników oraz do celów leczniczych.

Przykład I. 1 część wagową 2-amino-benzo-tiazolu wprowadza się do 4 części wagowych estru etylowego kwasu aceto-octowego, ogrzanego mniej więcej do 160°C, i w tej temperaturze utrzymuje mieszaninę pod chłodnicą pochyłą dopóty, aż alkohol przestanie się destylować, co następuje mniej więcej po 15 minutach. Po ostudzeniu od-

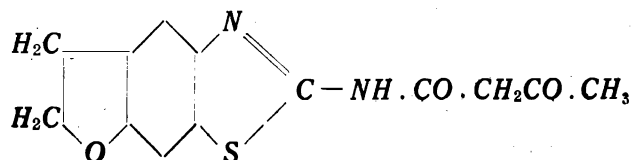
dziela się wydzielony produkt reakcji zapomocą pompy ssącej, przemywa go alkoholem i suszy. Tak otrzymany 2-aceto-acetylo-amino-benzo-tiazol tworzy bezbarwne kryształy o punkcie topnienia 219°C. Zamiast stosować jako rozcieńczalnik ester aceto-octowy w nadmiarze, można również użyć innego odpowiedniego rozpuszczalnika, np. ortodwuchloro-benzenu oraz teoretycznie potrzebną ilość estru aceto-octowego.

Stosując zamiast estru aceto-octowego ester benzoilo-octowy a zamiast 2-amino-benzo-tiazolu używając 2-amino-6-etoksy-benzotiazolu i postępując poza tem w taki sam sposób, jak wyżej, otrzymuje się 2-benzoilo-acetylo-amino-6-etoksy-benzo-tiazol o punkcie topnienia mniej więcej 200°C.

Z 2-amino-6-benzoylo-amino-benzo-tiazolu otrzymuje się w taki sam sposób z estrem aceto-octowym 2-aceto-acetylo-amino-6-benzoylo-amino-benzo-tiazol o punkcie topnienia 214°C; z 2-amino-3-metylo-benzo-tiazolu otrzymuje się 2-aceto-acetylo-amino-3-metylo-benzo-tiazol o punkcie topnienia 146°C, z 2-amino-2'-metoksy-6,7-benzo-tiazol — od-

powiedni związek aceto-acetylowy o punkcie topnienia 243°C, a z 2-amino-tiazolu, otrzymanego z amino-kumaranu, powstaje zwią-

zek aceto-acetylowy o następującej budowie przypuszczalnej:



(punkt topnienia 256°C).

Przykład II. 50 części wagowych 2-amino-tiazolu (punkt topnienia 91°C. Ann. 249, str. 36) zawiesza się w 200 częściach wagowych estru etylowego kwasu aceto-octowego i, mieszając, utrzymuje w temperaturze mniej więcej 160°C, aż odszczepianie alkoholu zostanie zakończone. Powstały aceto-acetylo-2-amino-tiazol wykryszalizowuje w postaci bezbarwnych igieł.

Przykład III. 57 części wagowych 4-metylo-2-amino-tiazolu zawiesza się w 190 cm³ estru aceto-octowego i, mieszając, ogrzewa w ciągu mniej więcej 15 minut do 160°C. Powstały aceto-acetylo-2-amino-4-metylo-tiazol krystalizuje w postaci bezbarwnych płytek o punkcie topnienia 184°C.

Przykład IV. 30 części wagowych 4-metylo-2-amino-tiazolu zawiesza się w 100 częściach wagowych estru benzoylo-octowego i ogrzewa do wrzenia w ciągu mniej więcej 10 min. Podczas ostygania wykryszalizowuje związek benzoylo-acetylowy w postaci bezbarwnych igieł o punkcie topnienia 141°C (z alkoholu).

Przykład V. 100 części wagowych 4-fenylo-2-amino-tiazolu (Ann. 249, str. 46, temperatura topnienia 148°C) zawiesza się w 300 częściach wagowych estru etylowego kwasu aceto-octowego i w ciągu mniej więcej 15 minut ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą pochyłą. Podczas ostygania wykryszalizowuje związek aceto-acetylowy w postaci bezbarwnych rombów o punkcie topnienia 176°C.

Przykład VI. 35,2 części wagowych 4-fenylo-2-amino-tiazolu zawiesza się w 120

częściach wagowych estru benzoylo-octowego i w ciągu mniej więcej 10 minut, mieszając, ogrzewa do wrzenia pod chłodnicą pochyłą. Podczas ostygania związek benzoylo-acetylowy wykryszalizowuje w postaci bezbarwnych igieł o punkcie topnienia 184°C, (z alkoholu).

Przykład VII. 25,2 części wagowych 4,5-dwufenylo-2-amino-tiazolu (temperatura topnienia 191°C, (z alkoholu) ogrzewa się do wrzenia z 30 częściami wagowymi estru etylowego kwasu aceto-octowego w ciągu mniej więcej 12 minut pod chłodnicą pochyłą. Podczas ostygania wykryszalizowuje związek aceto-acetylowy. Z ligroiny krystalizuje on w postaci bezbarwnych igieł o punkcie topnienia 150°C.

Przykład VIII. 1 część wagową 2-amino-6-heksahydrobenzoyloaminobenzotiazolu wprowadza się do 5 części wagowych estru etylowego kwasu aceto-octowego, ogrzanych mniej więcej do 160°C, i w temperaturze tej utrzymuje pod chłodnicą zwrotną dopóty, aż przestanie się oddestylowywać alkohol etylowy, co następuje po upływie około 1/2 godziny. Po ochłodzeniu wydzielony produkt reakcji odsacza się, przemywa alkoholem i suszy. 2-acetoacetyloamino-6-heksahydrobenzoyloaminobenzotiazol, otrzymany w ten sposób z bardzo dobrą wydajnością, tworzy bezbarwne kryształy o punkcie topnienia 232°C.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków 2-acylo - acetylo - amino - aryleno - tiazolo-

wych, znamienny tem, że związki 2-amino-arylenotiazolowe ogrzewa się z estrami acylo-octowemi do wyższych temperatur aż do ukończenia odszczepiania alkoholu, uwolnionego podczas reakcji.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienna tem, że estrem acylooctowym działa się w temperaturze wyższej na 2-amino-

no-tiazole, niezawierające dokondensowanych reszt arylenowych, aż do ukończenia odszczepiania alkoholu.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.