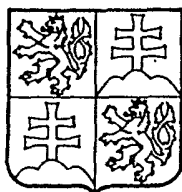


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 604

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 257/08

(21) PV 8033-88.T

(22) Přihlášeno 06 12. 88

(40) Zveřejněno 12 09 89

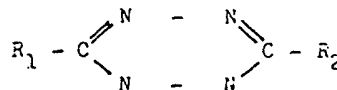
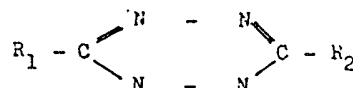
(45) Vydáno 05 02 91

(75) Autor vynálezu FRANZ MILAN ing.,
PRÁCHENSKÝ JIŘÍ ing.,
VOKÁL JOSEF, PARDUBICE

(54)

způsob přípravy derivátů 1,2,4,5-tetrazinu

(57) způsob přípravy derivátů 1,2,4,5-tetrazinu obecného vzorce I, kde R_1 a R_2 značí vodík, metyl, etyl, fenyl, o-chlorfenyl, oxidací derivátů 1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinů obecného vzorce II tak, že k oxidaci se použije chlorid železitý ve vodném prostředí v přítomnosti smáčedla při teplotách 50 až 100 °C



Níže uvedené příklady ilustrují provedení podle vynálezu.

Příklad 1

Do reaktoru opatřeného míchadlem, zpětným chladičem, teploměrem a teplosměnným systémem předloženo 30,5 g 3,6-bis(2-chlorfenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinu, 200 g vody, 56,8 g FeCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ a 0,1 g Slovasolu 0. Reakční soustava vyhřátá na 100°C a při této teplotě udržována za míchání po dobu 2,5 hod. Potom je reakční soustava ochlazená na laboratorní teplotu, pevný produkt odfiltrován a filtrační koláč promyt destilovanou vodou do ztráty reakce na přítomnost chloridových iontů. Získaná pasta vysušena v sušárně a získáno 30,1 g produktu červenofialové barvy o b.t. 178 až 182°C . Výtěžek činí 99,3 %.

Příklad 2

Stejným způsobem byl připraven 1,2,4,5-tetrazin oxidací 1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinu s výtěžkem 97,8 %.

Příklad 3

Postupem popsaným v příkladě 1 byl připraven 3,6-dimetyl-1,2,4,5-tetrazin z 3,6-dimetyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinu s výtěžkem 98,9 %.

Příklad 4

Postupem popsaným v příkladě 1 byl připraven 3-metyl-1,2,4,5-tetrazin z 3-metyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinu za použití PLURONICU 75 jako smáčedla s výtěžkem 97,5 %.

Příklad 5

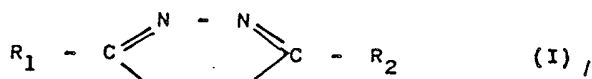
Postupem popsaným v příkladě 1 byl připraven 3,6-bis fenyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinu za použití PLURONICU 75 jako smáčedla s výtěžkem 97,2 %.

Příklad 6

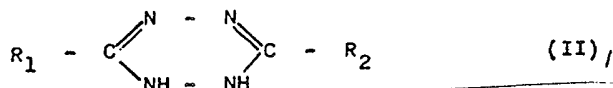
Stejným postupem byl připraven 3-etyl-1,2,4,5-tetrazin z 3-etyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinu s výtěžkem 98,9 %.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy derivátů 1,2,4,5-tetrazinu obecného vzorce I



kde R_1 , R_2 jsou H, metyl, etyl, fenyl, o-chlorfenyl oxidací derivátů 1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinů obecného vzorce II

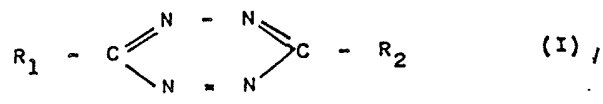


kde R_1 , R_2 mají výše uvedený význam, vyznačující se tím, že oxidace se provádí působením chloridu železitého ve vodném prostředí v přítomnosti smáčedla na bázi kopolymeru etylenu a propylenoxidů při teplotách 50 až 100°C s výhodou 85 až 100°C .

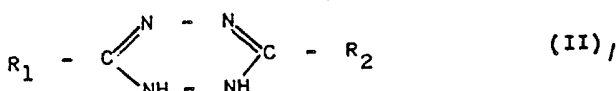
Vynález se týká zlepšeného způsobu přípravy derivátů s-tetrazinů oxidačním postupem z příslušných derivátů 1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinů. Cílem vynálezu je poskytnout výhodný a technologicky jednoduchý praktický postup přípravy uvedených sloučenin.

Zájem o produkci tetrazinových derivátů úzce souvisí s objevením jejich akaricidních, ovicidních, protizánětlivých a baktericidních účinků. V US Patent 3863010 jsou uvedeny fenyl a fenylsubstituované deriváty tetrazinu vykazující protizánětlivé účinky. V The Journal of Agriculture and Food Chemistry Vol 25 NO 4 1977 str. 888-892 jsou uvedeny deriváty tetrazinu vykazující herbicidní vlastnosti. Europatent 0005912 přináší přehled derivátů tetrazinů vykazující výbornou aktivitu proti rozpočtům a sviluškám, jejich vajíčkům a larvám. Typickým představitelem těchto prostředků je 3,6-disubstituovaný-1,2,4,5-tetrazin uvedený na trh anglickou firmou FBC Ltd a distribuovaný jako 50 % roztok účinné látky pod obchodním názvem APOLLO.

Deriváty 1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinů jsou poměrně dobře oxidovatelné a samovolně již v přítomnosti slabého oxidovadla např. i vzdušného kyslíku, přecházejí na derivát 1,2,4,5-tetrazinu. První laboratorní postup oxidace 1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinu je popsán v práci Curtis T. a Hess A.: J. Prakt. Chem. 125, 40, 1930. Autoři provádějí oxidaci dusitanem sodným v kyselině octové. Stejný postup oxidace doporučují autoři EP 0029657 a navíc uvádějí další oxidační činidla jako např. CrO_3 , dvojchromany, jodistan, chlor, brom, aj. Autoři japonského patentu 49-4532 používají k oxidaci 3,6-difenyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinu suřík v kyselině octové, alkalický bromnan a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v etanolu. Výtěžky oxidace se pohybují od 80 do 91 %. Je zřejmé, že nevýhodou všech uvedených postupů je relativně malý výtěžek, a to i u látek snadno oxidovatelných jako např. 3,6-difenyl-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinu a v případě průmyslového využití navíc nutnost regenerace používaných rozpouštědel - kyseliny octové, etanolu apod. Způsob přípravy derivátů 1,2,4,5-tetrazinu obecného vzorce I



kde R_1 , R_2 jsou H, metyl, etyl, fenyl, o-chlorfenyl oxidací derivátů 1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinu obecného vzorce II



kde R_1 , R_2 mají výše uvedený význam

spočívá podle vynálezu v tom, že oxidace se provádí působením chloridu železitého ve vodném prostředí v přítomnosti smáčedla na bázi kopolymeru etylenu a propylenoxidů při teplotách 50 až 100 °C s výhodou 85 až 100 °C.

Vynález se zakládá na objeveném poznatku, že oxidace derivátů 1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazinů chloridem železitým ve vodném prostředí za přítomnosti smáčedla probíhá prakticky kvantitativně s výtěžkem přesahujícím 97 %. Téměř kvantitativního výtěžku je dosaženo především proto, že použití smáčedla jsou odstraněny difuzní zábrany oxidačního procesu, probíhajícího v suspensoidní reakční soustavě. Vzhledem k vysokému výtěžku a vhodnému prostředí, představuje tento výrobní postup pokrok jak z hlediska ekonomického, tak i z hlediska snadnosti průmyslového využití.