



(19) RU (11) 2 026 863 (13) C1
(51) МПК⁶ C 07 D 257/04

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 1590351/04, 29.05.1975

(46) Дата публикации: 20.01.1995

(56) Ссылки: Вег., 59, (1926), 1250.

(71) Заявитель:
Ленинградский технологический институт
им.Ленсовета

(72) Изобретатель: Колодбский Г.И.,
Гидаспов Б.В., Герасимова Е.С., Островский
В.А.

(73) Патентообладатель:
Колодбский Григорий Исакович,
Гидаспов Борис Вениаминович,
Герасимова Елена Семеновна,
Островский Владимир Аронович

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАЗОЛА

(57) Реферат:

Использование: для получения тетразола, который может быть использован в газодинамических лазерах импульсного

действия. Сущность изобретения:
5-метилтетразол окисляют перманганатом калия в водной среде при температуре 96 - 98°C.

RU 2 026 863 C1

R U
2 0 2 6 8 6 3
C 1



(19) RU (11) 2 026 863 (13) C1
(51) Int. Cl. 6 C 07 D 257/04

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 1590351/04, 29.05.1975

(46) Date of publication: 20.01.1995

(71) Applicant:
Leningradskij tekhnologicheskij institut
im.Lensoveta

(72) Inventor: Koldobskij G.I.,
Gidashev B.V., Gerasimova E.S., Ostrovskij V.A.

(73) Proprietor:
Koldobskij Grigorij Isakovich,
Gidashev Boris Veniaminovich,
Gerasimova Elena Semenovna,
Ostrovskij Vladimir Aronovich

(54) METHOD OF TETRAZOLE SYNTHESIS

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry and technology.
SUBSTANCE: 5-methyltetrazole is oxidized

with potassium permanganate in aqueous medium at 96-98 C. EFFECT: improved method of tetrazole synthesis.

R U 2 0 2 6 8 6 3 C 1

R U 2 0 2 6 8 6 3 C 1

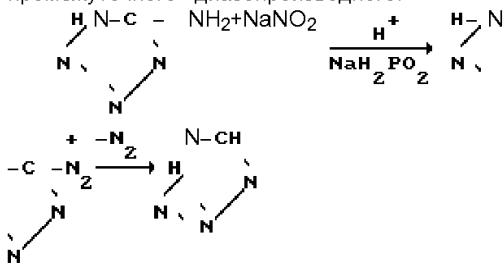
RU 2026863 C1

Изобретение относится к синтезу гетероциклических полиазотистых соединений и может быть использовано для получения тетразола в технологическом варианте.

Тетразол может быть использован в газодинамических лазерах импульсного действия. Тетразол в достаточной мере удовлетворяет специальным требованиям, предъявляемым к таким объектам. Вместе с тем проведенные стандартные испытания взрывчатых характеристик показали, что тетразол является стабильным и безопасным в обращении веществом. Однако известные способы синтеза тетразола не пригодны для получения больших количеств продукта по следующим причинам: высокая взрывоопасность проведения процесса; недоступность исходных реагентов; трудности, связанные с очисткой целевого продукта от примесей неорганической природы; низкий выход целевого продукта.

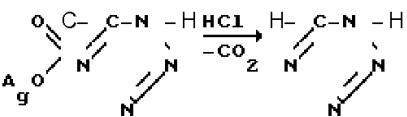
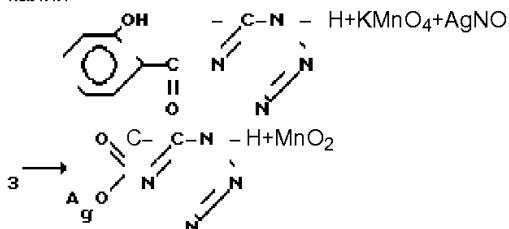
Вышесказанное можно иллюстрировать двумя известными ранее способами получения тетразола. Наибольшее распространение в настоящее время получил способ, основанный на взаимодействии 5-аминотетразола и нитрита натрия в присутствии гипофосфита натрия и соляной кислоты при 35°.

Образование тетразола по этому способу происходит в результате разложения промежуточного диазопроизводного:



Это обстоятельство является опасным и неприемлемым в условиях производства, т. к. известно, что диазопроизводные тетразола взрывают самопроизвольно даже в водных растворах с концентрацией выше 2%. Кроме того, выделение целевого продукта по этому способу осложняется наличием большого количества трудноотделимых неорганических солей. По этой причине очистка целевого продукта по этому способу осложняется введением дополнительной экстракции смесями органических растворителей и дополнительной кристаллизацией из ледяной уксусной кислоты и далее кристаллизацией из этилацетата. Выход 77%.

Ближайшим аналогом предполагаемого изобретения является способ получения тетразола, заключающийся в окислении 5-(2'-оксибензоил)-тетразола перманганатом калия



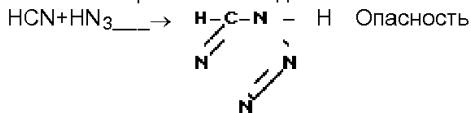
5 Сначала проводят окисление 5-(2'-оксибензоил)-тетразола перманганатом калия в водной среде. Затем добавляют нитрат серебра и выделяют серебряную соль тетразолкарбоновой кислоты. Нагреванием серебряной соли тетразолкарбоновой кислоты в водном растворе в присутствии соляной кислоты получают тетразол.

10 Получение тетразола по этому способу является сложным и малоэффективным. Действительно, 5-(2'-оксибензоил)-тетразол является труднодоступным продуктом, практически не имеющим сырьевой базы. Применение дорогостоящего нитрата серебра приводит к еще большему увеличению себестоимости целевого продукта, кроме того, присутствие соляной кислоты предъявляет повышенные требования к коррозионной стойкости оборудования. Следует также отметить, что выход целевого продукта по этому способу весьма низок и не превышает 20%.

15 Следует упомянуть о способе получения тетразола, заключающемся во взаимодействии азотисто-водородной и синильной кислот в водно-спиртовом растворе

20 25 30 35 40 45 50 55 60

Данный способ отличается чрезвычайной опасностью, связанной с необходимостью использования сильнодействующего ядовитого вещества (СДЯВ) синильной кислоты и азотистоводородной кислоты - чрезвычайно взрывчатой и ядовитой.



50 55 60

проводения такого процесса настолько велика, что данный способ получения тетразола неприемлем даже для промышленных целей.

55 60

Из приведенных выше доводов следует, что ни один из рассмотренных выше способов получения тетразола не может быть положен в основу реальной технологической схемы.

Целью предполагаемого изобретения является упрощение процесса получения тетразола, снижение взрывоопасности и повышение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что исходный продукт 5-метилтетразол окисляют перманганатом калия в водном растворе при 96-98°. Выделяют целевой продукт экстракцией этилацетатом, с последующей кристаллизацией. Предлагаемый способ прост, не требует уникального оборудования, обладает достаточной сырьевой базой и безопасен в исполнении. Предлагаемый способ позволяет получить тетразол с выходом 65-70%.

П р и м е р. Окисление 5-метилтетразола.

Раствор 20 г (0,24 моля) 5-метилтетразола в 100 мл воды осторожно прикалывали к суспензии 100 г (0,6 моля) перманганата калия в 500 мл H₂O при 96-98°. Реакционную массу нагревали на кипящей бане при перемешивании в течение трех часов. Затем добавляли 10-15 мл этилового спирта для удаления не вступившего в реакцию перманганата калия, бесцветный раствор

отфильтровывали от двуокиси марганца. Осадок промывали 200 мл горячей воды. Раствор подкисляли 20%-ной азотной кислотой до $\text{pH} \approx 3$ и упаривали досуха. Из остатка экстрагировали тетразол этилацетатом 3х150 мл. После удаления этилацетата получали тетразол, который кристаллизовали из минимального количества этилового спирта. Выход 65%. Т.пл. = 155-156 °.

Найдено, %: С 17,3; 17,23; Н 2,92; 2,75; N 79,7; 79,4; CH₂N₈

Вычислено, %: С 17,15; Н 2,88; N 79,98. ИК : 908 см⁻¹, 1012 см⁻¹, 1048 см⁻¹, 1082 см⁻¹, 1259 см⁻¹, 1440 см⁻¹, 1450 см⁻¹.

Чувствительность к удару тетразола определяли на копре К-44-П груз 10 кг, высота 25 см, чувствительность к трению - на копре К-44-Ш. Проведенные нами испытания показали, что тетразол обладает низкой чувствительностью к удару (28%), трению (2120 кг/см² нижн.предел и 5320

кг/см² средн.предел) и тепловому импульсу ($t_5 c=272^\circ$).

Сырьем для получения тетразола по предлагаемому способу являются ацетонитрил и перманганат калия, производимые в больших количествах. В данном способе не требуется применение дорогостоящего нитрата серебра, что существенно снижает себестоимость целевого продукта.

Синтез в технологическом варианте может быть осуществлен на стандартном оборудовании. Выход целевого продукта достаточно высок и составляет 65%.

Формула изобретения:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАЗОЛА окислением 5-замещенного тетразола перманганатом калия в водной среде при температуре 96 - 98°C, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса и увеличения выхода целевого продукта, окислению подвергают 5-метилтетразол.

25

30

35

40

45

50

55

60