



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41333

Kl. 12 p, 4

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania Δ -3,4-tiazolin

Patent trwa od dnia 13 września 1957 r.

Pierwszeństwo: 25 maja 1957 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

Znaną jest rzeczą, że Δ -3,4-tiazoliny można wytwarzać przez działanie amoniakiem w temperaturze pokojowej, na równocząsteczkową mieszaninę α -merkaptaldehydu lub α -merkaptoketonu ze związkami, zawierającymi grupy ketonowe (związki okso).

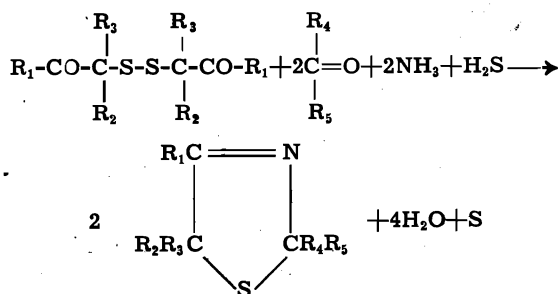
Stwierdzono, że można również α -dwuketodwusiarczki zamieniać na Δ -3,4-tiazoliny.

Ta reakcja jest szczególnie korzystna, gdyż łatwiej dostępne są α -dwuketodwusiarczki niż odpowiednie α -merkaptoketony.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na mieszaninę 1 mola α -dwuketodwusiarczku z co najmniej dwoma molami związku okso, działa się w temperaturze pokojowej jednocześnie siarkowodorem i amoniakiem, wziętymi najkorzystniej w stosunku objętościowym 1:1.

Zamiast amoniaku można stosować sole amonowe słabych kwasów.

Można również postępować w ten sposób, że mieszaninę α -dwuketodwusiarczku i związku okso miesza się w ciągu kilku godzin z roztworem siarczku metalu alkalicznego w obecności amoniaku lub z wodnym bezbarwnym roztworem siarczku amonowego:



R_1 , R_2 i R_3 mogą oznaczać wodór, alkil, aralkil, aryl, resztę heterocykliczną i cykloalkil; R_1 z R_2 lub R_3 i R_2 z R_3 mogą tworzyć pierścień. R_4 i R_5 mogą oznaczać wodór, alkil, aralkil, cykloalkil

i resztę heterocykliczną, mogą jednak również tworzyć pierścień. Podstawniki mogą zawierać również grupy funkcyjne, jak OH, COOH itd.

Reakcję można przyspieszać przez dodanie małej ilości wody. Rozpuszczalniki, jak alkohole, etery lub węglowodory wpływają na reakcję tylko nieznacznie. Przy szybkim wpuszczaniu mieszaniny gazowej, temperatura może wybitnie wzrosnąć, toteż pożądane jest chłodzenie mieszaniny reakcyjnej tak, aby temperatura nie przekroczyła 40°C.

Reakcja przebiega jednoznacznie w przypadku użycia symetrycznych α -dwuketodwusiarczków, tak jak w podanym wyżej równaniu.

Naturalnie mogą być w podobny sposób użyte niesymetryczne α -dwuketodwusiarczki i wtedy otrzymuje się mieszaninę dwóch Δ -3,4-tiazolin.

Przykład I. 200 g dwusiarczku bis-butan-3-ono-2-ylu i 144 g butanonu mieszając nasyca się siarkowodorem. Następnie rozpoczyna się wpuszczanie NH_3 i dla obu gazów utrzymuje się prawie jednakową szybkość przepływu. Po upływie 4 godzin reakcja jest zakończona.

Mieszaninę reakcyjną składającą się z dwóch faz ekstrahuje się eterem albo innym nierozpuszczalnym w wodzie rozpuszczalnikiem, podczas gdy warstwę wodną zawierającą wielosiarczek amonowy odrzuca się. Roztwór eterowy suszy się i podgęszcza.

Przez destylację pozostałości otrzymuje się 270 g 2,4,5-trójmetylo-2-etylo- Δ -3,4-tiazolinę o temperaturze wrzenia 63 — 64°C przy ciśnieniu 5 mm Hg (85% teorii).

Przykład II. 234 g dwusiarczku bis-(pentano-3-ono-2-ylu) i 196 g cykloheksanonu traktuje się amoniakiem i siarkowodorem tak jak opisano w przykładzie I. Otrzymuje się 360 g 2,2-pięciometyleno-4-etylo-5-metylo- Δ -3,4-tiazolinę o temperaturze wrzenia 102°C pod ciśnieniem 25 mm Hg (91% teorii).

Przykład III. Do mieszaniny 39 g dwusiarczku bis-(pentano-3-ono-2-ylu), 40 g dwuetyloketonu, 100 cm³ metanolu i 30 g węglanu amonowego wpuszcza się siarkowódor w ciągu paru godzin.

Mieszaninę reakcyjną ekstrahuje się eterem. Destylacja wyciągu eterowego daje 47 g 2,2,4-trójetylo-5-metylo- Δ -3,4-tiazolinę o temperaturze wrzenia 70—73°C pod ciśnieniem 3—4 mm Hg (76% teorii).

Przykład IV. 45 g dwusiarczku bis-(pentano-3-ono-2-ylu), 150 g dwuetyloketonu i 200

cm³ bezbarwnego roztworu siarczku amonowego, zawierającego w 1 litrze 90 g S, miesza się intensywnie w ciągu 8 godzin, przy czym mieszanina reakcyjna nabiera ciemno-żółtego zabarwienia. Następnie oddziela się warstwę organiczną, przemyla wodą, suszy i destyluje.

Otrzymuje się 50 g 2,2,4-trójetylo-5-metylo- Δ -3,4-tiazolinę o temperaturze wrzenia 70—73°C pod ciśnieniem 3 — 4 mm Hg (71% teorii).

Przykład V. Mieszaninę 90 g dwusiarczku bis-acetonu i 58 g aldehydu propionowego traktuje się równymi ilościami NH_3 i H_2S tak jak opisano w przykładzie I. Dalszą obróbkę przeprowadza się przez ekstrakcję na przykład eterem naftowym. Destylacja pozostałości po odpędzeniu eteru naftowego daje 116 g 2-etylo-4-metylo- Δ -3,4-tiazolinę o temperaturze wrzenia 57 — 59°C pod ciśnieniem 4 mm Hg (90% teorii).

Przykład VI. Do mieszaniny dwusiarczku bis-(pentano-3-ono-2-ylu) z 47 estru acetylooctowego i 26 g octanu amonowego wpuszcza się H_2S w ciągu 8 godzin. Octan amonowy rozpuszcza się powoli, a siarka powoli wypada w postaci drobnych kryształków. Mieszaninę reakcyjną ekstrahuje się eterem. Destylacja pozostałości po odpędzeniu eteru daje 60 g 2-karboetoksymetylo-2,5-dwumetylo-4-etylo- Δ -3,4-tiazolinę o temperaturze wrzenia 120°C pod ciśnieniem 4 mm Hg (80% teorii).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania Δ -3,4-tiazolin, znamienny tym, że na mieszaninę 1 mola α -dwuketodwusiarczku z co najmniej 2 molami związku okso działa się w temperaturze pokojowej jednocześnie siarkowodorem i amoniakiem, wziętymi najkorzystniej w stosunku objętościowym 1:1.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zamiast amoniaku stosuje się sole amonowe słabych kwasów.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zamiast H_2S i NH_3 stosuje się roztwór siarczku metalu alkalicznego w obecności amoniaku albo wodny, bezbarwny roztwór siarczku amonowego.
4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że reakcję prowadzi się w obecności rozpuszczalników.

V E B Leuna - Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych