



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232315

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 405/02
C 07 D 307/52
C 07 D 253/06

(22) Přihlášeno 27 08 82
(21) (PV 6259-82)

(40) Zveřejněno 30 12 83

(45) Vydané 15 07 86

(75)
Autor vynálezu

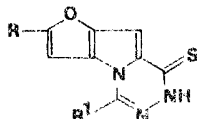
KRUTOŠÍKOVÁ ALŽBĚTA doc. ing. GSc., KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
BRATISLAVA, KRÁLOVICOVÁ EVA ing. ŠURANY

(54) 1,2-dihydrofuro[2,3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazin-1-tiony a
spůsob ich přípravy

Vynález řeší přípravu nových 1,2-dihydrofuro[2,3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazin-1-tionů.

Podstata způsobu přípravy zlúčenin podle vynálezu spočívá v tom, že na 1,2-dihydrofuro[2,3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazin-1-tiony působí sírnikom kyslíkatým v pyridíně při teplotách 100-116 °C.

1,2-Dihydrofuro[2,3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazin-1-tiony podle vynálezu sú charakterizované všeobecným vzorcem



kde R je H, fenyl a 4-tolyl a R¹ je H, CH₃

Vynález sa týka 1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tiónov a spôsobu ich prípravy.

Uvedené zlúčeniny predstavujú cýklické tioamidy. Jeden zo spôsobov prípravy tioamidov predstavuje reakcia príslušného amidu so siričkom fosforečným. Táto metóda bola prvýkrát popísaná Hoffmannom a bola využitá v syntéze tioamidov rozličného typu. (Hurd R. N., Matter G.: Chem. Rev. 61, 476 /1961/). Ako reakčné prostredie sa v týchto reakciách využívajú suché inertné rozpúšťadlá, z ktorých sú najbežnejšie benzén, xylén, tetrahydrofurán a dioxán. Vedľajšie produkty sú na rozdiel od vznikajúcich tioamidov v uvedených rozpúšťadlách rozpustné, čo značne uľahčuje izoláciu produktu.

Kinder uvádza (Ann. 431, 207 1923), že zvýšenie výťažku možno dosiahnuť ak sa použije ekvimolárna zmes P_2S_5 a K_2S prípadne zmes s malým prebytkom K_2S . Vhodným rozpúšťadlom pre málo rozpustné amidy je pyridín, pretože má vysokú rozpúšťaciu schopnosť pre oba reaktanty, vysokú teplotu varu a jeho zmiešateľnosť s vodou zaručuje jednoduchú izoláciu. Ako reakčné prostredie bol pyridín s úspechom využitý v konverzii pyridínov na tiopyridóny (Klingsberg E., Pappa D.: J. Amer. Chem. Soc. 73, 4 989 /1951/). Ďalšia metóda prípravy tioamidov je založená na stavení stechiometrického množstva P_2S_5 a amidu na živočičnatú hmotu, z ktorej sa tioamid izoluje extrakciou. V dôsledku vzniku vedľajších živočičnatých produktov takto uskutočnené reakcie dosahujú iba 50 %-né výťažky (Wilstätter R., Wirth T.: Chem. Ber. 42, 1 908 /1909/).

Príprava 1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-ónov, ktoré môžu slúžiť ako východzie zlúčeniny pre syntézu 1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tiónov je popísaná v čs. autorskom osvedčení č. 226 940

1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tióny, ktorú môžu slúžiť na prípravu nových furokondenzovaných heterocyklických zlúčenín neboli doposiaľ pripravené.

Predmetom vynálezu sú 1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tióny všeobecného vzorca I



kde R je H, fenyl, 4-tolyl a

R^1 je H, CH_3 a spôsob ich prípravy.

Podstata spôsobu prípravy 1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]-pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tiónov vzorca I spočíva v tom, že sa na 1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-óny všeobecného vzorca II



kde R a R^1 má horeuvedený význam

pôsobí siričkom fosforečným v pyridíne pri teplotách 100-116 °C.

Výhody spôsobu prípravy zlúčenín podľa vynálezu spočívajú okrem iného v tom, že sa reakcia uskutočňuje v jednom stupni v jednoduchej aparatúre s dobrými výťažkami.

1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tióny majú široké použitie ako reakčné komponenty v organickej syntéze. Reagujú s hydrazínhydrátom na príslušné hydrazínohydráty. Poskytujú možnosť prikondenzovanie ďalšieho heterocyklického kruhu.

Predmet vynálezu ilustrujú, ale neobmedzujú nasledovné príklady

Pr í k l a d 1

1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tión (Ia, $R = R^1 = H$).

1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-ón (1,75 g, 0,01 mólu) a sírník fosforečnatý (2 g, 0,09 mol) sa zahrievajú v pyridíne (10 ml) pri teplote 100 °C za miešania 4 h. Reakčná zmes sa vyleje do horúcej vody (30 ml) a vypadnutá zrazenina Ia sa odsaje. Kryštalizuje sa z dioxánu. Podobne sa pripravili nasledovné zlúčeniny:

Zo 7-fenyl-1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-ónu sa pripraví 7-fenyl-1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tión (Ib, kde R je fenyl, R^1 je H) a zo 7-(4-tolyl)-1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo-1,2,4-triazín-1-ónu sa pripraví 7-(4-tolyl)-1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo-1,2,4-triazín-1-tión (Ic, kde R = 4-tolyl, $R^1 = H$).

Pr í k l a d 2

4-metyl-1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tión (Id, kde R = H, $R^1 = CH_3$).

4-metyl-1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-ón (1,9 g, 0,01 mol) a sírník fosforečný (2 g, 0,09 mol) sa zahrieva pri teplote varu pyridínu (10 ml) počas miešania 2,5 h. Ďalšie spracovanie reakčnej zmesi je podobné ako v príklade 1.

Podobne sa zo 7-fenyl-4-metyl-1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-ónu pripraví 7-fenyl-4-metyl-1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tión (Ie, kde R = fenyl, $R^1 = CH_3$) a zo 4-metyl-7-(4-tolyl)-1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-ónu sa pripraví 4-metyl-7-(4-tolyl)-1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tión (If, kde R = 4-tolyl, $R^1 = CH_3$). Štruktúra zlúčenín bola dokázaná elementárnou analýzou (tab. I) a IR, UV a 1H NMR spektrami (tab. II a III).

Spektrálne merania

Infračervené spektrá sa namerali na spektrofotometri [SPECORD 71 IR (Carl Zeiss Jena)]. Elektronové spektrá sa namerali na spektrofotometri [UV VIS (Carl Zeiss Jena)] v oblasti 200-800 nm pri koncentráciách $2 \cdot 10^{-5}$ - 10^{-5} mol.l⁻¹. 1H NMR spektrá boli namerané [na 80 MHz Spektrofotometri BS 487 C Tesla] v hexadeuterodimetylsulfoxide za použitia vnútorného štandardu hexametyldisiloxánu.

T a b u l k a I

1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tióny

Zlúčenina ^a	Sumárny vzorec M.h.	T.t. °C Výt. %	Elementárna analýza			
			vypoč./nájdene			
Ia	C ₈ H ₅ H ₃ OS	267-270	% C	% H	% N	% S
	191,2	85	50,25	2,63	21,97	16,77
			50,15	2,52	21,74	16,64

T a b u l k a I pokračovanie

Zlúčenina ^a	Sumárny vzorec M.H.	T.t. °C výt. %	Elementárna analýza vypoč./nájdene			
			% C	% H	% N	% S
Ib	$C_{14}H_9N_3OS$ 268,1	328	62,71	3,38	15,67	11,96
		69	62,66	3,42	15,70	11,86
Ic	$C_{15}H_{11}N_3OS$ 282,2	313	63,83	3,93	14,89	11,36
		71	63,76	3,95	14,51	11,32
Id	C_9H_7NOS 205,2	267-271	52,67	3,44	20,48	15,63
		86	52,47	3,42	20,76	15,57
Ie	$C_{15}H_{11}H_3OS$ 282,2	310	63,83	3,93	14,89	11,36
		65	63,58	3,90	14,48	11,28
If	$C_{16}H_{13}N_3OS$ 296,2	350	64,88	4,42	14,18	10,82
		67	64,72	4,60	14,48	10,90

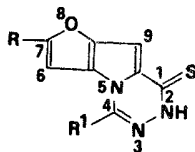
^azlúčeniny sa kryštalizovali z dioxánu

T a b u l k a II

IČ a UV spektrá zlúčenín Ia-If $\nu\text{-cm}^{-1}$ $\lambda\text{-nm}$

Zlúčenina	$\nu(C=S)$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon$
Ia	1 552	364	3,21	281	3,13
Ib	1 537	335	3,50	400	3,01
Ic	1 537	313	3,07	400	3,05
Id	1 550	362	3,17	280	3,10
Ie	1 537	335	3,16	400	3,01
If	1 537	312	3,16	400	3,13

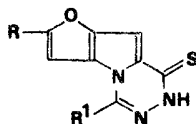
Tabuľka III

¹H NMR spektrá zlúčenín Ia - If

Zlúčenina	R	R ¹	C(4)-H	C(6)-H	C(7)-H	C(9)-H	H-arom	C(4)-CH ₃	δ-CH ₃
Ia	H	H	9,15d	7,16dd	8,08d	7,30dd	-	-	-
Ib	C ₆ H ₅	H	9,07s	7,23d	-	7,59d	7,40-7,87	-	-
Ic	4-tolyl	H	9,03d	7,24d	-	7,49d	7,25, 7,49	-	2,29s
Id	H	CH ₃	-	7,20dd	8,06d	7,27d	-	2,72s	-
Ie	C ₆ H ₅	CH ₃	-	7,23d	-	7,59d	7,38-7,88	2,69s	-
If	4-tolyl	CH ₃	-	7,23	-	7,64d	7,34, 7,64	3,07s	2,45s

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. 1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tióny všeobecného vzorca I

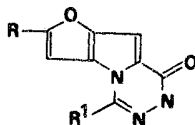


(I)

R je H, fenyl, 4-tolyl a

R¹ je H, CH₃.

2. spôsob prípravy 1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-tionov podľa bodu 1 vyznačený tým, že sa na 1,2-dihydrofuro[2',3':4,5]pyrolo[1,2-d]-1,2,4-triazín-1-óny všeobecného vzorca II



(II)

kde R a R¹ majú už uvedený význam

pôsobí sírníkom fosforečným v pyridíne pri teplotách 100-116 °C.