



C04d 93/06

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 41489

Kl. 12 p, 4

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

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

Patent dodatkowy do patentu nr 41488
Patent trwa od dnia 16 marca 1957 r.

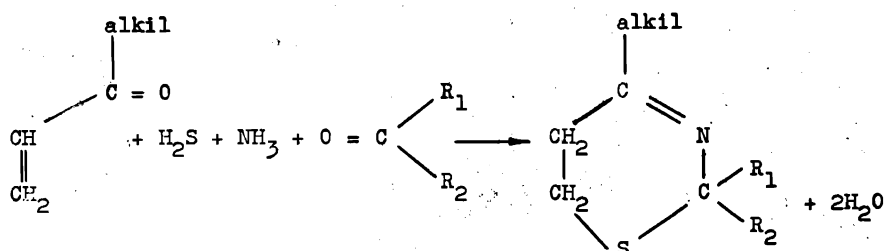
Pierwszeństwo: 13 września 1956 r. /Niemiecka Republika Demokratyczna/.

W patencie nr 41488 podano sposób wytwarzania dwuhydro-m-tiazyn- Δ -3,4 polegający na traktowaniu β -merkaptoketonów jednocześnie amoniakiem albo solami amonowymi słabych kwasów jak węglanem amonowym lub octanem amonowym oraz związkami okso, to jest związkami, zawierającymi grupy ketonowe albo aldehydowe.

Stwierdzono obecnie, że dochodzi się do tych samych związków, jeśli pozwala się powstawać β -merkaptoketonom w czasie reakcji.

W tym celu wpuszcza się do równocząsteczkowej mieszaniny α, β -nienasyconych ketonów i związków okso, jednocześnie siarkowodór i amoniak.

Siarkowodór przyłącza się do podwójnego wiązania nienasyconego ketonu, tworząc β -merkaptoketon i ten dopiero reaguje w sposób podany w patencie nr 41488, z amoniakiem i ketonem /albo aldehydem/ dając dwuhydro-m-tiazyny- Δ -3,4.



R_1 i R_2 = alkil, aryl lub H.

W podobny sposób jak w patencie nr 41488 można zamiast amoniaku stosować sole amonowe słabych kwasów, jak węglan amonowy lub octan amonowy.

Stosowane jako składniki reakcji związki okso mogą stanowić ketony alifatyczne, alicykliczne, heterocykliczne i aralkilowe albo aldehydy alifatyczne, alicykliczne, aromatyczne, heterocykliczne i aralkilowe. Można również stosować ketony i aldehydy z dalszymi grupami funkcyjnymi.

Również α β -nienasycone ketony mogą posiadać charakter czysto alifatyczny, albo mogą być podstawione resztami alifatycznymi, aromatycznymi lub heterocyklicznymi albo również mogą posiadać grupy funkcyjne.

Jeśli przy tym sposobie wychodzi się z acetonu, to możliwa jest szczególnie prosta synteza, w której przy wpuszczaniu siarkowodoru i amoniaku do acetonu natychmiast powstaje 2,2,4,6,6-pięciometylo-dwuhydro-m-tiazyna- Δ -3,4. Należy przy tym przyjąć, że musi powstawać pośredni związek, tlenek mezytylu będący α β -nienasyconym ketonem, który reagując z siarkowodorem tworzy najpierw β -merkaptoketon, β -merkaptoketon reaguje następnie z amoniakiem lub solą amonową, tworząc wymienioną wyżej dwuhydro-m-tiazynę- Δ -3,4.

Dwuhydro-m-tiazyny- Δ -3,4, jak wspomniano w patencie nr 41488 są środkami silnie fizjologicznie czynnymi i z tego powodu mogą znaleźć zastosowanie do syntezy środków leczniczych.

Działają one również jako przyspieszacze wulkanizacji, jako środki owadobójcze, jako środki konserwujące drewno, jako środki niszczące chwasty i jako środki przeciw rdzewieniu i starzeniu.

P r z y k ł a d I. 1-propylo-4,6-dwumetylo-dwuhydro-m-tiazyna- Δ -3,4.

