

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

88946

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.11.71 (P. 151572)

Pierwszeństwo: 29.03.71 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1977

MKP C07d 55/10

Int. Cl.² C07D 253/06

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Pfizer Inc., Nowy Jork (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Sposób wytwarzania pochodnych 2-fenilo-/2H,4H/-1,2,4-triazynodionu-3,5

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych 2-fenilo-/2H,4H/-1,2,4-triazynodionu-3,5.

Sposobem według wynalazku wytwarza się 2-fenilo-/2H,4H/-1,2,4-triazynodionu-3,5 o ogólnym wzorze 1, w którym R_2 i R_6 oznaczają atomy wodoru, fluoru lub chloru, grupy cyjanowe lub rodniki metylowe, przy czym co najmniej jeden z podstawników R_2 i R_6 oznacza atomy wodoru lub atomy fluoru, R_2 i R_6 oznaczają atomy wodoru, grupy cyjanowe, rodniki trójfluorometylowe, atomy chlorowca, niskocząsteczkowe rodniki alkilowe, niskocząsteczkowe grupy alkoksylowe, niskocząsteczkowe grupy alkilotio, grupy nitrowe lub grupy tiocyjanowe, R_4 ma znaczenie podane dla R_8 , a ponadto oznacza grupę o wzorze NR_7R_8 , w którym R_7 i R_8 oznaczają niskocząsteczkowe rodniki alkilowe zawierające 1—4 atomów węgla, przy czym R_7 i R_8 mogą tworzyć z atomem azotu, do którego są podstawione układ pierścieniowy, taki jak układ morfolinowy, tiomorfolinowy, pirolowy, pirolinowy, pirolidynowy, piperidynowy, niskocząsteczkowy N-alkilopiperazynowy, sześciometylenoiminowy, tiazolidynowy, Δ^3 -czterowodoropirydynowy lub piperazynowy, albo R_4 oznacza grupę alkilosulfonową, grupę o wzorze SO_2NRR_1 , w którym R oznacza rodnik metylowy, rodnik etylowy, rodnik fenylowy, rodnik alilowy, rodnik propyn-2-ylowy-1, rodnik benzylowy lub rodnik p-chlorofenylowy, a R_1 oznacza rodnik metylowy, rodnik etylowy, rodnik

2

alilowy lub rodnik propyn-2-ylowy-1, przy czym R i R_1 mogą tworzyć z atomem azotu, do którego są podstawione, układy cykliczne, takie jak układ morfolinowy, pirolowy, pirolinowy, pirolidynowy, piperazynowy, piperidynowy, niskocząsteczkowy N-alkilopiperazynowy, sześciometylenoiminowy, 3,4-dwuchloropiperidynowy, tiazolidynowy lub Δ^3 -czterowodoropirydynowy, albo R_4 oznacza grupę o wzorze 2, w którym X oznacza atom tlenu, atom siarki, grupę o wzorze $=C=O$, $-NH$, $S-O$, $-SO_2$ lub $=CHOH$, a Y i Y' oznaczają atomy wodoru, grupy nitrowe, grupy cyjanowe, atomy chlorowca, niskocząsteczkowe rodniki alkilowe lub niskocząsteczkowe grupy alkoksylowe albo R_4 oznacza niskocząsteczkową grupę alkanoilową, przy czym co najmniej jeden z podstawników R_2 i R_6 oznacza inny podstawnik niż atom wodoru, wtedy gdy R_4 oznacza grupę o wzorze SO_2NRR_1 lub grupę alkiloilową, a w przypadku, gdy co najmniej jeden z podstawników R_2 i R_6 oznacza niskocząsteczkową grupę alkoksylową lub niskocząsteczkową grupę alkilotio, R_4 ma znaczenie podane powyżej z wyjątkiem niskocząsteczkowej grupy alkoksylowej lub niskocząsteczkowej grupy alkilotio ewentualnie w postaci soli z metalami alkalicznymi lub metalami ziem alkalicznych.

Używane w opisie określenia „niskocząsteczkowy” oznacza, że grupa zawiera 1—6 atomów węgla.

Pochodne 2-fenilo-/2H,4H/-1,2,4-triazynodionu-3,5 otrzymuje się znanymi sposobami, (sposobem opi-

sany w Monatsh. Chem., 96, 134 (1965). Sposób ten polega na dekarboksylacji odpowiednich pochodnych podstawionych w pozycji 6 grupą karboksylową. Takie kwasy otrzymuje się przez hydrolizę odpowiednich cyjanopochodnych, które z kolei otrzymuje się w znany sposób (Monatsh. chem., 94, 258 (1963)). Sposób ten polega na reakcji odpowiedniej soli fenylodwuazoniowej z cyanoacetylouretanem prowadzącej do otrzymania odpowiedniego fenylodhydrazonocyanoacetylouretanu, z którego pod wpływem alkaliów lub mieszaniny octanu sodowego z kwasem octowym lub mieszaniny octanu amonowego z kwasem octowym uzyskuje się pochodną podstawioną w pozycji 6 grupą cyjanową. Z takiej pochodnej, po hydrolizie w środowisku kwaśnym lub alkalicznym otrzymuje się odpowiednią pochodną karboksylową.

Odpowiednio podstawione aniliny o ogólnym wzorze 3, w którym R_1 , R_2 , R_3 , R_4 i R_5 mają znaczenie podane powyżej, będąc podstawowymi reagentami do otrzymywania związków o ogólnym wzorze 1 na drodze przemiany związków o ogólnym wzorze 3 w sól dwuazoniową i poddanie reakcji z cyanoacetylouretanem można uzyskać ananymi sposobami, jeżeli nie są dostępne na rynku.

Związek o ogólnym wzorze 1, w którym R_4 oznacza grupę o wzorze 4, a pozostałe R_1 , R_2 , R_3 i R_5 mają znaczenie podane powyżej można otrzymać ze związku o ogólnym wzorze 3, w którym R_4 oznacza grupę o wzorze 4 lub grupę o wzorze 5. W przypadku pierwszym, gdy R_4 oznacza grupę o ogólnym wzorze 4 otrzymuje się żądany związek o ogólnym wzorze 1, natomiast w przypadku drugim otrzymuje się pochodną tio, którą trzeba utlenić do żądanej pochodnej sulfonowej znanymi sposobami, na przykład za pomocą nadtlenu wodoru.

Wartościowymi związkami wytwarzanymi sposobem według wynalazku, które przeciwdziałają kokcydiobiozom są związki o ogólnym wzorze 1, w którym co najmniej jeden z podstawników R_1 , R_4 i R_5 oznacza rodnik alkenyloowy lub alkinyloowy, związki o ogólnym wzorze 1, w którym R_4 oznacza grupę o wzorze $-NHCH_2CH_2N/CH_2$ lub niskocząsteczkową grupę o wzorze N -alkilo- CH_2CH_2N/CH_2 , lub też związki o ogólnym wzorze 1, w którym co najmniej jeden z podstawników R_1 i R_5 oznacza niskocząsteczkową grupę alkanoliową lub podstawnik o dużej masie, taki jak niskocząsteczkowa grupa alkylsulfonowa, grupa o wzorze SO_2NRR_1 , w którym R_1 i R mają znaczenie podane powyżej i grupa o wzorze 6, w którym A oznacza grupę o wzorze $-CR'=CR'$, w którym R' oznacza atom wodoru lub niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, grupę o wzorze $-CH_2$, $-CF_2$ lub X , X , Y i Y' mają znaczenia podane powyżej, a Y'' ma znaczenia podane dla Y .

Własności kokcydiobójcze wykazują również związki o ogólnym wzorze 1, w którym R_4 oznacza grupę o wzorze 7, w którym X' oznacza grupę o wzorze $-CHOH-$, $-CR'=CR'$, OCH_2- i $-CF_2-$, a Y , Y' i Y'' mają znaczenia podane powyżej, grupę cykloalkanoliową zawierającą 4–8 atomów węgla, grupę alkanoliową zawierającą 7–8 atomów węgla, grupę o wzorze $SO_2NR'R''$, w którym R'

ma znaczenia podane powyżej, a R'' oznacza rodnik alicykliczny zawierający 3–7 atomów węgla, podstawiony rodnik fenylowy lub podstawiony rodnik benzyloowy, przy czym podstawnik jest niskocząsteczkowym rodnikiem alkilowym, niskocząsteczkowym rodnikiem alkoxyloowym, atomem chlorowca, grupą nitrową, grupą cyjanową lub rodnikiem trójfluorometylowym, jak również trzy tiosanalogi opisanych związków.

Przykład I. 2-/3,4-dwuchlorofenyl-/-2H,4H-triazynodion-3,5

A. Chlorek 3,4-dwuchlorofenylodwuazoniowy.

40,8 g 3,4-dwuchloroaniliny i 30 ml wody umieszcza się w zlewce o pojemności 600 ml i ogrzewa do stopnienia się 3,4-dwuchloroaniliny. Następnie dodaje się 50 ml stężonego kwasu chlorowodorowego, miesza się z 200 ml wody i oziębia do temperatury 5°C. Do mieszaniny tak długo wkrapla się, pod powierzchnią cieczy, roztwór 18 g azotynu sodowego w 36 ml wody, aż próba na papierku z jodkiem potasowym da wynik dodatni.

B. 3,4-dwuchlorofenylodhydrazonocyanoacetylouretan.

Otrzymaną mieszaninę o barwie zielonkawej zawierającą chlorek 3,4-dwuchlorofenylodwuazoniowy wkrapla się utrzymując temperaturę 0°C do mieszanego roztworu 22,9 g cyanoacetylouretanu w 3240 ml wody, zawierającego 108 ml pirydyny i 1080 g pokruszonego lodu. Całość miesza się jeszcze w ciągu 15 minut w celu zakończenia reakcji. Wytrącony osad 3,4-dwuchlorofenylodhydrazonocyanoacetylouretanu o barwie pomarańczowej, odsącza się, przemywa wodą i suszy. W taki sam sposób przygotowuje się drugą porcję 3,4-dwuchlorofenylodhydrazonocyanoacetylouretanu, obie porcje miesza się ze sobą, rekrytalizuje z acetonitryli i suszy. Otrzymuje się produkt o temperaturze topnienia 199–201°C. Wydajność reakcji wynosi 60%.

Dla wzoru $C_{12}H_{10}O_2N_4Cl_2$ obliczono:

C —48,78, H —3,06, N —17,02%,

a znaleziono: C —48,87, H —3,06, N —16,92%.

C. Kwas 2-/3,4-dwuchlorofenyl-/-2H,4H-1,2,4-triazynodion-3,5-karboksylowy-6.

W kolbie o pojemności 2 litrów zaopatrzonej w mieszadło i chłodnicę umieszcza się 600 ml roztworu wodorotlenku potasowego, dodaje 49 g 3,4-dwuchlorofenylodhydrazonocyanoacetylouretanu i całość utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 2,5 godziny. Po oziębieniu i przesączeniu, przesącz zakwasza się do pH=2 i sączy ponownie. Osad miesza się z 600 ml nasyconego kwaśnego roztworu węglanu sodowego i sączy jeszcze raz. Przesącz zakwasza się znów do pH=2, wytrącony osad jednowodnianu odsącza się, suszy i rekrytalizuje z heksanu metylowefenobutyloвого, a następnie z mieszaniny kwasu octowego z wodą. Otrzymuje się kwas 2-/3,4-dwuchlorofenyl-/-2H,4H-1,2,4-triazynodionu-3,5-karboksylowy-6 o temperaturze topnienia 214–216°C. Dodatkową porcję produktu można otrzymać z zakwaszonego przesącza po odparowaniu.

Dla wzoru $C_{16}H_8O_4N_4Cl_2H_2O$ obliczono:

C —37,52, H —2,21, N —13,13%,

a znaleziono: C —37,87, H —2,09, N —13,14%.

Kwas 2-/3,4-dwuchlorofenyl-/-2H,4H-1,2,4-triazynodion-3,5-karboksylowy-6 dekarboksyluje się

utrzymując go w temperaturze 270°C w ciągu 30 minut w kolbie zaopatrzonej w chłodnicę, zanurzonej w łaźni zawierającej stop Wood'a. Po oziębieniu produkt rekrytalizuje się z etanolu otrzymując 2-/3,4-dwuchlorofenyl/-/2H,4H/-1,2,4-triazynodion-3,5 o temperaturze topnienia 225—226°C.

Dla wzoru $C_8H_5O_2N_3Cl_2$ obliczono:

C — 41,89, H — 1,95, N — 16,28%,
a znaleziono: C — 41,90, H — 2,00, N — 16,14%.

Kwas 2-/3,4-dwuchlorofenyl/-/2H,4H/-1,2,4-triazynodion-3,5 można otrzymać z 3,4-dwuchlorofenylhydrazonocyjanoacetouretanu również w sposób następujący.

Do roztworu 40 ml kwasu octowego dodaje się 1,6 g octanu sodowego i 5,1 g 3,4-dwuchlorofenylhydrazonocyjanoacetylouretanu, całość utrzymuje się w temperaturze 115°C w ciągu 5 godzin, ozię-

bia i powoli wlewa do 400 ml wody. Otrzymaną zawiesinę miesza się w ciągu 1/2 godziny, sączy, a uzyskany plasek przemywa wodą i suszy. Otrzymany 2-/3,4-dwuchlorofenyl/-/6-cyjano-/2H,4H/-1,2,4-triazynodion-3,5 rekrytalizuje się z acetonitrylu i dodaje do mieszaniny kwasu octowego ze stężonym kwasem chlorowodorowym w stosunku 1:1, w ilości 11 ml HCl na milimol triazynodionu i całość utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 16 godzin. Po oziębieniu do temperatury pokojowej produkt odsącza się, przemywa wodą i suszy.

Otrzymany kwas karboksylowy dekarboksyluje się w sposób opisany powyżej.

W podobny sposób otrzymuje się z odpowiednich reagentów wiele związków o ogólnym wzorze 1, w którym znaczenie podstawników podano w tablicy I.

Tablica I
wzór 1

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Temperatura topnienia (°C)
H	H	H	H	H	209—210
CN	H	H	H	H	187—189
H	CF ₃	H	H	H	125—126
H	Cl	H	H	H	212—214
H	H	Cl	H	H	231—233
H	Br	H	H	H	206—208
H	H	Br	H	H	246—248
H	SCH ₃	H	H	H	134—136
H	H	SO ₂ -CH ₃	H	H	249
H	Cl	SO ₂ -CH ₃	Cl	H	237
H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H	164—166
H	F	H	H	H	239—240
H	H	F	H	H	273—274
H	J	H	H	H	200—202
H	H	J	H	H	277—279
H	CN	H	H	H	197—198
H	H	CN	H	H	295—297
H	Cl	CH ₃	H	H	229
H	CH	CH ₃	H	H	145—147
H	CF ₃	CN	H	H	106—105
H	J	CH ₃	H	H	182—183
H	Cn	CH ₃	H	H	251—255
H	Cl	H	CH ₃	H	179,5—180,5
H	NO ₂	H	CH ₃	H	205—210
H	J	H	CH ₃	H	187
H	CN	H	CH ₃	H	218—220
H	Br	H	CH ₃	H	183—186
H	Cl	H	Cl	H	168—169
H	CF ₃	Cl	H	H	151—153
H	CF ₃	F	H	H	141—143
H	CF ₃	Br	H	H	145—146
H	CF ₃	H	CF ₃	H	173—175
H	Cl	Cl	H	H	225—226
Cl	H	H	Cl	H	184—186
H	CH ₃	H	CH ₃	H	168
F	F	Br	F	F	176—178
H	NO ₂	H	NO ₂	H	242—250
H	CH ₃	Cl	H	H	210—212
Cl	Cl	H	H	H	213—215

Tabela I ciąg dalszy

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Temperatura topnienia (°C)
H	OCH ₃	H	OCH ₃	H	205—206
H	CH ₃	F	H	H	177—179
H	CF ₃	H	CH ₃	H	185—187
H	F	H	CH ₃	H	182—184
H	H	NO ₂	H	H	221
H	Cl	Cl	Cl	H	215—220
H	Cl	OCH ₃	Cl	H	180—182
H	Cl	CH ₃	Cl	H	194—196
H	Cl	Cl	CH ₃	H	206—208
H	CH ₃	Cl	CH ₃	H	190—195
H	Cl	Br	CH ₃	H	214—215
H	Br	CH ₃	CH ₃	H	212
H	Cl	O-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	189—191
H	Cl	O-/3-FC ₆ H ₄ /	H	H	167—168
H	Cl	O-/4-CH ₃ OC ₆ H ₄ /	H	H	190—191
H	Cl	O-/3-CH ₃ C ₆ H ₄ /	H	H	148—149
H	Cl	O-/3-ClC ₆ H ₄ /	H	H	156—157
H	Cl	O-/4-CH ₃ C ₆ H ₄ /	H	H	187—188
H	CH ₃	SO ₂ N/C ₂ H ₅ / ₂	Cl	H	183—184
H	CH ₃	SO ₂ /morfolino/	Cl	H	168—170
H	CH ₃	SO ₂ /pirolino/	Cl	H	202—204
H	CH ₃	SO ₂ N/CH ₃ / ₂	Cl	H	233—234
H	CH ₃	SO ₂ /timorfolino/	Cl	H	178—180
H	CH ₃	SO ₂ /tiazolidyno/	Cl	H	199—200
H	Cl	SO ₂ /morfolino/	H	H	227—229
H	Cl	SO ₂ -N/C ₂ H ₅ / ₂	H	H	278—280
H	Cl	SO ₂ /pirolidyna/	H	H	225
H	Cl	SO ₂ /tiomorfolino/	H	H	216—217
H	Cl	SO ₂ /pirolino/	H	H	227—228
H	Cl	SO ₂ /tiazolidyno/	H	H	207—208
H	Cl	SO ₂ -N/CH ₃ /C ₂ H ₅	H	H	180
H	Cl	SO ₂ -N/CH ₃ / ₂	H	H	214
H	CH ₃	SO ₂ /pirolidyno/	H	H	216—220
H	CH ₃	SO ₂ /pirolidyno/	CH ₃	H	196—198
H	CH ₃	SO ₂ N/CH ₃ / ₂	CH ₃	H	231—234
H	CH ₃	SO ₂ N/C ₂ H ₅ / ₂	H	H	188
H	H	SO ₂ /4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	272—274
H	H	SO ₂ /p-tolilo/	H	H	295
H	H	SO ₂ /4-IIIrz.C ₄ H ₉ C ₆ H ₄ /	H	H	321—325
H	H	SO ₂ /4-BrC ₆ H ₄ /	H	H	300
H	OCH ₃	SO ₂ /4-BrC ₆ H ₄ /	H	H	250—251
H	OCH ₃	SO ₂ /4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	268—270
H	H	CO-/p-tolilo/	H	H	241—243
H	Cl	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	199—202
H	Cl	OC ₂ H ₅	Cl	H	186—191
H	H	SO ₂ -/4-NO ₂ C ₆ H ₄ /	H	H	230—235
H	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄ S	H	H	186—188
H	Cl	O-/izo-C ₃ H ₇ /	Cl	H	176—185
H	H	CO-/4-CH ₃ OC ₆ H ₄ /	H	H	247—248
H	H	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	288—290
H	CH ₃	CO-C ₆ H ₅	H	H	197—199
H	Cl	CO-C ₆ H ₅	H	H	180—184
H	CH ₃	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	182—186
H	Cl	O-/n-C ₃ H ₇ /	Cl	H	180—185
H	Cl	O-/n-C ₄ H ₉ /	Cl	H	161—164
H	CH ₃	O-C ₆ H ₅	H	H	145—147
H	CH ₃	O-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	164—165
H	Cl	O-/2-ClC ₆ H ₄ /	H	H	131—134
H	Cl	O-C ₆ H ₅	H	H	160
H	CH ₃	CO-/2-ClC ₆ H ₄ /	H	H	147—150

Tablica I ciąg dalszy

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Temperatura topnienia (°C)
H	CH ₃	CO-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H	151—154
H	Cl	CO-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H	100
H	CH ₃	CO-/2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H	155—157
H	Cl	NH-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H	227—229
H	Cl	NH-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	238—240
H	CH ₃	O-/2-ClC ₆ H ₄ /	H	H	148—150
H	Cl	O-/3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H	130—133
H	Cl	O-/3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H	173—174
H	Cl	O-/3-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H	187—189
H	CH ₃	O-/3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H	284—286
H	Cl	O-/4-Cl-3,5-/CH ₃ / ₂ C ₆ H ₂	H	H	220—221
H	CH ₃	O-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H	177—178
H	Cl	O-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H	153—155
H	CH ₃	O-/2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H	166—167
H	CH ₃	O-/2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H	166—168
H	Cl	O-/4-ClC ₆ H ₄ /	Cl	H	120—121
H	Cl	O-/4-FC ₆ H ₄ /	H	H	183—185
H	Cl	O-/4-ClC ₆ H ₄ /	CH ₃	H	182—183
H	CF ₃	O-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	183—184
H	CH ₃	O-/4-FC ₆ H ₄ /	H	H	150—152
H	CF ₃	O-/2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	127—129
H	CH ₃	O-/4-ClC ₆ H ₄ /	CH ₃	H	177—179
H	NO ₂	O-/4-Cl-C ₆ H ₄ /	H	H	188—189
H	NO ₂	O-/2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H	171—173
H	Cl	O-/4-FC ₆ H ₄ /	H	H	203—204
H	Cl	O-/4-JC ₆ H ₄ /	H	H	218—220
H	CH ₃	SO ₂ -/morfolino/	Cl	H	168—170
H	Cl	SO ₂ -/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	244—248
H	H	SO ₂ -C ₆ H ₅	H	H	300—305
H	CH ₃	SO ₂ -/4-BrC ₆ H ₄ /	H	H	250—251
H	H	SO ₂ -/O-tolyl/	H	H	268—270
H	Cl	SO ₂ -/4-ClC ₆ H ₄ /	Cl	H	269,5—271
H	H	SO-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	138—142
H	CH ₃	SO-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	155—157
H	CH ₃	SO-/4-ClC ₆ H ₄ /	CH ₃	H	153—155
H	Cl	SO-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	191—193
H	H	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	195—197
H	Cl	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	177—179
H	CH ₃	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	149—151
H	Cl	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	Cl	H	177—179
H	Cl	S-C ₆ H ₅	Cl	H	136—139
H	Cl	CO-CH ₃	H	H	102—110
H	Cl	CO-/2-CH ₃ -4-BrC ₆ H ₃ /	H	H	(bezpostaciowy)
H	Cl	O-/2-C ₂ H ₅ -4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	169—171
H	NO ₂	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	143—145
H	Cl	morfolino	Cl	H	231—232
H	CH ₃	SO ₂ -/4-ClC ₆ H ₄ /	CH ₃	H	191—192
H	CH ₃	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	Cl	H	92—94
H	CH ₃	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	Cl	H	182—186
H	CH ₃	O-/4-BrC ₆ H ₄ /	H	H	179—181
H	Cl	O-/2-n-C ₃ H ₇ -4-ClC ₆ H ₅ /	H	H	130—132
H	Cl	O-/2-C ₂ H ₅ -4-BrC ₆ H ₃ /	H	H	164—165
H	NO ₂	O-/2-C ₂ H ₅ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H	187—188
H	CH ₃	O-/2-C ₂ H ₅ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H	118—119
H	Cl	SO ₂ N/CH ₃ /CH ₂ CH-CH ₂ /	H	H	148—149
H	Cl	SO ₂ N/CH ₃ /n-C ₃ H ₇ /	H	H	167—170
H	Cl	SO ₂ N/CH ₃ /i-C ₃ H ₇ /	H	H	188—190
H	Cl	SO ₂ N/CH ₂ CH=CH ₂ / ₂	H	H	120—121
H	Cl	SO ₂ N/CH ₃ /4-ClC ₆ H ₄ /	H	H	164—165
H	H	SO ₂ /morfolino/	H	H	264

Tablica I ciąg dalszy

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	Temperatura topnienia (°C)
H	CH ₃	SO ₂ /morfolino/	H	H	243—244
H	CH ₃	SO ₂ N/CH ₂ CH=CH ₂ /2	H	H	118

Przykład II. Roztwór zawierający 20 ml lodowatego kwasu octowego i 3,595 g (0,01 mola) 2-[3,5-dwumetylo-4-/4-chlorofenylo-2H,4H/-1,2,4-triazynodionu-3,5 miesza się w temperaturze pokojowej, wkrapla 1,0 ml 30% roztworu nadtlenu wodoru i całość utrzymuje się w temperaturze 39°C w ciągu 16 godzin. Wytrącony osad o barwie białej odsącza się, przemywa kwasem octowym i wodą, i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 3,2 g produktu.

Otrzymany produkt miesza się z 75 ml metanolu, roztwór odbarwia się i sączy. Przesącz zateża się do objętości 35 ml i pozostawia w spokoju. Wytrącone kryształy odsącza się, przemywa eterem i suszy. Otrzymuje się 2-[3,5-dwumetylo-4-/4-chlorofenylosulfinylo/fenylo]-2H,4H/-1,2,4-triazynodion-3,5 o temperaturze topnienia 153—155°C.

Przykład III. Mieszaninę 0,01 mola 2-[3,5-dwumetylo-4-/chlorofenylo-2H,4H/-1,2,4-triazynodionu-3,5. 15 ml 30% roztworu nadtlenu

wodoru utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 17 godzin. Po oziębieniu wytrącony osad odsącza się, przemywa wodą i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 65°C. Otrzymany 1,0 g produktu rozpuszcza się w 10 ml metanolu, odbarwia, sączy i zateża do objętości 4 ml. Wytrącony osad przemywa się eterem i suszy pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskując 0,723 g 2-[3,5-dwumetylo-4-/4-chlorofenylosulfonylo/fenylo]-2H,4H/-1,2,4-triazynodionu-3,5 o temperaturze topnienia 191—192°C.

Przykład IV. Postępując w sposób opisany w przykładzie I, z odpowiednio podstawionych pochodnych aniliny otrzymuje się związki o ogólnym wzorze 1, którego podstawniki wymieniono w tablicy II. Powyższe związki oraz związki o ogólnym wzorze 1 wymienione w przykładzie I, w którym R₄ oznacza rodnik tiofenylowy lub podstawiony rodnik tiofenylowy przeprowadza się w odpowiednie pochodne sulfinylowe i sulfonylowe postępując w sposób opisany w przykładzie II i III.

Tablica II
wzór 1

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
Cl	H	H	H	H
F	H	H	H	H
CH ₃	H	H	H	H
H	CH ₃	H	H	H
H	H	CH ₃	H	H
H	NO ₂	H	H	H
H	O-/n-C ₃ H ₇ /	H	H	H
H	H	OCH ₃	H	H
Cl	H	Cl	H	H
H	Br	H	H	H
H	Br	H	Br	H
H	J	J	H	H
F	H	F	H	H
F	H	H	H	F
F	H	H	H	CH ₃
H	F	H	F	H
Cl	H	H	F	H
H	Cl	F	H	H
H	F	Cl	H	H
Cl	H	H	Br	H
H	Cl	Br	H	H
H	Br	J	H	H
CH ₃	H	H	Cl	H
H	CH ₃	NO ₂	H	H
H	NO ₂	CH ₃	H	H
CH ₃	H	H	NO ₂	H
H	Cl	OCH ₃	H	H
CN	H	NO ₂	H	H
N	OCH ₃	NO ₂	H	H
H	OCH ₃	CH ₃	H	H

Tablica II ciąg dalszy

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
H	CH ₃	OCH ₃	H	H
F	H	OC ₂ H ₅	H	H
CH ₃	CF ₃	H	H	H
CH ₃	H	H	CF ₃	H
H	J	OCH ₃	H	H
CH ₃	H	H	J	H
H	OCH ₃	H	J	H
H	J	OC ₂ H ₅	H	H
H	OCH ₃	Cl	H	H
H	H	OC ₂ H ₅	H	H
H	OC ₂ H ₅	H	Cl	H
H	NO ₂	Cl	H	H
H	Br	J	H	H
Cl	H	NO ₂	H	H
H	NO ₂	H	CF ₃	H
H	CF ₂	NO ₂	H	H
CF ₃	H	H	CN	H
H	CH ₃	CN	H	H
CN	H	CH ₃	H	H
CH ₃	CN	H	H	H
CN	H	CF ₃	H	H
H	F	OCH ₃	H	H
CN	H	H	Cl	H
Cl	H	CF ₃	H	H
H	CF ₃	Cl	H	H
Cl	H	H	CF ₃	H
F	H	H	CF ₃	H
CF ₃	H	H	CF ₃	H
H	F	CH ₃	H	H
H	CH ₃	Br	H	H
CH ₃	H	F	H	H
CH ₃	J	H	H	H
F	F	F	F	F
C ₂ H ₅	H	Br	NO ₂	H
H	Br	n-C ₃ H ₇	H	H
Cl	H	O-/n-C ₄ H ₉ /	H	H
H	Cl	O-/n-C ₄ H ₉ /	H	H
H	Cl	S-/n-C ₄ H ₉ /	Cl	H
Cl	OCH ₃	H	OCH ₃	H
Cl	H	H	NO ₂	H
H	Cl	S-CH ₃	H	H
H	F	J	F	H
F	H	H	C ₂ H ₅	H
izo-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	NO ₂	H
H	J	SCN	N	H
Cl	NO ₂	H	H	H
H	NO ₂	F	H	H
H	H	O-/2-NO ₂ C ₆ H ₄ /	H	H
H	H	O-/3-NO ₂ C ₆ H ₄ /	H	H
H	H	O-/4-NO ₂ C ₆ H ₄ /	H	H
H	H	O-C ₆ H ₅	H	H
H	CH ₃	SO ₂ -/4-NO ₂ C ₆ H ₄ /	H	H
H	NO ₂	O-C ₆ H ₅	H	H
H	SCH ₃	H	SCH ₃	H
H	SCH	H	H	H
H	H	CF ₃	H	H
H	H	COOH ₃	H	H
H	H	O-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H
H	CH ₃	O-/2-CH ₃ C ₆ H ₄ /	H	H
H	CH ₃	O-/3-BrC ₆ H ₄ /	H	H
H	CH ₃	O-/4-CNC ₆ H ₄ /	H	H

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
H	H	O-/2-CNC ₆ H ₄ /	H	H
H	CF ₃	O-/4-CNC ₆ H ₄ /	H	H
H	CF ₃	O-/2-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ /	H	H
H	CH ₃	O-/2-NO ₂ C ₆ H ₄ /	H	H
H	Br	O-/izo-C ₃ H ₇ /	H	H
H	Cl	O-/III rz.-C ₄ H ₉ /	H	H
H	CF ₃	OCH ₃	CH ₃	H
H	CH ₃	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
H	OCH ₃	H	H	H
H	OCH ₃	Cl	H	H
Cl	Cl	OCH ₃	Cl	H
H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H
CH ₃	H	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H
H	H	S-/3-ClC ₆ H ₄ /	H	H
H	H	S-/2-ClC ₆ H ₄ /	H	H
C ₂ H ₅	H	S-C ₆ H ₅	H	H
H	CH ₃	S-/4-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ /	CH ₃	H
H	CH ₃	S-/4-NO ₂ C ₆ H ₄ /	CH ₃	H
H	NO ₂	S-C ₆ H ₅	H	H
C ₂ H ₅	H	S-/4-FC ₆ H ₄ /	NO ₂	H
H	CH ₃	S-/2-CH ₃ OC ₆ H ₄ /	CH ₃	H
H	H	S-/3-CH ₃ C ₆ H ₄ /	H	H
H	CH ₃	S-/3-BrC ₆ H ₄ /	H	H
H	CH ₃	S-/4-JC ₆ H ₄ /	H	H
F	OCH ₃	H	OCH ₃	H
F	OCH ₃	CO-C ₆ H ₅	OCH ₃	H
H	CF ₃	CO-/4-CH ₃ OC ₆ H ₄ /	CF ₃	H
H	SCN	CO-C ₆ H ₅	SCN	H
H	OCH ₃	CO-C ₆ H ₅	OCH ₃	H
F	OCH ₃	CO-C ₆ H ₅	OCH ₃	F
H	CN	CO-C ₆ H ₅	CN	H
H	OCH ₃	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	OCH ₃	H
H	OCH ₃	CO-/o-tolilo/	OCH ₃	H
H	OCH ₃	CO-/2-NO ₂ C ₆ H ₄ /	OCH ₃	H
H	OCH ₃	CO-/3-CNC ₆ H ₄ /	OCH ₃	H
H	SCH ₃	CO-C ₆ H ₅	SCH ₃	H
H	SCH ₃	CO-/2-BrC ₆ H ₄ /	SCH ₃	H
H	S ₂ CH ₅	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	SC ₂ H ₅	H
F	OCH ₃	CO-/4-FC ₆ H ₄ /	OCH ₃	F
F	OCH ₃	CO-/4-CNC ₆ H ₄ /	OCH ₃	F
F	OCH ₃	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	OCH ₃	F
F	SCH ₃	CO-/4-CH ₃ C ₆ H ₄ /	SCH ₃	F
H	H	CO-/4-BrC ₆ H ₄ /	H	H
H	H	CO-/4-JC ₆ H ₄ /	H	H
H	n-C ₄ H ₉	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H
F	F	CO-C ₆ H ₅	F	F
H	H	CO-/4-CNC ₆ H ₄ /	H	H
F	SCH ₃	CO-/2-ClC ₆ H ₄ /	SCH ₃	H
H	SCH	CO-C ₆ H ₅	SCH	H
H	CN	CO-C ₆ H ₅	CN	H
H	CF ₃	CO-C ₆ H ₅	CF ₃	H
H	CF ₃	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	CF ₃	H
H	CF ₃	CO-/o-tolilo/	CF ₃	H
H	CF ₃	CO-/3-CNC ₆ H ₄ /	CF ₃	H
H	CF ₃	CO-/4-FC ₆ H ₄ /	CF ₃	H
H	SCH	CO-/p-tolilo/	SCH	H
H	SCH	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	SCH	H
H	SCH	CO-/3-CNC ₆ H ₄ /	SCH	H
H	SCH	CO-/4-CH ₃ OC ₆ H ₄ /	SCH	H
H	SCH	CO-/4-izo-C ₃ H ₇ /C ₆ H ₄ /	SON	H
H	CN	CO-/4-III rz.-C ₄ H ₉ /C ₆ H ₄ /	H	H

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
H	CN	CO-/o-tolilo/	CN	N
H	CN	CO-/2-ClC ₆ H ₄ /	CN	H
H	CN	CO-/4-FC ₆ H ₄ /	CN	H
H	CN	CO-/4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ /	CN	H
H	Cl	OC ₆ H ₅	Cl	H
H	CH ₃	OC ₆ H ₅	CH ₃	H
H	H	SC ₆ H ₅	H	H
H	CH ₃	SC ₆ H ₅	H	H
H	CH ₃	SC ₆ H ₅	CH ₃	H
H	H	CO-C ₆ H ₅	H	H
H	Cl	CO-C ₆ H ₅	Cl	H
H	Cl	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	Cl	H
H	CH ₃	CO-C ₆ H ₅	CH ₃	H
H	CH ₃	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	CH ₃	H
H	Cl	CO-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H
CH ₃	H	COCH ₃	CH ₃	H
H	CH ₃	COCH ₃	CH ₃	H
H	OCH ₃	COCH ₃	H	H
H	C ₃ H ₇	COCH ₃	H	H
H	Cl	COC ₂ H ₅	H	H
H	CH ₃	S-/4-CH ₃ C ₆ H ₄ /	H	H
H	CH ₃	S-/4-CH ₃ C ₆ H ₄ /	CH ₃	H
H	H	S-/4-CH ₃ C ₆ H ₄ /	H	H
F	H	S-/4-CH ₃ C ₆ H ₄ /	H	H
H	H	O-[2,4-/CH ₃ O/2C ₆ H ₃]	H	H
H	CH ₃	O-[2,4-/CH ₃ O/2C ₆ H ₃]	CH ₃	H
H	Cl	O-/2-CH ₃ O-4-CNC ₆ H ₃ /	Cl	H
H	Cl	O-[2,4-/t-C ₄ H ₉ /2C ₆ H ₃]	H	H
H	CH ₃	O-[2,4-/C ₂ H ₅ /2C ₆ H ₃]	Cl	H
H	CF ₃	O-/3-Br-4-CNC ₆ H ₃ /	H	H
H	NO ₂	O-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H
H	H	O-[2-Cl-4-/n-C ₄ H ₉ O/C ₆ H ₃]	H	H
Cl	H	O-/2-Cl-4-CNC ₆ H ₃ /	H	H
H	OCH ₃	O-[2-NO ₂ -4-/CH ₃ O/C ₆ H ₃]	H	H
H	CH ₃	S-/2,4-Br ₂ C ₆ H ₃ /	CH ₃	H
H	CH ₃	S-[3,4-/CH ₃ O/2C ₆ H ₃]	H	H
Cl	H	S-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	Cl	H
CN	H	S-/4-JC ₆ H ₄ /	H	H
H	Cl	S-[2,4-/NO ₂ /2C ₆ H ₃]	CH ₃	H
H	Cl	S-/3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	CH ₃	H
H	Cl	S-[2,6-/C ₂ H ₅ /2C ₆ H ₃]	H	H
H	CF ₃	S-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H
H	H	S-[3,4-/C ₂ H ₅ O/2C ₆ H ₃]	H	H
F	OCH ₃	CO-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	OCH ₃	F
F	SCH ₃	CO-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	SCH ₃	F
F	OCH ₃	CO-[3,4-/CH ₃ O/2C ₆ H ₃]	OCH ₃	F
F	OCH ₃	CO-/2,4-Br ₂ C ₆ H ₃ /	OCH ₃	H
H	H	CO-/4-CH ₃ -2-ClC ₆ H ₃ /	H	H
H	H	CO-/2-OCH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H
H	CH ₃	CO-[2,4-/CH ₃ O/2C ₆ H ₃]	CH ₃	F
F	CH ₃	CO-/2-n-C ₃ H ₇ -4-JC ₆ H ₃ /	CH ₃	F
H	CF ₃	CO-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	CF ₃	H
H	CF ₃	CO-/4-CH ₃ -2-ClC ₆ H ₃ /	CF ₃	H
H	H	S-/n-C ₄ H ₉ /	H	H
H	Cl	S-/n-C ₄ H ₉ /	H	H
H	H	SO ₂ -/n-C ₄ H ₉ /	H	H
H	Cl	SO ₂ -/n-C ₄ H ₉ /	H	H
H	Cl	SO ₂ -/n-C ₄ H ₉ /	Cl	H
H	Cl	S-C ₆ H ₃	Cl	H
H	Cl	SO ₂ -C ₆ H ₃	Cl	H
H	Cl	S-C ₉ H ₁₉	CH ₃	H

Tablica II ciąg dalszy

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
H	Cl	SO ₂ -C ₉ H ₁₉	CH ₃	H
CH ₃	H	SO ₂ -C ₂ H ₅	CH ₃	H
F	H	S-/izo-C ₃ H ₇ /	H	H
F	H	SO ₂ -/izo-C ₃ H ₇ /	H	H
H	OCH ₃	S-C ₆ H ₁₃	OCH ₃	H
H	OCH ₃	SO ₂ -C ₆ H ₁₃	OCH ₃	H
H	CF ₃	S-C ₈ H ₁₇	H	H
H	CF ₃	SO ₂ -C ₈ H ₁₇	H	H
H	Cl	N/CH ₃ /2	Cl	H
H	Cl	N/C ₂ H ₅ /2	Cl	H
H	Cl	N/C ₃ H ₇ /2	Cl	H
H	Cl	N/izo-C ₃ H ₇ /2	Cl	H
H	Cl	N/C ₄ H ₉ /2	Cl	H
H	Cl	N/t-IIIr ₂ -C ₄ H ₉ /2	Cl	H
H	Cl	N/CH ₃ /C ₄ H ₉ /	Cl	H
H	Cl	N/CH ₃ /C ₂ H ₅ /	Cl	H
H	Cl	tiomorfolino	Cl	H
H	Cl	piperazyno	Cl	H
H	Cl	pirolo	Cl	H
H	Cl	pirolino	Cl	H
N	Cl	pirolidyno	Cl	H
H	Cl	piperydino	Cl	H
H	Cl	N-metylopiperazyno	Cl	H
H	Cl	N-/n-butylo/piperazyno	Cl	H
H	Cl	triazolidyno	Cl	H
H	Cl	Δ ³ -czterowodoropirydino	Cl	H
H	Cl	sześciometylenoimino	Cl	H
H	C ₂ H ₅	O-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	C ₂ H ₅	H
H	C ₂ H ₅	O-/2-Cl-4-BrC ₆ H ₃ /	C ₂ H ₅	H
H	CH ₃	O-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	CH ₃	H
H	CH ₃	O-/2-Cl-4-BrC ₆ H ₃ /	CH ₃	H
H	C ₂ H ₅	O-/4-ClC ₆ H ₄ /	C ₂ H ₅	H
H	C ₂ H ₅	O-/4-BrC ₆ H ₄ /	C ₂ H ₅	H
H	NO ₂	O-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H
H	NO ₂	O-/2-Cl-4-BrC ₆ H ₃ /	H	H
H	CH ₃	S-/4-BrC ₆ H ₄ /	CH ₃	H
H	CH ₃	S-/2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	CH ₃	H
H	CH ₃	S-/2-C ₂ H ₅ -4-ClC ₆ H ₃ /	CH ₃	H
J	CH ₃	S-/2-izo-C ₃ H ₇ -4-ClC ₆ H ₃ /	CH ₃	H
H	Cl	S-/2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	Cl	H
H	CH ₃	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	C ₂ H ₅	H
H	CH ₃	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	F	H
H	CH ₃	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	izo-C ₃ H ₇	H
H	C ₂ H ₅	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	C ₂ H ₅	H
H	C ₂ H ₅	SO ₂ -morfolino	C ₂ H ₅	H
H	J	SO ₂ -morfolino	J	H
H	izo-C ₃ H ₇	SO ₂ -morfolino	izo-C ₃ H ₇	H
H	Cl	SO ₂ -morfolino	Cl	H
H	Br	SO ₂ -morfolino	Br	H
H	Cl	O-[2,6-/CH ₃ /2-4-ClC ₆ H ₂]	H	H
H	H	CHOH-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H
H	CH ₃	CHOH-/2-CH ₃ -4-BrC ₆ H ₃ /	H	H
H	H	CHOH-/4-BrC ₆ H ₄ /	H	H
H	H	CHOH-/4-CH ₃ -2-ClC ₆ H ₃ /	H	H
H	Cl	S-/3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H
H	Cl	S-/3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H
H	Cl	S-/3-CH ₃ -S-ClC ₆ H ₃ /	H	H
H	Cl	S-[3,5-/CH ₃ /2-4-ClC ₆ H ₂]	H	H
H	Cl	S-/2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H
H	CH ₃	S-/3-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H
H	CH ₃	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	Cl	H

Tablica II ciąg dalszy

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
H	CF ₃	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H
H	NO ₂	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H
H	NO ₂	S-/2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	H	H
H	OCH ₃	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	H	H
H	Cl	S-/3-CNC ₆ H ₄ /	Cl	H
H	H	S-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	H	H
H	Cl	S-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	Cl	H
H	CH ₃	S-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	CH ₃	H
H	CH ₃	S-/2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ /	Cl	H
H	CH ₃	S-/2-CH ₃ -4-ClC ₆ H ₃ /	Cl	H
H	OCH ₃	S-/4-ClC ₆ H ₄ /	OCH ₃	H

Przykład V. Do roztworu 18,2 g soli potasowej 4-chlorotiofenolu w 70 ml N,N-dwumetyloformamidu dodaje się małymi porcjami w temperaturze 10°C 17,1 g 2-metylo-4-nitrochlorobenzenu, miesza w tej temperaturze w ciągu 40 minut i przelewa do 3200 ml zimnej wody. Wodną zawiesinę miesza się w ciągu 1/2 godziny i sączy. Osad przemywa się wodą i rozpuszcza w 500 ml chloroformu. Roztwór chloroformowy przemywa się wodą, suszy nad Na₂SO₄ i zateża otrzymując 18,3 g siarczku 2-metylo-4-nitro-4'-chlorofenyloвого o temperaturze topnienia 87°C.

Mieszaninę 90 ml kwasu octowego, 18,2 g siarczku 2-metylo-4-nitro-4'-chlorodwufenyloвого i 20,4 g 30% roztworu nadtlenu wodoru utrzymuje się w temperaturze 115°C w ciągu 40 minut. Następnie mieszaninę oziębia się i wylewa do 600 ml wody z lodem. Wodną zawiesinę miesza się w ciągu 1/2 godziny i sączy. Osad przemywa się etanolem i suszy. Otrzymuje się 17,5 g sulfonu 2-metylo-4-

-nitro-4'-chlorodwufenyloвого o temperaturze topnienia 144°C.

Do wrzącej mieszaniny 17,0 g sulfonu 2-metylo-4-nitro-4'-chlorodwufenyloвого, 11,5 g chlorku amonowego, 90 ml stężonego roztworu wodorotlenku amonowego i 120 ml etanolu dodaje się małymi porcjami 38,8 g siarczku sodowego w ciągu 10 minut i utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 40 minut. Następnie całość oziębia się i dodaje powoli 300 ml wody. Wytrącony osad odsacza się, przemywa wodą i suszy. Po rekrytalizacji z etanolu otrzymuje się 12,0 g sulfonu 2-metylo-4-amino-4'-chlorodwufenyloвого o temperaturze topnienia 160–161°C. Z tak otrzymanego produktu, postępując w sposób opisany w przykładzie I, uzyskuje się 2-[3-metylo-4-/4'-chlorofenylosulfonylo/fenyl]-/2H,4H/-1,2,4-triazynodion-3,5 o temperaturze topnienia 230–231°C.

Podobnie otrzymuje się związki o ogólnym wzorze 8, którego podstawniki wymieniono w tablicy III.

Tablica III
wzór 8

R ₂	R ₃	Y	R ₅	R ₆
H	CH ₃	H	H	H
H	CH ₃	2-CH ₃	H	H
H	CH ₃	3-CH ₃	H	H
H	CH ₃	4-CH ₃	H	H
H	CH ₃	4-/izo-C ₆ H ₇ /	H	H
H	H	2-Cl	H	H
H	H	3-Cl	H	H
H	CH ₃	4-F	H	H
H	CF ₃	H	H	H
H	CF ₃	4-O-/n-C ₄ H ₉ /	H	H
H	CF ₃	3-NO ₂	H	H
H	CF ₃	2-C ₂ H ₅	H	H
H	H	2-OCH ₃	H	H
C ₆ H ₅	H	4-Cl	H	H
C ₆ H ₅	H	4-Br	NO ₂	H
C ₆ H ₅	H	4-F	NO ₂	H
H	H	4-J	H	H
H	Cl	H	CH ₃	H
H	Cl	H	H	H
H	H	Cl	H	H
H	Cl	H	Cl	H
H	CH ₃	H	CH ₃	H

Przykład VI. Sole metali alkalicznych i soli metali ziem alkalicznych pochodnych 2-fenyl-2H,4H/-1,2,4-triazynodionu-3,5 otrzymanych sposobami opisanymi w przykładach I—IV otrzymuje się rozpuszczając odpowiednie związki w wodnym lub wodnoalkoholowym roztworze zawierającym

się 12,8 g jasnożółtego oleju, z którego po pewnym czasie wypadają kryształy 3,5-dwuchloro-4-izopropoksyaniliny, które uciera się na proszek.

Analogicznie otrzymuje się podstawione rodni-
5 kiem alkoksylowym aniliny o ogólnym wzorze 3, których podstawniki wymieniono w tablicy IV.

Tablica IV
wzór 3

R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
H	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	H
H	CH ₃	OCH ₃	C ₂ H ₅	H
Cl	H	O-/n-C ₄ H ₉ /	H	H
H	CF ₃	OCH ₃	CH ₃	H
H	Cl	O-/t-IIIrz.-C ₄ H ₉ /	H	H
H	Br	O-/izo-C ₃ H ₇ /	H	H
H	Cl	OCH ₃	H	H
H	H	OC ₂ H ₅	H	H
H	OCH ₃	H	H	H
H	F	OCH ₃	H	H
F	H	OC ₂ H ₅	H	H
H	OCH ₃	Cl	H	H
Cl	Cl	OCH ₃	Cl	H

równoważne ilości wodorotlenków metali alkalicznych, takich jak sód, lit, potas lub metali ziem alkalicznych, takich jak wapń, bar, stront i magnez. Sole wydziela się przez suszenie z wymrażaniem.

Poniżej opisano różne sposoby otrzymywania produktów wyjściowych do wytwarzania pochodnych 2-fenyl-2H,4H/-1,2,4-triazynodionu-3,5.

Przykład VII. W kolbie, wypełnionej suchym azotem pod zwiększonym ciśnieniem, umieszcza się 55% zawiesinę 5,1 g wodoroku sodowego w oleju mineralnym, a następnie olej usuwa się przez trzykrotnie, porcjami po 50 ml, przemywanie benzenem. Benzen usuwa się. Do kolby dodaje się 50 ml dwumetoksyetanu, a następnie porcjami, w trakcie mieszania, w ciągu 20 minut 25,8 g 2,6-dwuchloro-4-nitrofenolu. Na końcu dodaje się 2,04 g jodku izopropylu i mieszaninę utrzymuje się w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną, w atmosferze azotu, w ciągu 36 godzin. Mieszaninę następnie chłodzi się do temperatury pokojowej i sący. Przesącza zateża się pod zmniejszonym ciśnieniem aż do uzyskania ciemnego oleju, który wytrąca się z mieszaniną 200 ml eteru, 100 ml 10% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego i 2 l wody. Warstwę wodną ekstrahuje się dwukrotnie eterem, porcjami po 100 ml. Wyciąg eterowy przemywa się najpierw wodą (5 razy po 100 ml), następnie nasyconą solanką (3 razy po 100 ml) i suszy nad Na₂SO₄. Po odparowaniu eteru otrzymuje się 14,6 g produktu.

W autoklawie Parr'a umieszcza się 14,3 g 3,5-dwuchloro-4-izopropoksynitrobenzenu, 210 ml absolutnego etanolu i 1,5 g 5% palladu osadzonego na węglu. Mieszaninę miesza się, utrzymując ciśnienie wodoru 3,6 atm, w ciągu 2 godzin. Mieszaninę reakcyjną sący się przez ziemię okrzemkową zwilżoną benzenem. Do przesącza dodaje się jeszcze 300 ml benzenu, a następnie odparowuje rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje

Przykład VIII. Aminobenzofenony, 4-chloro-4'-aminobenzofenon.

W suchej kolbie umieszcza się w atmosferze azotu 45 g chlorku glinowego i 100 ml dwusiarczku węgla i całość oziębia się w łaźni lodowej. Do mieszaniny tej wkrapla się w ciągu 1/2 godziny roztwór 22,3 g chlorku 4-nitrobenzoilu w 50 ml dwusiarczku węgla i 50 ml chlorobenzenu. Usuwa się łaźnię wodną i całość miesza się w pokojowej temperaturze w ciągu 2 godzin, a następnie utrzymuje się w stanie wrzenia przez całą noc. Rano mieszaninę chłodzi się, przelewa do 1 litra wody z lodem mieszając i ekstrahuje trzykrotnie 200 ml chlorku metylenu.

Połączone ekstrakty przemywa się 100 ml wody, dwukrotnie 100 ml nasyconego roztworu kwaśnego węglanu sodowego i trzykrotnie 100 ml nasyconego roztworu solanki i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Chlorek metylenu usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem, gumowatą (kleistą) pozostałość rozpuszcza się w mieszaninie dwumetoksyetanu z 6n roztworem kwasu chlorowodorowego i ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 1/2 godziny. Dwumetoksyetan usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość rozpuszcza się w 500 ml chlorku metylenu. Roztwór przemywa się dwukrotnie 100 ml wody, trzykrotnie 200 ml nasyconego wodnego kwaśnego roztworu węglanu sodowego, dwukrotnie 200 ml wody, trzykrotnie 200 ml nasyconego roztworu solanki i suszy nad Na₂SO₄. Po zateżeniu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się pozostałość o barwie brązowej, którą rozciera się z eterem, sący i suszy. Otrzymuje się 8,23 g produktu o temperaturze topnienia 78—85°C.

Do zawiesiny 7,0 g 4-chloro-4'-nitrobenzofenonu w 175 ml 95% etanolu dodaje się w ciągu 1/2 godziny roztwór 29,9 g dwuwodnego chlorku

cynawego w 63 ml stężonego kwasu chlorowodorowego. Temperatura rośnie do 36°C i pozostaje żółty klarowny roztwór, który miesza się w ciągu 18 godzin w temperaturze otoczenia. Następnie doprowadza się pH do wartości 11 wkraplając na zimno 10% wodny roztwór wodorotlenku. Utworzony osad o barwie żółtej oddziela się i rozpuszcza w 200 ml chlorku metylenu. Roztwór przemycia się dwukrotnie 200 ml wody, trzykrotnie 200 ml nasyconego roztworu solanki i suszy nad Na_2SO_4 .

Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się 3,16 g 4-chloro-4'-aminobenzofenonu w postaci ciała stałego o barwie żółtej i o temperaturze topnienia 175–176°C.

Sposób II. 2-metylo-4-aminobenzofenon.

W kolbie, zaopatrzonej w chłodnicę i doprowadzanie azotu, mechaniczne mieszadło i wkraplacz i wypełnionej azotem umieszcza się 49,9 g m-acetotoluidydu i 178,6 g bezwodnego chlorku glinowego. Otrzymaną masę o barwie żółtej oziębia się w łaźni lodowej i wkrapla 94,2 g chlorku benzoilu. Usuwa się łaźnię lodową i mieszaninę w postaci lepkiego osadu o barwie pomarańczowej miesza się w ciągu 1/2 godziny, a następnie ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 2 godzin. Całość chłodzi się i przelewa na mieszaninę pokruszonego lodu ze stężonym kwasem chlorowodorowym. Wydziela się energicznie chlorowodor i wytrąca lepki osad. Osad rozpuszcza się w 350 ml octanu etylu, przemycia 200 ml nasyconego roztworu solanki i zateża do momentu otrzymania oleju. Olej ogrzewa się z 600 ml 6n roztworu HCl na łaźni wodnej w ciągu 1 godziny, do mieszaniny dolewa się 300 ml chlorku metylenu i zobojętnia kwaśnym węglanem sodowym w postaci stałej. Warstwę wodną ekstrahuje się ponownie 200 ml chlorku metylenu i połączone ekstrakty przemycia się 200 ml 2% roztworu wodnego kwaśnego węgla sodowego, trzykrotnie 200 ml wody i trzykrotnie 200 ml nasyconego roztworu solanki i suszy nad bezwodnym Na_2SO_4 .

Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 61,2 g ciała stałego o barwie żółtej, które rozpuszcza się w 600 ml chlorku metylenu i utrzymuje w stanie wrzenia na łaźni wodnej. Podczas wrzenia utrzymuje się stałą objętość wkraplając heksan. Po wdropleniu około 400 ml heksanu z gorącego roztworu zaczynają wydzielać się kryształy. Roztwór pozostawia się do powolnego ochłodzenia do temperatury pokojowej. Wydzielone kryształy odsacza się pod zmniejszonym ciśnieniem nad pięciotlenkiem fosforu. Otrzymuje się 29,5 g 2-metylo-4-aminobenzofenonu w postaci ciała stałego o barwie żółtej i temperaturze topnienia 137–140°C. W tablicy V podano podstawniki aminobenzofenonów o ogólnym wzorze 9 otrzymane z odpowiednich chlorków benzoilu i chlorobenzenów (sposobem I) lub z acetoanilidów (sposobem II).

Tablica V
wzór 9

R_2	R_3	Y	R_5	R_6	Sposób
H	H	4-Br	H	H	I
H	H	4-F	H	H	I

Tablica V ciąg dalszy

R_2	R_3	Y	R_5	Z_6	Sposób
H	H	4-J	H	H	I
H	H	4-CH ₃	H	H	I
H	n-C ₄ H ₉	4-Cl	H	H	II
F	F	H	F	F	II
H	OCH ₃	4-CN	H	H	II
H	OCH ₃	H	OCH ₃	H	II
H	OCH ₃	4-Cl	OCH ₃	H	II
H	OCH ₃	2-CH ₃	OCH ₃	H	II
H	OCH ₃	2-NO ₂	OCH ₃	H	II
H	OCH ₃	3-CN	OCH ₃	H	II
H	SCH ₃	H	SCH ₃	H	II
H	SCH ₃	2-Br	SCH ₃	H	II
H	SCH ₃	4-Cl	SCH ₃	H	II
H	SCH ₃	4-CH	SCH ₃	H	II
H	SC ₂ H ₅	4-Cl	SC ₂ H ₅	H	II
F	OCH ₃	H	OCH ₃	F	II
F	OCH ₃	4-F	OCH ₃	F	II
F	OCH ₃	4-CN	OCH ₃	F	II
F	OCH ₃	4-Cl	OCH ₃	F	II
F	SCH ₃	4-CH ₃	CSH ₃	F	II
F	OCH ₃	H	OCH ₃	H	II

Przykład IX. 3-fluoro-2,6-dwumetoksy-4'-aminobenzofenon

Do oziębionego do temperatury -30°C roztworu 0,2 mola 2,4-dwumetoksyacetanilidu w 50 ml stężonego kwasu siarkowego dodaje się 50 ml stężonego kwasu azotowego i pozostawia do ogrzania się do temperatury 0°C. Całość przelewa się do wody z lodem i dodaje octan etylu. Zakwaszoną mieszaninę reakcyjną zobojętnia się kwaśnym węglanem sodowym w postaci stałej mieszając. Warstwę octanową przemycia się trzykrotnie 100 ml wody i zateża. Otrzymany olej dodaje się do mieszaniny dwumetoksyetanu z kwasem chlorowodorowym w stosunku 1:1, całość ogrzewa się w ciągu 1 godziny i usuwa dwumetoksyetan pod zmniejszonym ciśnieniem. Do pozostałości dodaje się chlorek metylenu i zobojętnia stałym kwaśnym węglanem sodowym. Roztwór chlorku metylenu przemycia się wodą, solanką i suszy nad Na_2SO_4 . Po usunięciu chlorku metylenu otrzymuje się lepka pozostałość, którą poddaje się frakcjonowanej rekrytalizacji z rozcieńczonym metanolem. Uzyskuje się 2,4-dwumetoksy-6-nitroanilinę.

Do roztworu 2,4-dwumetoksy-6-nitroaniliny w 200 ml wody i 75 ml stężonego kwasu chlorowodorowego dodaje się w temperaturze 0°C 0,2 mola azotynu sodowego w 20 ml wody i miesza w ciągu 1 godziny. Po przesączeniu, przesącz oziębia się do temperatury 0°C wkrapla się do niego roztwór 0,2 mola czterofluoroboranu sodowego w 70 ml wody. Po pół godzinie oddziela się sól dwuazoniową, którą suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem nad pięciotlenkiem fosforu. Sól miesza się z dziesięciokrotną objętością przemytego kwasem i wypalonego piasku morskiego i ogrzewa do temperatury 170°C w aparacie destylacyjnym do chwili zakończenia wydzielania się gazu. Po oziębieniu mieszaninę ekstrahuje się eterem. Roztwór przemycia się rozcień-

ezonym roztworem kwasu, solanką i suszy nad Na_2SO_4 i zateża otrzymując 2-fluoro-3,5-dwumetoksynitrobenzen w postaci krystalicznej.

0,2 mola tego produktu rozpuszcza się w 200 ml alkoholu bezwodnego i dodaje się 0,6 mola dwuwodnego chlorku cynawego w 110 ml stężonego kwasu chlorowodorowego. Uzyskany roztwór miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 5 godzin, wlewa do 1 litra wody z lodem z dodatkiem chlorku metylenu i doprowadza pH roztworu do wartości 10 dodając, przy energicznym mieszaniu,

go węglanu sodowego, trzykrotnie 100 ml wody i trzykrotnie 100 ml nasyconego roztworu solanki i suszy nad Na_2SO_4 . Po usunięciu chloroformu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 2,6-dwumetoksy-3,5-dwufluoro-4-aminobenzofenon w postaci jasnego ciała stałego, który rekrystalizuje się z rozcieńczonego metanolu.

Sposobem opisanym powyżej oraz sposobami opisanymi w przykładach VIII i IX otrzymuje się związki o ogólnym wzorze 10, których podstawniki wymieniono w tablicy VI.

Tablica VI
wzór 10

R_2	R_3	R_5	R_6	Y	Y'	Sposób opisany w przykładzie
F	OCH_3	OCH_3	F	H	4-F	X
F	OCH_3	OCH_3	F	H	4-CN	X
F	OCH_3	OCH_3	F	H	4-Cl	X
F	SCH_3	SCH_3	F	H	4- CH_3	X
F	SCH_3	SCH_3	F	H	2-Cl	X
F	OCH_3	OCH_3	H	3- CH_3	5- CH_3	IX
F	OCH_3	OCH_3	F	2-Cl	4-Cl	X
F	SCH_3	SCH_3	F	2-Cl	4-Cl	X
F	OCH_3	OCH_3	F	3- CH_3	4- CH_3	X
F	OCH_3	OCH_3	H	2-Br	4-Br	IX
H	H	H	H	4- CH_3	2-Cl	IX—I
H	H	H	H	2- OCH_3	4-Cl	IX—I
H	CH_3	CH_3	F	2- OCH_3	4- OCH_3	X
F	CH_3	CH_3	F	2-n- C_3H_7	4-J	X

10% wodny roztwór wodorotlenku sodowego. Warstwę chlorku metylenu oddziela się, przemywa wodą, solanką i suszy Na_2SO_4 . Po zateżeniu otrzymuje się 2-fluoro-3,5-dwumetoksyanilinę, którą używa się bez dalszego oczyszczania.

Do roztworu 0,2 mola 2-fluoro-3,5-dwumetoksyaniliny w 200 ml bezwodnego chlorku metylenu dodaje się porcjami w ciągu 1/2 godziny 0,2 mola chlorku acetylenu i utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu nocy. Po zateżeniu rozpuszcza się pozostałość w 300 ml octanu etylu i roztwór przemywa się trzykrotnie 100 ml wody, trzykrotnie 100 ml rozcieńczonego roztworu kwasu chlorowodorowego, trzykrotnie 100 ml 2% wodnego roztworu kwasnego węglanu sodowego, dwukrotnie 100 ml wody, trzykrotnie 100 ml solanki i suszy nad Na_2SO_4 . Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się produkt, z którego z kolei sposobem II opisanym w przykładzie VIII otrzymuje się 3-fluoro-2,6-dwumetoksy-4-aminobenzofenon.

Przykład X. 2,6-dwumetoksy-3,5-dwufluoro-4-aminobenzofenon

Do mieszanego roztworu 0,1 mola 2,6-dwumetoksy-4-aminobenzofenonu w 200 ml suchego chloroformu dodaje się porcjami w temperaturze 0°C 0,2 mola trójflokso-4-aminobenzofenonu i całość miesza się w temperaturze w ciągu 1 godziny. Po rozcieńczeniu wodą warstwę chloroformową oddziela się, przemywa trzykrotnie 100 ml wody, trzykrotnie 100 ml 2% wodnego roztworu kwasnego

Przykład XI. 2,6-dwutrójflokso-4-aminobenzofenon.

Do roztworu 0,2 mola 2,6-dwutrójflokso-4-nitroaniliny w 150 ml 60% roztworu H_2SO_4 dodaje się w temperaturze 0°C utrzymywanej za pomocą łaźni lodowej 0,2 mola azotynu sodowego i miesza w tej temperaturze w ciągu 1 godziny. Następnie oziębiając, dodaje się mieszaninę 0,3 moli cyjanku miedziawego z wodą, miesza całość w temperaturze 0°C w ciągu 1/2 godziny i ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 10 minut. Mieszaninę reakcyjną ekstrahuje się eterem, połączone ekstrakty eterowe w ilości 500 ml przemywa się czterokrotnie 200 ml wody, trzykrotnie 200 ml nasyconego roztworu solanki i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem i rekrystalizacji pozostałości z mieszaniny chlorku metylenu z heksanem otrzymuje się 2,6-dwutrójflokso-4-nitrobenzonitryl.

Roztwór 0,2 mola 2,6-dwutrójflokso-4-nitrobenzonitrylu w 200 ml glikolu etylenowego ogrzewa się do temperatury 190°C z 0,4 mola wodorotlenku potasowego i utrzymuje w tej temperaturze w ciągu 6 godzin. Po oziębieniu do temperatury pokojowej mieszaninę rozcieńcza się 1 litrem wody i zakwasza do $\text{pH}=1,0$ stężonym kwasem solnym. Całość ekstrahuje się octanem etylu, połączone ekstrakty przemywa się wodą i nasyconym roztworem solanki i suszy nad bezwodnym siarczanem sodo-

wym. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem uzyskuje się pozostałość stałą o barwie brązowej, którą rekrytalizuje się z metanolu.

Roztwór 0,2 mola tak otrzymanego kwasu 2,6-dwutryfluorometylo-4-nitrobenzoesowego w 500 ml chlorku metylenu utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu całej nocy z 0,3 mola oczyszczonego chlorku tionylu. Po usunięciu rozpuszczalnika i nadmiaru chlorku tionylu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się chlorek kwasowy, który używa się bezpośrednio do następnego etapu.

W atmosferze azotu umieszcza się mieszaninę 0,6 mola bezwodnego chlorku glinowego w 2,0 molach suchego anizolu, oziębia się całość do temperatury 0°C i dodaje powoli, energicznie mieszając, 0,2 mola chlorku 2,6-dwutryfluorometylo-4-nitrobenzoilu. Otrzymany roztwór utrzymuje się w temperaturze 100°C w ciągu 4 godzin. Po oziębieniu przelewa się go do energicznie mieszanej wody z lodem i dodaje się octanu etylu. Warstwę octanową przemywa się wodą i zatęża pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość rozpuszcza się w 400 ml mieszaniny dwumetoksyetanu z kwasem chlorowodorowym w stosunku 1:1 i ogrzewa na łaźni wodnej w ciągu 1 godziny. Dwumetoksyetan usuwa się pod zmniejszonym ciśnieniem, a do pozostałości dodaje się octan etylu. Kwas zobojętnia się, energicznie mieszając, kwaśnym węglanem sodowym w postaci stałej. Warstwę octanową przemywa się 2% wodnym roztworem węglanu sodowego, wodą i nasyconym roztworem solanki i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 2,6-dwutryfluorometylowego-4-nitro-4'-metoksybenzofenon w postaci stałej, który redukuje się do pochodnej aminowej za pomocą chlorku cynawego.

W podobny sposób otrzymuje się związki o ogólnym wzorze 11, w którym Y oznacza grupę CH_3 w położeniu 2, grupę CN w położeniu 3, atom chloru lub fluoru w położeniu 4.

Przykład XII. 2,6-dwutycyjano-4-aminobenzofenon.

Do roztworu 0,2 mola kwasu 4-acetamidobenzoesowego w 50 ml stężonego kwasu siarkowego, oziębionego w łaźni lodowej do temperatury 0°C dodaje się 100 ml stężonego kwasu azotowego. Mieszaninę pozostawia się do ogrzania do temperatury pokojowej, utrzymuje 1/2 godziny w tej temperaturze i wlewa powoli do octanu etylu. Roztwór octanowy przemywa się dziesięciokrotnie 100 ml wody, trzykrotnie 100 ml nasyconego roztworu solanki i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się kwas 3,5-dwunitro-4-acetamidobenzoesowy.

Roztwór 0,2 mola tego kwasu w 200 ml octanu etylu uwodornia się w ciągu 2 godzin pod ciśnieniem 3,6 atm wodoru stosując jako katalizator 10% Pd/C w ilości 1,5 g. Katalizator usuwa się sącząc całość przez gęsty filtr i przemywając octanem etylu. Po usunięciu rozpuszczalnika z przesączu otrzymuje się kwas 3,5-dwuamino-4-acetamidobenzoesowy w postaci ciała stałego o barwie białej.

Do 100 ml stężonego kwasu azotowego dodaje się porcjami w temperaturze 0°C 0,2 mola tak otrzymanego kwasu 3,5-dwuamino-4-acetamidobenzoesowego, miesza się w ciągu 5 minut i wlewa do 1 litra wody z lodem z dodatkiem octanu etylu. Roztwór octanowy przemywa się wodą i nasyconym roztworem solanki i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się kwas 2,5-dwunitro-3,5-dwuamino-4-acetamidobenzoesowy w postaci krystalicznego ciała stałego o barwie żółtej, który przed użyciem do następnego etapu rekrytalizuje się z rozcieńczonego roztworu metanolu.

Pod powierzchnię oziębionego roztworu 0,2 mola kwasu 2,6-dwunitro-3,5-dwuamino-4-acetamidobenzoesowego w 300 ml kwasu podfosforowego dodaje się powoli 0,44 mola azotynu sodowego w 50 ml wody i pozostawia w temperaturze 0°C w ciągu jednej godziny. Następnie całość ekstrahuje się dokładnie octanem etylu, zebrane ekstrakty octanowe przemywa się dokładnie wodą i nasyca roztworem solanki i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się kwas 2,6-dwunitro-4-acetamidobenzoesowy w postaci ciała stałego o barwie żółtej, który rekrytalizuje się z mieszaniny chlorku metylenu z heksanem. Otrzymany dwunitrokwask refukuje się do kwasu 2,6-dwuamino-4-acetamidobenzoesowego sposobem opisanym powyżej dla izomeru 3,5-dwuamino.

Pod powierzchnię oziębionego roztworu 0,01 mola kwasu 2,6-dwuamino-4-acetamidobenzoesowego w 70 ml 60% roztworu kwasu siarkowego dodaje się powoli 0,022 mola azotynu sodowego w 10 ml wody i pozostawia w ciągu 1 godziny w temperaturze 0°C. Następnie zdwuazowaną mieszaninę wylewa się powoli na mieszaninę 0,02 mola tiocyjanianu miedziawego, 0,02 mola tiocyjanianu potasowego i 100 ml wody, i mieszając energicznie ogrzewa się kilkakrotnie gorącym benzenem. Połączone ekstrakty benzenowe przemywa się dokładnie wodą i nasyconym roztworem solanki i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Po usunięciu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się pastowane ciało stałe. Po rekrytalizacji z mieszaniny eteru z heksanem otrzymuje się kwas 2,6-dwutycyjano-4-acetamidobenzoesowy w postaci igieł o barwie białej.

Roztwór 0,12 mola kwasu 2,6-dwutycyjano-4-acetamidobenzoesowego w 250 ml chlorku metylenu i 0,24 mola oczyszczonego chlorku tionylu utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu całej nocy. Po usunięciu rozpuszczalnika i nadmiaru chlorku tionylu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się chlorek kwasowy w postaci oleju o barwie żółtej, który używa się bezpośrednio do następnego etapu.

W wysuszonej nad płomieniem i umieszczonej w atmosferze azotu aparaturze umieszcza się 100 ml benzenu i 0,36 mola bezwodnego chlorku glinowego, oziębia do temperatury 0°C i dodaje powoli 0,12 mola chlorku 2,6-dwutycyjano-4-acetamidobenzoiu. Otrzymany ciemny roztwór utrzymuje się w temperaturze 100°C w ciągu 6 godzin, oziębia i wylewa na 1 litr wody z lodem z dodatkiem

octanu etylu. Roztwór octanowy przemywa się raz wodą i zateża do sucha. Pozostałość rozpuszcza się w 500 ml mieszaniny dwumetoksyetanu z kwasem chlorowodorowym w stosunku 1:1 i ogrzewa na 5 łaźni wodnej w ciągu 2 godzin. Po usunięciu dwumetoksyetanu pod zmniejszonym ciśnieniem do pozostałości dodaje się chlorek metylenu i zobojętnia 10 kwaśnym węglanem sodowym w postaci stałej. Roztwór chlorku metylenu przemywa się dokładnie 2% roztworem wodnym kwaśnego węglanu sodowego, wodą i nasyconym roztworem solanki i suszy nad Na_2SO_4 . Po usunięciu rozpuszczalnika pod 15 zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się ciało stałe o barwie brązowej, z którego po rekrystalizacji z metanolu otrzymuje się 2,6-dwutycyjano-4-aminobezofenon.

Postępując zasadniczo w sposób opisany powyżej, lecz zastępując tiocyjanian miedziawy i tiocyjanian potasowy cyjankiem miedziawym i cyjankiem potasowym otrzymuje się 2,6-dwutycyjano-4-aminobezofenon.

Postępując w podobny sposób, lecz zastępując benzen odpowiednio podstawionymi pochodnymi benzenu otrzymuje się związki o ogólnym wzorze 12, których podstawniki wymieniono w tablicy VII.

Tablica VII
wzór 12

$R_3 = R_5$	Y	$R_3 = R_5$	Y
SCN	4- CH_3	CN	4-t-IIIrz.- C_4H_9
SCN	4-Cl	CN	2- CH_3
SCN	3-CN	CN	2-Cl
SCN	4- OCH_3	CN	4-F
SCN	4-izo- C_3H_7	CN	4- OC_2H_5

Przykład XIII. 2,4'-dwuchloro-4-nitrodwufenyloamina.

Mieszaninę 18,6 g (0,3 mola) p-chloroaniliny, 19,2 g (0,1 mola) 3,4-dwuchloronitrobenzenu, 15,1 g (0,11 mola) bezwodnego węglanu potasowego, 1,0 g tlenku miedzi i 100 ml N,N-dwumetyloformamidu utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 18 godzin. Następnie dodaje się 1,0 g tlenku miedzi i całość utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu następnych 20 godzin. Po oziębieniu i przesączeniu, przesącz 10 wlewa się powoli do 800 ml 6n roztworu kwasu chlorowodorowego i miesza w ciągu 40 minut. Wytrącony osad odsącza się, przemywa trzykrotnie 1 litrem wody i suszy. Otrzymuje się 21,5 g produktu, który oczyszcza się za pomocą desytlacji 15 z parą wodną, oddzielając w ten sposób nieprzereagowany 3,4-dwuchloronitrobenzen. Pozostałość po destylacji miesza się dokładnie w 600 ml chlorku chloroformetylenu i pozostawia do rozdzielenia się warstw. Warstwę organiczną oddziela się, odbarwia i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Po usunięciu rozpuszczalnika otrzymuje się 2,4'-dwuchloro-4-nitrodwufenyloaminę, która po rekrystalizacji z acetonitrylu topi się w temperaturze 130—132°C. Produkt ten redukuje się chlor- 20 kiem cynawym do odpowiedniej pochodnej aniliny stosując sposób opisany w przykładzie IX, a następnie przeprowadza w 2-[3-chloro-4-/4-chlorofenyloamino/fenyl]-2H,4H/-1,2,4-triazynodion-3,5 25 stosując sposób opisany w przykładzie I.

W podobny sposób otrzymuje się aminy o ogólnym wzorze 13, którego podstawniki wymieniono w tablicy VIII, które przeprowadza się w 2-fenyl- 30 lo-2H,4H/-1,2,4-triazynodion-3,5 sposobem opisanym w przykładzie I.

Tablica VIII
wzór 13

R_2	R_3	R_5	R_6	Y	Y'
H	H	H	H	H	4-Cl
H	H	H	H	H	4-Br
H	Cl	J	H	H	4-J
H	H	H	H	H	4-F
H	H	H	H	2-Br	5-n- C_4H_9
H	H	H	H	4- OC_4H_9	2- C_2H_5
H	Cl	H	H	4- OCH_3	H
H	Cl	H	H	4- OC_4H_9	H
H	H	H	H	3-Cl	4-Cl
H	H	H	H	3- OCH_3	4- OCH_3
H	Cl	H	H	H	4-CN
H	H	H	H	H	2-CN
H	H	H	H	4-Cl	2- C_2H_5
H	H	H	H	3-Cl	4-Br
H	H	H	H	2-Cl	5-Cn
H	H	H	H	2-Br	3- NO_2
H	H	H	H	2-Cl	4-Cl
H	H	H	H	H	H
H	OC_3H_7	OC_3H_7	H	H	Cl
H	Cl	H	H	2-IIIrz.t.- C_4H_9	4-IIIrz. C_4H_9
H	CH_3	CH_3	H	4-Cl	H
H	C_2H_5	C_2H_5	H	4-Cl	H
H	CH_3	CH_3	H	4-Br	H

R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	Y	Y'
H	Cl	Cl	H	4-Cl	H
H	Br	Br	H	4-Cl	H
H	Cl	Cl	H	4-Br	H
H	CH ₃	Cl	H	4-Cl	H
H	CH ₃	Cl	H	2-Cl	4-Cl
H	CH ₃	CH ₃	H	2-CH ₃	4-Br
H	CH ₃	H	H	2-/izo-C ₃ H ₇ /	4-Cl

Przykład XIV. N-/2,6-Dwuchloro-4-aminofenylo/morfolina

N-/2,6-Dwuchloro-4-nitrofenylo/morfolina.

Mieszaninę 7,7 g (0,885 mola) morfoliny i 20,0 g (0,885 mola) 3,4,5-trójkloronitrobenzenu utrzymuje się w temperaturze 95°C w ciągu 53 godzin i oziębia do temperatury pokojowej. Całość wlewa się do 500 ml 6n roztworu kwasu chlorowodorowego i miesza w ciągu 1/2 godziny. Wytrącony ciemny osad z ilości 22,0 g odsąca się i oczyszcza na drodze rekrytalizacji z 250 ml etanolu i odbarwia. Otrzymuje się 10,0 g N-/2,6-dwuchloro-4-nitrofenylo/morfoliny o temperaturze topnienia 116—118°C.

Do mieszaney mieszaniny 10,0 g tak otrzymanej pochodnej nitrowej morfoliny w 65 ml etanolu dodaje się porcjami roztwór 33,0 g (0,14 mola) dwuwodnego chlorku cynawego w 65 ml stężonego kwasu chlorowodorowego i utrzymuje w stanie wrzenia w ciągu 20 minut. Po oziębieniu wytrącony osad odsąca się, przemycwa wodą i suszy. Wytrącony osad miesza się z mieszaniną 400 ml chloroformu i 100 ml wody, alkalizuje 10% wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, sączy, oddziela warstwę chloroformową przemycwa dwukrotnie 100 ml wody, odbarwia za pomocą węgla drzewnego i suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym. Po usunięciu chloroformu pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymuje się 5,0 g N-/2,6-dwuchloro-4-aminofenylo/morfoliny w postaci puszystego ciała stałego, które po rekrytalizacji z etanolu topi się w temperaturze 175—176°C.

W podobny sposób otrzymuje się związki o ogólnym wzorze 14, których podstawniki wymieniono w tablicy IX.

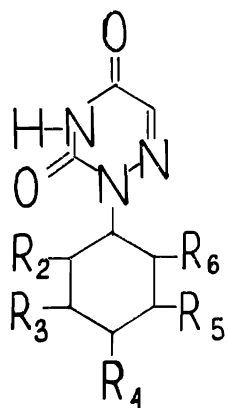
Tablica IX
wzór 14

R ₄	R ₄
N/CH ₃ /2	tiomorfolino
N/C ₂ H ₅ /2	piperazyno
N/C ₃ H ₇ /2	pirolo
N/izo-C ₃ H ₇ /2	pirolino
N/C ₄ H ₉ /2	pirolidyno
N/III rz. t-C ₄ H ₉ /2	piperydino
N/CH ₃ /C ₄ H ₉ /	triazolidyno
N/CH ₃ /C ₂ H ₅ /	sześciometylenoimino
Δ ³ -czterowodoropirydino	N-metylopiperazyno
N-/n-butyl/piperazyno	

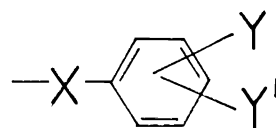
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania pochodnych 2-fenylo-/2H,4H/-1,2,4-triazynodionu-3,5 o ogólnym wzorze 1, w którym R₂ i R₆ oznaczają atomy wodoru, atomy

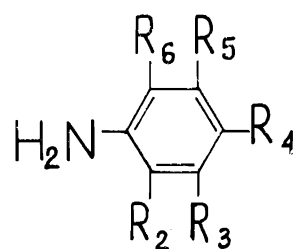
fluoru, atomy chloru, grupy cyjanowe lub rodniki metylowe, przy czym co najmniej jeden z podstawników R₂ i R₆ oznacza atomy wodoru lub atomy fluoru, R₃ i R₅ oznaczają atomy wodoru, grupy cyjanowe, rodniki trójkfluorometylowe, atomy chlorowca, niskocząsteczkowe rodniki alkilowe, niskocząsteczkowe grupy alkoksylowe, niskocząsteczkowe grupy alkilotio, grupy nitrowe lub grupy tiocyjanowe, R₄ ma znaczenie podane dla R₃, a ponadto oznacza grupę o wzorze NR₇R₈, w którym R₇ i R₈ oznaczają niskocząsteczkowe rodniki alkilowe zawierające 1—4 atomów węgla, przy czym R₇ i R₈ mogą tworzyć z atomem azotu, do którego są podstawione układ pierścieniowy; taki jak układ morfolinowy, tiomorfolinowy, pirolowy, pirolinowy, pirolidynowy, piperydynowy, niskocząsteczkowy N-alkilopiperazynowy, sześciometylenoiminoiminy, tiazolidynowy, Δ³-czterowodoropirydynowy lub piperazynowy, albo R₄ oznacza grupę alkilosulfonylową, grupę o wzorze SO₂NRR₁, w którym R₁ oznacza rodnik metylowy, rodnik etylowy, rodnik alilowy, rodnik propyn-2-ylowy, rodnik fenylowy, rodnik benzylowy lub rodnik p-chlorofenylowy, a R₁ oznacza rodnik metylowy, rodnik etylowy, rodnik alilowy lub rodnik propyn-2-ylowy, przy czym R i R₁ mogą tworzyć z azotem, do którego są podstawione układ morfolinowy, tiomorfolinowy, pirolowy, pirolinowy, pirolidynowy, piperydynowy, niskocząsteczkowy N-alkilopiperazynowy, sześciometylenoiminoiminy, 3,4-dwuchloropiperidynowy, tiazolidynowy, Δ³-czterowodoropirydynowy lub piperazynowy albo R₄ oznacza grupę o wzorze 2, w którym X oznacza atom tlenu, atom siarki, grupę o wzorze =C=O, =NH, —S→O, —SO₂— lub =CHOH—, a Y i Y' oznaczają atomy wodoru, grupy nitrowe, grupy cyjanowe, atomy chlorowca, niskocząsteczkowe rodniki alkilowe lub niskocząsteczkowe grupy alkoksylowe albo R₄ oznacza niskocząsteczkową grupę alkanoilową, przy czym w przypadku, gdy R₄ oznacza grupę o wzorze SO₂NRR₁ lub grupę alkanoilową co najmniej jeden z podstawników R₃ i R₅ ma znaczenia inne niż atom wodoru, a w przypadku gdy co najmniej jeden z podstawników R₃ i R₅ oznacza niskocząsteczkową grupę alkoksylową lub niskocząsteczkową grupę alkilotio R₄ ma znaczenia wymienione powyżej z wyjątkiem niskocząsteczkowej grupy alkoksylowej lub niskocząsteczkowej grupy alkilotio, ewentualnie w postaci soli z metalami alkalicznymi lub metalami ziem alkalicznych, **znamięny** tym, że poddaje się dekarboksylacji pochodną związku o wzorze 1 podstawioną w pozycji 6 grupą karboksylową, po czym wytworzony związek przekształca się ewentualnie w sól.



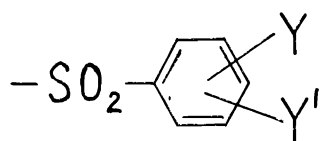
Wzór 1



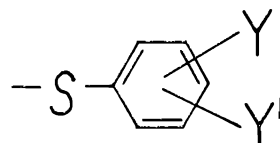
Wzór 2



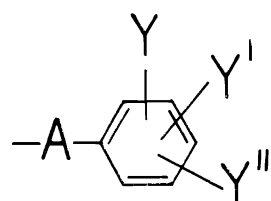
Wzór 3



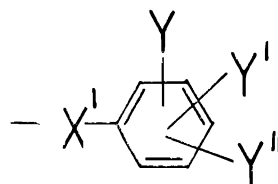
Wzór 4



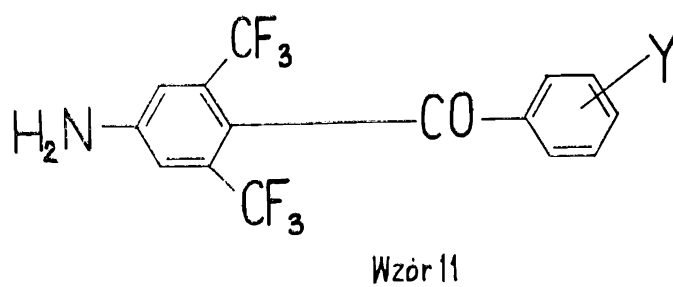
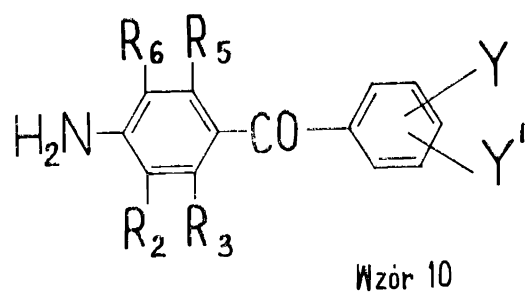
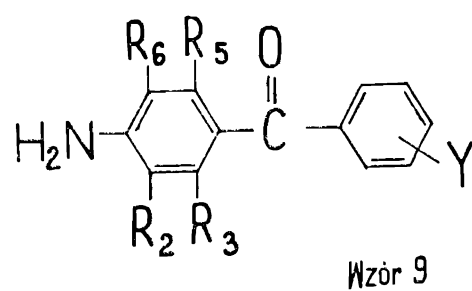
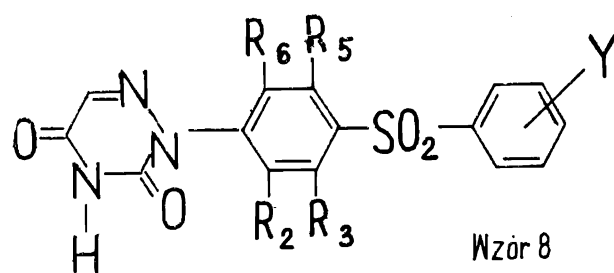
Wzór 5

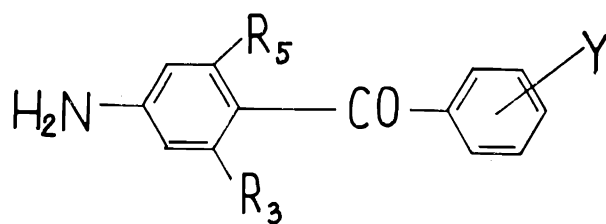


Wzór 6

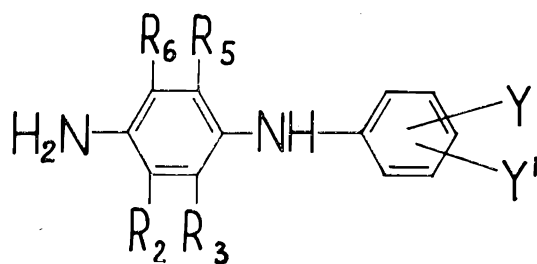


Wzór 7

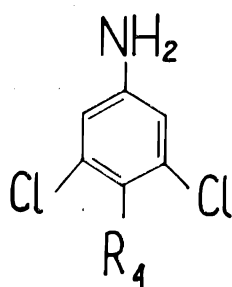




Wzór 12



Wzór 13



Wzór 14