

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

88669

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

MKP C07d 51/50

Zgłoszono: 21.03.74 (P. 169707)

Pierwszeństwo: 23.03.73 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Int. Cl.² C07D 239/02

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1977

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sandoz AG, Bazylea (Szwajcaria)

Sposób wytwarzania nowych estrów pirymidynyłowych kwasu fosforowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych estrów pirymidynyłowych kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 są jednakowe lub różne i oznaczają ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla, R_3 oznacza ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 3—8 atomach węgla, rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony atomami chloru, bromu i/lub rodnikami alkilowymi o 1—3 atomach węgla, R_4 oznacza grupę $-NR_5R_6$, grupę $-OR_7$ lub SR_7 , przy czym R_5 i R_6 oznaczają atom wodoru lub ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, albo R_5 i R_6 wraz z atomem azotu tworzą pierścień heterocykliczny, R_7 oznacza ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla, Q oznacza atom tlenu lub siarki, Y oznacza atom tlenu lub siarki, a Z oznacza atom tlenu lub grupę $-NR_8$, przy czym R_8 oznacza atom wodoru lub ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—5 atomach węgla. Związki te nadają się do zwalczania szkodników.

Sposobem według wynalazku związki o ogólnym wzorze 1 otrzymuje się przez reakcję związku o ogólnym wzorze 2, w którym R_3 , R_4 i Y mają znaczenie wyżej podane, a M_1 oznacza atom wodoru lub kation, taki jak zwłaszcza kation sodu lub potasu, ze związkiem o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_2 , Q i Z mają znaczenie wyżej po-

2

lane, a X oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru.

Reakcję można prowadzić w sposób następujący:

Do związku o ogólnym wzorze 2, w którym M_1 oznacza korzystnie sód, w rozpuszczalniku obojętnym w warunkach reakcji, takim jak ester, na przykład octan etylu, amid, na przykład dwumetyloformamid, węglowodór aromatyczny, na przykład toluen, ksylen itd., chlorowcowany węglowodór, na przykład chlorobenzen, chloroform itd. nityl, na przykład acetonityl, a zwłaszcza eter, na przykład dioksan, czterowodorofuran, wprowadza się w temperaturze 0—120°C, korzystnie w temperaturze pokojowej, z wyłączeniem wilgoci z powietrza związek o wzorze 3, w którym X oznacza korzystnie atom chloru, ewentualnie w jednym z wyżej podanych rozpuszczalników obojętnych w warunkach reakcji. W przypadku, gdy M_1 we wzorze 2 oznacza atom wodoru, korzystnie dodaje się środek wiążący kwas, taki jak trójetyloamina lub ewentualnie węglan potasu.

Mieszaninę reakcyjną miesza się jeszcze przez pewien okres czasu, na przykład około 20 godzin, korzystnie w temperaturze pokojowej i ewentualnie pozostawia jeszcze na pewien czas, po czym poddaje obróbce w znany sposób. Otrzymuje się czyste związki o ogólnym wzorze 1 w postaci bezbarwnych olejów lub produktów krystalicznych, które można charakteryzować na przykład wartością R_f lub za pomocą temperatury topnienia.

Związki te są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i łatwo dają się emulgować w wodzie.

Stosowane jako substancje wyjściowe związki o wzorze ogólnym 2 można wytwarzać na przykład w sposób następujący.

Jeżeli R_3 w związkach o wzorze 2 oznacza ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla albo rodnik cykloalkilowy o 3—8 atomach węgla, a Y oznacza atom tlenu, to związki takie wytwarza się drogą reakcji związku o ogólnym wzorze 4, w którym R_4 ma znaczenie wyżej podane, a M_2 oznacza atom wodoru lub kation, korzystnie kation sodu lub potasu, z równoważnikiem przenoszącego rodnik alkilowy reagentu o ogólnym wzorze 5, w którym R_5 oznacza ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1—6 atomach węgla lub rodnik cykloalkilowy o 3—8 atomach węgla, a L oznacza grupę $R_{10}SO_3$, przy czym R_{10} oznacza ewentualnie podstawiony rodnik fenylowy, albo jeżeli R_3 w związku o ogólnym wzorze 2 oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, to związki te wytwarza się drogą reakcji związku o wzorze ogólnym 4 z równoważnikiem siarczanu dwualkilowego o ogólnym wzorze 6, w którym R_{11} oznacza rodnik alkilowy o 1—3 atomach węgla, w warunkach reakcji alkilowania w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego w zakresie pH 7,5—8,5, albo jeżeli Y w związku o ogólnym wzorze 2 oznacza atom siarki, to związki te wytwarza się drogą reakcji związku o ogólnym wzorze 7, w którym R_4 ma znaczenie wyżej podane, a Hal oznacza atom chloru lub bromu, ze związkiem o ogólnym wzorze 8, w którym R_3 ma znaczenie wyżej podane, a M_3 oznacza kation, korzystnie kation sodu lub potasu.

Związki o ogólnych wzorach 3, 4, 5, 6, 7 i 8 są znane lub można je otrzymać w znany sposób, względnie analogicznie do znanych sposobów.

Związki o wzorze ogólnym 1 posiadają silne właściwości owadobójcze i roztoczobójcze. Wykazują wybitne działanie przeciwko owadom zarówno o narządzie głowowym gryzącym jak i ssącym. Przewyższają one pod względem działania szkodnikobójczego znane związki o podobnej budowie chemicznej i stanowią w związku z tym wzbogacenie stanu techniki.

Obok wyżej wymienionego doskonałego działania przeciwko owadom i roztoczom związki otrzymywane sposobem według wynalazku wykazują tylko niewielką toksyczność dla ciepłokrwistych. Nowe związki można więc stosować jako środki szkodnikobójcze w pomieszczeniach mieszkalnych, w piwnicach, strychach, stajniach itd., a ponadto można je stosować do ochrony roślin i zwierząt w różnych stadiach rozwoju przed szkodliwymi owadami.

Szkodniki zwalczą się w znany sposób, na przykład przez traktowanie chronionych przedmiotów substancjami czynnymi lub odpowiednimi preparatami zawierającymi substancję czynną.

W przypadku stosowania tych związków jako środków ochrony roślin względnie środków do zwalczania szkodników, związki otrzymane sposobem według wynalazku można przygotowywać na

przykład w postaci ciekłych środków do opryskiwania, proszków zwilżalnych, proszków do opylania, granulatów, środków do rozsypywania, past, aerozoli itp.

Ciekłe środki do opryskiwania mogą zawierać znane nie fitotoksyczne rozpuszczalniki i rozcieńczalniki, takie jak alkohole, glikole, etery glikoli, alifatyczne lub aromatyczne węglowodory, zwłaszcza ksylen lub alkilonaftalen oraz inne produkty destylacji ropy naftowej, ponadto ketony, zwłaszcza cykloheksanon lub izoforon, itd.

Dające się emulgować środki do opryskiwania (koncentraty emulsyjne) zawierają oprócz tego odpowiednie środki powierzchniowo czynne, takie jak środki zwilżające i emulgatory, na przykład etery poliglikolowe otrzymane przez przyłączenie wyższych alkoholi, merkaptanów lub alkilofenoli i tlenku alkilenu i/lub alkilobenzenosulfoniany.

Stale preparaty, takie jak proszki do opylania, do rozsypywania oraz proszki zwilżalne, wytwarza się w znany sposób przy użyciu znanych obojętnych nośników mineralnych, takich jak ziemia okrzemkowa, talk, kaolinit, attapulgit, pirofilit, sztuczne wypełniacze mineralne oparte na SiO_2 i krzemianach, wapno, sól glauberska i nośników roślinnych, takich jak mączka z łupin orzechów laskowych i inne. W przypadku proszków zwilżalnych, które dają się zawieszać w wodzie, preparaty zawierają ponadto odpowiednie środki zwilżające i dyspergatory, takie jak laurylosiarczan sodowy, dodecylobenzenosulfonian sodowy, produkty kondensacji naftalenosulfonianu i formaldehydu, etery poliglikolowe, pochodne ligniny, na przykład ługi posiarzynowe.

Granulaty wytwarza się w znany sposób przez otoczenie lub impregnowanie ziarnistych nośników, takich jak pumeks, wapno, attapulgit, kaolinit, materiał z łupin roślinnych itp. substancjami czynnymi względnie ich roztworami lub preparatami.

Wszystkie preparaty substancji czynnych o wzorze 1 mogą oprócz wymienionych nośników i substancji powierzchniowo czynnych zawierać jeszcze dodatki, takie jak stabilizatory, środki dezaktywujące (dla stałych preparatów na nośnikach o aktywnej powierzchni), środki do polepszania przyczepności na roślinie, inhibitory korozji, środki przeciwpienne, pigmenty itd.

Substancje czynne środka według wynalazku mogą w preparatach i cieczach do opryskiwania występować w mieszaninie z innymi znanymi substancjami czynnymi. Preparaty zawierają na ogół 1—90% wagowych substancji czynnej, korzystnie 5—50%. Postacie użytkowe zawierają na ogół 0,02—90% wagowych substancji czynnej, korzystnie 0,1—20% wagowych substancji czynnej.

Następujące przykłady wyjaśniają bliżej sposób według wynalazku. Temperatury podane są w stopniach Celsjusza.

Przykład I. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-/-2-dwuetyloamino-4-metoksy-piryminyowy-6/- związek o wzorze 9.

Do jeszcze ciepłego roztworu 2,4 g (1 gramoatom) metalicznego sodu w 150 ml absolutnego metanolu wprowadza się 19,7 g (0,1 mola) 2-dwuetyloamino-4-metoksy-6-hydroksypiryminy i mie-

sza roztwór w ciągu 30 minut w temperaturze 60° z wyłączeniem wilgoci. Następnie usuwa się metanol pod obniżonym ciśnieniem i suszy sól w wysokiej próżni w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°.

Sól sodową zawiesza się w 150 ml absolutnego czterowodorofuranu i energicznie mieszając i bez dostępu wilgoci z powietrza wkrapla się w ciągu około 5—10 minut 16,0 g (0,1 moli) chlorku kwasu dwumetylotiofosforowego. Miesza się jeszcze w ciągu 16 godzin w temperaturze pokojowej, po czym mieszanie reakcyjną wprowadza się wraz z około 400 ml eteru do rozdzielacza, przemywa wodą oraz trzykrotnie porcjami po 150 ml 2n lodowatą zimnego roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie zimną wodą, aż do obojętnej reakcji ostatniej cieczy z przemywania.

Fazę organiczną suszy się za pomocą siarczanu sodu, ewentualnie traktuje węglem zwierzęcym, sący i rozpuszczalnik usuwa pod obniżonym ciśnieniem. Po wysuszeniu w wysokiej próżni produkt można oczyszczać drogą destylacji molekularnej. W temperaturze około 90° otrzymuje się pod ciśnieniem 10⁻³ mm bezbarwny olej, który krystalizuje pozostawiony w chłodziarce. Temperatura topnienia produktu wynosi 35°.

Czystość związku można określić za pomocą chromatografii cienkowarstwowej na płytkach z żelu krzemionkowego stosując czterowodorofuran jako środek eluujący. Wartość R_f wynosi 0,63. Wyniki analizy: $C_{11}H_{15}N_2O_4PS$ ciężar cząsteczkowy: 321,3.

obliczono: C 41,1% H 6,3% N 13,1% P 9,6% S 10,0%
znaleziono: C 41,2% H 6,4% N 13,0% P 9,6% S 10,4%

W analogiczny sposób można również prowadzić reakcję w środowisku octanu etylu, dwumetyloformamidu, toluenu, chlorobenzenu, acetonitrylu, dioksenu i innych.

W analogiczny sposób, jak w przykładzie I, można wytworzyć również następujące związki o ogólnym wzorze 1, w którym R_4 oznacza grupę $-NR_5R_6$, a Z oznacza atom tlenu.

Podane wartości R_f odnoszą się do chromatografii cienkowarstwowej na płytkach z żelu krzemionkowego ze wskaźnikiem fluorescencyjnym, przy zastosowaniu jako środka elującego układu chloroform/aceton/metanol/ 25% wodny roztwór amoniaku (80 : 60 : 5 : 2,5).

W analogiczny sposób, jak w przykładzie I, można otrzymać również następujące związki o wzorze ogólnym 1.

Przykład XXII. N-metyloamid tionofosforanu 0-metylo-0-/2-metoksy-4-etoksy-pyrimidynylo-6/

Jasny olej o wartości $R_f=0,53$ w chromatografii cienkowarstwowej na płytkach z żelu krzemionkowego ze wskaźnikiem fluorescencyjnym, stosując eter jako środek eluujący.

Analiza: $C_8H_{14}N_2O_4PS$ ciężar cząsteczkowy: 293,3
obliczono:

C 36,9% H 5,5% N 14,3% P 10,6% S 10,9%

znaleziono:

C 36,6% H 5,6% N 14,3% P 10,4% S 11,0%

Przykład XXIII. N-metyloamid tionofosforanu 0-metylo-0-/2-metoksy-4-metoksy-pyrimidynylo-6/

Jasny olej o wartości $R_f=0,45$, przy czym chromatografię cienkowarstwową prowadzono w sposób opisany w przykładzie XXII.

Analiza: $C_8H_{14}N_2O_4PS$ ciężar cząsteczkowy: 279
obliczono:

C 34,4% H 5,1% N 15,0% P 11,1% S 11,5%

znaleziono:

C 34,6% H 5,1% N 15,3% P 11,4% S 11,7%

Przykład XXIV. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-/2-metoksy-4-metoksy-pyrimidynylo-6/

Jasny olej, wartość $R_f=0,55$, przy czym chromatografię cienkowarstwową prowadzi się jak w przykładzie XXII.

Analiza: $C_8H_{13}N_2O_5PS$ ciężar cząsteczkowy: 280,2
obliczono:

C 34,3% H 4,7% N 10,0% P 11,1% S 11,4%

znaleziono:

C 33,9% H 4,6% N 10,0% P 10,9% S 11,6%

Przykład XXV. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-/2-metylotio-4-etoksy-pyrimidynylo-6/

Bezbarwne kryształy o temperaturze topnienia 36—38°, wartość $R_f=0,65$, przy czym chromatografię cienkowarstwową prowadzi się według przykładu XXII.

Analiza: $C_9H_{15}N_2O_4PS_2$ ciężar cząsteczkowy: 310,3
obliczono:

C 34,8% H 4,9% N 9,0% P 10,0% S 20,7%

znaleziono:

C 34,6% H 5,1% N 9,1% P 9,7% S 21,0%

Przykład XXVI. N-metyloamid fosforanu 0-metylo-0-/2-dwu-n-propyloamino-4-metoksy-piry-midynylo-6/

Do jeszcze ciepłego roztworu 1,15 g (0,05 gramatomu) sodu w 100 ml absolutnego metanolu wprowadza się 11,3 g (0,05 moli) 2-dwu-n-propyloamino-4-metoksy-6-hydroksy-pyrimidyny i roztwór miesza z wyłączeniem wilgoci w ciągu 30 minut w temperaturze 60°. Następnie usuwa się metanol pod obniżonym ciśnieniem i suszy sól w ciągu 2 godzin w wysokiej próżni w temperaturze 50°.

Równocześnie do 7,45 g (0,05 moli) dwuchlorku kwasu metylofosforowego w 80 ml absolutnego toluenu w temperaturze -10° w ciągu 60 minut wkrapla się, energicznie mieszając, 3,1 g (0,05 moli) metyloaminy w takiej samej wagowo ilości absolutnego toluenu wraz z 5,1 g (0,05 moli) absolutnej trójetyloaminy rozpuszczonej w 25 ml absolutnego toluenu. Miesza się następnie w ciągu 15 minut w temperaturze pokojowej, odsysa możliwie bez dostępu wilgoci wytrącony chlorowodorek trójetyloamoniowy i przemywa 10—20 ml absolutnego toluenu. Klarowny przesącz wprowadza się dość szybko, mieszając, do wyżej opisanej soli sodowej 2-dwu-n-propyloamino-4-metoksy-6-hydroksypyrimidyny w 150 ml absolutnego toluenu i mieszanie miesza w ciągu 16 godzin w temperaturze pokojowej, po czym przemywa jeden raz lodowatą wodą, następnie dwukrotnie 2n roztworem wodorotlenku sodowego i wreszcie zimną wodą, aż do uzyskania

Przykład nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	Y	Q	Wzór sumaryczny	Ciężar cząste- czkowy	Temperatu- ra topnienia °C Rf	A n a l i z a % obliczono znaleziono				
											C	H	N	P	S
II	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0	S	C ₁₂ H ₂₂ N ₃ O ₄ PS	335,3	olej	43,0	6,6	12,5	9,2	9,6
III	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0	S	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₄ PS	307,3	0,73 39—40°	43,8	6,6	12,3	9,5	9,8
IV	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0	S	C ₁₄ H ₂₆ N ₃ O ₄ PS	363,4	0,70	39,1	5,9	13,7	10,1	10,4
V	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0	S	C ₁₂ H ₂₂ N ₃ O ₄ PS	335,3	olej	38,1	6,1	13,8	10,5	10,5
VI	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	S	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₄ PS	321,3	0,75	46,3	7,2	11,6	8,5	8,8
VII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	0	S	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₄ PS	293,3	0,74	45,7	7,0	11,5	8,6	9,0
VIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0	S	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₄ PS	349,4	olej	43,0	6,6	12,5	9,2	9,6
IX	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	-n.C ₃ H ₇	n.C ₃ H ₇	0	S	C ₁₅ H ₂₈ N ₃ O ₄ PS	377,4	0,70	41,1	6,3	13,1	9,6	10,0
X	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-n.C ₃ H ₇	n.C ₃ H ₇	0	0	C ₁₄ H ₂₆ N ₃ O ₅ P	347,3	33°	41,0	6,4	12,9	9,9	10,3
XI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	0	0	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₅ P	305,3	0,69	36,9	5,5	14,3	10,6	10,9
										olej	36,7	5,6	14,2	10,5	10,9
										0,64	44,7	6,9	12,0	8,9	9,2
										olej	44,5	6,9	11,8	9,0	9,3
										olej	47,7	7,5	11,1	8,2	8,5
										0,70	47,9	7,5	11,0	8,3	8,6
										olej	48,4	7,5	12,1	8,9	—
										0,64	48,7	7,7	12,0	8,8	—
										olej	43,3	6,6	13,8	10,1	—
										0,63*	43,4	6,8	13,6	10,0	—

*) chromatografia cienkowarstwowa, środek eluujący: czterowodorofuran

Przykład nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	Y	Q	Wzór sumaryczny ciężar cząsteczkowy	Destylacja molekularna R _f	A n a l i z a %					
										C	H	N	P	S	
XII	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	O	O	C ₁₂ H ₂₂ N ₃ O ₃ P 319,3	85°/10 ⁻⁴ mm	45,1	6,9	13,2	9,7		
XIII	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	O	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ P 277,22	95°/10 ⁻⁴ mm	44,9	7,0	13,2	9,8		
XIV	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,24	95°/10 ⁻⁴ mm	39,0	5,8	15,2	11,2		
XV	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	O	S	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₄ PS 321,33	120°/10 ⁻³ mm	39,2	6,0	14,9	10,9		
XVI	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇	O	S	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₄ PS 349,39	120°/10 ⁻³ mm	41,2	6,2	14,4	10,6		
XVII	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	m-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇	O	O	C ₁₃ H ₂₄ N ₃ O ₃ P 333,32	100°/10 ⁻³ mm	41,3	6,3	14,5	10,3		
XVIII	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	-n-C ₃ H ₇	O	S	C ₁₄ H ₂₆ N ₃ O ₄ PS 363,4	110°/10 ⁻³ mm	41,1	6,3	13,1	9,6	10,0	
XIX	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	S	S	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS ₂ 309,35	—	40,5	6,0	13,1	9,3	9,9	
XX	-CH ₃	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH ₃	-CH ₃	S	S	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ PS ₂ 323,38	0,62	44,7	6,9	12,0	8,9	9,2	
XXI	-CH ₃	-CH ₃	-n-C ₃ H ₇	-CH ₃	-CH ₃	O	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P 305,27	0,67	46,8	7,3	11,7	9,0	9,3	
									0,65	47,4	7,5	12,9	9,3		
										46,3	7,2	11,6	8,5	8,8	
										46,4	7,5	12,0	8,9	9,0	
										34,9	5,2	13,6	10,0	20,7	
										34,5	5,3	13,2	10,0	20,5	
										37,1	5,6	13,0	9,6	19,8	
										37,5	5,9	12,5	9,7	19,9	
										43,3	6,6	13,8	10,1		
										44,0	6,7	14,0	9,9		

odczynu obojętnego w ostatniej cieczy z przemiany.

Fazę organiczną suszy się nad siarczanem sodowym, ewentualnie traktuje węglem zwierzęcym, sączy i rozpuszczalnik usuwa pod obniżonym ciśnieniem. Po wysuszeniu w wysokiej próżni produkt można jeszcze oczyszczać drogą destylacji molekularnej. W temperaturze około 120° otrzymuje się pod ciśnieniem 10⁻³ mm żółtawy olej o wartości $R_f=0,54$.

Analiza: $C_{13}H_{25}N_4O_4P$ ciężar cząsteczkowy: 332,34
obliczono: C 47,0% H 7,6% N 16,9% P 9,3%
znaleziono: C 47,3% H 7,8% N 16,9% P 9,3%

Analogicznie do przykładu I lub do przykładu XXVI można również otrzymać następujące związki o ogólnym wzorze 1, w którym Z oznacza grupę -NH-. Podane wartości R_f odnoszą się do chromatografii cienkowarstwowej na płytkach z żelu krzemionkowego ze wskaźnikiem fluorescencyjnym, przy zastosowaniu jako środka eluującego układu chloroform/aceton/metanol/ 25% wodny roztwór amoniaku (80 : 60 : 5 : 2,5).

Przykład XXVII. N-metyloamid fosforanu 0-metylo-0-/2-dwu-n-propyloamino-4-etoksy-pirydynylowego-6/

Wartość $R_f=0,53$

Analiza: $C_{14}H_{27}N_4O_4P$ ciężar cząsteczkowy: 346,37
obliczono: C 48,5% H 7,9% N 16,2% P 8,9%
znaleziono: C 48,7% H 8,0% N 15,9% P 8,7%

Przykład XXVIII. N-metyloamid fosforanu 0-metylo-0-/2-dwumetyloamino-4-metoksy-pirydynylowego-6/

Temperatura topnienia 85—86°.

Analiza: $C_9H_{17}N_4O_4P$ ciężar cząsteczkowy: 276,23
obliczono: C 39,1% H 6,2% N 20,3% P 11,2%
znaleziono: C 39,5% H 6,3% N 20,2% P 10,7%

Przykład XXIX. N-metyloamid fosforanu 0-metylo-0-/2-dwumetyloamino-4-etoksy-pirydynylowego-6/

Temperatura topnienia 69—70,5°.

Analiza: $C_{10}H_{19}N_4O_4P$ ciężar cząsteczkowy: 290,26
obliczono: C 41,4% H 6,6% N 19,3% P 10,7%
znaleziono: C 42,0% H 6,6% N 19,1% P 10,4%

Przykład XXX. N-metyloamid fosforanu 0-metylo-0-/2-dwuetyloamino-4-metoksy-pirydynylowego-6/

Temperatura topnienia 68—69°.

Analiza: $C_{11}H_{21}N_4O_4P$ ciężar cząsteczkowy: 304,28
obliczono: C 43,4% H 7,0% N 18,4% P 10,2%
znaleziono: C 43,6% H 7,2% N 18,3% P 10,1%

Przykład XXXI. N-metyloamid fosforanu 0-metylo-0-/2-dwuetyloamino-4-etoksy-pirydynylowego-6/

Temperatura topnienia: 52,5—53°.

Analiza: $C_{12}H_{23}N_4O_4P$ ciężar cząsteczkowy: 318,31
obliczono: C 46,8% H 7,5% N 18,2% P 10,0%
znaleziono: C 45,3% H 7,5% N 17,7% P 9,6%

Przykład XXXII. N-metyloamid tionofosforanu 0-metylo-0-/2-dwuetyloamino-4-metoksy-pirydynylowego-6/

Wartość $R_f=0,70$

Analiza: $C_{11}H_{21}N_4O_3PS$ ciężar cząsteczkowy: 320,35
obliczono:

C 41,2% H 6,6% N 17,5% P 9,7% S 10,0%

znaleziono:

C 40,5% H 6,7% N 17,3% P 10,0% S 10,1%

Przykład XXXIII. N-metyloamid tionofosforanu 0-metylo-0-/2-dwuetyloamino-4-etoksy-pirydynylowego-6/

Wartość $R_f=0,69$

Analiza: $C_{12}H_{23}N_4O_3PS$ ciężar cząsteczkowy: 334,38
obliczono:

C 43,1% H 6,9% N 16,8% P 9,3% S 9,6%

znaleziono:

C 42,9% H 7,0% N 16,6% P 9,4% S 9,8%

Przykład XXXIV. N-metyloamid tionofosforanu 0-metylo-0-/2-dwumetyloamino-4-metoksy-pirydynylowego-6/

Temperatura topnienia: 57—58°.

Analiza: $C_9H_{17}N_4O_3PS$ ciężar cząsteczkowy: 292,3
obliczono:

C 37,0% H 5,9% N 19,2% P 10,6% S 11,0%

znaleziono:

C 36,1% H 6,1% N 19,0% P 11,0% S 11,2%

Przykład XXXV. N-metyloamid tionofosforanu 0-metylo-0-/2-dwumetyloamino-4-etoksy-pirydynylowego-6/

Temperatura topnienia: 76—77°.

Analiza: $C_{10}H_{19}N_4O_3PS$ ciężar cząsteczkowy: 306,32
obliczono:

C 39,2% H 6,3% N 18,3% P 10,1% S 10,5%

znaleziono:

C 38,8% H 6,3% N 18,5% P 10,2% S 10,2%

Przykład XXXVI. N-metyloamid tionofosforanu 0-metylo-0-/2-dwu-n-propyloamino-4-metoksy-pirydynylowego-6/

Wartość $R_f=0,73$

Analiza: $C_{13}H_{25}N_4O_3PS$ ciężar cząsteczkowy: 384,4
obliczono:

C 44,8% H 7,2% N 16,1% P 8,9% S 9,2%

znaleziono:

C 44,2% H 7,3% N 15,9% P 8,8% S 9,3%

Przykład XXXVII. N-metyloamid tionofosforanu 0-metylo-0-/2-dwu-n-propyloamino-4-etoksy-pirydynylowego-6/

Wartość $R_f=0,73$

Analiza: $C_{14}H_{27}N_4O_3PS$ ciężar cząsteczkowy: 362,43
obliczono:

C 46,4% H 7,5% N 15,5% P 8,5% S 8,8%

znaleziono:

C 45,5% H 7,8% N 15,4% P 8,4% S 8,7%

Przykład XXXVIII. N-metyloamid tionofosforanu 0-metylo-0-/2-dwumetyloamino-4-n-propoksy-pirydynylowego-6/

Wartość $R_f=0,72$

Analiza: $C_{11}H_{21}N_4O_3PS$ ciężar cząsteczkowy: 320,35
obliczono:

C 41,2% H 6,6% N 17,5% P 9,7% S 10,0%

znaleziono:

C 40,8% H 6,7% N 17,3% P 10,0% S 10,1%

Przykład XXXIX. Tionofosforan 0,0-dwuetylo-0-/2-n-toksy-4-etoksy-pirydynylowy-6/

Do zawiesiny 76,8 g (0,4 moli) soli sodowej 2-metoksy-4-etoksy-6-hydroksypirydyny w 400 ml absolutnego toluenu wprowadza się 75,6 g (0,4 moli) chlorku kwasu dwuetylotiofosforowego w 100 ml absolutnego toluenu i mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 80°C w ciągu 7,5 godzin. Po

ochłodzeniu przemywa się jeden raz 200 ml l n roztworu wodorotlenku sodowego, następnie trzykrotnie wytrząsa z porcjami po 200 ml wody i fazę organiczną odparowuje w wyparce rotacyjnej w temperaturze 50°. Jako pozostałość otrzymuje się żółty olej.

Surowy produkt poddaje się chromatografii na kolumnie wypełnionej żelalem krzemionkowym (długość 49 cm, przekrój 7 cm), stosując eter/heksan 1:3 jako środek eluujący. Otrzymuje się bezbarwny olej o $R_f=0,2$.

Analiza: $C_{11}H_{19}N_2O_5PS$. Ciężar cząsteczkowy: 322,3. obliczono:

C 41,0% H 5,9% N 8,7% P 9,6% S 9,9%
znaleziono:

C 41,4% H 5,8% N 8,8% P 9,8% S 10,4%
Przykład XL. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-0-
-2-etoksy-4-metoksypirymidynylo-6/

Do zawiesiny 38,4 g (0,2 moli) soli sodowej 2-etoksy-4-metoksy-6-hydroksypirymidyny w 300 ml absolutnego czterowodorofuranu wkradla się, mieszając, w ciągu 10 minut 35,2 g (0,22 moli) chlorku kwasu dwumetylotiofosforowego, przy czym temperatura mieszaniny reakcyjnej podnosi się od 23°C do 30°C. Następnie miesza się przez noc w temperaturze pokojowej, wytrząsa dwukrotnie z porcjami po 150 ml l n roztworu wodorotlenku sodowego, przemywa trzykrotnie z porcjami po 150 ml wody, po czym suszy fazę w czterowodorofuranie nad siarczanem sodowym. Rozpuszczalnik usuwa się, otrzymując surowy produkt w postaci bezbarwnego oleju, który poddaje się chromatografii na kolumnie z żelalem krzemionkowym (długość 70 cm, przekrój 4,5 cm) za pomocą eteru/heksanu 1:3, przy czym wartość R_f wynosi 0,25.

Analiza: $C_9H_{15}N_2O_5PS$. Ciężar cząsteczkowy: 294,3. obliczono:

C 36,7% H 5,1% N 9,5% P 10,5% S 10,9%
znaleziono:

C 36,7% H 5,0% N 9,5% P 10,5% S 10,7%
Analogicznie do przykładów I—XL można również wytwarzać następujące związki o ogólnym wzorze 1.

Przykład XLI. N-metyloamid estru 0-metylo-
wego-0-2-metoksy-4-etoksy-pirymidynylo-6/
kwasu fosforowego. Temperatura topnienia: 78—
—79°C (bezbarwny proszek).

Analiza: $C_9H_{16}N_3O_5P$. Ciężar cząsteczkowy: 277,2. obliczono: C 39,0% H 5,8% N 15,2% P 11,2%
znaleziono: C 39,3% H 6,0% N 15,4% P 11,3%

Przykład XLII. N-metyloamid estru 0-metylo-
-0-2-metylotio-4-metylotiopirymidynylo-6/
kwasu fosforowego. Wartość R_f : 0,1 (na płytkach cienkowarstwowych z żelu krzemionkowego, stosując eter jako środek eluujący). Temperatura topnienia: 71—72°.

Analiza: $C_8H_{14}N_3O_5PS_2$. Ciężar cząsteczkowy: 295,3. obliczono:

C 32,5% H 4,8% N 14,2% P 10,5% S 21,7%
znaleziono:

C 33,5% H 5,2% N 14,3% P 9,7% S 21,5%
Związki o wzorze 1 można również otrzymać według następującego przykładu:

Przykład XLIII. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-
-0-2-etoksy-4-metoksypirymidynylo-6/

17,0 g (0,1 mola) 2-etoksy-4-metoksy-6-hydroksypirymidyny i 30,4 g (0,22 moli) kwaśnego węglanu potasu zawieszają się w mieszaninie 200 ml absolutnego acetonitrylu i 10 ml pirydyny i mieszaninę ogrzewa do temperatury 40°. Następnie wkradla się powoli (reakcja egzotermiczna) w temperaturze wewnętrznej 40—45° 16,0 g (0,1 moli) chlorku kwasu dwumetylotiofosforowego. Miesza się w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 40°, następnie dodaje 300 ml toluenu i wytrząsa z 300 ml nasyconego roztworu kwaśnego węglanu sodowego, a następnie z 300 ml wody, suszy fazę organiczną nad bezwodnym siarczanem sodowym i po odsączeniu odparowuje na wyparce rotacyjnej w temperaturze 50°. Otrzymuje się bezbarwny olej, który chromatografuje się za pomocą eteru na kolumnie z żelalem krzemionkowym ($R_f=0,65$). Substancja ta jest identyczna ze związkiem wytworzonym według przykładu XXXIX.

Powyższą reakcję można również prowadzić w analogiczny sposób, stosując jako środowisko reakcyjne octan etylu, dwumetyloformamid, chlorobenzen, acetonitryl, dioksan itd.

Analogicznie jak opisano w przykładach I—XLIII, można otrzymać również następujące związki o ogólnym wzorze 1, w którym R_4 oznacza grupę -OR, lub -SR, a Z oznacza atom tlenu. Podane wartości R_f odnoszą się do chromatografii cienkowarstwowej na płytkach z żelu krzemionkowego ze wskaźnikiem fluorescencyjnym w podanych środkach rozwijających.

Przykład LXI. Tionofosforan 0,0-dwumetylo-
-2-etoksy-4-metoksypirymidynylo-6/

Do zawiesiny 76,8 g (0,4 moli) soli sodowej 2-etoksy-4-metoksy-6-hydroksypirymidyny w 400 ml toluenu absolutnego wprowadza się 75,6 g (0,4 moli) chlorku kwasu dwumetylotiofosforowego w 100 ml absolutnego toluenu i mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w ciągu 7,5 godzin w temperaturze 80°. Po ochłodzeniu przemywa się jeden raz 200 ml l n roztworu wodorotlenku sodowego, następnie wytrząsa się trzykrotnie z porcjami po 200 ml wody i fazę organiczną odparowuje na wyparce rotacyjnej w temperaturze 50°, otrzymując jako pozostałość żółty olej.

Surowy produkt chromatografuje się na kolumnie z żelalem krzemionkowym (długość 49 cm, przekrój 7 cm), stosując eter/heksan 1:3 jako środek eluujący. Otrzymuje się bezbarwny olej o $R_f=0,33$.

Analiza: $C_{11}H_{19}N_2O_5PS$. Ciężar cząsteczkowy: 322,3. obliczono:

C 41,0% H 5,9% N 8,7% P 9,6% S 9,9%
znaleziono:

C 40,9% H 6,6% N 8,6% P 9,4% S 10,0%

Analogicznie do przykładów I—LXI można również otrzymać związki o wzorze 1 wymienione w przykładach LXII—XCVI. Stosowane w chromatografii cienkowarstwowej środki rozwijające podane są na końcu tablicy.

Związki wyjściowe o wzorze ogólnym 2 można wytwarzać w następujący sposób.

Przykład XCVII. 2-dwumetyloamino-4-metoksypirymidyna

Do 91,5 g (0,5 moli) 2-dwumetyloamino-4,6-dwuhydroksypirymidyny wprowadza się, mieszając, 500

Przykład nr	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	O	Y	Wzór sumaryczny ciężar cząsteczkowy	Temperatura topnienia °C R _f	A n a l i z a %					
									obliczono znaleziono					
									C	H	N	P	S	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
XLIV	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	-SCH ₃	S	O	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS ₂ 324,4	olej	37,0	5,3	8,6	9,5	19,8	
XLV	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-OCH ₃	S	O	C ₉ H ₁₅ N ₂ O ₅ PS	olej 0,55 ⁵⁾	35,2	5,3	7,6	10,7	19,9	
XLVI	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-OCH ₃	O	O	C ₉ H ₁₅ N ₂ O ₆ P 294,3	olej 0,55 ²⁾	36,7	5,1	9,5	10,5	10,9	
XLVII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	O	O	C ₉ H ₁₅ N ₂ O ₆ P 278,2	olej 0,55 ³⁾	37,0	5,5	9,6	10,5	10,6	
XLVIII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₆ P 292,2	olej 0,25 ²⁾	38,9	5,4	10,1	11,1	—	
XLVIII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₅ PS	olej 0,25 ²⁾	39,7	5,6	10,3	10,6	—	
XLIX	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₆ P 308,3	olej 0,3 ⁴⁾	41,1	5,9	9,6	10,6	—	
L	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ P 304,3	olej 0,35 ²⁾	42,8	6,3	9,7	9,6	—	
L	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₄ PS	olej	39,0	5,6	9,1	10,0	10,4	
LI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-OCH ₃	O	O	C ₁₁ H ₁₉ N ₂ O ₄ P 320,3	olej 0,55 ²⁾	39,3	5,6	9,1	10,1	10,4	
LII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-OC ₂ H ₅	O	O	C ₉ H ₁₅ N ₂ O ₄ P 278,2	olej 0,2 ²⁾	47,4	7,0	9,2	10,2	—	
LIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	-OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₁ H ₁₉ N ₂ O ₆ P 306,3	olej 0,25 ²⁾	45,7	6,9	9,2	9,4	—	
LIV	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-OCH ₃	O	O	C ₉ H ₁₅ N ₂ O ₄ P 278,2	olej 0,3 ²⁾	45,0	6,6	8,7	9,7	10,0	
LIV	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-OCH ₃	O	O	C ₁₁ H ₁₉ N ₂ O ₆ P 306,3	olej 0,3 ²⁾	43,4	6,7	8,3	9,3	10,1	
LV	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OnC ₃ H ₇	S	O	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₅ PS 308,3	olej 0,15 ²⁾	43,1	6,3	9,1	10,1	—	
LVI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-SCH ₃	S	O	C ₁₁ H ₁₉ N ₂ O ₄ PS ₂ 338,4	olej 0,5 ⁵⁾	43,3	6,3	9,3	9,7	—	
LVII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	-SCH ₃	O	O	C ₉ H ₁₅ N ₂ O ₃ PS 294,3	40—41 0,25 ²⁾	38,9	5,4	10,1	11,1	—	
									38,6	5,6	10,2	11,2	—	
									43,1	6,3	9,1	10,1	—	
									43,1	6,4	9,3	9,9	—	
									36,4	5,0	10,6	11,7	—	
									37,1	5,3	10,7	11,1	—	
									39,0	5,6	9,1	10,0	10,4	
									39,0	5,8	9,2	9,9	10,2	
									39,0	5,7	8,3	9,2	19,0	
									39,1	6,0	8,4	9,0	18,3	
									36,7	5,1	9,5	10,5	10,9	
									37,7	5,4	9,7	10,1	10,8	

1	2	3	4	5	6	7	8	6	10				
LVIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-SCH ₃	O	O	C ₁₁ H ₁₉ N ₂ O ₅ PS 322,3 0,35 ²⁾	olej	41,0	5,9	8,7	9,6	9,9
LIX	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	S	O	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₄ PS ₂ 323,4 0,45 ¹⁾	olej	41,1 37,0 36,2	6,1 5,3 5,3	9,0 8,6 8,0	9,3 9,5 10,0	9,7 19,8 19,5
LX	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O ₅ PS 308,3	olej	39,0 40,6	5,6 5,9	9,1 9,4	10,0 9,1	10,4 11,0

Chromatografia na żelu krzemionkowym. Środek rozwijający: 1) eter : heksan = 1 : 1
2) eter
3) octan etylu
4) eter : heksan = 1 : 2
5) eter : heksan = 1 : 3
6) eter : heksan = 1 : 5

Przykład nr	R ₁	-ZR ₂	R ₃	R ₄	Q	Y	Wzór sumaryczny, ciężar cząsteczkowy	Temperatura topnienia °C R _f	A n a l i z a % obliczono znaleziono				
									C	H	N	P	S
1		3	4	5	6	7	8	9	10				
LXII	CH ₃	HNC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃	S	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₄ PS 307,3	olej 0,1 *	39,1	5,9	13,7	10,1	10,4
LXIII	CH ₃	HNn-C ₃ H ₇	C ₃ H ₅	OCH ₃	S	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₄ PS 321,3	olej 0,45 +	39,0	6,0	13,4	10,1	10,6
LXIV	CH ₃	HN-izoC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	OCH ₃	S	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₄ PS 321,3	olej 0,5 +	41,1	6,6	13,1	9,6	10,0
LXV	CH ₃	HNCCH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₃	O	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ P 277,2	74—76	41,4	6,3	13,0	9,5	10,1
LXVI	CH ₃	HNC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OCH ₃	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	41,1	6,3	13,1	9,6	10,0
LXVII	CH ₃	HN-nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	OCH ₃	O	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P 305,3	olej	40,1	5,8	12,9	9,6	10,2
LXVIII	CH ₃	HN-izoC ₃ H ₇	C ₃ H ₅	OCH ₃	O	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P 305,3	53—56	39,0	6,0	15,2	11,2	—
LXIX	CH ₃	HNCCH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	38,3	6,2	15,1	10,8	—
LXX	CH ₃	HNCCH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P 305,3	olej	41,2	6,6	14,4	10,6	—
LXXI	CH ₃	HNC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	42,3	6,6	13,7	9,8	—
LXXII	CH ₃	HNC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P 305,3	olej	43,3	6,6	13,8	10,1	—
LXXIII	CH ₃	HN-nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₂ H ₂₂ N ₃ O ₃ P 319,3	olej	44,5	6,8	14,5	10,0	—
LXXIV	CH ₃	HN-nC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₄ PS 307,3	olej	43,3	6,6	13,8	10,1	—
LXXV	CH ₃	HNCCH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P 305,3	olej	42,5	6,8	12,9	9,6	—
LXXVI	CH ₃	HNC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₂ H ₂₂ N ₃ O ₃ P 319,3	olej	41,2	6,2	14,4	10,6	—
LXXVII	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₄ PS 335,4	olej	41,5	6,5	13,9	11,2	—
LXXVIII	CH ₃	HNC ₂ H ₅	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₄ PS 293,3	olej	39,1	5,9	13,7	10,1	10,4
LXXIX	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ P 277,2	olej	38,1	6,0	13,3	10,2	11,8
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	41,1	6,3	13,1	9,6	10,0
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ P 264,2	olej	40,9	6,3	12,6	10,1	10,7
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₂ H ₂₂ N ₃ O ₃ P 319,3	olej	43,3	6,6	13,8	10,1	—
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	43,3	6,8	13,8	9,6	—
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P 305,3	olej	45,1	6,9	13,2	9,7	—
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₂ H ₂₂ N ₃ O ₃ P 319,3	olej	46,3	7,3	12,5	9,1	9,6
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	43,0	6,6	12,5	9,2	10,1
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ P 277,2	olej	42,6	6,5	12,3	9,2	10,9
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	36,9	5,5	14,3	10,6	10,9
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P 305,3	olej	36,7	5,5	14,5	10,4	11,3
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	39,1	5,9	13,7	10,1	10,4
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ P 264,2	olej	38,2	6,4	13,6	10,8	11,4
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	39,0	5,8	15,2	11,2	—
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ P 305,3	olej	38,8	5,8	15,1	10,6	—
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	41,2	6,2	14,4	10,4	—
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ P 264,2	olej	41,5	6,3	14,6	9,9	—
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ P 291,2	olej	36,5	5,4	16,0	11,8	—
	CH ₃	HNCCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ P 264,2	olej	37,0	5,4	16,0	11,2	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	10			
LXXX	CH ₃	HNC ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	O	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ P 278,2	64—66	39,0	5,8	15,2	11,2	—
LXXXI	CH ₃	HNC ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	S	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₄ PS 293,3	olej	37,8	6,0	15,0	10,8	—
LXXXII	CH ₃	HNCH ₃	CH ₃	OnC ₃ H ₇	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₅ P 291,2	0,13**	36,9	5,5	14,3	10,6	10,9
LXXXIII	CH ₃	HNCH ₃	CH ₃	OnC ₃ H ₇	S	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₄ PS 307,3	63—64	36,2	5,8	14,2	10,1	11,0
LXXXIV	C ₃ H ₇	HNCH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	O	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₅ P 305,3	56—57	41,2	6,2	14,4	10,6	—
LXXXV	C ₂ H ₅	N/C ₂ H ₅ /2	CH ₃	OC ₂ H ₅	S	O	C ₁₃ H ₂₂ N ₃ O ₄ PS 349,3	70—71	41,5	6,4	14,2	10,7	—
LXXXVI	CH ₃	HNCH ₃	C ₂ H ₅	SCH ₃	S	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₃ PS ₂ 309,3	olej	39,1	5,9	13,7	10,1	10,4
LXXXVII	CH ₃	HNC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SCH ₃	S	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₄ PS ₂ 323,4	0,75+	38,5	6,0	13,1	10,0	10,6
LXXXVIII	CH ₃	HNnC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	SCH ₃	S	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS ₂ 337,4	olej	43,3	6,6	13,8	10,1	—
LXXXIX	CH ₃	HNCH ₃	C ₂ H ₅	SCH ₃	O	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₄ PS 293,3	0,15+	43,7	6,5	14,3	10,1	—
XC	CH ₃	HNC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SCH ₃	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₄ PS 307,3	56—57	44,7	6,9	12,0	8,9	9,2
XCI	CH ₃	HNnC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	SCH ₃	S	O	C ₁₁ H ₂₀ N ₃ O ₃ PS ₂ 337,4	0,75+	44,7	7,2	12,3	9,3	9,3
XCII	CH ₃	HN-izoC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	SCH ₃	O	O	C ₉ H ₁₆ N ₃ O ₄ PS 293,3	olej	34,9	5,2	13,6	10,0	20,7
XCIII	CH ₃	HN-izoC ₃ H ₇	C ₂ H ₅	SCH ₃	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₄ PS 307,3	0,6+	33,4	5,4	13,8	9,9	20,5
XCIV	CH ₃	HNOH ₃	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	S	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₃ PS ₂ 322,3	olej	37,1	5,6	13,0	9,6	19,8
XCV	CH ₃	HNCH ₃	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	O	O	C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O ₄ PS 307,3	0,13+	36,8	5,8	13,2	9,3	20,2
XCVI	CH ₃	HNCH ₃	CH ₃	SCH ₃	S	S	C ₆ H ₁₄ N ₃ O ₃ PS ₃ 311,4	olej	39,1	5,9	13,7	10,1	10,4
								0,05***	39,4	6,3	13,8	10,0	10,5
								olej	30,9	4,5	13,5	9,9	30,3
								0,53+	29,9	4,9	12,8	10,5	30,9

Chromatografia cienkowarstwowa na żelu krzemionkowym, środek rozwijający:

+ = eter

\$ = octan etylu

* = eter : heksan (1 : 3)

** = eter : heksan (1 : 2)

*** = eter : heksan (1 : 1)

ml 1 n roztworu wodorotlenku sodowego. Roztwór miesza się krótko w temperaturze 50°, po czym temperaturę doprowadza się do 20° i wkrapla do klarownego roztworu w ciągu 1 godziny 63 g (0,5 moli) siarczanu dwumetylowego, przy czym wartość pH utrzymuje się w granicach 7,5–8 przez dalsze dodawanie 1n roztworu wodorotlenku sodowego. Łącznie zużywa się jeszcze około 100 ml 1n roztworu wodorotlenku sodowego. Miesza się jeszcze w ciągu 5 godzin w temperaturze pokojowej, po czym w temperaturze 5° odsąca się wydzielone kryształy i przemywa wodą. Następnie krystalizat ługuje się na ciepło 1500 ml czterochloru węgla przy użyciu mieszadła wiracyjnego. Następnie odsysa się nierozpuszczalne składniki i zatęża roztwór w czterochloru węgla, przy czym następuje krystalizacja, po czym dodaje 200 ml eteru naftowego. Odsysa się, przemywa eterem naftowym i suszy w wysokiej próżni w temperaturze 80°. Produkt można ewentualnie przekrystalizować z benzenu. Temperatura topnienia produktu wynosi 165–166°.

Analiza: $C_9H_{15}N_3O_2$ ciężar cząsteczkowy: 197,2
obliczono: C 54,8% H 7,7% N 21,3% O 16,2%
znaleziono: C 54,5% H 7,4% N 21,1% O 16,3%

Analogicznie do przykładu XCVII można wytwarzać też następujące związki o ogólnym wzorze 2.

Przykład XCVIII. 2-dwumetyloamino-4-metoksy-6-hydroksypirymidyna
Temperatura topnienia 215–216°.

Analiza: $C_9H_{11}N_3O_2$ ciężar cząsteczkowy: 169,2
obliczono: C 49,7% H 6,6% N 24,8% O 18,9%
znaleziono: C 49,7% H 6,4% N 24,7% O 19,0%

Przykład XCIX. 2-dwu-n-propyloamino-4-metoksy-6-hydroksypirymidyna
Temperatura topnienia 116–117°.

Analiza: $C_{11}H_{19}N_3O_2$ ciężar cząsteczkowy: 225,3
obliczono: C 58,6% H 8,5% N 18,7% O 14,2%
znaleziono: C 59,3% H 8,6% N 18,2% O 14,4%

Przykład C. 2-dwumetyloamino-4-etoksy-6-hydroksypirymidyna

155,2 g (1 mol) 2-dwumetyloamino-4,6-hydroksypirymidyny miesza się z 1000 ml 1n roztworu wodorotlenku sodowego i ogrzewa krótko do temperatury 50°. Następnie wkrapla się w ciągu 2 godzin w temperaturze 40–45° 70 g (1 mol) siarczanu dwumetylowego. W czasie wkraplania utrzymuje się wartość pH 7,5–8,0 za pomocą dodawania 1n roztworu wodorotlenku sodowego. Zużywa się jeszcze około 500 ml 1n roztworu wodorotlenku sodowego. Następnie miesza się w ciągu 6 godzin w temperaturze 40°, odsąca, przemywa niewielką ilością wody i suszy w wysokiej próżni w temperaturze 90°. Otrzymany związek można przekrystalizować z benzenu. Temperatura topnienia wynosi 195°. W celu polepszenia wydajności fazy wodną można ekstrahować chloroformem. Po wysuszeniu roztworu chloroformowego za pomocą siarczanu sodowego otrzymuje się po odparowaniu kryształy, które można przekrystalizować z benzenu.

Analiza: $C_9H_{13}N_3O_2$ ciężar cząsteczkowy: 183,2
obliczono: C 52,4% H 7,2% N 22,9% O 17,5%
znaleziono: C 52,4% H 7,0% N 22,9% O 17,8%

Analogicznie do przykładu C można również otrzymać następujące związki o ogólnym wzorze 2.

Przykład CI. 2-dwuetiloamino-4-etoksy-6-hydroksypirymidyna

Temperatura topnienia: 144–145°.

Analiza: $C_{10}H_{17}N_3O_2$ ciężar cząsteczkowy: 211,26
obliczono: C 57,0% H 8,1% N 19,9% O 15,1%
znaleziono: C 57,5% H 8,2% N 19,8% O 15,3%

Przykład CII. 2-dwu-n-propyloamino-4-etoksy-6-hydroksypirymidyna

Temperatura topnienia: 132–133°.

Analiza: $C_{12}H_{21}N_3O_2$ ciężar cząsteczkowy: 239,32
obliczono: C 60,2% H 8,6% N 17,6% O 13,4%
znaleziono: C 60,1% H 8,6% N 17,4% O 13,5%

Przykład CIII. 2-metoksy-4-etoksy-6-hydroksypirymidyna

14,2 g (0,1 moli) 2-metoksy-4,6-dwuhydroksypirymidyny miesza się z 50 ml 2n roztworu wodorotlenku sodowego i miesza w ciągu 1/2 godziny ogrzewając do temperatury 50°. Następnie wkrapla się, mieszając, w ciągu 20 minut 17,0 g (0,11 moli) siarczanu dwumetylowego, przy czym wartość pH utrzymuje się możliwie w granicach 8–8,2 drogą dodawania 2n roztworu wodorotlenku sodowego. Następnie miesza się dalej w temperaturze 50° dodając ewentualnie 2n roztworu wodorotlenku sodowego, aż wartość pH pozostanie stała (około 3 godzin).

Następnie mieszaninę chłodzi się do temperatury 0°, odsysa osad i przemywa niewielką ilością etanolu. Po wysuszeniu w wysokiej próżni w temperaturze 80° temperatura topnienia produktu wynosi 192–194°.

Analiza: $C_7H_{10}N_2O_3$ ciężar cząsteczkowy: 170,2
obliczono: C 49,4% H 5,9% N 16,5% O 28,2%
znaleziono: C 49,5% H 5,8% N 16,1% O 27,9%

Przykład CIV. 2-metoksy-4-metoksy-6-hydroksypirymidyna

142 g (1 mol) 2-metoksy-4,6-dwuhydroksypirymidyny miesza się z 500 ml 2n roztworu wodorotlenku sodowego i miesza w ciągu 1 godziny w temperaturze 50°. Następnie chłodzi się do temperatury pokojowej i wkrapla, mieszając, 139 g (1,1 moli) siarczanu dwumetylowego, przy czym utrzymuje się wartość pH w granicach 8,0–8,2 drogą dodawania 2n roztworu wodorotlenku sodowego. Miesza się jeszcze w ciągu 2 godzin w temperaturze 50°, następnie chłodzi się do temperatury pokojowej i ekstrahuje chloroformem. Po wysuszeniu fazy chloroformowej nad siarczanem sodowym usuwa się rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się biały proszek. Po wylugowaniu na ciepło eterem /chloroformem/ 1:1/ otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 197–201°.

Analiza: $C_8H_9N_3O_3$ ciężar cząsteczkowy: 156,1
obliczono: C 46,1% H 5,1% N 17,9% O 30,8%
znaleziono: C 46,3% H 5,0% N 17,7% O 31,6%

Przykład CV. 2-metylotio-4-etoksy-6-hydroksypirymidyna

31,6 g (0,2 moli) 2-metylotio-4,6-dwuhydroksypirymidyny miesza się z 100 ml 2n roztworu wodorotlenku sodowego i miesza w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 50°. Następnie, mieszając, wkrapla się w temperaturze 50° 34,0 g (0,22 moli)

siarczanu dwumetylowego, przy czym utrzymuje się wartość pH 8—8,2 drogą dodawania 2n roztworu wodorotlenku sodowego. Pod koniec wkraplania wytrąca się osad. Następnie miesza się jeszcze w ciągu 1 godziny w temperaturze 50°, chłodzi mieszankę do 0° i sący. Osad przemywa się zimnym etanolem, a następnie eterem i suszy w wysokiej próżni w temperaturze 80°. Tak otrzymany biały proszek topnieje w temperaturze 185—187°.

Analiza: $C_7H_{10}N_2O_2S$ ciężar cząsteczkowy: 186,2 obliczono:

C 45,1% H 5,4% N 15,0% O 17,2% S 17,2% znaleziono:

C 44,8% H 5,4% N 15,0% O 17,6% S 17,1%

Przykład CVI. 2-metylotio-4-metoksy-6-hydroksypirymidyna

15,8 g (0,2 moli) 2-metylotio-4,6-dwuhydroksypirymidyny wprowadza się, energicznie mieszając, do 100 ml 2n roztworu wodorotlenku sodowego i miesza w ciągu 1/2 godziny w temperaturze 50°. Następnie chłodzi się do temperatury pokojowej i mieszając wkrapla 13,9 g (0,11 moli) siarczanu dwumetylowego, przy czym wartość pH utrzymuje się w granicach 8—8,2 drogą dodawania 2n roztworu wodorotlenku sodowego. Po zakończeniu wkraplania wytrąca się osad. Miesza się jeszcze w ciągu 2,5 godziny w temperaturze 50°, utrzymując wartość pH w granicach 8—8,3, chłodzi do temperatury 0° i sący. Tak otrzymany biały proszek topnieje w temperaturze 193—195°.

Analiza: $C_8H_{13}N_2O_2S$ ciężar cząsteczkowy: 172,2 obliczono:

C 41,9% H 4,7% N 16,3% O 18,6% S 18,6% znaleziono:

C 41,7% H 4,6% N 16,5% O 18,8% S 18,4%

Przykład CVII. 2-dwumetyloamino-4-n-propoksy-6-hydroksypirymidyna

124 g (0,8 moli) 2-dwumetyloamino-4,6-dwuhydroksypirymidyny miesza się z 800 ml 1n roztworu wodorotlenku sodowego w ciągu 1 godziny w temperaturze 60°. Następnie w ciągu 1 godziny wkrapla się w temperaturze 90° 171 g (0,8 moli) estru n-propyloвого kwasu p-toluenosulfonowego i utrzymuje wartość pH w granicach 8—8,5 przez dalsze wkraplanie 1n roztworu wodorotlenku sodowego. Miesza się jeszcze w ciągu 16 godzin w temperaturze 90°, po czym pozostawia do ochłodzenia do temperatury 5°, zobojętnia lodowatym kwasem octowym i pozostawia jeszcze na okres 6 godzin w temperaturze pokojowej. Następnie odsysa się wytrącone kryształy i przemywa wodą, rozpuszcza w około 700 ml chloroformu, suszy nad siarczanem sodowym i odparowuje do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość ługuje się na ciepło 500 ml eteru naftowego, odsysa i przekrystalizowuje z benzenu, przemywa eterem naftowym i suszy w wysokiej próżni w temperaturze 60°. Otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 194—195°.

Analiza: $C_9H_{15}N_2O_2$ ciężar cząsteczkowy: 197,24 obliczono: C 54,8% H 7,7% N 21,3% znaleziono: C 54,5% H 7,7% N 21,3%

Przykład CVIII. 2-dwumetyloamino-4-etylotio-6-hydroksypirymidyna

17,4 (0,1 moli) 2-dwumetyloamino-4-chloro-6-hydroksypirymidyny i 21 g (0,25 moli) tioetanolanu sodowego rozpuszcza się w 100 ml absolutnego etanolu. Klarowny roztwór ogrzewa się w naczyniu ciśnieniowym w temperaturze 100° w ciągu 3 dni. Po ochłodzeniu roztwór odparowuje się do sucha pod obniżonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w 500 ml wody, traktuje węglem zwierzęcym, a wartość pH w przesączu doprowadza do 5—6 za pomocą lodowatego kwasu octowego. Wydzielony produkt odsysa się w temperaturze 5°, przemywa 200 ml zimnej wody i suszy pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 90°. Otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 184—185°.

Analiza: $C_8H_{13}N_2OS$ ciężar cząsteczkowy: 199,27 obliczono: C 48,2% H 6,6% N 21,1% S 16,1% znaleziono: C 48,1% H 6,7% N 21,2% S 16,1%

Analogicznie do przykładu CVIII można otrzymać również następujący związek.

Przykład CIX. 2-dwumetyloamino-4-metylotio-6-hydroksypirymidyna

Temperatura topnienia: 233—234°.

Analiza: $C_7H_{11}N_2OS$ ciężar cząsteczkowy: 185,5 obliczono: C 45,3% H 6,0% N 22,6% S 17,3% znaleziono: C 45,7% H 6,1% N 22,7% S 17,1%

Związki wyjściowe o wzorze ogólnym 2 można wytworzyć też w następujący sposób: *

Przykład CX. 2-etoksy-4-metoksy-6-hydroksypirymidyna

Do roztworu 156 g (1,0 mol) 2-etoksy-4,6-dwuhydroksypirymidyny w 1000 ml 1n roztworu wodorotlenku sodowego wprowadza się w ciągu 15 minut 139 g (1,1 moli) siarczanu dwumetylowego. Obniżając się w czasie reakcji wartość pH otrzymuje się na poziomie około 7,5 przez dodawanie 1n roztworu wodorotlenku sodowego, prowadząc kontrolę za pomocą pH — metru. Gdy wartość pH utrzymuje się na stałym poziomie, mieszankę miesza się jeszcze dalej w ciągu 1 godziny, odsącza osad i przemywa go dwukrotnie porcjami po 250 ml wody i suszy w temperaturze 80°C pod obniżonym ciśnieniem. Otrzymuje się bezbarwny proszek o temperaturze topnienia 146—148°.

Analiza: $C_7H_{10}N_2O_3$ ciężar cząsteczkowy: 170,2 obliczono: C 49,4% H 5,9% N 16,5% O 28,2% znaleziono: C 49,1% H 5,9% N 16,6% O 28,4%

Analogicznie do poprzednich przykładów można wytworzyć też następujące związki o wzorze 2:

Przykład CXI. 2,4-dwu-/metylotio/-6-hydroksypirymidyna

Temperatura topnienia: 195—198°.

Analiza: $C_8H_9N_2OS_2$ ciężar cząsteczkowy: 204,2 obliczono:

C 38,3% H 4,3% N 14,9% O 8,5% S 34,1% znaleziono:

C 38,4% H 4,4% N 14,9% O 9,0% S 33,7%

Przykład CXII. 2,4-dwuetoksy-6-hydroksypirymidyna

Temperatura topnienia: 137—139°.

Analiza: $C_8H_{12}N_2O_3$ ciężar cząsteczkowy: 184,3 obliczono: C 52,2% H 6,6% N 15,2% znaleziono: C 52,3% H 6,6% N 15,1%

Przykład CXIII. 2-n-propoksy-4-metoksy-6-hydroksypirymidyna

Temperatura topnienia: 117—119°.

Analiza: $C_8H_{12}N_2O_3$. Ciężar cząsteczkowy: 184,3

obliczono: C 52,2% H 6,6% N 15,2% O 26,1%

znaleziono: C 52,6% H 6,8% N 15,5% O 26,6%

Przykład CXIV. 2-etylotio-4-etoksy-6-hydroksypirymidyna

Temperatura topnienia: 120–121°.

Analiza: $C_8H_{12}N_2O_3S$ ciężar cząsteczkowy: 200,3

obliczono:

C 48,0% H 6,0% N 14,0% O 16,0% S 16,0%

znaleziono:

C 47,6% H 6,0% N 13,7% O 16,3% S 16,3%

Związki wyjściowe o wzorze 4, w którym R_4 oznacza grupę $-SR_7$, a M_1 oznacza atom wodoru, można wytworzyć w następujący sposób:

Przykład CXV. 2-metylotio-4,6-dwuhydroksypirymidyna

Przy wykonywaniu następującego przepisu niezbędne jest stosowanie maski gazowej i rękawic.

600 g (4,15 moli) kwasu tiobarbiturowego rozpuszcza się w 8 litrach 2n roztworu wodorotlenku sodowego. Następnie wkrapla się, mieszając, w temperaturze pokojowej 523 g (4,15 moli) siarczanu dwumetylowego w ciągu 15 minut, przy czym temperatura wzrasta do około 38°. Roztwór pozostawia się bez chłodzenia do przeżegowania w ciągu 3 godzin, po czym zagotowuje mieszaninę w ciągu około 10 minut, traktuje węglem zwierzęcym i po ochłodzeniu nastawia wartość pH na 1 za pomocą 900 ml stężonego kwasu solnego. Podczas chłodzenia lodem wykryszalizowuje produkt w postaci bezbarwnych igieł. Produkt odsącza się i przemywa około 2 litrami lodowato zimnej wody.

Analiza: $C_8H_8N_2O_2S$ ciężar cząsteczkowy: 158,2

obliczono:

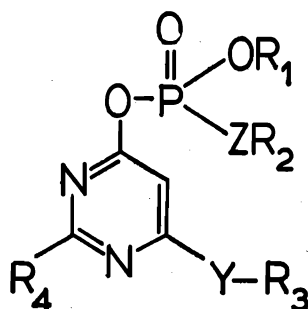
C 38,0% H 3,8% N 17,7% S 20,3% O 20,3%

znaleziono:

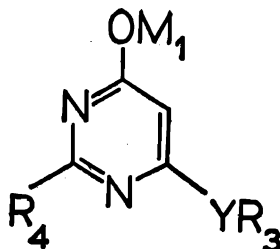
C 38,8% H 3,8% N 17,6% S 20,2% O 20,1%

Zastrzeżenie patentowe

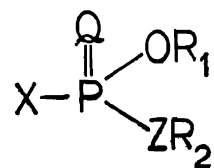
Sposób wytwarzania nowych estrów pirymidynowych kwasu fosforowego o ogólnym wzorze 1, w którym R_1 i R_2 , jednakowe lub różne, oznaczają ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1–5 atomach węgla, R_3 oznacza ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, rodnik cykloalkilowy o 3–8 atomach węgla, rodnik fenyłowy ewentualnie podstawiony atomami chloru, bromu i/lub rodnikami alkilowymi o 1–3 atomach węgla, R_4 oznacza grupę $-NR_5R_6$, $-OR_7$ lub $-SR_7$, przy czym R_5 i R_6 oznaczają atom wodoru lub ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, albo R_5 i R_6 wraz z atomem azotu tworzą pierścień heterocykliczny, R_7 oznacza ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1–6 atomach węgla, a Q oznacza atom tlenu lub siarki, Y oznacza atom tlenu lub siarki, a Z oznacza atom tlenu lub grupę $-NR_8$, przy czym R_8 oznacza atom wodoru lub ewentualnie rozgałęziony rodnik alkilowy o 1–5 atomach węgla, **znamienny tym**, że związek o wzorze ogólnym 2, w którym R_3 , R_4 i Y mają znaczenie wyżej podane, a M_1 oznacza atom wodoru lub kation, taki jak zwłaszcza kation sodu lub potasu, poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym 3, w którym R_1 , R_2 , Q i Z mają znaczenie wyżej podane, a X oznacza atom chlorowca, korzystnie chloru.



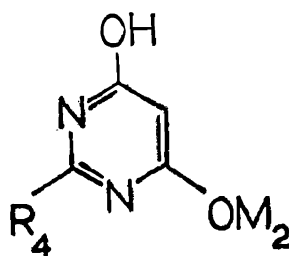
WZÓR 1



WZÓR 2



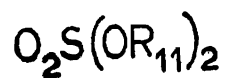
WZÓR 3



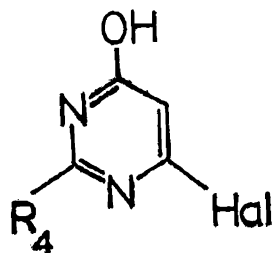
WZÓR 4



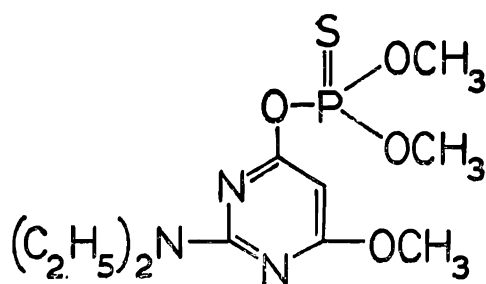
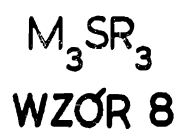
WZÓR 5



WZÓR 6



WZÓR 7



WZÓR 9

