

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40966

Kl. 12 p, 4

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania Δ -3,4-tiazolin

Patent trwa od dnia 20 kwietnia 1956 r.

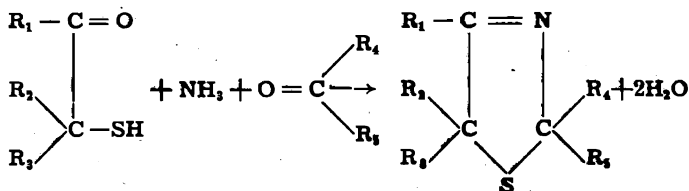
Pierwszeństwo: 30 listopada 1955 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Tiazoliny występują w trzech izomerycznych postaciach, zależnie od położenia podwójnego wiązania w pierścieniu. Δ -2,3 i Δ -5,6-tiazoliny oraz ich syntezy były wielokrotnie opisywane. O syntezie Δ -3,4-tiazolin dotychczas nie ma wzmianek w literaturze.

Stwierdzono, że Δ -3,4-tiazoliny można otrzymać w łatwy sposób jeśli działać amoniakiem w temperaturze pokojowej na równocząsteczkową mieszaninę α -merkaptaldehydu albo

α -merkaptoketonu i związku zawierającego grupę ketonową. Jest przy tym rzeczą obojętną czy merkaptaldehyd lub merkaptoketon używa się w postaci monomeru czy polimeru.

Postępuje się w ten sposób, że na 1 mol α -merkaptaldehydu lub α -merkaptoketonu i 1 mol ketozwiązku działa się co najmniej 1 molem amoniaku. Reakcja przebiega z wydzielaniem ciepła i wody.



Można również zamiast amoniaku używać soli amonowych w roztworach wodnych lub innym odpowiednim rozpuszczalniku.

Jako α -merkaptaldehydy lub α -merkaptoketony mogą być stosowane takie związki, które oprócz grupy CO i SH posiadają, inne dowolne

podstawniki. To samo dotyczy związków zawierających grupę ketonową. Obydwa składniki reakcji, to znaczy zarówno α -merkaptaldehydy lub α -merkaptoketony, jak również związki zawierające grupę ketonową mogą posiadać nienasycone grupy.

Δ -3,4-tiazoliny wywierają silne działanie fizjologiczne i dlatego mogą znaleźć zastosowania do syntez środków leczniczych. Są one również skuteczne jako środki do zwalczania szkodników, do konserwacji drewna, do niszczenia chwastów oraz jako środki przeciwko rdzewieniu i starzeniu.

Przykład I. Do mieszaniny 104 g 2-merkaptobutanonu-3 i 98 g cykloheksanonu wprowadza się gazowy amoniak. Mieszanina reakcyjna rozgrzewa się i wydziela stopniowo wodę. Po ukończeniu reakcji, to znaczy kiedy temperatura spadnie do temperatury normalnej, mieszaninę ekstrahuje się eterem i oddziela od wody. Wyciąg eterowy przemywa się wodą i suszy a następnie zagęszcza. Pozostałość po odpędzeniu eteru poddaje się destylacji frakcjonowanej. Otrzymuje się 155 g 2,2-pięciometyleno-4,5-dwumetylo- Δ -3,4-tiazoliny o temperaturze wrzenia 99°C pod ciśnieniem 5 mm Hg. Wydajność odpowiada 80% teorii.

Przykład II. Do mieszaniny 118 g 2-merkaptopentanonu-3 i 98 g cykloheksanonu wprowadza się amoniak. Reakcja przebiega w sposób opisany w przykładzie I. Po przeróbce otrzymuje się 200 g 2,2-pięciometyleno-4-etylo-5-metylo- Δ -3,4-tiazoliny o temperaturze wrzenia 114°–115°C pod ciśnieniem 6 mm Hg. Wydajność wynosi 85% teorii.

Przykład III. Do mieszaniny 86 g dwuetyloketonu i 118 g 2-merkaptopentanonu-3 wprowadza się amoniak. Reakcja i przeróbka przebiega zgodnie z przykładem I. Otrzymuje się 155 g 2,2-dwuetylo-4-etylo-5-metylo- Δ -3,4-tiazoliny o temperaturze wrzenia 80°C pod ciśnieniem 4 mm Hg. Wydajność odpowiada 83% teorii.

Przykład IV. Do mieszaniny 72 g aldehydu masłowego i 118 g 2-merkaptopentanonu-3 wprowadza się amoniak. Reakcja i przeróbka przebiega zgodnie z przykładem I. Otrzymuje się 137 g 2-n-propylo-4-etylo-5-metylo- Δ -3,4-tiazoliny o temperaturze wrzenia 85°–86°C pod ciśnieniem 5 mm Hg. Wydajność odpowiada 80% teorii.

Przykład V. Do mieszaniny 104 g 1-merkaptobutanonu-2 i 72 g metyloetyloketonu wprowadza się amoniak. Reakcja i przeróbka przebiega zgodnie z przykładem I. Otrzymuje się 133 g 2-metylo-2,4-dwuetylo- Δ -3,4-tiazoliny o temperaturze wrzenia 57°–60°C pod ciśnieniem 6 mm Hg. Wydajność odpowiada 70% teorii.

Przykład VI. Do mieszaniny 130 g estru etylowego kwasu acetylooctowego i 118 g 2-merkaptopentanonu-3 wprowadza się amoniak. Mie-

szanina rozgrzewa się i powoli wydziela wodę. Po zakończeniu reakcji ekstrahuje się ją eterem; wyciąg eterowy przemywa się i suszy. Po odpędzeniu eteru, pozostałość destyluje się pod próżnią poprzez kolumnę. Otrzymuje się dwie frakcje:

a) ester etylowy kwasu aminokrotonowego o temperaturze wrzenia 80°C pod ciśnieniem 4–5 mm Hg.

b) ester tiazolinylooctowy o temperaturze wrzenia 116°C pod ciśnieniem 4–5 mm Hg.

Wydajność wynosi 120 g estru tiazolinylooctowego, co odpowiada 65% teorii.

Przykład VII. 104 g 2-merkaptobutanonu-3, 72 g butanonu, 1,5 l 10%-go kwasu octowego i 75 ml stężonej wody amoniakalnej (25%-ej) miesza się dokładnie w ciągu 6 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie ekstrahuje się eterem. Wyciąg eterowy przemywa się rozcieńczonym ługiem sodowym w celu usunięcia nieprereagowanego merkaptobutanonu. Po odpędzeniu eteru pozostałość poddaje się destylacji frakcjonowanej. Otrzymuje się 31 g 2,4,5-trójmetylo-2-etylo- Δ -3,4-tiazoliny obok niezmienionego merkaptoketonu (63 g) i drobnych ilości 2,3,5,6-czterometylo-2,5-endoksy-1,4-ditianu, to znaczy 50% w odniesieniu do całkowitego wsadu.

Przykład VIII. Do mieszaniny 76 g merkptoacetaldehydu (w postaci dwumeru) i 114 g ketonu dwu-n-propylowego wprowadza się gazowy amoniak w temperaturze około 15°C. Przebieg reakcji i przeróbka przebiega zgodnie z przykładem I. Otrzymuje się 130 g 2,2-dwu-n-propylo- Δ -3,4-tiazoliny o temperaturze wrzenia 57°–60°C pod ciśnieniem 1 mm Hg. Wydajność odpowiada 75% teorii.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania Δ -3,4-tiazolin, znamieny tym, że działa się amoniakiem w temperaturze pokojowej na równo cząsteczkową mieszaninę α -merkptoaldehydu lub α -merkptoketonu i związku zawierającego grupę ketonową.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że zamiast amoniaku używa się soli amonowych w roztworze wodnym lub innym odpowiednim rozpuszczalniku lub mieszaninie rozpuszczalników.

VEB Leuna Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych