



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 444 ✓

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 02 81
(21) PV 805 - 81

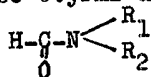
(51) Int. Cl.³ C 07 D 249/08

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 07 84

(75)
Autor vynálezu SOCHA JAROMÍR ing. CSc.,
TOMAN JAROMÍR ing., PARDUBICE,
VEČEŘA MIROSLAV prof. dr. ing. DrSc., PŘELOUČ

(54) Způsob výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu

Výroba 4-amino-4H-1,2,4-triazolu je založena na reakci hydrazinu s formamidy vzorce I, kde R_1 a R_2 je vodík anebo alkyl až se čtyřmi uhlíky.



Směs hydrazinu a formamidů v molárním poměru 2:1 až 1:2, nejlépe však v poměru 1:1, se za přítomnosti kyselých katalyzátorů zahřívá až na 250 °C, nejlépe však na teplotu 170 až 190 °C za současného odstraňování vody i uvolňovaného aminu nebo amoniaku. Odstraňování vody i aminu lze ovlivnit i změnou tlaku v rozmezí 0,1 až 500 kPa. Jako kyselých katalyzátorů reakce lze použít nejen kyseliny, jako je kyselina sírová, fosforečná, a to i ve formě amonných i hydraziniových solí, ale i organické sulfokyseliny, jako jsou alkansulfonové, alkylarylsulfonové i aromatické sulfokyseliny. Množství katalyzátoru v reakční směsi je postačující v rozmezí 0,005 až 5 %, vztaženo na obsah hydrazinu ve směsi, přičemž reakční doba je zkrácena na 30 až 60 minut.

Vynález se týká způsobu výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu z formamidů a hydrazinu jako výchozích látek za přítomnosti kyselých katalyzátorů.

Příprava 4-amino-4H-1,2,4-triazolu v dosud popsaných postupech je založena na reakci ethylformiátu s hydrazinem (viz: Org. Synthesis, Coll. Vol. III, str. 96; J. Wiley, Londýn 1955). Postup je rozdělen do dvou stupňů. V prvním stupni reaguje ethylformiát s hydrazinem v alkoholickém prostředí po dobu 16 až 20 hodin varu za vzniku formhydrazidu, který se izoluje odpařením rozpouštědla. V druhém stupni se formhydrazid postupně zahřívá na 160 až 200 °C po dobu tří až čtyř hodin za současného oddestilování uvolňované vody. Opomene-li se doba potřebná k izolaci formhydrazidu z reakční směsi prvního stupně, pak celková reakční doba přesahuje 20 hodin. Tato nepříznivě dlouhá reakční doba podstatně ovlivňuje kapacitu výrobního zařízení. Proto se hledají postupy, které podstatně zkracují dobu reakce.

Nyní bylo zjištěno, že k podstatnému zkrácení reakční doby dojde, použije-li se místo ethylformiátu formamid nebo jeho N-alkylderiváty ve směsi s hydrazinem za přítomnosti kyselých katalyzátorů.

Podstata způsobu výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu spočívá v tom, že směs hydrazinu a formamidů obecného vzorce I,



kde R_1 a R_2 značí vodík nebo alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku v řetězci, v molárním poměru 2:1 až 1:2, nejlépe však v poměru 1:1 a za přítomnosti kyselých katalyzátorů, jako jsou silné anorganické kyseliny, ale i organické sulfokyseliny a jejich amonné i hydrazinové soli, reaguje při teplotě 50 až 250 °C, nejlépe však při 170 až 190 °C, za současného odstraňování reakcí uvolňovaného aminu, amoniaku i vody, přičemž odstraňování těchto vedlejších zplodin se urychluje změnou tlaku v rozmezí 0,1 až 500 kPa. Jako katalyzátory reakce mohou být použity kyselina sírová, fosforečná a jejich amonné nebo hydrazinové soli, dále organické sulfokyseliny i jejich amonné nebo hydrazinové soli, jako jsou kyseliny alkansulfonové s řetězcem obsahujícím až 20 atomů uhlíku, alkylarylsulfonové s celkovým počtem 20 uhlíků v alkylech, nebo arylsulfonové, přičemž aryl je benzenový nebo naftalenový skelet, obsahující až tři sulfoskupiny. Těchto katalyzátorů může být použito v množství 0,005 až 5 molárních %, nejlépe však 0,01 až 1,0 molárního %, vztaheno na množství použitého hydrazinu v reakční směsi.

Jako zdroje hydrazinu lze použít nejen bezvodý hydrazin, ale i jeho roztoky v běžných polárních rozpouštědlech. Je však výhodné použít snadno dostupné vodné roztoky hydrazinu dodávané jako roztoky hydrazinhydrátu nebo hydraziniumhydroxidu s různým obsahem hydrazinu. Použije-li se příliš zředěných roztoků hydrazinu k přípravě 4-amino-4H-1,2,4-triazolu, je výhodné po smíšení s formamidy vzorce I zvýšit teplotu a zároveň snížit i tlak v aparatuře a tak urychlit odpařování přebytečného rozpouštědla, zvláště vody. Již v této fázi reakce může být přidáno příslušné množství katalyzátoru. Formamidy vzorce I

jsou v daném prostředí dobře rozpustné. Reaktivita formamidů s hydrazinem je závislá na skupinách R_1 a R_2 . N,N-Dialkylformamidy reagují pomalu. Reakci lze urychlit buď přebytkem hydrazinu, nebo zvýšenou teplotou. Ta je však limitována těkavostí N,N-dialkylformamidu. N-Monoalkylformamidy reagují s hydrazinem mnohem snadněji. Odstraňování reakcí uvolňovaného aminu lze urychlit nejen zvýšenou teplotou, ale i snížením tlaku v aparatuře. Nesubstituovaný formamid s hydrazinem reaguje nejsnáze a také poskytuje nejvyšší výtěžky 4-amino-4H-1,2,4-triazolu.

Jako katalyzátory kondenzační reakce lze použít silné anorganické kyseliny i jejich amonné nebo hydraziniové soli. Je výhodné použít takových kyselin, které se nerozkládají nebo jsou málo těkavé při teplotách kolem 200 °C. Těmto požadavkům vyhovuje především kyselina fosforečná a sírová, halogenvodíky jsou příliš těkavé. Výhodné vlastnosti mají i organické sulfokyseliny. Lze použít jak kyselinu methansulfonovou, tak i vyšší alkansulfonové kyseliny až s 20 uhlíky v řetězci. Vyšší alkansulfonové kyseliny však na počátku reakce způsobují silné pění reakční směsi. Též lze použít alkylarylsulfonové kyseliny, jako je např. kyselina p-toluensulfonová, dodecylbenzensulfonová ap. Zástupcem arylsulfokyselin je kyselina benzensulfonová, 1,3-benzendisulfonová i snadno dostupná kyselina 2-naftalensulfonová. Všechny organické sulfokyseliny mohou být vnášeny do reakční směsi i ve formě solí amonných nebo hydraziniových. Těchto katalyzátorů může být použito v množství 0,005 až 5 % molárních, nejlépe však 0,01 až 1,0 % molárního, vztaheno na množství hydrazinu v reakční směsi.

Výhoda výše popsaného způsobu přípravy 4-amino-4H-1,2,4-triazolu je, že reakční doba oproti postupu využívajícímu ethylformiát jako výchozí látku, je zkrácena o více jak 85 %, přičemž celou přípravu lze provést v jednoduchém výrobním zařízení.

4-amino-4H-1,2,4-triazol je využíván jako základní surovina pro výrobu některých typů léčiv, pesticidů, světlostálých barviv i některých typů vláken a pryskyřic se sníženou hořlavostí. Nalézá také využití jako inhibitor nitrifikace některých typů dusíkatých hnojiv.

Následující příklady ilustrují výhodnost přípravy 4-amino-4H-1,2,4-triazolu podle předmětu vynálezu.