84 g. metylopropenyloketonu i 144 g aldehydu masłowego ochładza się mieszając do temperatury -10°C i zadaje 10 cm^3 wody. Następnie wpuszcza się mieszając amoniak i siarkowódór w stosunku 2:1. Temperaturę mieszaniny reakcyjnej utrzymuje się stale na wysokości -10°C . Reakcja kończy się po upływie 3 godzin. Następnie dodaje się 200 cm^3 10%-go ługu sodowego, ekstrahuje eterem, roztwór eterowy przemywa wodą, osusza siarczanem sodowym i na koniec odparowuje. Frakcjonowana destylacja pozostałości daje dwuhydrotiazynę z wydajnością 84%. Temperatura wrzenia $97-99^\circ\text{C}/12\text{ mm Hg}$.

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

Miesza się 98 g tlenku mezytylu z 580 g acetonu i dodaje 20 cm³ wody. Do tego roztworu w czasie mieszania wpuszcza się amoniak i siarkowodór w stosunku 2 : 1. Temperatura w naczyniu reakcyjnym podnosi się do 42°C. Po upływie 4 godzin reakcja dobiega końca. Dodaje się 200 cm³ wody i ekstrahuje eterem. Z wyciągu eterowego wysuszonego siarczanem sodowym otrzymuje się dwuhydrotiazynę z wydajnością 90%. Temperatura wrzenia 59-72°C /12 mm Hg/. Temperatura topnienia pikrynianu 183°C.

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

146 g benzylidenoacetonu rozpuszcza się w 580 g acetonu i dodaje 20 cm³ wody. Do tego roztworu podczas mieszania wpuszcza się amoniak i siarkowodór w stosunku 2 : 1. Reakcja rozpoczyna się natychmiast i temperatura wzrasta do 40°C. Po upływie około 4 godzin reakcja dobiega do końca. Dodaje się 100 cm³ 40%-ego ługu sodowego; następnie ekstrahuje się eterem, roztwór eterowy przemywa wodą i suszy siarczanem sodowym. Po przedestylowaniu pozostałości otrzymuje się z wydajnością 85% dwuhydrotiazynę o temperaturze wrzenia 159-161°C /12 mm Hg/.

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

Do 290 g acetonu zadanego 20 cm³ wody, w czasie mieszania wpuszcza się jednocześnie amoniak i siarkowodór w stosunku 2 : 1. Temperatura wzrasta do około 45°C. Po 3 godzinach reakcja dobiega do końca. Wówczas rozcieńcza się 200 cm³ wody i zadaje 100 cm³ 40%-ego ługu sodowego, przy czym wydzieła się oleista warstwa, którą ekstrahuje się eterem. Dalsza przeróbka przebiega jak w przykładzie II. Temperatura wrzenia 69 - 72°C /12 mm Hg/. Temperatura topnienia pikrynianu 183°C. Wydajność 30%.

P r z y k ł a d V. 2,2,4,6,6-pięciometylo-dwuhydro-m-tiazyna- Δ -3,4.

Do mieszaniny 98 g tlenku mezytylu, 240 g acetonu, 154 g octanu amonowego i 250 cm³ wody podczas mieszania wpuszcza się H₂S. Po 3 godzinach reakcja jest zakończona. Po dodaniu 200 cm³ 40%-ego ługu sodowego, ekstrahuje się eterem, wyciąg eterowy przemywa wodą i suszy siarczanem sodowym. Po destylacji otrzymuje się dwuhydrotiazynę z wydajnością 75%-ową.

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

1. Sposób wytwarzania dwuhydro-m-tiazyn- Δ -3,4, według patentu nr 41488, znamienny tym, że działa się jednocześnie amoniakiem lub solami amonowymi słabych kwasów oraz siarkowodorem na mieszaninę składającą się ze związków okso i α , β -nienasyconych ketonów.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że zamiast mieszaniny związków

okso i α , β -nienasyconych ketonów stosuje się aceton.

VEB Leuna - Werke
"Walter Ulbricht"

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych