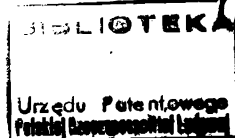


C07d 91/32



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 42596

Kl. 12 p. 4

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania tiazoli

Patent trwa od dnia 22 maja 1957 r.

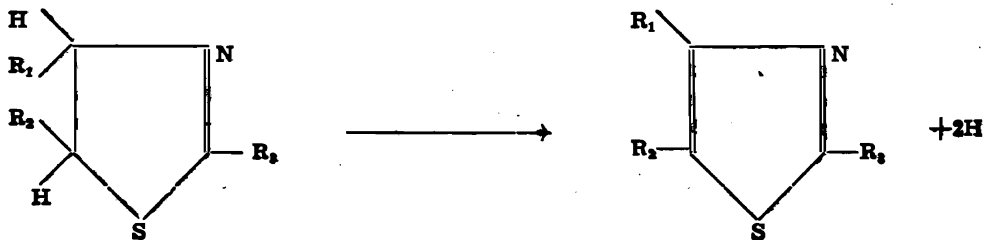
Pierwszeństwo: 24 listopada 1956 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

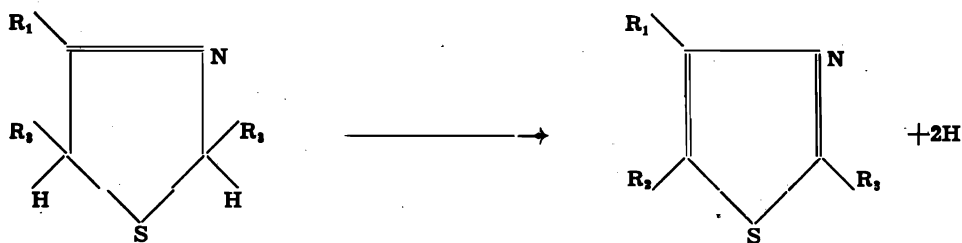
Znany jest sposób wytwarzania tiazoli przez kondensację α -chlorowcówetonów albo α -chlorowcówaldehidów z tioamidami.

Stwierdzono, że można otrzymać tiazole prostym sposobem i z dobrą wydajnością, jeżeli podda się odwodornieniu łatwo dostępne dzięki nowym metodom wytwarzania Δ -3, 4-tiazoli

linij lub Δ -2, 3-tiazoliny. Do tej reakcji wchodzi w rachubę tylko takie tiazoliny, których pojedynczo związane atomy węgla zawierają co najmniej 1 atom wodoru.

Reakcje odwodornienia przebiegają następująco:

 Δ = 2,3 tiazolina



Δ 3,4 — tiazolina.

R_1 , R_2 , R_3 — mogą oznaczać wodór, alkil, aryloalkil, aryl, cykloalkil; R_1 i R_2 — oprócz tego mogą być związane ze sobą pierścieniowo. Podstawniki mogą zawierać oprócz tego grupy funkcyjne, jeżeli nie zmieniają się one pod wpływem środka odwodorniającego.

Jako środki odwodorniające stosuje się wszystkie znane środki utleniające jak: chromiany, nadmanganian, nadtlenek wodoru, chlorek żelazowy i sole miedzi dwuwartościowej. Szczególnie dobre wydajności otrzymuje się ze sproszkowaną siarką, przy czym najbardziej odpowiednie są łagodne środki utleniające np. żelazocyjanek potasowy.

Odwodornianie przeprowadza się korzystnie w środowisku słabo kwaśnym. Odwodornianie przeprowadza się w różny sposób w zależności od rodzaju środka odwodorniającego.

Tak więc w przypadku siarki pracuje się bez rozpuszczalnika, podczas gdy w innych przypadkach w roztworze wodnym lub alkoholowym.

Przykład I. 87 g tiazoliny — Δ — 3,4 miesza się z 32 g sproszkowanej siarki i ogrzewa do 100—115°C. Następuje gwałtowne wydzielanie się siarkowodoru, po skończeniu odwodorniania produkt reakcji poddaje się destylacji. Otrzymany tiazol destyluje się w temperaturze 117°C. Otrzymuje się 81 g tiazolu, co odpowiada 95% wydajności teoretycznej. Pikrynian topi się w temperaturze 159—160°C.

