



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

214 397

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 17 12 80

(21) PV 8919-80

(51) Int. Cl.³ C 07 D 237/02

(40) Zverejnené 15 09 81

(45) Vydané 01 06 84

(75)

Autor vynálezu

KONEČNÝ VÁCLAV RNDr. CSc., BRATISLAVA

WOLFSHÖRNDLOVÁ JOZEFÍNA ing., PEZINOK

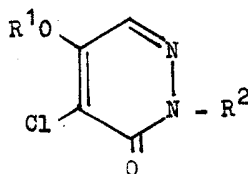
(54)

Spôsob prípravy 1-metyl-4-metoxi-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu

1

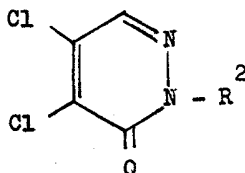
Predmetom vynálezu je nový spôsob prípravy 1-metyl-4-metoxi-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu. Zlúčenina sa môže použiť ako medziprodukt pri syntéze rôznych organických zlúčenín, zároveň je účinná ako herbicíd.

Z literatúry je známa príprava 1-substituovaných-4-alkoxy-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínov všeobecného vzorca (I)



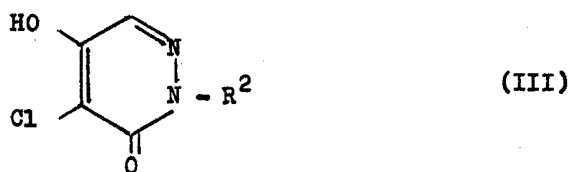
(I)

v ktorom R¹ znamená alkyl, cykloalkyl, aralkyl, alkenyl, R² znamená alkyl, cykloalkyl alebo aryl reakciou 4,5-dichlór-1-substituovaných-6-oxo-1H-pyridazínov všeobecného vzorca (II)



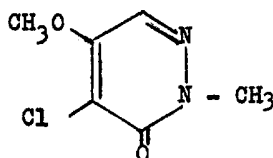
(II)

v ktorom R² má už uvedený význam s alkoholátmi alkalických kovov v prostredí alkoholu, alebo reakciou 4-hydroxy-5-chlór-1-substituovaného-6-oxo-1H-pyridazínov vzorca (III)

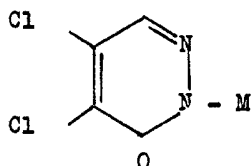


v ktorom R^2 má už uvedený význam s alkylhalogenidom. (Brit. pat. 917.849; US pat. 2.628.181).

Teraz sa zistil nový spôsob prípravy 1-metyl-4-metoxy-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu vzorca



reakciou dimetylsulfátu, alebo metyjodidu s alkalickou soľou 4,5-dichlór-6-oxo-1H-pyridazínu vzorca



v ktorom M znamená sodík, alebo draslík v prostredí metylalkoholu pri teplote -5°C až 25°C . Po ukončení reakcie sa pridá ekvivalentné množstvo hydroxidu sodného, alebo draselného, uhličitanu sodného alebo draselného a reakčná zmes sa vyhreje k refluxu.

Nasledujúce príklady bližšie osvetľujú, ale neobmedzujú nový spôsob prípravy 1-metyl-4-metoxy-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu.

Príklad 1

Do 2 l trojhrdlej banky sa vnesie 1400 ml metylalkoholu a 42 g hydroxidu sodného (1,05 mólu), za miešania sa po častiach pridá 165 g 4,5-dichlór-6-oxo-1H-pyridazínu (1 mól) pri teplote 20 až 40°C . Potom sa postupne pridá 132,5 g dimetylsulfát (1,05 mólu) počas 90 min. a teploty 0 až 5°C . Reakčná zmes sa ešte mieša 2 hod. pri normálnej teplote, potom sa pridá naraz 42 g hydroxidu sodného (1,05 mólu) a reakčná zmes sa vyhreje za miešania k refluxu pri ktorom sa udržiava 1 hod. Potom sa za miešania vydestiluje 1300 ml metylalkoholu. Reakčná zmes sa ochladí na 50 až 60°C . Potom sa pridá 500 ml vody, premieša sa a ochladí sa na 5°C . Vylúčený produkt sa oddelí filtráciou, na filtri sa premyje 150 ml vody. Získalo sa 130,4 g bielej kryštalickej látky s t.t. = $152 - 154^{\circ}\text{C}$, čo odpovedá 74,7%-nému výťažku. Analýza pre $\text{C}_6\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2$ Vyp.: 41,18 % C, 4,02 % H, 20,31 % Cl, 16,03 % N

/m.h.=174,58/ Zist.: 41,22 % C, 4,14 % H, 20,16 % Cl, 16,21 % N

IČ spektra v CHCl_3 $\nu_{\text{C=O}}$ 1650 cm^{-1} v CCl_4 $\nu_{\text{C-Cl}}$ 1675 cm^{-1}
 $\nu_{\text{C=N}}$ 1610 cm^{-1} $\nu_{\text{C=N}}$ 1610 cm^{-1}

UV v etanole $\lambda_{\text{max.}} / \log \epsilon /$: 295 nm /3,60/
 264 nm /3,52/
 215 nm /4,47/

^1H NMR v dimetylsulfoxide deuterovaný

- CH = 8,38 ppm
 $\text{CH}_3\text{-N}$ 3,88 ppm
 $\text{CH}_3\text{-O}$ 4,28 ppm

Príklad 2

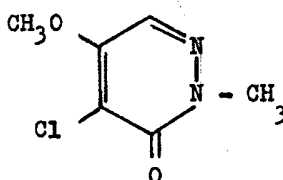
Do 2 l trojhrdlej banky sa vnesie 1400 ml metylalkoholu a 59 g hydroxidu draselného (1,05 mólu), po rozpustení sa postupne po častiach pridá 165 g 4,5-dichlór-6-oxo-1H-pyridazínu (1 mól) pri teplote 20 - 40 °C, potom sa postupne pridá 149 g metyljodidu (1,05 mólu), reakčná zmes sa mieša 2 hod. pri refluxe. Potom sa pridá 145 g uhličitanu draselného (1,05 mólu), reakčná zmes sa vyhreje k refluxu pri ktorom sa mieša ešte 1 hod., za miešania sa vydestiluje 1300 ml metylalkoholu. K destilačnému zvyšku po ochladení na 60 °C sa pridá 500 ml vody, premieša sa a ochladí na 10 °C. Vylúčený produkt sa oddelí filtráciou na filtri sa premyje vodou. Získalo sa 135,6 g produktu o t.t. = 153 - 155 °C, čo odpovedá 77,7%-nému výťažku.

Príklad 3

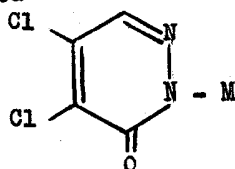
Do 2 l banky sa vnesie 1400 ml metylalkoholu a 42 g hydroxidu sodného (1,05 mólu), po rozpustení sa za miešania postupne pridá 165 g 4,5-dichlór-6-oxo-1H-pyridazínu (1 mól) pri teplote 15 - 35 °C. Potom sa postupne v priebehu 60 min. pridá 132,5 g dimetylsulfátu (1,05 mólu) pri teplote 5 až 10 °C. Reakčná zmes sa ešte mieša 2 hod. pri teplote 20 - 25 °C a pridá sa 59 g hydroxidu draselného (1,05 mólu), potom sa reakčná zmes mieša pri refluxe 1 hod., oddestiluje sa 1300 ml metylalkoholu. K destilačnému zvyšku sa pri 80 °C postupne pridá 500 ml vody, ochladí sa na 15 °C, vylúčený produkt sa oddelí filtráciou, na filtri sa premyje vodou. Získa sa 138,2 g kryštalickej látky o t.t. = 152 - 154 °C, čo odpovedá 79%-nému výťažku.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy 1-metyl-4-metoxý-5-chlór-6-oxo-1H-pyridazínu vzorca



vyznačený tým, že sa nechá reagovať dimetylsulfát, alebo metyljodid s alkalickou soľou 4,5-dichlór-6-oxo-1H-pyridazínu vzorca



v ktorom M znamená sodík, alebo draslík v prostredí metylalkoholu pri teplote -5°C až 25°C pričom po ukončení základnej reakcie sa následne pridá ekvivalentné množstvo hydroxidu sodného, alebo draselného, uhličitanu sodného alebo draselného a reakčná zmes sa vyhreje na teplotu refluxu.