

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

115 701

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Int. Cl.² C07F 11/00

Zgłoszono: 10.09.79 (P.218249)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 08.09.80

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1983

CELTENIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Bogdan Boduszek, Jan Sylwester Wieczorek
Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Wrocławska, Wrocław (Polska)

Sposób wytwarzania selenków dwu /4-pirydylowych/

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania selenków dwu/4-pirydylowych/ o ogólnym wzorze 1, w którym zarówno R_1 jak i R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową albo grupę etylową. Związki te wykazują aktywność biologiczną jako inhibitory wzrostu bakterii i roślin, dzięki czemu nadają się do stosowania jako środki bakteriobójcze i herbicydy.

Selenki dwu/4-pirydylove/ o ogólnym wzorze 1 — za wyjątkiem selenku 4,4'-dwupirydylowego o wzorze 1, w którym $R_1 = R_2 = H$ — są związkami dotychczas nieznanymi.

Znany z artykułu D.Jerchela, H.Fischera i K.Thomasa pt. „Synthesen mit Pyridyl-pyridinium-halogeniden. Einführung von Halogen der Thiol- und Thioäthergruppe in die 4-Stellung des Pyridinkerns” w czasopiśmie „CHEMISCHE BERICHTE” Nr 89/12/ z 1965 r. sposób wytwarzania selenku 4,4'-dwupirydylowego polega na przepuszczaniu gazowego selenowodoru przez roztwór pirydynowy chlorku 1-/4-pirydylo-/pirydyniowego oraz wydzielaniu z mieszaniny poreakcyjnej produktu przez ekstrakcję i oczyszczanie go przez krystalizację.

Zasadniczą niedogodnością tego sposobu wytwarzania jest stosowanie do reakcji silnie toksycznego selenowodoru. Ponadto wytwarzanie selenowodoru jest trudne ze względu na jego nietrwałość.

Istota wynalazku polega na tym, że sól 1-/4-pirydylo-/pirydyniową o ogólnym wzorze 2, w którym zarówno R_1 jak i R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową albo grupę etylową, zaś X oznacza atom chloru albo atom bromu, rozpuszczoną w alkoholu metylowym reaguje się z wodoroselenkiem sodu lub potasu rozpuszczonym w alkoholu, przy czym stosunek soli 1-/4-pirydylo-/pirydyniowej do wodoroselenku sodu lub potasu wynosi od 1,1:1 do 4:1, zaś reakcję prowadzi się w temperaturze 18–70°C aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym z mieszaniny poreakcyjnej wydziela się odpowiedni selenek jednym ze znanych sposobów.

Zasadnicze korzyści techniczno-użytkowe wynikające ze stosowania sposobu według wynalazku to wyeliminowanie toksycznego selenowodoru oraz otrzymywanie nowych związków.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. 15,9 g bromowodoru bromku 1-/4-pirydylo-/pirydyniowego rozpuszcza się w 100 ml alkoholu metylowego, po czym do roztworu dodaje się 4 ml 25% roztworu amoniaku w wodzie. Do otrzymanej mieszaniny przy ciągłym jej mieszaniu wkrapla się w ciągu 15 minut 2,6 g wodoroselenku sodowego rozpuszczo-

nego w 100 ml alkoholu etylowego. Następnie całość ogrzewa się przez 2 godziny w temperaturze 50°C , po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a pozostałość zadaje się 100 ml roztworu wodnego zawierającego 30 g węglanu potasowego. Wydzielony olej poddaje się trzykrotnej ekstrakcji eterem etylowym albo benzenem porcjami po 100 ml. Otrzymany ekstrakt suszy się bezwodnym węglanem potasowym przez kilkanaście godzin, odsącza się osad węglanu potasowego, a przesącz odparowuje się w wyniku czego otrzymuje się 2,7 g surowego selenku 4,4'-dwupirydylowego, co stanowi 46% wydajności w przeliczeniu na sól pirydylo-pirydyniową. Po oczyszczeniu przez krystalizację z heksanu otrzymuje się 1,2 g czystego selenku 4,4'-dwupirydylowego w postaci białych kryształów o temperaturze topnienia $63-65^{\circ}\text{C}$. Aktywność biologiczną selenku 4,4'-dwupirydylowego sprawdza się wegetacyjnym testem Spirodela. Roztwór wodny chlorowodoru selenku 4,4'-dwupirydylowego o stężeniu $6 \cdot 10^{-3}$ g/l hamuje wzrost rośliny (wyrażony liczbą członów rośliny, świeżą i suchą masą) w 50% względem kontroli.

Przykład II. 26,7 g chlorowodoru chlorku 1-[4-/3-metylo-/pirydylo-]/-3-metylo-/pirydyniowego rozpuszcza się w 200 ml alkoholu metylowego, po czym do roztworu dodaje się 8 ml 25% roztworu amoniaku w wodzie. Do otrzymanej mieszaniny przy ciągłym jej mieszaniu wkrapla się w ciągu 15 minut 6 g wodoroselenku potasowego rozpuszczonego w 200 ml alkoholu etylowego. Następnie całość ogrzewa się przez 1 godzinę w temperaturze 70°C , po czym odparowuje się rozpuszczalnik, a następnie postępuje się jak w przykładzie I do momentu odparowania ekstraktu, w wyniku czego otrzymuje się surowy selenek 4,4'-dwi[3-metylo-/pirydylo-] o wzorze 1, w którym $R_1 = \text{H}$, zaś $R_2 = \text{CH}_3$. Po oczyszczeniu przez krystalizację z heksanu otrzymuje się 4,3 g czystego selenku 4,4'-dwi[3-metylo-/pirydylowego] z 33% wydajnością. Roztwór wodny chlorowodoru selenku 4,4'-dwi[3-metylo-/pirydylowego] o stężeniu $7 \cdot 10^{-3}$ g/l hamuje wzrost rośliny w 50% według testu Spirodela.

Przykład III. 14,3 g chlorowodoru chlorku 1-[4-/3,5-dwumetylo-/pirydylo-]/3,5-dwumetylo-/pirydyniowego rozpuszcza się w 100 ml alkoholu metylowego, po czym dodaje się 4 ml 25% roztworu amoniaku w wodzie. Do otrzymanej mieszaniny przy ciągłym jej mieszaniu wkrapla się w ciągu 15 minut 2,6 g wodoroselenku sodowego rozpuszczonego w 100 ml alkoholu etylowego. Następnie mieszaninę pozostawia się w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, po czym postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się surowy selenek 4,4'-dwi[3,5-dwumetylo-/pirydylo-] o wzorze 1, w którym $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$. Po oczyszczeniu przez krystalizację z heksanu otrzymuje się 5,1 g czystego selenku 4,4'-dwi[3,5-dwumetylo-/pirydylowego] o temperaturze topnienia $177-179^{\circ}\text{C}$, z 42% wydajnością. Chlorowodorek tego selenku o stężeniu $1 \cdot 10^{-2}$ g/l hamuje wzrost rośliny w 50% według testu Spirodela.

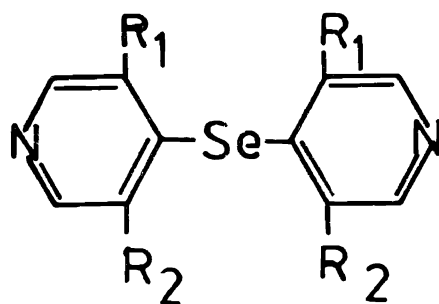
Przykład IV. Stosując 14,3 g chlorowodoru chlorku 1-[4-/3-etylo-/pirydylo-]/-3-etylo-/pirydyniowego i 2,6 g wodoroselenku sodowego oraz postępując jak w przykładzie III otrzymuje się z 45% wydajnością 3,3 g czystego selenku 4,4'-dwi[3-etylo-/pirydylowego] o wzorze 1, w którym $R_1 = \text{H}$, zaś $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$. Roztwór wodny chlorowodoru tego selenku o stężeniu $5 \cdot 10^{-3}$ g/l hamuje wzrost rośliny w 50% według testu Spirodela.

Przykład V. Stosując 15,8 g chlorowodoru chlorku 1-[4-/3-metylo-5-etylo-/pirydylo-]/-3-etylo-5-etylo-/pirydyniowego i 2,6 g wodoroselenku sodowego oraz postępując jak w przykładzie III otrzymuje się z 45% wydajnością 3,5 g czystego selenku 4,4'-dwi[3-metylo-/pirydylowego] o wzorze 1, w którym $R_1 = \text{CH}_3$, zaś $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$. Roztwór wodny chlorowodoru tego selenku o stężeniu $1 \cdot 10^{-2}$ g/l hamuje wzrost rośliny w 50% według testu Spirodela.

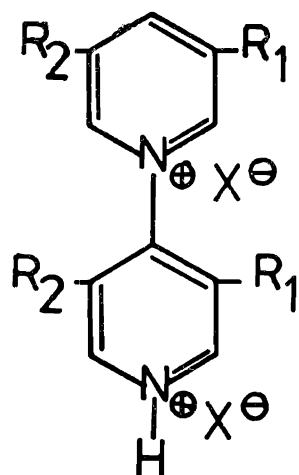
Przykład VI. Stosując 17,1 g chlorowodoru chlorku 1-[4-/3,5-dwuetylo-/pirydylo-]/-3,5-dwuetylo-/pirydyniowego i 2,6 g wodoroselenku sodu oraz postępując jak w przykładzie III otrzymuje się z 45% wydajnością 3,8 g czystego selenku 4,4'-dwi[3,5-dwuetylo-/pirydylowego] o wzorze 1, w którym $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$. Roztwór wodny chlorowodoru tego selenku o stężeniu $1 \cdot 10^{-2}$ g/l hamuje wzrost rośliny w 50% według testu Spirodela.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania selenków dwu/4-pirydylowych/ o ogólnym wzorze 1, w którym zarówno R_1 jak i R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową albo grupę etylową, z n a m i e n n y t y m, że sól 1-/4-pirydylo-/pirydyniową o ogólnym wzorze 2, w którym zarówno R_1 jak i R_2 oznacza atom wodoru lub grupę metylową albo grupę etylową, zaś X oznacza atom chloru albo atom bromu, rozpuszczoną w alkoholu metylowym poddaje się reakcji z wodoroselenkiem sodu lub potasu rozpuszczonym w alkoholu, przy czym stosunek soli 1-/4-pirydylo-/pirydyniowej do wodoroselenku sodu lub potasu wynosi od 1:1 do 4:1, zaś reakcję prowadzi się w temperaturze $18-70^{\circ}\text{C}$ aż do całkowitego przereagowania substratów, po czym z mieszaniny poreakcyjnej wydziela się odpowiedni selenek jednym ze znanych sposobów.



Wzór 1



Wzór 2