

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41488

Kl. 12 p, 4

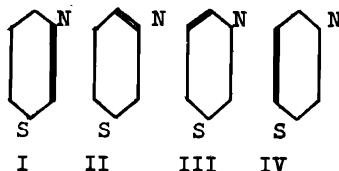
VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht"
Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania dwuhydro-m-tiazyn- Δ -3,4

Patent trwa od dnia 15 marca 1957 r.

Pierwszeństwo: 13 września 1956 r. /Niemiecka Republika Demokratyczna/.

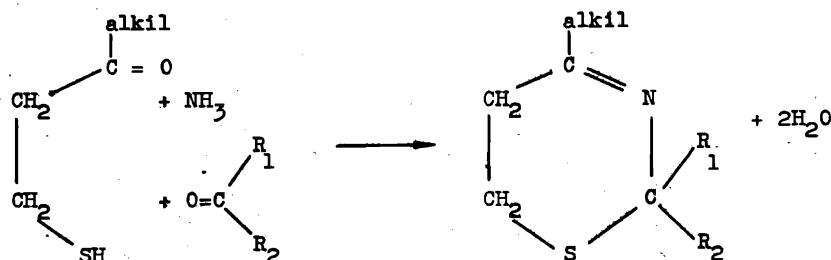
Z sześcioczłonowego szkieletu 1,3 - tiazynowego z jednym podwójnym wiązaniem można wyprowadzić cztery zasadnicze typy związków:



O typie /II/, dwuhydro-m-tiazynie- Δ -3,4, w przeciwieństwie do pozostałych izomerów brak jest dotychczas danych w literaturze.

Stwierdzono, że związki typu dwuhydro-m-tiazyny- Δ -3,4 /II/ można otrzymywać w sposób prosty i ekonomiczny, jeśli β -merkaptoketony traktować jednocześnie związkami okso, to znaczy związkami zawierającymi grupy ketonowe lub aldehydowe, i amoniakiem lub solami amonowymi słabych kwasów,

jak węglan amonowy lub octan amonowy. Reakcja przebiega już w temperaturze pokojowej z wydzieleniem dwóch cząsteczek wody. Chłodzenie do temperatury -10°C prowadzi w niektórych przypadkach do podwyższenia wydajności. Reakcje przebiegają prawie ilościowo z wydzieleniem ciepła.



R_1, R_2 = alkil, aryl lub wodór.

Stosowane jako składniki reakcji związki okso mogą stanowić ketony alifatyczne, alicykliczne, heterocykliczne i aralkilowe albo aldehydy alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne, heterocykliczne i aralkilowe.

Możliwe jest również użycie ketonów i aldehydów z dalszymi grupami funkcyjnymi.

Również β -merkaptoketony mogą mieć charakter czysto alifatyczny, albo mogą być podstawione resztkami alicyklicznymi, aromatycznymi lub heterocyklicznymi albo również posiadać grupy funkcyjne.

Dwuhydro-m-tiazyna- Δ -3,4 są fizjologicznie bardzo czynne i dlatego mogą znaleźć zastosowanie w syntezie środków leczniczych. Są one również czynne jako przyspieszacze wulkanizacji, środki owadobójcze, środki konserwujące drewno, środki do niszczenia chwastów, środki przeciw rdzewieniu i przeciw starzeniu.

P r z y k ł a d I. 4,6,6-trójmetrylo-dwuhydro-m-tiazyna- Δ -3,4.

Do 500 g 40%-go formaldehydu, chłodzonego stale do temperatury -10°C wpuszcza się mieszając amoniak. Jednocześnie wkrapla się w przeciągu 2 godzin 132 g 2-metylo-2-merkaptopentanonu-4. Po upływie dalszej godziny, w czasie której wciąż jeszcze doprowadza się amoniak, reakcja dobiega do końca. Powstałą dwuhydrotiazynę ekstrahuje się eterem i po odpędzeniu eteru, destyluje.

Temperatura wrzenia $74 - 76^{\circ}\text{C} / 12 \text{ mmHg}$, temperatura topnienia pikrynianu 195°C , wydajność 95%.

Zamiast roztworu formaldehydu można stosować roztwór urotropiny.

P r z y k ł a d II. 2-etylo-2,4,6,6-czterometrylo-dwuhydro-m-tiazyna- Δ -3,4.

360 g butanonu zadaje się 20 g wody i schładza do temperatury -10°C . Do tej mieszaniny wpuszcza się amoniak mieszając i w ciągu 2 godzin wkrapla 1 gramocząsteczkę 2-metylo-2-merkaptopentanonu-4. Po tym wpuszcza się

amoniak przez dalsze 2 godziny. Dalszą przeróbkę prowadzi się jak w przykładzie I.

Temperatura wrzenia 85-87°C /12 mmHg/, temperatura topnienia pikrynianu 173°C, wydajność 95%.

P r z y k ł a d III. 4,6,6-trójmetylo-2-o-hydroksyfenylo-dwuhydro-m-tiazyna- Δ -3,4.

Do 122 g aldehydu salicylowego, który uprzednio zadano 10 cm³ wody, mieszając wpuszcza się amoniak. Jednocześnie wkrapla się powoli 132 g 2-metylo-2-merkaptopentanonu-4.

Reakcja rozpoczyna się po lekkim ogrzaniu i następnie przebiega przy gwałtownym wydzielaniu się ciepła. Produkt wypada w postaci stałej żółtej masy. Po przekrystalizowaniu w n-propanolu otrzymuje się dwuhydrotiazynę w postaci białych kryształów. Temperatura topnienia 136°C, wydajność 100%.

P r z y k ł a d IV. 4,6,6-trójmetylo-2-o-fenylo-dwuhydro-m-tiazyna- Δ -3,4.

Miesza się 122 g aldehydu salicylowego, 132 g 2-metylo-2-merkaptopentanonu-4, 171 g węglanu amonowego i 250 cm³ wody. Po lekkim ogrzaniu reakcja rozpoczyna się przy wydzielaniu CO₂ i kończy po upływie około 1 godziny. Dwuhydrotiazyna wypada w postaci krystalicznej. Przekrystalizowuje się ją w n-propanolu. Temperatura topnienia 136°C, wydajność 97%.

* Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania dwuhydro-r-tiazyn- Δ -3,4, znamienny tym, że na β -merkaptoketony działa się jednocześnie amoniakiem lub solami amonowymi słabych kwasów oraz związkami okso.

VEB L e u n a - W e r k e
"W a l t e r U l b r i c h t

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych