

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

104584

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

Zgłoszono: 31.12.76 (P.195013)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.07.78

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1980

Int. Cl². C07D 487/04

CZYTELNIA

**Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej**

Twórcy wynalazku: Tadeusz Lesiak, Barbara Gnicewicz, Bronisław Siła,
Ryszard Jurkowski, Edmund Poras, Stanisław Schodziński,
Krystyna Hyżewicz
Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania 2-alkilotio-5-alkilo- s-triazolo-(1,5-a) pirymidyn(6H)onów-7

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 2-alkilotio-5-alkilo-s-triazolo(1,5-a) pirymidyn(6H)onów-7 o ogólnym wzorze 5, w którym R^1 i R^2 oznaczają identyczne lub różne rodniki alkilowe o 1–5 atomach węgla. Związki wytworzone sposobem według wynalazku stanowią obszerną grupę wysoce aktywnych stabilizatorów fotograficznych, chroniących skutecznie emulsję błon i papierów przed samorzutnym zadymianiem.

Dotychczas nie jest znany sposób wytwarzania tych związków.

Sposobem według wynalazku 2-alkilotio-5-alkilo-s-triazolo(1,5-a) pirymidyn(6H)ony-7 o ogólnym wzorze 5, w którym R^1 i R^2 mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się w ten sposób, że N,N'-dwutiokarbamylohydrazynę o wzorze 1 poddaje się konwersji na ester dwualkilowy kwasu hydrazo-N,N'-dwo-(iminokarbatiolowego) o ogólnym wzorze 2, w którym R^2 ma wyżej podane znaczenie, a otrzymany produkt poddaje się wewnątrzcząsteczkowej kondensacji do 3-alkilotio-5-amino-1,2,4-triazolu o ogólnym wzorze 3, w którym R^2 ma wyżej podane znaczenie, po czym uzyskaną pochodną 1,2,4-triazolu kondensuje się z acylooctanem alkilu, korzystnie z acylooctanem etylu o ogólnym wzorze 4, w którym R^1 posiada wyżej podane znaczenie. N,N'-dwutiokarbamylohydrazynę wytwarza się w znany sposób, stosując reakcję siarczanu hydrazyny z rodankiem amonu w obecności wody destylowanej. Proces kondensacji 3-alkilotio-5-amino-1,2,4-triazolu z acylooctanem alkilu, korzystnie z acylooctanem etylu, prowadzi się w roztworze organicznego kwasu karboksylowego, korzystnie w roztworze lodowatego kwasu octowego.

Wytwarzane sposobem według wynalazku 2-alkilotio-5-alkilo-s-triazolo(1,5-a) pirymidyn(6H)ony-7 o ogólnym wzorze 5, w którym R^1 i R^2 posiadają wyżej podane znaczenie, wykazują wysoki efekt stabilizacyjny w emulsiach fotograficznych już przy bardzo małych stężeniach. Ich aktywność w tym względzie jest szczególnie wysoka w przypadku związków wyrażonych wzorem 5, w którym R^1 i R^2 stanowią rodniki metylowe.

Niezbędne do opracowanej syntezy surowce są tanie i łatwo dostępne w związku z czym, sposób według wynalazku posiada istotne zalety natury ekonomicznej i nadaje się do wykorzystania na skalę przemysłową. Wszystkie czynności preparatywne prowadzone sposobem według wynalazku charakteryzują się pełną reprodu-

ktywnością, dużą prostotą wykonania oraz zadawalającą wydajnością produktów syntezy. Nie wymagają one przy tym stosowania kosztownej aparatury oraz trudnych do uzyskania parametrów reakcji.

Sposób według wynalazku, nie ograniczając jego zakresu objaśnia bliżej następujący przykład syntezy związku 2-metylotio-5- metylo-s-triazolo(1,5-a) pirymidyn(6H)onu-7 o ogólnym wzorze 5, w którym R^1 i R^2 stanowią rodniki metylowe.

Przykład.

Synteza 1. W kolbie o pojemności 1 l zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 130 g (1 mol) siarczanu hydrazyny, 152 g (2 mole) rodanku amonu i 380 ml destylowanej wody, po czym ogrzewa się całość na wrzącej łaźni wodnej przez 10 godzin. Wytrącony produkt reakcji odsącza się i krystalizuje z gorącej destylowanej wody. W wyniku otrzymuje się 65 g (50% wydajności teoretycznej) N,N'-dwutiokarbamylohydrazyny w postaci drobnych białych kryształów (igieł) o temperaturze topnienia 208–210°C.

Synteza 2. W kolbie trójszyjnej o pojemności 0,5 l zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, termometr i wkraplacz umieszcza się 40 g (0,266 mola) N,N'-dwutiokarbamylohydrazyny oraz 320 ml 2-normalnego wodorotlenku sodowego i po rozpuszczeniu się powstałej zawiesiny, chłodzi się całość do temperatury 5–10°C. Z kolei, intensywnie mieszając i chłodząc roztwór wkrapla się do niego powoli 100 g (0,8 mola) siarczanu dwumetylu z szybkością zapewniającą utrzymanie temperatury układu poniżej 10°C. Po zakończeniu tej czynności, całość miesza się jeszcze przez 1,5 godziny podnosząc stopniowo temperaturę do 20°C. Z kolei powstały osad odsącza się, przemywa wielokrotnie destylowaną wodą i krystalizuje z benzenu. W wyniku uzyskuje się 30 g (64% wydajności teoretycznej) estru dwumetylowego kwasu hydrazo-N,N'-dwi-(iminokarbotiolowego) w postaci białych dobrze wykształconych igieł o temperaturze topnienia 132–134°C.

Synteza 3. W niewielkich rozmiarów okrągłodennej kolbie ze szkła termoodpornego, zaopatrzonej w termometr i krótką powietrzną chłodnicę zwrotną umieszcza się 20 g (0,11 mola) estru dwumetylowego kwasu hydrazo-N,N'-dwi-(iminokarbotiolowego), po czym dolną część kolby zanurza się w rozgrzanym do 200°C oleju parafinowym. Następuje gwałtowne stopnienie się jej zawartości, a po podniesieniu się temperatury układu do 150–155°C rozpoczyna się wydzielanie merkaptanu metylowego. Procesowi temu towarzyszy silne pienienie się masy reakcyjnej, które przybiera na intensywności w miarę dalszego ogrzewania substratu. Po osiągnięciu przez układ temperatury rzędu 180°C pienienie to ma miejsce w całej masie, natomiast w temperaturze 190–200°C zaczyna maleć. W momencie tym proces przerywa się i zawartość kolby odstawia się do zakrzepnięcia.

W celu wyodrębnienia powstałego związku otrzymaną mieszaninę reakcyjną rozpuszcza się w niewielkiej ilości gorącego bezwodnego etanolu, a następnie studzi i traktuje nadmiarem suchego eteru. Wytrącony w ten sposób surowy preparat krystalizuje się z etanolu. W wyniku uzyskuje się 12 g (82% wydajności teoretycznej) 3-metylotio-5- amino-1,2,4-triazolu w postaci drobnych kremowych kryształów o temperaturze topnienia 136–137°C.

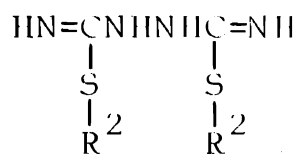
Synteza 4. W niewielkich rozmiarów okrągłodennej kolbie zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną umieszcza się 11,7 g (0,09 mola) 3-metylotio-5- amino-1,2,4- triazolu, 19,5 g (0,15 mola) świeżo przedestylowanego acetylooctanu etylu i 60 ml lodowatego kwasu octowego. Uzyskany roztwór ogrzewa się do wrzenia na łaźni piaskowej przez 2 godziny, a następnie powoli chłodzi. Wytrącony biały osad odsącza się, przemywa niewielką ilością kwasu octowego i krystalizuje z etanolu. W wyniku otrzymuje się 13,8 g (78,2% wydajności teoretycznej) 2-metylotio-5- metylo-s-triazolo (1,5-a) -pirymidyn(6H)onu-7 w postaci białych, włóknistych kryształów o temperaturze topnienia 280–281,5°C.

Zastrzeżenia patentowe

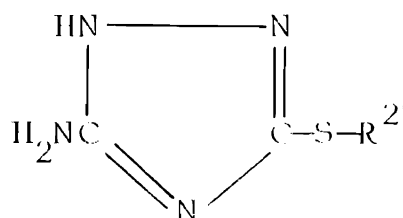
Sposób wytwarzania 2-alkilotio-5- alkilo-s-triazolo (1,5-a) pirymidyn(6H)onów-7 o ogólnym wzorze 5, w którym R^1 i R^2 oznaczają identyczne lub różne rodniki alkilowe o 1–5 atomach węgla, z n a m i e n n y t y m , że 3-alkilotio-5-amino- 1,2,4-triazol kondensuje się z acylooctanem alkilu, korzystnie z acylooctanem etylu o ogólnym wzorze 4, w którym R^1 ma wyżej podane znaczenie, w roztworze organicznego kwasu karboksylowego, korzystnie w roztworze lodowatego kwasu octowego.



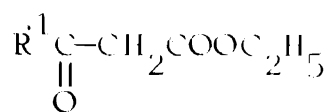
WZOR 1



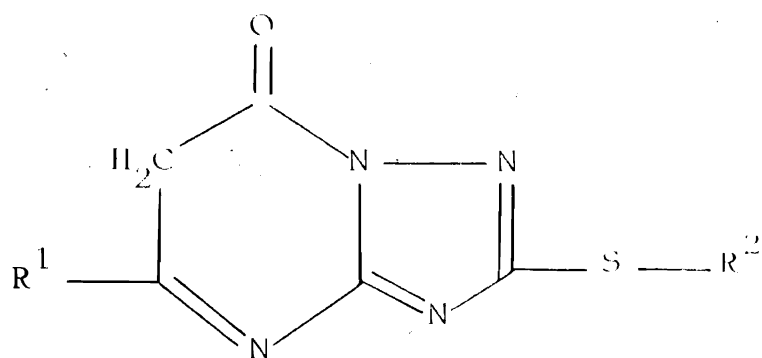
WZOR 2



WZOR 3



WZOR 4



WZOR 5