Przykład II. 129 g 5-metylo-4-etylotiazoliny Δ-3,4 zawieszanej w roztworze wodnym słabo zakwaszonym kwasem siarkowym, następnie zadaje się po kropli stężonym roztworem 319 g siarczanu miedziowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do 60—70°C. Po skończonym odwodornieniu, które powoduje odbarwienie siarczanu miedziowego, mieszaninę reakcyjną słabo alkalizuje się i ekstrahuje eterem. Po odparowaniu eteru 5-metylo-4-etylotiazol

destyluje w temperaturze 169—170°C. Otrzymuje się produkt w ilości 91 g, co odpowiada 70% wydajności teoretycznej. Pikrynian topi się w temperaturze 127—128°C.

Przykład III. 129 g 5-metylo-4-etylotiazoliny — Δ-3,4 podgrzewa się do temperatury 60—70°C, nasyconym roztworem 450 g żelazocyjanu potasowego, słabo zakwaszonym kwasem siarkowym. Mieszaninę reakcyjną po skończonym odwodornieniu widocznym po tym, że obecny jest tylko żelazocyjanek potasowy, słabo alkalizuje się i ekstrahuje eterem. Po odparowaniu eteru, 5-metylo-4-etylotiazol destyluje się w temperaturze 169—170°C. Ilość otrzymanego produktu wynosi 101,5 g, co odpowiada 80% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia pikrynianu wynosi 127—128°C.

Przykład IV. 129 g 2, 4, 5-trójmetylotiazoliny — Δ-3,4 rozpuszcza się w 200 cm³ absolutnego etanolu i zadaje po kropli w temperaturze 60—70°C roztworem 325 g bezwodnego chlorku żelazowego ($FeCl_3$) w absolutnym etanolu. Po skończonej reakcji produkt w postaci kwaśnej soli ekstrahuje się eterem. Następnie wodny ług macierzysty alkalizuje się i również ekstrahuje się eterem. Ekstrakt eterowy przemycza się aż stanie się obojętny, a eter odparowuje się.

Następnie destyluje się przy ciśnieniu 12 mm Hg 2, 4, 5-trójmetylotiazol w temperaturze 57°C. Ilość otrzymanego produktu wynosi 108 g, co odpowiada 85% wydajności teoretycznej. Pikrynian topi się w temperaturze 133°C.

Przykład V. 101 g 2-metylo-tiazoliny — Δ — 2,3 miesza się z 32 g sproszkowanej siarki i ogrzewa się 100—110°C. Po ukończeniu gwałtownego wydzielania się siarkowodoru, produkt reakcji oddestylowuje się w temperaturze 127—128°C. Otrzymuje się 94 g 2-metylotiazolu, co odpowiada 95% wydajności teoretycznej. Pikrynian topi się w temperaturze 153°C.

Przykład VI. 115 g 2, 4-dwumetylotiazoliny Δ — 2,3 zadaje się powoli 115 cm³ 30%-owego roztworu nadtlenu wodoru. Ponieważ w czasie procesu odwodorniania wydziela się ciepło, reakcję prowadzi się tak, ażeby temperatura nie przekroczyła 60—70°C. Po zakończeniu reakcji, na co wskazuje obniżenie się temperatury mieszaniny reakcyjnej, otrzymany produkt 2, 4-dwumetylotiazol ekstrahuje się eterem. Eter odpędza się, a pozostałość destyluje się. 2, 4-dwumetylotiazol destyluje się w 148—151°C. Otrzymuje się 84 g 2, 4-dwumetylotiazolu, co odpowiada 75% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia pikrynianu wynosi 172°C.

Przykład VII. 205 g 5-metylo-4-etylo-2-fenylotiazoliny — Δ —3,4 zawiesza się w małej ilości wody i w temperaturze 70—80°C zadaje po kropli nasyconym roztworem 98 g dwuchromianu słabo zakwaszonym kwasem siarkowym. Po skończonym odwodornianiu wi-

docznym po całkowicie zielonym zabarwieniu produktu reakcji dzięki powstałym solom chromu trójwartościowego, mieszaninę reakcyjną słabo alkalizuje się i ekstrahuje eterem. Po odparowaniu eteru destyluje 5-metylo-4-etylo-2-fenylotiazol w temperaturze 140°C.

Ilość otrzymanego produktu wynosi 142 g, co odpowiada 70% wydajności teoretycznej. Pikrynian topi się w temperaturze 183—184°C.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania tiazoli, znamienny tym, że poddaje się odwodornianiu Δ — 2,3 albo Δ —3,4-tiazoliny, których pojedynczo związane atomy węgla zawierają co najmniej jeden atom wodoru.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy