

10 września 1928 r.

CO7c 49/14

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 7717.

Kl. 12 o 25.

Carl Mannich
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób otrzymywania dwucyklicznych pochodnych pentametyleny.

Zgłoszono 21 września 1926 r.

Udzielono 13 czerwca 1927 r.

Pierwszeństwo: 27 października 1925 r. (Niemcy).

Jest faktem znanym, że produkty reakcji, zachodzącej między estrem etylowym kwasu β -keto-penta-metyleno-karbonowego i hydrazyną, bardzo łatwo oddzielają grupę alkoholową przy jednoczesnym zamknięciu się pierścienia. Powstaje przytem system złożony z dwóch skondensowanych pięcioczłonowych pierścieni. W przeciwieństwie do tego ostatniego, jako też w odróżnieniu od doświadczeń poczynionych z heksametylenowymi łańcuchami, nie udało się Dieckmanowi osiągnąć zamknięcia pierścienia przy podstawieniu hydrazyny grupami aromatycznymi (Liebig's Annalen der Chemie, 317, (1901), S. 60).

Znaleziono, że przy zastosowaniu środków kondensacyjnych zachodzi łatwo zamknięcie pierścienia. Można przytem jako

produktu wyjściowego użyć albo oczyszczonego fenylohydrazonu, albo też produktu surowego. W ten sposób powstałe trój-metyleno-pyrazolony podstawione aromatycznymi grupami, tworzą związki dobrze krystalizujące, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne natomiast w zwykłych rozpuszczalnikach jak: alkohol etylowy, alkohol metylowy oraz w ługach alkalicznych. Znajdują one zastosowanie jako produkty wyjściowe przy otrzymywaniu barwników oraz środków lekarskich.

Przykład I. 246 części hydrazonu, otrzymanego ze 156 części estru etylowego kwasu β -keto-penta-metyleno-karbonowego i 108 części fenylo-hydrazyny, miesza się ze 136 częściami wysuszonego etylenu sodowego i mieszaninę ogrzewa powoli

do 160° celowo w tym wypadku w atmosferze wodcowej. Masa reagująca zabarwia się przytem lekko na bronzowo, a podczas reakcji oddestylowuje alkohol. Zamknięcie pierścienia jest uskutecznione, gdy ilość oddestylowanego alkoholu stanowi 90 części.

Produkt reakcji rozpuszcza się w wodzie i uwalnia od zanieczyszczeń przez wyklócenie wodnego roztworu z eterem. Przez strącenie zapomocą kwasu siarkowego wydziela się z roztworu powstały produkt kondensacji. Dla zupełnego oczyszczenia przekrystalizowuje się go jeszcze z 15-stokrotnej ilości 94%-owego alkoholu etylowego; otrzymany produkt 1-fenyl-3,4-trój-metyleno-pyrazolon, tworzy słabo zabarwione kryształy o punkcie topnienia 183—184°.

Przykład II. 142 części estru metylowego kwasu β -keto-penta-metyleno-karbonowego miesza się ze 108 częściami fenyl-hydrazyny i ogrzewa mieszaninę aż do chwili, gdy przestanie ona wydzielać wodę. Wtedy dodaje się 108 części metylenu sodowego i ogrzewa powoli do mniej więcej 160°. Oddestylowuje przytem alkohol metylowy. Gdy przestanie wywiązywać się alkohol metylowy przystępuje się do dalszej przeróbki powstałego produktu kondensacji, którą uskutecznia się w taki sposób jak w przykładzie I.

Przykład III. Działa się 156-ma częściami estru etylowego kwasu β -keto-penta-metyleno-karbonowego na 187 części parabromo-fenyl - hydrazyny. Powstający przy jednoczesnem odszczepieniu się wody bromo-fenyl-hydrazon estru etylowego kwasu β -keto-penta-metyleno-karbonowego, przekrystalizowuje się z alkoholu — tworzy on kryształy o punkcie topnienia równym 101°. 325 części tego hydra-

zonu, miesza się z 136 częściami wysuszonego etylenu sodowego i mieszaninę ogrzewa powoli do 160°. Gdy przestanie się wywiązywać alkohol etylowy, rozpuszcza się produkt reakcji w wodzie, roztwór wyciąga eterem, następnie zadaje kwasem, a powstały osad przekrystalizowuje z alkoholu. Otrzymuje się słabo zabarwiony proszek krystaliczny, reagujący kwaśno — 1-para-bromo-fenyl-3,4 — 3-metyleno-pyrazolon topi się przy 200°.

Przykład IV. 260 części tolylo-hydrazonu estru etylowego-kwasu β -keto-penta-metyleno-karbonowego, który otrzymuje się przez działanie para-tolylo-hydrazyny na ester etylowy kwasu β -keto-penta-metyleno-karbonowego, otrzymując w ten sposób kryształy o punkcie topliwości 84°, miesza się ze 136 częściami dobrze wysuszonego etylenu sodowego i mieszaninę ogrzewa w atmosferze wodoru najprzód do 110° potem zaś do 160°. Z chwilą, gdy przestanie oddestylowywać alkohol etylowy, przerabia się produkt reakcji w sposób bliżej opisany w przykładzie III-cim. W ten sposób otrzymany 1-para-tolylo 3,4 - trój - metyleno-pyrazolon, tworzy słabo zabarwione, reagujące kwaśno kryształy, o punkcie topnienia 202°.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób otrzymywania dwucyklicznych pochodnych pentametyleny, znamienny tem, że produkty reakcji estrów kwasu β -keto-penta-metyleno-karbonowego z aromatycznymi hydrazynami traktuje się środkami kondensacyjnymi.

Carl Mannich.
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.