

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

145634

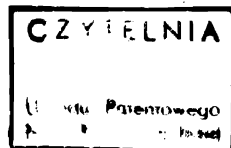
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 84 12 18 /P. 251069/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 03 09

Opis patentowy opublikowano: 89 02 28



Int. Cl.⁴ C07D 257/02

Twórcy wynalazku: Ewa Gose, Stefan Grudziński

Uprawniony z patentu: Akademia Medyczna, Łódź /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA NOWYCH CYKLICZNYCH HYDRAZYNOAMIN

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych cyklicznych hydrazynoamin: 1,2-diacylo-5,8-ditosylo/benzenosulfonylo/-1,2,5,8-tetraazacyklodekanu, 1,2-diacylo-5,9-ditosylo/benzenosulfonylo/-1,2,5,9-tetraazacykloundekanu i 1,2-diacylo-5,10-ditosylo/benzynosulfonylo/-1,2,5,10-tetraazacyklododekanu o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym n oznacza liczbę 2,3,4, R oznacza grupę alkilową lub arylową, Ts oznacza grupę p-toluenosulfonylową, a Bs oznacza grupę benzenosulfonylową, Są to związki nowe, nieopisane w literaturze.

Sposobem według wynalazku związki o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym n, R, Ts, Bs mają wyżej podane znaczenia otrzymuje się w reakcji soli sodowych lub potasowych N,N'-diacylohydrazyny z N,N'-bis/arylosulfonylo/N,N'-bis[2-arylo/alkilo/sulfonyloksy/-etylo]-etylano/trimetyleno, tetrametyleno/-diaminami w środowisku bezwodnego dimetyloformamidu. Korzystnie reakcja przebiega w temperaturze 50° - 100° w ciągu 3-7 godzin.

Wytworzone według wynalazku związki przedstawione na rysunku, w którym n, R, Ts, Bs mają wyżej podane znaczenia, wyodrębnia się przez zagęszczenie roztworu po reakcji, wytrącenie wodą, odcęcenie lub oddzielenie przez ekstrakcję wydzielonego produktu rozpuszczalnikiem organicznym. Surowy produkt oczyszcza się metodą chromatografii kolumnowej i/lub krystalizacji.

Sole sodowe i potasowe N,N'-diacylohydrazyny otrzymuje się znanymi metodami. Wytworzone sposobem według wynalazku nowe związki o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym n, R, Ts, Bs mają wyżej podane znaczenia, mają zastosowanie do otrzymywania nowych, niepodstawionych hydrazynoamin: 1,2,5,8-tetraazacyklododekanu, 1,2,5,9-tetraazacykloundekanu, 1,2,5,10-tetraazacyklododekanu o właściwościach kompleksotwórczych.

Poniższe przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku. W podanych przykładach części wagowe oznaczają gramy, a części objętościowe - centymetry sześciennie.

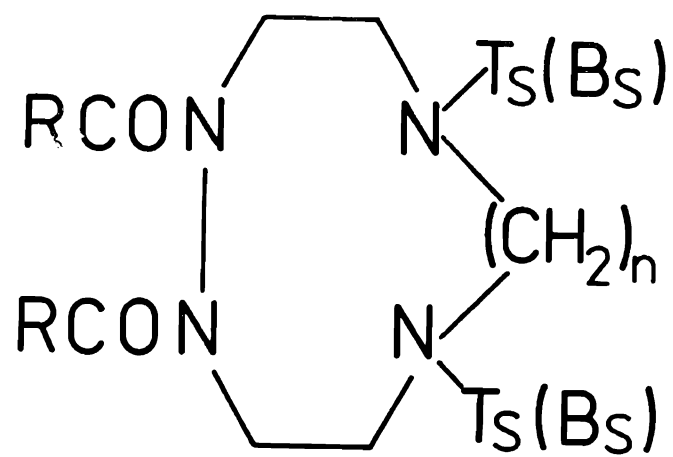
P r z y k ł a d I. Do roztworu 0,23 części wagowych sodu metalicznego w 10 częściach objętościowych bezwodnego metanolu, dodaje się, mieszając 2,4 części wagowe N,N'-dibenzoilohydrazyny, ogrzewa się 10 minut we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną zabezpieczoną przed dostępem wilgoci, następnie oddestylowuje się metanol na wyparce próżniowej, a utworzoną sól suszy się w suszarce w temperaturze 80°C w ciągu 1 godziny. Do soli dodaje się kolejno 3,54 części wagowych N,N'-bis/benzenosulfonylo/-N,N'-bis/2-benzenosulfonyloksy/-etylo-etylenodiaminy i 50 części objętościowych bezwodnego dimetyloformamidu. Całość, mieszając, ogrzewa się w temperaturze 90° w ciągu 5 godzin. Następnie zagęszcza się roztwór do połowy objętości, wlewa do 200 części objętościowych 5% roztworu wodorotlenku potasowego i po 24 godzinach odsącza się wydzielony osad, który oczyszcza się metodą chromatografii kolumnowej i krystalizuje z octanu etylu. Uzyskuje się 2,1 części wagowych /66% wydajności teoretycznej/ 1,2-dibenzoilo-5,8-bis/benzenosulfonylo/-1,2,5,8-tetraazacyklodekanu o temperaturze topnienia 205 - 206°.

P r z y k ł a d II. Do roztworu 0,23 części wagowych sodu metalicznego rozpuszczonego w 10 częściach objętościowych bezwodnego metanolu dodaje się 2,4 części wagowych N,N'-dibenzoilohydrazyny ogrzewa się 10 minut pod chłodnicą zwrotną, oddestylowuje się metanol na wyparce próżniowej, a uzyskaną sól suszy się w suszarce w temperaturze 80°C w ciągu 1 godziny. Do soli dodaje się 3,54 części wagowych N,N'-bis/benzenosulfonylo/N,N'-bis/2-benzenosulfonyloksy/-etylo-trimetylenodiaminy oraz 50 części objętościowych bezwodnego dimetyloformamidu i, mieszając, całość ogrzewa się w temperaturze 90°C w ciągu 4 godzin. Zagęszczony do połowy objętości roztwór wlewa się do 200 części objętościowych 5% roztworu wodorotlenku potasowego i po 24 godzinach przeprowadza się ekstrakcję wydzielonego oleju chloroformem lub chlorkiem metylenu. Surowy produkt oczyszcza się metodą chromatografii kolumnowej otrzymując 2,23 części wagowych /69% wydajności teoretycznej/ 1,2-dibenzoilo-5,9-bis/benzenosulfonylo/-1,2,5,9-tetraazacykloundekanu o temperaturze topnienia 206 - 209°.

P r z y k ł a d III. Do roztworu 0,24 części wagowych potasu metalicznego w 10 częściach objętościowych bezwodnego metanolu dodaje się 2,4 części wagowych N,N'-dibenzoilohydrazyny, ogrzewa się 10 minut we wrzeniu pod chłodnicą zwrotną, oddestylowuje się metanol na wyparce próżniowej, a sól suszy się w suszarce w temperaturze 80°C w ciągu 1 godziny. Do soli dodaje się 3,96 części wagowych N,N'-ditosylo-N,N'-bis/2-tosyloksy/-etylo-tetrametylenodiaminy oraz 50 części objętościowych bezwodnego dimetyloformamidu i całość ogrzewa się w temperaturze 90° w ciągu 7 godzin. Zagęszczony do połowy objętości roztwór wlewa się do 200 części objętościowych wody i po 24 godzinach zlewa roztwór nad gęstego oleju. Surowy produkt rozpuszcza się w chloroformie i suszy bezwodnym siarczanem sodowym. Otrzymany po oddestylowaniu rozpuszczalnika gęsty olej oczyszcza się metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym. Uzyskuje się 2,33 części wagowych /68% wydajności teoretycznej/ 1,2-dibenzoilo-5,10-ditosylo-1,2,5,10-tetraazacyklododekanu o temperaturze topnienia 163 - 166°.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Sposób wytwarzania nowych cyklicznych hydrazynamin: 1,2-diacylo-5,8-ditosylo/benzenosulfonylo/-1,2,5,8-tetraazacyklodekanu, 1,2-diacylo-5,9-ditosylo/benzenosulfonylo-1,2,5,9-tetraazacykloundekanu i 1,2-diacylo-5,10-ditosylo/benzenosulfonylo/-1,2,5,10-tetraazacyklododekanu o wzorze przedstawionym na rysunku, w którym n oznacza liczbę 2,3,4, R oznacza grupę alkilową lub arylową, Ts oznacza grupę p-toluenosulfonylową, a Bs oznacza grupę benzenosulfonylową, z n a m i e n n y t y m, że sole sodowe lub potasowe N,N'-diacylohydrazyny poddaje się reakcji z N,N'-bis/arylosulfonylo/-N,N'-bis [2-arylo/alkilo/sulfonyloksy]-etylo/-etyleno/trimetyleno,tetrametyleno/diaminami w środowisku dimetyloformamidu.



Wzór