Příklad 1

128,2 dílu hydrazinhydrátu, obsahujícího 51,2 % hydrazinu, se smísí se 146,0 díly dimethylformamidu a 1 dílem kyseliny p-toluensulfonové. Směs se rychle zahřívá na 90 až 100 °C, přičemž se uvolňuje převážná část dimethylaminu. Dalším zvyšováním teploty až na 170 až 180 °C v reakční směsi se oddestiluje převážná část vody. Teplota odcházejících par dosahuje až 140 °C. Při teplotě 170 až 180 °C se reakce ukončí již za 20 minut. Ochlazením taveniny se získá bílá krystalická masa o hmotnosti 83,5 dílu, obsahující 95 % 4-amino-4H-1,2,4-triazolu. Celkový výtěžek je 94,6 %.

Příklad 2

100 dílu hydrazinhydrátu, obsahujícího 64 % hydrazinu, se smísí s 202 díly N-butyl-

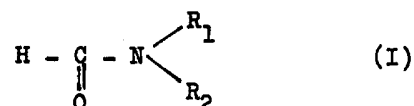
formamidu a 1 dílem hydraziniumsulfátu a směs se zahřívá na 80 až 90 °C po dobu 10 minut a pak se v aparatuře sníží tlak na 26,6 kPa. Za těchto podmínek oddestiluje převážná část vody i reakcí uvolněného n-butylaminu. Pak se podtlak v aparatuře zruší a za tlaku okolní atmosféry se teplota postupně zvyšuje na 180 až 190 °C a v tomto teplotním rozmezí se udržuje 10 až 15 minut. Získá se 82 dílů produktu obsahujícího 95,2 % aminotriazolu. Celkový výtěžek je 92,9 % teorie.

Příklad 3

100 dílů hydrazinhydrátu, obsahujícího 64 % hydrazinu, a 1 díl hydrogenfosfátu amonného se zahřeje na 80 °C a přidává se 90 dílů formamidu takovou rychlostí, jak stačí sorbční zařízení zachycovat reakcí uvolňovaný amoniak. Teplota reakční směsi se rychle zvyšuje na 180 až 190 °C a při této teplotě se drží 5 minut. Během zahřívání se z reakční směsi stále oddestilovává voda. Teplota odcházejících par dosahuje 135 až 140 °C. Ochlazením taveniny se získá krystalický produkt o hmotnosti 85,5 dílu, obsahující 96,2 % 4-amino-4H-1,2,4-triazolu. Celková doba reakce je 25 až 30 minut a výtěžek 97,8 % teorie. Zcela obdobných výsledků lze dosáhnout použitím stejného množství 80% kyseliny fosforečné, methansulfonové i benzen-1,3-disulfonové jako katalyzátoru reakce.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu, vyznačující se tím, že směs hydrazinu a formamidů obecného vzorce I,



kde R_1 a R_2 značí vodík nebo alkyl s jedním až čtyřmi uhlíky, v molárním poměru 2:1 až 1:2, nejlépe však v poměru 1:1, za přítomnosti kyselých katalyzátorů, jako jsou silné anorganické kyseliny, ale i organické sulfokyseliny a jejich amonné i hydraziniové soli, reaguje při teplotě 50 až 250 °C, nejlépe však při 170 až 190 °C, za současného odstraňování reakcí uvolňovaného amoniaku nebo aminu i vody, přičemž odstraňování těchto vedlejších zplodin se urychluje změnou tlaku v rozmezí 0,1 až 500 kPa.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako katalyzátory použijí kyselina sírová, kyselina fosforečná a jejich amonné i hydraziniové soli, dále organické sulfo-kyseliny a jejich amonné nebo hydraziniové soli, jako jsou kyseliny alkylsulfonové s řetězcem obsahujícím až 20 atomů uhlíku, alkylarylsulfonové s celkovým počtem 20 uhlíků v alkylech, nebo arylsulfonové, přičemž aryl je benzenové nebo naftalenové jádro obsahující až tři sulfoskupiny, a je jich použito v množství 0,005 až 5 molárních %, nejlépe však 0,01 až 1,0 molárního %, vztaženo na množství hydrazinu v reakční směsi.