

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81644

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.01.1971 (P. 145828)

Pierwszeństwo: 27.01.1970 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.06.1976

MKP C07d 51/38

Int. Cl.² C07D 487/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Erik Herkenrath

Uprawniony z patentu: Lonza A. G. Gampel i Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania 2-arylo-3-imino-s-triazolo[4,3- α]-5-metylo-7-hydroksypirymidyn

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-arylo-3-imino-s-triazolo[4,3- α]-5-metylo-7-hydroksypirymidyn.

Sposób według wynalazku wytwarzania tych pirymidyn o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym Ar oznacza rodnik aromatyczny, polega na tym, że 3,5-dwuamino-1-arylo-1,2,4-triazol poddaje się reakcji z dwuketenem.

Substrat 3,5-dwuamino-1-arylo-1,2,4-triazol wytwarza się drogą reakcji dwucyjanodwuamidu z arylohydrazyną, którą stosuje się w reakcji korzystnie w postaci soli z kwasem mineralnym, w środowisku wodnego roztworu. W tym przypadku triazol otrzymuje się w postaci wodnego roztworu.

Korzystna postać realizacji wynalazku polega na tym, że 3,5-dwuamino-1-arylo-1,2,4-triazol, bez wyodrębniania go z roztworu wodnego, poddaje się bezpośrednio dalszej reakcji z dwuketenem. Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze 20–70°C. Małe ilości silnych kwasów, takich jak kwas octowy, wpływają korzystnie na przebieg reakcji.

Reakcję prowadzi się skutecznie w środowisku rozpuszczalników. Jeżeli 3,5-dwuamino-1-arylo-1,2,4-triazol wytworzony z dwucyjanodwuamidu i wodnego roztworu soli arylohydrazyny, bez wyodrębniania go, poddaje się dalszej reakcji z dwuketenem, to obecna w środowisku reakcji woda stanowi taki rozpuszczalnik. Jeżeli wychodzi się z wyodrębnionego substratu, to oprócz wody mogą być stosowane również inne rozpuszczalniki, takie, jak alkohol i inne polarne cieczki organiczne, np. acetonitryl, octan etylu i niższe kwasy karboksylowe (takie jak octowy, propionowy itd.).

Dwuketen stosuje się skutecznie w ilości większej niż stechiometryczna, przykładowo na 1 mol triazolu 1,5–2,5 mola dwuketenu.

Związki wytworzone sposobem według wynalazku znajdują zastosowanie w fotografii jako substancje antyzadymiające, jako rozjaśniacze wywoływania albo też jako rozjaśniacze emulsji.

Przykład 1. W kolbie reakcyjnej, zaopatrzonej w mieszałkę, termometr i chłodnicę zwrotną z nasadzonym wkraplaczem, o pojemności 250 ml rozpuszcza się 17,5 g 3,5-dwuamino-1-fenilo-1,2,4-triazolu w 100 ml etanolu i 3 ml lodowatego kwasu octowego i mieszając ogrzewa się do temperatury 30°C. Następnie wkrapla się 17,6 g dwuketenu, po czym temperatura reakcji wzrasta do temperatury 45°C. Po 1 godzinnej reakcji

całość chłodzi się do temperatury 20°C, wyodrębnia się kryształy, przemywa i suszy pod próżnią w temperaturze 70°C. Otrzymuje się 19 g surowego produktu, co odpowiada 76% wydajności teoretycznej w stosunku do ilości użytego triazolu. Produkt surowy przekształca się z etanolu, otrzymując czysty produkt o temperaturze topnienia 182–183°C.

Budowę strukturalną związku potwierdza się metodą spektroanalityczną w podczerwieni i metodą spektroanalityczną magnetycznego rezonansu jądrowego.

Obliczono:	C 59,7%	H 4,6%	N 29,0%
Znaleziono:	C 59,0%	H 4,7%	N 28,6%

Przykład II. Do naczynia reakcyjnego (pojemności 750 ml) zaopatrzonego w mieszałko, termometr, wkraplacz i chłodnicę zwrotną wprowadza się 500 ml 3% wodnego roztworu siarczanu fenylhydrazyny i 25 g dwucyanodwuamidu i mieszając ogrzewa do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Temperaturę tę utrzymuje się w ciągu 5 godzin. Następnie całość chłodzi się do temperatury 45°C i dodaje 26,2 g dwuketenenu w ciągu 15 minut, po czym rozpoczyna krystalizować pirymidyna. Po 2 godzinnej reakcji całość chłodzi się do temperatury 20°C, odsącza i suszy surowy produkt w temperaturze 70°C pod próżnią. Otrzymuje się 24 g surowego produktu, co odpowiada 77% wydajności teoretycznej, w stosunku do ilości użytej fenylhydrazyny. Przekształcony z etanolu produkt wykazuje temperaturę topnienia 182°C.

Obliczono:	C 59,7%	H 4,6%	N 29,0%
Znaleziono:	C 59,7%	H 4,5%	N 28,8%

Widma z analiz spektralnych w podczerwieni i magnetycznego rezonansu jądrowego są identyczne z widmami otrzymanymi w przykładzie I.

Przykład III. Do naczynia reakcyjnego, analogicznego jak w przykładzie II, wprowadza się 1810 ml 1,4% wodnego roztworu siarczanu tolilohydrazyny i 50 g dwucyanodwuamidu i mieszając ogrzewa do temperatury wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Temperaturę tę utrzymuje się w ciągu 5 godzin. Następnie całość chłodzi się do temperatury 50°C i dodaje 52,4 g dwuketenenu w ciągu 15 minut, po czym rozpoczyna krystalizować pirymidyna. Po 2 godzinnej reakcji całość chłodzi się do temperatury 20°C, odsącza i suszy surowy produkt w temperaturze 70°C pod próżnią. Otrzymuje się 2-p-metylofenilo-3-imino-3-triazolo[4,3- α]-5-metylo-7-hydroksypirymidynę z wydajnością równą 60% wydajności teoretycznej, w stosunku do ilości użytej tolilohydrazyny. Przekształcony z układu izopropanol-woda (2 : 1) produkt wykazuje temperaturę topnienia 199,7°C. Budowę strukturalną związku potwierdza się metodą spektroanalityczną w nadfiolecie, w podczerwieni i za pomocą analizy spektralnej magnetycznego rezonansu jądrowego.

Analiza elementarna:

Obliczono:	C 61,2%	H 5,1%	N 27,4%
Znaleziono:	C 60,8%	H 5,2%	N 27,5%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 2-arylo-3-imino-s-triazolo[4,3- α]-5-metylo-7-hydroksypirymidyn o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym Ar oznacza rodnik aromatyczny, z n a m i e n n y t y m, że 3,5-dwuamino-1-arylo-1,2,4-triazol poddaje się reakcji z dwuketenem.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się 3,5-dwuamino-1-arylo-1,2,4-triazol wytworzony z soli arylohydrazyny i dwucyanodwuamidu w środowisku wodnym, który bez wyodrębniania poddaje się następnie reakcji z dwuketenem.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję 3,5-dwuamino-1-arylo-1,2,4-triazolu z dwuketenem prowadzi się w temperaturze 20–70°C.

4. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję 3,5-dwuamino-1-arylo-1,2,4-triazolu z dwuketenem prowadzi się w obecności katalitycznych ilości mocnych kwasów organicznych.

5. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że reakcję 3,5-dwuamino-1-arylo-1,2,4-triazolu z dwuketenem prowadzi się w środowisku rozpuszczalnika.

