



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTÓRSKÉMU OSVEDČENIU

261415
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 237/22

(22) Prihlásené 04 05 87

(21) (PV 3119-87.X)

(40) Zverejnené 15 06 88

(45) Vydané 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc., KOVÁČ ŠTEFAN doc. dr. ing. CSc.,
BRATISLAVA

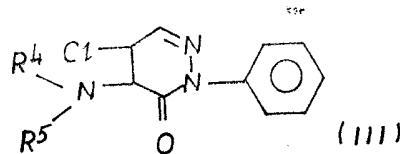
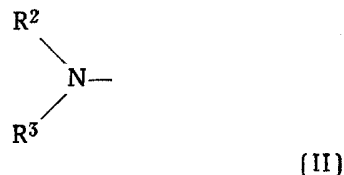
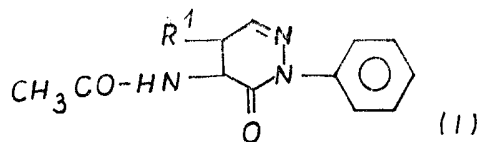
(54) 2-fenyl-4-acetamido-5-dialkylamino-3-oxo-2H-pyridazíny a spôsob ich prípravy

1

Riešenie sa týka 2-fenyl-4-acetamido-5-di-alkylamino-3-oxo-2H-pyridazínov všeobecného vzorca I, v ktorom R^1 znamená sekundárnu amínoskupinu všeobecného vzorca II, v ktorom R^2 a R^3 znamenajú rovnaký alebo rôzny alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alyl, alebo vytvárajú s atómom dusíka šesťčlánkový heterocyklický kruh, prípadne s kyslíkom ako ďalším heteroatómom, ktoré sa pripravujú reakciou 2-fenyl-4-substitovaný amíno-5-chlór-3-oxo-2H pyridazínu všeobecného vzorca III, v ktorom R^4 znamená vodík alebo skupinu $\text{CH}_3\text{CO}-$ a R^5 znamená skupinu $\text{CH}_3\text{CO}-$, s amínom všeobecného vzorca IV, v ktorom R^2 a R^3 majú už uvedený význam, v prítomnosti organického rozpúšťadla pri teplote 40 až 140 °C, s výhodou 80 až 110 °C.

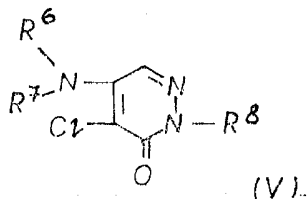
Zlúčeniny sú využiteľné v chemickom priemysle ako medziprodukty pri výrobe pesticídov.

2



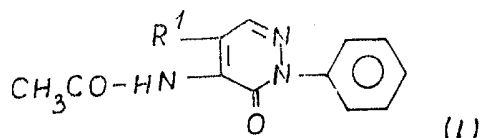
Vynález sa týka 2-fenyl-4-acetamido-5-dialkylamino-3-oxo-2H-pyridazínov a spôsobu ich prípravy. Uvedené zlúčeniny slúžia ako medziprodukty pri výrobe pesticídov.

Z literatúry sú známe 2-fenyl-5-dimetylamin (morfolino)-3-oxo-2H-pyridazíny, ako aj 2-fenyl-4-bróm-5-dimetylamin (morfolino)-3-oxo-2H-pyridazíny [Helv. Chim. Acta 37, 529 (1954)]. Taktiež sú známe rôzne 2-substituované-4-chlór-5-amino (alkylamino, dialkylamino)-3-oxo-2H-pyridazínu všeobecného vzorca V



v ktorom R⁶ a R⁷ znamenajú vodík alebo alkyl, R⁸ znamená alkyl, cykloalkyl alebo aryl. [Angew. Chem. 77, 282 (1965)].

Teraz sa zistili 2-fenyl-4-acetamido-5-substituované-3-oxo-2H-pyridazíny všeobecného vzorca I

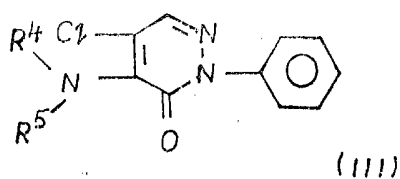


v ktorom R¹ znamená sekundárnu aminogrupinu všeobecného vzorca II

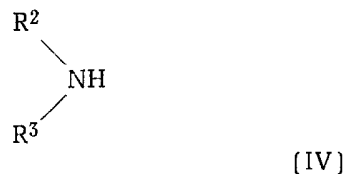


v ktorom R² a R³ znamenajú rovnaký alebo rôzny alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alyl alebo vytvárajú s atómom dusíka šesťčlánkový heterocyklický kruh, prípadne s kyslíkom ako ďalším heteroatómom.

Taktiež bol zistený spôsob prípravy zlúčenín všeobecného vzorca I reakciou 2-fenyl-4-substituovaný-amino-5-chlór-3-oxo-2H-pyridazínu všeobecného vzorca III



v ktorom R⁴ znamená vodík alebo skupinu CH₃CO- a R⁵ znamená skupinu CH₃CO-, s aminom všeobecného vzorca IV



v ktorom R² a R³ majú už uvedený význam, v prítomnosti organického rozpúšťadla pri teplote 40 až 140 °C, s výhodou 80 — 110 °C.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

2-fenyl-4-acetamido-5-dimetylamin-3-oxo-2H-pyridazín

K 9,3 g 2-fenyl-4-acetamino-5-chlór-3-oxo-2H-pyridazínu (0,03 mólu) v 100 cm³ toluénu sa za miešania pri teplote varu zaviedlo pod hladinu 2,8 g dimetylaminu 10,06 molu počas 2 hod. Po ukončení a ochladnutí sa vylúčená tuhá látka oddelila filtráciou, vysušila, rozdrtila v trecej miske s vodou, oddelila filtráciou, na filtri premyla vodou a vysušila.

