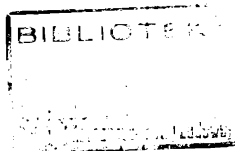


Warszawa, 10 sierpnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C07d 49/32



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21730.

Kl. 12 p, 9.

Chemische Fabrik vorm. Sandoz
(Bazylea, Szwajcaria).

Sposób wytwarzania 1-metylo-5,5-fenylo-etylohydantoiny.

Patent dodatkowy do patentu Nr 20827.

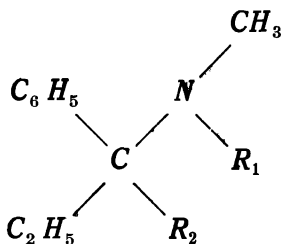
Zgłoszona 4 grudnia 1933 r.

Udzielono 24 czerwca 1935 r.

Najdłuższy czas trwania patentu do 11 grudnia 1949 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania 1-metylo-5,5-fenylo-etylohydantoiny.

Przy dalszym opracowywaniu sposobu, opisanego w patencie Nr 20827, wykryto, że 1-metylo-5,5-fenylo-etylohydantoinę można otrzymywać, stosując, jako materiał wyjściowy, zamiast fenylo-etylo-metylo-ureido-aceto-nitrylu związku o wzorze ogólnym:



w którym R_1 oznacza wodór albo grupę karboksylową lub jej pochodne, R_2 zaś — gru-

pę karboksylową lub jej pochodne i w którym R_2 nie może być grupą CN , gdy R_1 jest grupą $-CONH_2$, oraz działając na nie odpowiednimi środkami kondensującymi.

Nazwa „pochodne grupy karboksylowej” oznacza grupy w rodzaju: $-CONH_2$, $-CN$, $-CO-NHCl$, $-COOalkyl$, $-CONH-$, $-COOH$, $COCl$, $-CSNH_2$.

W celu wytworzenia pierścienia hydantoinowego na wyżej wymienione substancje działa się środkami kondensującymi takimi, jak kwasy, zasady i sole metali, albo poddaje się je działaniu ciepła.

Jako kwasy odpowiednie można wymienić: kwas siarkowy, solny, bromowodorowy.

Jako odpowiednie substancje zasadowe można stosować takie substancje, jak: wo-

odorotlenek sodu, potasu, węglan sodu, tlenek wapnia, zasady organiczne takie, jak pirydyna, chinolina albo dwumetylo-anilina.

Jako odpowiednie sole metali można wymienić takie związki, jak: chlorek cynku, chlorek glinu.

Zamknięcie pierścienia hydantoinowego można również osiągnąć bez użycia katalizatorów, ogrzewając produkty wyjściowe do 100°C lub wyżej, np. przez gotowanie ich w wodzie lub ogrzewanie ich w próżni do 200°C.

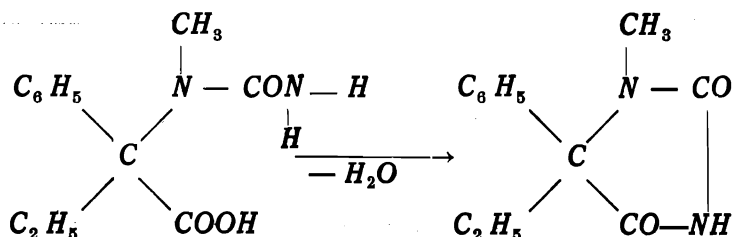
Zamykanie pierścienia hydantoinowego można uskuteczniać w obecności rozpuszczalników i rozcieńczalników lub bez nich;

do tego celu można stosować takie substancje, jak: woda, etanol, aceton, pirydyna albo toluen.

Kondensację można prowadzić w temperaturach niskich lub wyższych, to jest w temperaturach 0° — 200°C, zależnie od skuteczności użytego środka kondensującego.

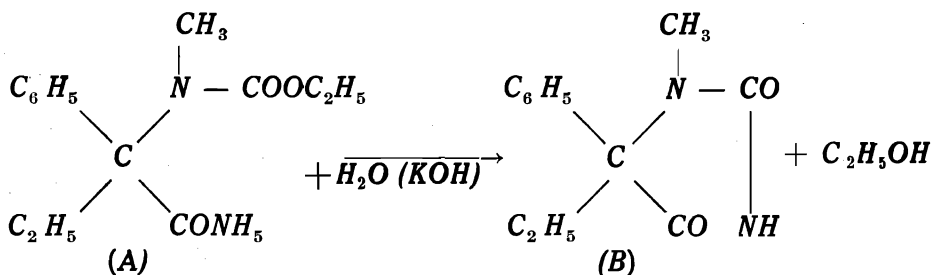
Jako produkty wyjściowe stosuje się produkty, objęte wzorem ogólnym, lecz w celu wyjaśnienia przedmiotu wynalazku niniejszego podano poniżej, w jaki sposób można zamykać pierścień hydantoinowy.

Stosując, jako produkt wyjściowy, związek o wzorze:



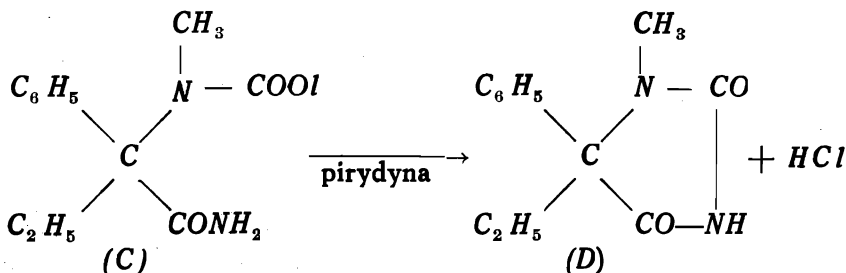
można przez ogrzewanie do 150°C odszczepić cząsteczkę wody i otrzymać produkt opisany.

Stosując, jako produkt wyjściowy, związek o wzorze (A):



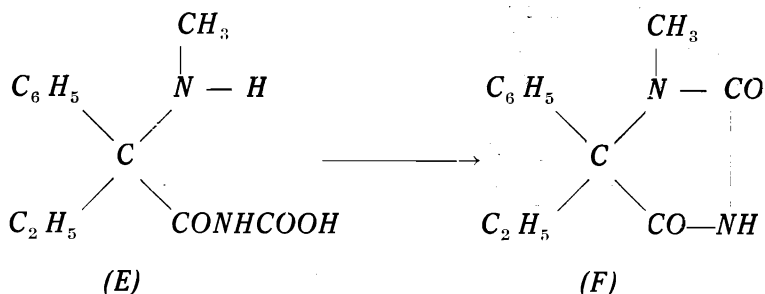
i działając nań przez kilka godzin wodorotlenkiem potasu w obecności wody, otrzymuje się związek (B) z wydzieleniem etanolu.

Stosując, jako produkt wyjściowy, związek o wzorze (C):



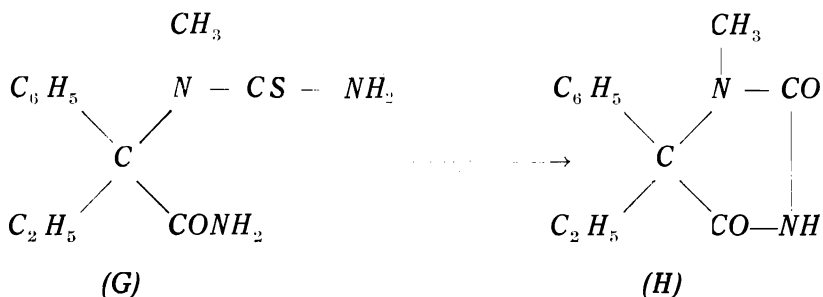
i działając nań substancją zasadową nieorganiczną lub organiczną taką, jak: pirydyna, otrzymuje się związek (D).

Stosując, jako produkt wyjściowy, związek o wzorze (E):



i ogrzewając go w rozpuszczalniku obojętnym, otrzymuje się związek (F).

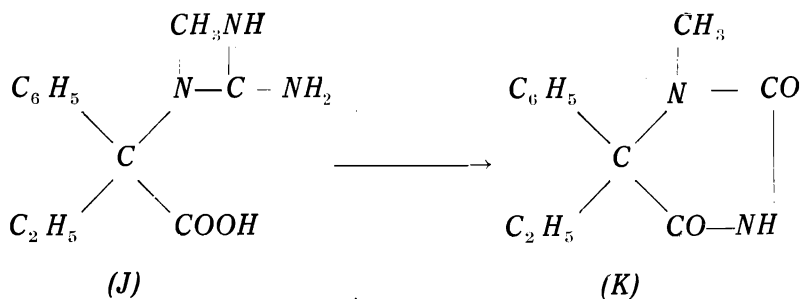
Stosując, jako produkt wyjściowy, związek o wzorze (G):



i ogrzewając go w rozpuszczalniku obojętnym w ciągu kilku godzin oraz działając na pośrednią pochodną tiohydantoinową tlenkiem rtęci lub siarczanem żelazowym w obecności substancji zasadowych, otrzymuje

się związek (H), przyczem amonjak zostaje wydzielony w pierwszej fazie reakcji, a grupa CS przekształca się w grupę CO.

Stosując, jako produkt wyjściowy, związek o wzorze (J):

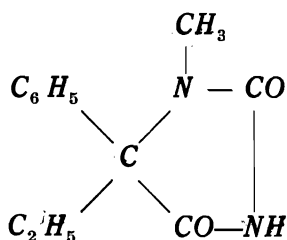


i ogrzewając go kwasem solnym, otrzymuje się związek o wzorze (K).

Produkt, wytworzony w wyżej opisany sposób, można wydzielić z mieszaniny reak-

cyjnej przez odsączenie lub strącenie go rozpuszczalnikami odpowiednimi lub przez odparowanie ich roztworów do sucha, najlepiej w próżni. W celu otrzymania związku czystszeo, można go przekrystalizować z odpowiednich rozpuszczalników lub poddać kilkakrotnemu strącaniu i ponownemu rozpuszczaniu.

1 - metylo - 5,5 - fenylo - etylohydantoina, otrzymana w ten sposób, krystalizuje się w postaci bezbarwnych długich igieł o punkcie topnienia 202 — 203°C i posiada wzór następujący:

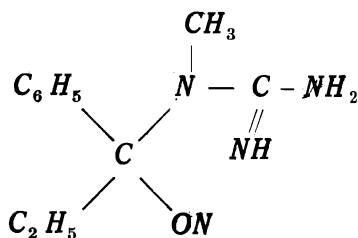


oraz jest identyczna ze związkiem, otrzymanym według przykładu III patentu Nr 20827.

W poniżej podanych przykładach wykonania wynalazku niniejszego części oznaczają części wagowe.

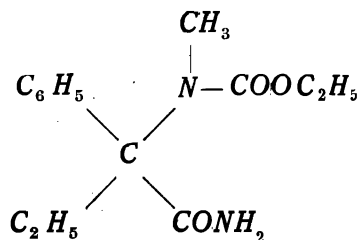
Według wzoru: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ obliczono 12,84% N.
znaleziono 12,88% N.

Przykład II. 1 część związku o wzorze:



gotuje się z pięcioma częściami 20% -owego kwasu solnego, przyczem strąca się 1-metylo-5,5-fenylo-etylo-hydantoina.

Przykład I. 1 część związku o wzorze:

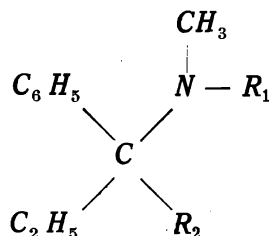


gotuje się przez kilka godzin ze stężonym roztworem etanolowym wodorotlenku potasowego, następnie etanol oddestylowuje się w próżni, pozostałość rozpuszcza w wodzie, poczem poddaje działaniu kwasu solnego, przyczem powstały związek wytrąca się w postaci długich igieł o punkcie topnienia 202—203°C. Jest on łatwo rozpuszczalny w lodowatym kwasie octowym i w gorącym etanolu; znacznie trudniej w zimnym etanolu i chloroformie; trudno rozpuszcza się w eterze. Jest on również prawie nierozpuszczalny w wodzie, lecz rozpuszcza się w wodnych roztworach zasad, z których wytrąca się zapomocą kwasów w postaci niezmiennionej.

Do zanalizowania 0,2994 g substancji zużywa się (według Kjeldahl'a) 27,49 cm³ 0,1 n. H_2SO_4 .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania 1-metylo-5,5-fenylo - etylo - hydantoiny według patentu Nr 20 827, znamienny tem, że działaniu odpowiednich środków kondensujących poddaje się związki o wzorze ogólnym



w którym R_1 oznacza wodór albo grupę karboksylową lub jej pochodne, R_2 zaś — grupę karboksylową lub jej pochodne, przy czym R_2 nie może być grupą CN , gdy R_1 oznacza grupę — $CONH_2$.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że jako środek kondensujący stosuje się kwas.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 2, znamienna tem, że jako środek kondensujący stosuje się zasadę lub związek, reagujący zasadowo.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 2,

znamienna tem, że jako środek kondensujący stosuje się sól metalu, jak chlorek cynku lub glinu.

5. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że kondensację z wytworzeniem pierścienia hydantoinowego osiąga się bez środków kondensujących przez ogrzewanie, najlepiej w obecności wody.

Chemische Fabrik
vorm. Sandoz.
Zastępca: Inż. dypl. M. Zoch,
rzecznik patentowy.