



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.12.79 (P. 220 884)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.09.81

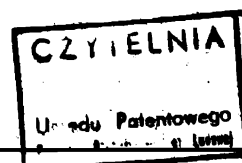
Opis patentowy opublikowano: 15.03.1985

Int. Cl⁸

C07D 263/56

C07D 413/06

C07D 233/86



Twórcy wynalazku: Tadeusz Lesiak, Mirosława Dynus

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania 1-karboetoksymetylo-5 [(3-etylo-2-benzoksazolinylideno)etylideno]-3-fenyl-2-tiohydantoiny

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1-karboetoksymetylo-5 [(3-etylo-2-benzoksazolinylideno)etylideno]-3-fenyl-2-tiohydantoiny o wzorze przedstawionym na rysunku.

Związek ten stanowi nowy wysoce aktywny sensybilizator optyczny do halogenosrebrowych emulsji fotograficznych, zwłaszcza przeznaczonych do produkcji różnego typu błon graficznych.

Sposobem według wynalazku nowy związek wytwarza się na drodze reakcji kondensacji jodku 2-/2-acetanilidowinylo-/3-etylobenzoksazoloniowego z 1-karboetoksymetylo-3-fenyl-2-tiohydantoiną w obecności rozpuszczalnika organicznego i trójetylaminy jako katalizatora, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

Jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się korzystnie alkohol etylowy. Jodek 2-/2-acetanilidowinylo-/3-etylobenzoksazoloniowy otrzymuje się z jodku 2-metylo-3-etylobenzoksazoloniowego, który uzyskuje się z 2-metylobenzoksazolu.

2-Metylobenzoksazol otrzymuje się w wyniku reakcji o-aminofenolu z bezwodnikiem octowym poprzez wkroplenie do o-aminofenolu bezwodnika octowego w temperaturze 273 K, a następnie ogrzewanie mieszaniny reakcyjnej w temperaturze 353—363 K. Produkt tej reakcji wydziela się z mieszaniny poreakcyjnej poprzez oddestylowanie kwasu octowego, zebranie frakcji wrzącej w temperaturze 403—478 K oraz redestylację. Otrzymany 2-metylobenzoksazol ogrzewa się z jodkiem etylu

2

w temperaturze wrzenia w czasie nie krótszym niż 40 godzin, po czym uzyskuje się po przemyciu acetonem czysty jodek 2-metylo-3-etylobenzoksazoloniowy.

5 W celu wytworzenia wyjściowego jodku 2-/2-acetanilidowinylo-/3-etylobenzoksazoloniowego, jodek 2-metylo-3-etylobenzoksazoloniowy kondensuje się z dwufenyloformamidyną i bezwodnikiem octowym.

10 1-karboetoksymetylo-3-fenyl-2-tiohydantoinę otrzymuje się w wyniku reakcji iminodwuocanu dwuetylowego z izotiocyanianem fenylu. Iminodwuocan dwuetylowy wytwarza się z iminodwuacetonitrylu, w ten sposób, że do nasyconego chlorowodem alkoholu etylowego dodaje się iminodwuacetonitryl i wodę, po czym całość ogrzewa się przez okres 2 godzin w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

20 Następnie po dodaniu 27% roztworu chlorowodoru w alkoholu etylowym, mieszaninę reakcyjną utrzymuje się w temperaturze wrzenia przez 1,5 godziny. Wytrącony w trakcie reakcji chlorek amonu odsacza się, a przesącz zateża się pod zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku uzyskuje się surowy chlorowodorek iminodwuocanu dwuetylowego, z którego wydziela się w znany sposób iminodwuocan dwuetylowy.

30 W celu otrzymania 1-karboetoksymetylo-3-fenyl-2-tiohydantoiny, ogrzewa się iminodwuocan

dwuetylowy z izotiocyanianem fenylu przez okres 2 godzin w temperaturze 373–378 K.

Sposób według wynalazku objaśnia podany niżej przykład.

Przykład I. Otrzymywanie jodku 2-/2-acetanilidowinylo/-3-etylobenzoksazoloniowego.

a) 2-Metylobenzoksazol

W kolbie trójszyjnej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w mieszadło, chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszcza się 50 g (0,46 mola) o-aminofenolu, po czym powoli wkrapla się 150 cm³ bezwodnika octowego. W czasie tej czynności zawartość kolby energicznie miesza się, utrzymując temperaturę 273 K, a następnie ogrzewa w ciągu 6 godzin w temperaturze 353–363 K, po czym oddestylowuje się powstały kwas octowy. Z pozostałości wydzielą się na drodze destylacji frakcję wrzącą w temperaturze 403–478 K. W wyniku redestylacji tej frakcji w temperaturze 474–476 K otrzymuje się 48 g (78,7% wydajności teoretycznej) 2-metylobenzoksazolu o $n_D^{20} = 1,5490$.

b) Jodek 2-metylo-3-etylobenzoksazoloniowy

W kolbie o pojemności 100 cm³ umieszcza się 32 g (0,24 mola) 2-metylobenzoksazolu i 46 g (0,3 mola) jodku etylu, po czym całość ogrzewa się przez 48 godzin w temperaturze wrzenia. Uzyskany produkt oziębia się, a następnie powstałą krystaliczną masę przemywa acetonem. W wyniku otrzymuje się 41 g (59% wydajności teoretycznej) jodku 2-metylo-3-etylobenzoksazoloniowego w postaci żółtych kryształów o temperaturze topnienia 458–463 K.

c) Jodek 2-/2-acetanilidowinylo/-3-etylobenzoksazoloniowy

W kolbie jednoszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 5,78 g (0,02 mola) jodku 2-metylo-3-etylobenzoksazoloniowego, 3,92 g (0,02 mola) dwufenyloformamidyny i 30 ml bezwodnika octowego. Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 30 minut, po czym wytrącony osad odsącza się i przemywa acetonem. W wyniku otrzymuje się 5 g (57,6% wydajności teoretycznej) jodku 2-/2-acetanilidowinylo/-3-etylobenzoksazoloniowego w postaci lekko żółtych kryształów o temperaturze topnienia 478–483 K.

Przykład II. Otrzymywanie 1-karboetoksymetylo-5-fenilo-2-tiohydantoiny.

d) Iminodwuocetan dwuetylowy

W kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło i rurkę do doprowadzenia gazowego chlorowodoru umieszcza się 20 ml bezwodnego alkoholu etylowego, a następnie alkohol ten wysyca się suchym chlorowodorem (przyrost wagi o 4,3 g). Do przygotowanego w ten sposób roztworu dodaje się powoli 2,7 g (0,028 mola) iminodwuocetonitrylu, a następnie 1,05 g (0,056 mola) wody. Całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 2 godziny, po czym dodaje się jeszcze 2 ml 27% roztworu chlorowodoru w alkoholu etylowym i kontynuuje ogrzewanie w tej samej temperaturze jeszcze przez 1,5 godziny. Wytrącony chlorek amonu odsącza się, zaś przesącz zateża pod zmniejszonym ciśnieniem celem usunięcia chlorowodoru i alkoholu etylowego. Surowy produkt zubożają

się wodnym roztworem wodorotlenku sodowego i ekstrahuje octanem etylu. Połączone wyciągi suszy się nad siarczanem magnezu.

Powstały po oddestylowaniu rozpuszczalnika żółty olej destyluje się pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając pod ciśnieniem 2 hPa frakcję wrzącą w temperaturze 377 K, o $n_D^{20} = 1,4355$. Uzyskuje się 2,28 g iminodwuocetanu dwuetylowego, co stanowi 42,4% wydajności teoretycznej.

e) 1-Karboetoksymetylo-3-fenilo-2-tiohydantoina

W niewielkiej kolbie jednoszyjnej zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 2,28 g (0,012 mola) iminodwuocetanu dwuetylowego i 1,62 g (0,012 mola) izotiocyanianu fenylu, po czym pozostawia całość na 24 godziny. Następnie zestaloną po tym okresie mieszaninę reakcyjną ogrzewa się przez 2 godziny na łaźni olejowej w temperaturze 373–378 K. Powstałą surową 1-karboetoksymetylo-3-fenilo-2-tiohydantoinę krystalizuje się z alkoholu etylowego, uzyskując 2,9 g (86,3% wydajności teoretycznej) wymienionego związku w postaci białych kryształów o temperaturze topnienia 405–406 K.

Przykład III. Otrzymywanie 1-karboetoksymetylo-5-[3-etylo-2-benzoksazolinylideno/etylideno]-3-fenilo-2-tiohydantoiny.

W niewielkiej kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 0,44 g (0,001 mola) jodku 2-/2-acetanilidowinylo/-3-etylobenzoksazoloniowego, 0,28 g (0,001 mola) 1-karboetoksymetylo-3-fenilo-2-tiohydantoiny, 0,2 g (0,002 mola) trójetiloaminy i 5 ml alkoholu etylowego, po czym całość ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez okres 15 minut. Następnie zawartość kolby chłodzi się i odsącza wytrącony czerwony osad. Surowy preparat krystalizuje się z alkoholu etylowego z dodatkiem niewielkiej ilości trójetiloaminy.

Otrzymuje się 0,35 g (77,7% wydajności teoretycznej) 1-karboetoksymetylo-5-[3-etylo-2-benzoksazolinylideno/etylideno]-3-fenilo-2-tiohydantoiny w postaci czerwono-pomarańczowych kryształów o temperaturze topnienia 471–472 K. Identyfikację związku prowadzi się na podstawie analizy elementarnej i widmowej.

Dla wzoru $C_{24}H_{23}O_4N_3S$:

obliczono: 64,14% C, 5,12% H, 9,35% N; otrzymano: 64,17% C, 5,09% H, 9,28% N; NMR /CDCl₃, ppm/ 1,24/t, CH₂-CH₂CH₃/; 3,73 i 4,20/q, q, 2H, 2H, 2-CH₂CH₃/; 4,91/s, 2H, -N-CH₂-/; 6,24-7,35/m, 11H, =CH-CH=, aromat./; IR/KBr, cm⁻¹/; 935/C-O-C/; 1610,1645/C=C/; 1710,1750/C=O/.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania 1-karboetoksymetylo-5-[3-etylo-2-benzoksazolinylideno/etylideno]-3-fenilo-2-tiohydantoiny, znamienny tym, że jodek 2-/2-acetanilidowinylo/-3-etylobenzoksazoloniowy poddaje się reakcji kondensacji z 1-karboetoksymetylo-3-fenilo-2-tiohydantoiną w obecności rozpuszczalnika organicznego i trójetiloaminy jako katalizatora, w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się korzystnie alkohol etylowy.