Získalo sa 7,8 g bielej tuhej látky s t. t.: 206,7 °C.

Analýza: Pre C₁₄H₁₆N₄O₂ (M. h.: 272,18).

Vyp./zist.:

61,75/61,89 % C, 5,92/6,14 % N,
20,57/20,71 % N.

IČ (CHCl₃), ν/cm⁻¹:

1 700, 3 269, 3 389.

UV (metanol), λ/nm, (log ε):

244 (3,39), 308 (3,07).

Príklad 2

2-fenyl-4-acetamido-5-piperidino-3-oxo-2H-pyridazín

K 18,3 g 2-fenyl-4-diacetylamin-5-chlór-3-oxo-2H-pyridazínu (0,06 mólu) v 120 cm³ toluénu sa za miešania pri 20 °C pridalo 10,3 gr. piperidínu v 20 cm³ toluénu. Reakčná zmes sa miešala pri teplote varu 4 hod., ochladila. Vylúčená tuhá látka sa oddelila filtráciou, tuhá látka na filtri sa rozdrtila s vodou, oddelila filtráciou. Po vysušení bol surový produkt prečistený stĺpcovou chromatografiou za použitia toluénu s prídavkom acetónu. Takto sa získalo 16,4 g bielej látky s t. t. 172,3 °C.

Analýza pre: C₁₇H₂₀N₄O₂ (M. h.: 312,36).

Vyp./zist.:

67,28 % C, 6,46 % H, 17,94 % N.

IČ (CHCl₃), ν/cm^{-1} :

1701, 3268, 3374.

UV (metanol), λ/nm , (log ϵ):

251 {3,41}, 313 {3,11}.

Príklad 3

2-fenyl-4-acetamido-5-dietylamino-
-3-oxo-2H-pyridazín

K 13,2 g 2-fenyl-4-acetamido-5-chlór-3-oxo-2H-pyridazínu (0,05 mčlu) v 100 cm³ toluénu sa za miešania pri 2 °C pridalo 3,7 gramu dietylamínu 10,05 mólu 20 ml toluénu. Reakčná zmes sa miešala 4 hod. pri teplote varu. Po ochladnutí sa spracovala ako v príklade 1.

Získalo sa 14,1 g bielej tuhej látky s t. t.: 166,7 °C.

Analýza pre: C₁₆H₂₀N₄O₂ (M. h.: 300,32).

Vyp./zist.:

63,99/64,21 % C, 6,71/6,80 % H,
18,66/19,01 % N.IČ (CHCl₃), ν/cm^{-1} :

1700, 3270, 3389.

UV (metanol), λ/nm , (log ϵ):

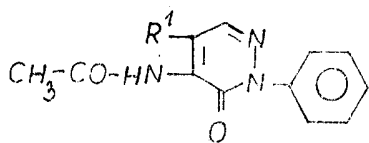
256 {3,21}, 305 {2,84}.

Podobným postupom boli pripravené nasledovné zlúčeniny:

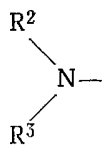
4. 2-fenyl-4-acetamido-5-dipropylamino-3-oxo-2H-pyridazín t. t. 148,6 °C,
5. 2-fenyl-4-acetamino-5-dialylamino-3-oxo-2H-pyridazín, t. t. 136,4 °C,
6. 2-fenyl-4-acetamido-5-(N-etyl-N-butyl)-amino-3-oxo-2H-pyridazín, t. t. 113,0 °C,
7. 2-fenyl-4-acetamido-5-diizobutylamino-3-oxo-2H-pyridazín, t. t. 162,1 °C,
8. 2-fenyl-4-acetamido-5-morfolino-3-oxo-2H-pyridazín, t. t. 205,0 °C.

PREDMET VYNÁLEZU

1. 2-fenyl-4-acetamido-5-substituované-3-oxo-2H-pyridazíny všeobecného vzorca I



v ktorom R¹ znamená sekundárnu amínoskupinu všeobecného vzorca II

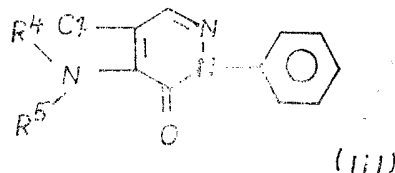


(I)

v ktorom R² a R³ znamenajú rovnaký alebo rôzny alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka alebo alyl alebo vytvárajú spolu s atómom dusíka 6-článkový heterocyklický kruh, prípadne s kyslíkom ako ďalším heteroatómom.

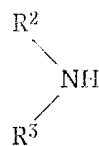
2. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu

1 všeobecného vzorca I vyznačujúci sa tým, že na 2-fenyl-4-subst.amino-5-chlór-3-oxo-2H-pyridazín všeobecného vzorca III



(III)

v ktorom R⁴ znamená vodík alebo skupinu CH₃CO- a R⁵ znamená skupinu CH₃CO-, sa pôsobí amínom všeobecného vzorca IV



(IV)

v ktorom R² a R³ majú už uvedený význam, v prostredí organického rozpúšťadla pri teplote 40 až 140 °C, s výhodou 80 až 110 °C.