

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (5)

Izdan 1 aprila 1934

## PATENTNI SPIS BR. 10845

Kaštel tvornica kemijsko farmaceutskih proizvoda d. d., Zagreb, Jugoslavija.

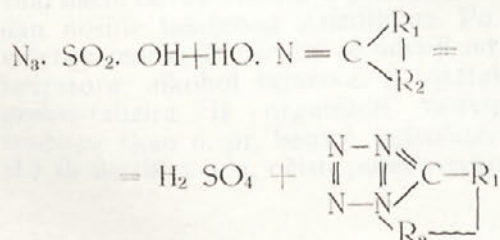
Postupak za izradu dvaput supstituisanih tetrazola.

Prijava od 2 avgusta 1933.

Važi od 1 decembra 1933.

Poznato je više takvih postupaka za izradu tetrazola, kod kojih su dovedeni u reakciju derivati oksima sa azotnom kiselinom ili solima iste. Postupci, kod kojih su oksimi neposredno preinačeni u tetrazole, do sada nisu poznati. Sami oksimi sa azotnom kiselinom ili solima iste ne stvaraju tetrazole.

Našlo se, po ovom pronalasku, da mogu sami oksimi, koji su dvaput supstituisani, stvoriti tetrazole, kada se isti podvrgavaju uticaju acidosulfonske kiseline. Pri tome se verovatno vrši reakcija, prema jednačini:



Kod izvođenja reakcije mora se raditi u bezvodnom rastvoru i moraju se upotrebiti substance, koje ne sadrže vodu.

Može se i na taj način postupati, što će se najpre azotna kiselina sa tek dovoljnom količinom sumportrioksida ili hlorsulfonske kiseline sulfonirati i što će se dobivena acidosulfonska kiselina bez odvajanja dalje upotrebiti. Acidosulfonska kiselina može se neposredno pre izvršenja gornje reakcije izraditi kao i bez prethodnog odvajanja. Tako n.pr. iz suve soli acidosulfonske kiseline, kao n.pr. iz natrijeve soli može se osloboditi acidosulfonska kiselina sa nekom bezvodnom jakom mineralnom kiselinom,

kao n.pr. sa 100% -nom sumpornom kiselinom. Kod izvršenja reakcije upotrebljavaju se indiferentne materije za razređivanje, kao n.pr. tetrahlorugljenik ili hloroform.

### Primeri izvođenja:

1. U 50 delova suvog tetrahlorugljenika suspendiranih 18 delova bezvodne acidosulfonske kiseline dodaje se 11 delova cikloheksanon-oksima, rastvorenog u tetrahlorugljeniku. Dodavanje se vrši uz mešanje i temperatura se povećava do 40°C. Zatim se za vreme od 20—30 min. održava temperatura na 60°C. Odvajanje stvorenog pentametilentetrazola vrši se na poznat način.

2. U 6,2 delova hlorsulfonske kiseline dodaje se uz hlađenje i mešanje, od proračunate količine nešto veća količina suve azotne kiseline, rastvorene u hloroformu. Iz rastvora sa burnim razvijanjem hlorigonodonične kiseline, izdvaja se acidosulfonska kiselina, kao viskozno ulje otvoreno žute boje. Zatim se dodaje 4 dela cikloheksanon-oksima, rastvorenog u maloj količini hloroforma. Sada se acidosulfonska kiselina rastvara. Zatim se temperatura postepeno povećava i održava za vreme od oko 3/4 sata između 50—60° C, dok se kod reakcije stvarajuća se sumporna kiselina iz mešavine ne izdvaja. Mešavina se hladi, stvorena sumporna kiselina vezuje se dodatkom suve sode i pentametilentetrazol odvaja se na poznati način od filtriranog hloroformnog rastvora.

Na isti način mogu se napraviti iz orto-metil-cikloheksanon-oksima i para-metil-

cikloheksanon-oksima odgovarajući substituisani metil-pentameten-tetrazoli. Iz orto-metil-cikloheksanon-oksima dobiveni tetrazol topi se kod 30.5°, a tetrazol iz parametil-cikloheksanon-oksima kod oko 45° C.

Produkti postupka — tetrazoli — služe za farmaceutske ciljeve.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu dvaput supstituisanih tetrazola, naznačen time, što se slo-

bodni ketoksimi podvrgavaju dejstvu acidosulfonske kiseline.

2. Način izvođenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se azotna kiselina sulfonira u acidosulfonsku kiselinu i ova bez odstranjenja dovodi u reakciju sa oksimima.

3. Način izvođenja postupka po zahtevu 1—2, naznačen time, što se umesto slobodne acidosulfonske kiseline upotrebljavaju mešavine soli acidosulfonske kiseline i apsolutne sumporne kiseline.