



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232961

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 21 10 83
(21) (PV 4414-83)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 277/02

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 07 86

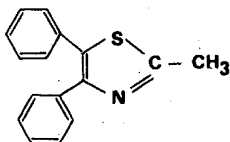
(75)

Autor vynálezu

PIRKL JAROMÍR ing., PODSTATÁ JIŘÍ, PARDUBICE

(54) Způsob přípravy 2-metyl-4,5-difenylthiazolu

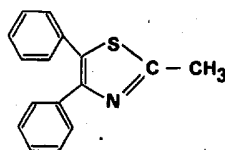
Způsob přípravy 2-metyl-4,5-difenylthiazolu vzorce



tak, že se benzoin chloruje v prostředí chloroformu nebo jiného neaktivního s vodou nesusouvisícího rozpustidla s teplotou varu v rozmezí 30 až 100 °C, potom přikape ekvimolární nebo až dvojnásobné množství thionylchloridu s výhodou za přídavku 0,1 až 10 % dimetylformamidu, po ukončení reakce se získaný roztok neutralizuje, vysuší se, přidá se k němu ekvimolární nebo až o 50 % zvýšené množství thioacetamidu, po ukončení reakce se vydestiluje rozpustidlo, připustí se koncentrovaná kyselina chlorovodíková, produkt se izoluje jako hydrochlorid, po vyčištění promytím benzenem se alkalizací a ochlazením vyloučí produkt a izoluje.

Ekonomická příprava uvedeného derivátu difenylthiazolu jako základního polotovaru při přípravě fotografických senzibilizátorů.

Vynález se týká způsobu přípravy 2-metyl-4,5-difenylthiazolu vzorce



z benzoinu. Používá se jako základní polotovar při výrobě fotografických sensibilizátorů. Látka se připravuje bromací desoxybenzoinu v kyselině octové, sirouhlíku či dietyléteru. Získaný bromderivát se kondenzuje s thioacetamidem buď v chlorbenzenu, reakční směs se po přidání vody a kyseliny chlorovodíkové zbaví odehnání parou chlorbenzenu, potom se zbytek alkalizuje, produkt se vytřepe rozpustidlem a izoluje destilací ve vakuu. Nebo se bromderivát kondenzuje s thioacetamidem v etanolu, látka se přečistí jako hydrochlorid a z něho se alkalizací, vytřepáním a destilací za sníženého tlaku získává produkt (FIAT final report 943, str. 43; HUBACHER, Ann. 259, 244/1890).

Nyní bylo nalezeno, že shora uvedená látka se dá mnohem výhodněji připravit z benzoinu jeho chlorací thionylchloridem v prostředí chloroformu nebo jiného neaktivního s vodou nemísitelného rozpustidla o teplotě varu 30 až 100 °C, jako je např. metylenchlorid, etylenchlorid, tetrachlormetan, dietyléter spod., vzniklý chlorderivát se bez izolace po neutralizaci a vysušení reakčního roztoku po přidavku ekvimolárního či až o 50 % zvýšeného množství thioacetamidu vaří až do ukončení reakce. Pak se reakční směs okyslí kyselinou chlorovodíkovou a oddestiluje se všechno rozpouštědlo. Zbytek se rozmíchá s benzenem, ochladí se v ledové lázni, vyloučený hydrochlorid produktu se odsaje a promyje důkladně benzenem. Benzen se nechá odvětrat, krystaly se roztaví zahřátím s přebytkem zředěného amoniaku, či alkalického hydroxidu, vyloučený olej se nechá ztuhnout, produkt se rozdrtí, propláchne vodou a vysuší na vzduchu.

Při postupu podle vynálezu odpadá nutnost přípravy desoxybenzoinu, preparace se uskuteční bez mezizolace chlorderivátu, reakce probíhá za poměrně nízké teploty a získá se bez destilace čistý produkt schopný dalšího zpracování.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

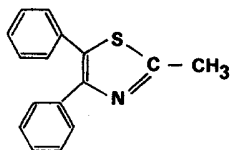
Příklad provedení

Do 100 obj. dílů chloroformu se přidá 50 hmot. dílů benzoinu a 1 obj. díl dimethylformamidu. Směs se vyhřeje k varu a během 30 minut se přikape 23 obj. dílů thionylchloridu. Vaří se do ukončení reakce, reakční směs se nalije do 1 000 obj. dílů vody, rozmíchá a nechá se usadit. Pak se chloroformová vrstva propere dostatkem vody a nakonec za přidavku 10 hmot. dílů hydrogen uhličitánu sodného a po přidání 20 hmot. dílů thioacetamidu se směs vaří pod zpětným chladičem do ukončení reakce. Vydestiluje se 130 obj. dílů kapaliny, připustí se 50 obj. dílů konc. kyseliny chlorovodíkové a ze směsi se vydestiluje všechno zbývající chloroform. Zbytek v baňce se rozmíchá se 40 obj. díly benzenu a ochladí se na 5 °C. Vyloučený hydrochlorid produktu se odsaje a promyje benzenem. Po odvětrání benzenu se meziprodukt přelije 150 obj. díly vody a 50 obj. díly koncentrovaného amoniaku, směs se rozmíchá, přihřeje do roztavení a nechá se ztuhnout. Pak se rozdrtí, propere vodou a vysuší na vzduch. Získá se 40 hmot. dílů produktu, tj. 67,5 % teorie, o teplotě tání 51 až 2 °C.

Stejných výsledků se dosáhne při použití metylenchloridu, etylenchloridu, tetrachlormetanu a dietyléteru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy 2-metyl-4,5-difenylthiazolu vzorce



vyznačený tím, že se benzoin chloruje v prostředí chloroformu nebo jiného neaktivního s vodou se nemísícího rozpustidla s teplotou varu v rozmezí 30 až 100 °C, jako je například metylenchlorid, tetrachlormetan, etylenchlorid, dietyléter a podobně, přikapáním ekvimolárního nebo až dvojnásobného množství thionylchloridu s výhodou za přídavku 0,1 až 10 % dimethylformamidu z hmotnosti použitého benzoinu, varem směsi do ukončení reakce, získaný roztok se neutralizuje, vysuší, přidá se k němu ekvimolární nebo až o 50 % zvýšené množství thioacetamidu, vaří se při teplotě směsi do ukončení reakce, vydestiluje se rozpustidlo, připustí se ekvimolární či až desetinásobné množství koncentrované kyseliny chlorovodíkové, ochlazením vyloučený hydrochlorid produktu se odsaje, zbaví nečistot promytím benzenem, benzen se odvětrá a zbytek se roztaví v přebytku vodného amoniaku či vodného roztoku alkalického hydroxidu zaručujícího alkalickou reakci a ochlazením vykryštalovaný produkt se izoluje.