

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67 470

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.XI.1969 (P 136 990)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 28.II.1973

Kl. 12o, 22

MKP C07c 123/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: Czesław Bełżecki, Bogumiła Hintze

Właściciel patentu: Polska Akademia Nauk (Instytut Chemii Organicznej), Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania nowych N, N-dwupodstawionych pochodnych aminooksyformamidyny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych N,N-dwupodstawionych pochodnych aminooksyformamidyny o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy, R₁ oznacza rodnik aryłowy lub R i R₁ razem z atomem azotu tworzą pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień heterocykliczny. Związki przedstawione ogólnym wzorem 1 są nowe i stanowią nie znane dotychczas pochodne aminooksyformamidyny. Korzystnie jest gdy we wzorze 1 R oznacza rodnik metylowy a R₁ oznacza fenyl lub gdy R i R₁ łącznie z atomem azotu tworzą pierścień pirolidyny lub piperidyny.

Sposobem według wynalazku nowe związki o wzorze ogólnym 1, w którym R i R₁ mają wyżej podane znaczenie otrzymuje się w reakcji kondensacji hydroksyloaminy w środowisku bezwodnego, niższego alkoholu, korzystnie etanolu z dwupodstawionym cyjanamidem o wzorze 2, w którym R i R₁ mają wyżej podane znaczenie.

Znana jest wprawdzie reakcja cyjanamidu podstawionego dwoma rodnikami przy azocie z hydroksyloaminą w roztworze etanolu (Braun, Schwarz. Chem. Ber. 36 3660. 1903), w wyniku której otrzymuje się dwupodstawioną hydroksyguanidynę; stwierdzono jednak, że rodzaj podstawników w cyjanamidzie decyduje o kierunku przebiegu reakcji cyjanamidu z hydroksyloaminą w środowisku etanowym i że dwupodstawioną hydroksyguanidynę otrzymuje się tylko wówczas, gdy użyty w reakcji

2

cyjanamid podstawiony jest dwoma rodnikami aryłowymi. W przypadku gdy cyjanamid podstawiony jest innymi podstawnikami niż rodniki aryłowe głównym produktem reakcji cyjanamidu z hydroksyloaminą jest pochodna aminooksyformamidyny a nie pochodne N,N-dwupodstawionej hydroksyguanidyny, jak by można było się spodziewać na podstawie dotychczasowego stanu wiedzy o przebiegu reakcji dwupodstawionego cyjanamidu z hydroksyloaminą.

Budowę nowych związków o wzorze 1 otrzymanych sposobem według wynalazku stwierdzono na podstawie analizy elementarnej tych związków oraz ich pochodnych, oraz na podstawie metod spektroskopowych tj. za pomocą spektroskopii w podczerwieni oraz danych z jądrowego rezonansu magnetycznego.

Nowe związki o wzorze 1 otrzymane sposobem według wynalazku mogą stanowić substraty w syntezie nowych związków wykazujących czynność biologiczną.

Poniższe przykłady bliżej precyzują sposób według wynalazku nie ograniczając jednak jego zakresu.

Przykład I. Roztwór hydroksyloaminy, otrzymany przez uwolnienie etanolanem sodowym 7 g chlorowodoru hydroksyloaminy w 100 ml bezwodnego etanolu, wdroplono do roztworu 13,2 g fenylometylcyjanamidu w 200 ml bezwodnego etanolu. Całość pozostawiono w temperaturze po-

kojowej w ciągu 100 godzin. Następnie mieszaninę zagęszczono i usunięto rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem a otrzymany ciemny olej oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej na tlenku glinowym. Otrzymano 2,7 g aminooksy-N-fenyl-N-metyloformamidyny o temperaturze topnienia 114°C (z rozkładem).

Analiza elementarna dla $C_8H_{11}ON_3$:

Obliczono: C — 58,16%; H — 6,62%; N — 25,44%

Znaleziono: C — 58,74%; H — 6,71%; N — 26,11%

JR cm^{-1} (CCl_4): 3537, 3412 (NH_2), 3357 ($=NH$);

(KBr): 1670 ($C=N$)

NMR δ ppm: 3,05 (CH_3), 5,90 (NH_2), 7,96 ($=NH$)

Przykład II. Postępując analogicznie jak w przykładzie I użyto 11,0 g N-cyjanopiperydyny oraz 3,3 g wolnej hydroksyloaminy w roztworze alkoholowym. Otrzymano 6,0 g aminooksy-N-pentametyleno-formamidyny o temperaturze topnienia 116°C.

Analiza elementarna dla $C_6H_{13}ON_3$:

Obliczono: C — 50,3 %, H — 9,15%, N — 29,35%

Znaleziono: C — 51,03%, H — 9,12%, N — 30,01%

JR cm^{-1} (CCl_4): 3538, 3410 (NH_2), 3340 ($=NH$);

(KBr): 1675 ($C=N$)

NMR δ ppm: 3,3, 2,62 ($\alpha-CH_2$), 1,5 ($\beta,\gamma-CH_2$), 5,9 (NH_2), 7,12 ($=NH$).

Przykład III. 0,1 mola N,N-dwu-n-butylocyjanamidu w 30 ml absolutnego etanolu wkrapla się w ciągu 2 godzin w temperaturze pokojowej do

roztworu hydroksyloaminy uzyskanego z 0,1 mola chlorowodoru hydroksyloaminy i 0,1 mola etanolu sodowego w 80 ml absolutnego etanolu po odsączeniu wytrąconego NaCl. Mieszaninę reakcyjną odstawia się na 48 godzin w temperaturze pokojowej. Ciemno zabarwiony roztwór zateża się pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość krystalizuje się z heksanu. Otrzymuje się N,N-dwu-n-butylo-1-aminooksyformamidynę o temperaturze topnienia 95—96°C.

Analiza elementarna dla wzoru $C_8H_{22}ON_3$:

Obliczono: C — 57,72%, H — 11,30%; N — 22,44%

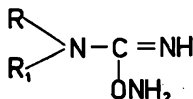
Znaleziono: C — 58,14%, H — 10,69%; N — 22,44%

JR cm^{-1} (CCl_4): 3540, 3410 (NH_2), 3340 ($=NH$)

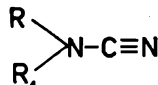
(KBr): 1700 ($C=N$).

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania nowych N,N-dwupodstawionych pochodnych aminooksyformamidyny o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza niższy rodnik alkilowy korzystnie metylowy, R_1 oznacza rodnik arylowy korzystnie fenyłowy lub R_1 i R razem z atomem azotu tworzą pięcio- lub sześcioczłonowy pierścień heterocykliczny, korzystnie rodnik piperidynowy lub piperydynowy, **znamienny tym**, że dwupodstawiony cyjanamid o wzorze ogólnym 2, w którym R i R_1 mają wyżej podane znaczenie, kondensuje się z hydroksyloaminą w środowisku bezwodnego niższego alkanolu, korzystnie etanolu.



wzór 1



wzór 2