



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214 537 ✓

(11) (B 1)

(51) Int. Cl.³ C 07 D 249/08

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 01 81
(21) PV 263-81

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 28 02 84

(75)

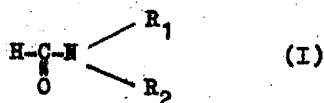
Autor vynálezu

SOCHA JAROMÍR ing. CSc., TOMAN JAROMÍR ing., PARDUBICE, VEČEŘA
MIROSLAV prof. dr., ing. DrSc., PŘELOUČ

(54)

Způsob výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu

Výroba 4-amino-4H-1,2,4-triazolu je založena na reakci hydrazinu s formamidem obecného vzorce I, kde R_1 a R_2 značí vodík nebo alkyl až se čtyřmi uhlíky. Směs hydrazinu a formamidu vzorce I v molárním poměru 10 : 1



až 1 : 10, nejlépe však v poměru 1 : 1, je zahřívána až na 230 °C, nejlépe však na teplotu 160 až 180 °C, za současného odstraňování vody i uvolňovaného aminu nebo amoniaku. Odstraňování vody i aminu lze ovlivnit i změnou tlaku v rozmezí 0,1 až 500 kPa. Výtěžky reakce, zvláště reakce formamidu s hydrazinem, jsou vyšší jak 95 % teorie. Reakční doba je v rozmezí 1,5 až 4 hodin.

214.537
C04D 249/08

Vynález se týká způsobu výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu z formamidů a hydrazinu jako výchozích látek.

Příprava 4-amino-4H-1,2,4-triazolu v dosud popsaných postupech je založena na reakci ethylformátu s hydrazinem (viz Organic Synthesis, Coll. Vol. III, str. 96, J. Willey, New York 1956). Postup přípravy je rozdělen do dvou stupňů. V prvním stupni reaguje ethylformiát s hydrazinem v alkoholickém prostředí po dobu 16 až 20 hodin za vzniku formhydrazidu, který se izoluje odpařením rozpouštědla. V druhém stupni formhydrazid postupně zahřívá na 160 až 180 °C po dobu tří až čtyř hodin za současného oddestilovávání reakcí uvolňované vody. Opomene-li se doba potřebná k izolaci formhydrazidu z reakční směsi prvního stupně reakce, pak celková reakční doba přesahuje 20 hodin. Tato nepřiměřeně dlouhá reakční doba podstatně ovlivňuje kapacitu výrobního zařízení. Proto se hledají postupy, které podstatně zkracují dobu reakce.

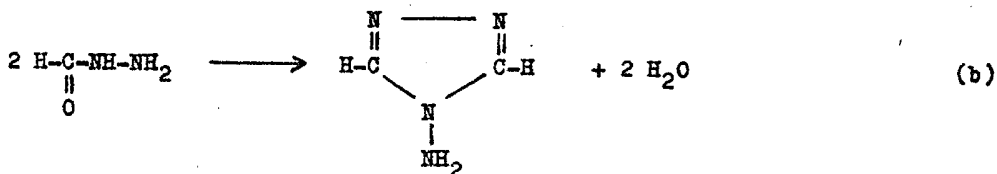
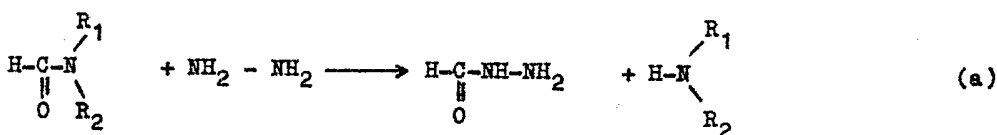
Nyní bylo zjištěno, že k podstatnému snížení reakční doby dojde, použije-li se místo ethylformiátu formamid a jeho N-alkylderiváty ve směsi s hydrazinem.

Podstata způsobu výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu spočívá v tom, že se směs formamidů obecného vzorce I,



kde R_1 a R_2 značí vodík nebo alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, a hydrazinu v molárním poměru 10 : 1 až 1 : 10, nejlépe však v poměru 1 : 1, zahřívá z teploty místnosti až na teplotu 230 °C, nejlépe však na teplotu 160 až 180 °C, za současného odstraňování vody i reakcí uvolňovaného aminu nebo amoniaku, přičemž odstraňování vody i uvolňovaného aminu nebo amoniaku se urychluje změnou tlaku v rozmezí 0,1 až 500 kPa.

Reakci formamidů s hydrazinem lze vyjádřit následujícími rovnicemi:



Snadnost reakce formamidů obecného vzorce I s hydrazinem je závislá na skupinách R_1 a R_2 . N,N-Dialkylformamidy (R_1 i R_2 je alkyl až se čtyřmi uhlíky) reagují pomalu. Rychlost reakce lze zvýšit buď velkým přebytkem hydrazinu, nebo zvýšenou teplotou. Teplota je však limitována těkavostí N,N-dialkylformamidu. N-Monoalkylformamidy reagují s hydrazinem již za mírnějších podmínek. Odstraňování reakcí uvolňovaného aminu lze urychlit nejen zvýšenou teplotou, ale i snížením tlaku v aparatuře. Nesubstituovaný formamid reaguje s hydrazinem nejsnadněji. Již po smíšení výchozích látek při teplotě místnosti dochází k uvolňování amoniaku. Vývin amoniaku lze urychlit zvýšenou teplotou. Např. při 80 °C je vývin ukončen během 15 minut. Reakcí uvolňovaný amin nebo amoniak lze uvádět do absorpce a může být využit

k jiným účelům.

Jako zdroje hydrazinu lze užít nejen bezvodý hydrazin, ale i jeho roztoky v běžných polárních rozpouštědlech. Je však výhodné použít snadno dostupné vodné roztoky hydrazinu, dodávané jako roztoky hydrazin-hydrátu nebo hydrazinium hydroxidu s různým obsahem hydrazinu. Formamidy obecného vzorce I jsou s roztoky hydrazinu dokonale mísitelné. Použije-li se příliš zředěných roztoků hydrazinu k přípravě 4-amino-4H-1,2,4-triazolu, je výhodné po smíšení výchozích látek zvýšit teplotu a zároveň snížit tlak v aparatuře a urychlit tak odpařování přebytečného rozpouštědla, zvláště vody. Získaný koncentrát, který obsahuje převážně formhydrazid, lze postupným zvyšováním teploty převést na 4-amino-4H-1,2,4-triazol.

Výhodou výše popsaného způsobu přípravy 4-amino-4H-1,2,4-triazolu je, že reakční doba oproti původnímu postupu, v kterém byl použit ethylformiát jako výchozí látka, je zkrácena o více jak 75 %, přičemž celou přípravu lze provést v jednoduchém výrobním zařízení.

4-Amino-4H-1,2,4-triazol je využíván jako základní surovina pro výrobu léčiv i pesticidů, světlostálých barviv i některých typů vláken a pryskyřic se sníženou hořlavostí. Má také využití jako inhibitor nitrifikace některých typů dusíkatých hnojiv.

Následující příklady ilustrují výhodnost přípravy 4-amino-4H-1,2,4-triazolu podle vynálezu.

Příklad 1

Směs 110 hmot. dílů N,N-dimethylformamidu a 200 dílů 30% vodného roztoku hydrazinu se zahřívá na 80 °C při tlaku 3,5 kPa po dobu jedné hodiny. Za těchto podmínek se oddestiluje převážná část vody i reakcí uvolněného dimethylaminu. Zbytek se postupně zahřívá již za atmosférického tlaku na 160 až 180 °C a při těchto teplotách se reakční směs udržuje po dvě hodiny. Vzniklá tavenina se ochladí a po naočkování ztuhne na bílou krystalickou hmotu o hmotnosti 50 dílů. Chromatografickou analýzou bylo zjištěno, že obsahuje 95 % 4-amino-4H-1,2,4-triazolu. Celkový výtěžek je 75,5 %.

Příklad 2

K 91,0 hmot. dílům N-butylformamidu při teplotě 80 °C se přidává 63,5 hmot. dílu 50,5% vodného roztoku hydrazinu (80% hydrazinhydrát). Směs mírně vře uvolňovaným 1-aminobutanem, který lze zcela odstranit zahříváním na 90 až 100 °C při 8,0 kPa. Vzniklý sirupovitý roztok se dále zahřívá za atmosférického tlaku na 170 až 180 °C po dobu 1,5 až 2 hodiny. Získá se tavenina (41,5 hmot. dílu), která obsahuje 96 % 4-amino-4H-1,2,4-triazolu. Celkový výtěžek reakce je 95,0 % teorie.

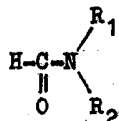
Příklad 3

Ke 100 hmot. dílům 64% vodného roztoku hydrazinu (100% hydrazinhydrát) se při 80 °C přidává 90 dílů formamidu tak rychle, jak je absorpční zařízení schopné pohlcovat uvolňovaný amoniak. Zvýšením teploty na 100 °C se vytěsní poslední zbytky amoniaku a směs se dále zahřívá na 170 až 180 °C po dobu jedné hodiny za současného oddestilování vody. Získá se produkt o teplotě tuhnutí 75 až 80 °C. Analýzou bylo zjištěno, že obsahuje 93 až 96 %

4-amino-4H-1,2,4-triazolu ve výtěžku 95 až 98 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 4-amino-4H-1,2,4-triazolu, vyznačující se tím, že se směs formamidů obecného vzorce I



(I)

kde R_1 a R_2 značí vodík nebo alkyl s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, a hydrazinu v molárním poměru 10 : 1 až 1 : 10, nejlépe však v poměru 1 : 1, postupně zahřívá z teploty místnosti až na teplotu 230 °C, nejlépe však na teplotu 160 až 180 °C, za současného odstraňování vody a reakcí uvolňovaného aminu nebo amoniaku, přičemž odstraňování vody, aminu i amoniaku se urychluje změnou tlaku v rozmezí 0,1 až 500 kPa.

O P R A V A

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 214 557

Int. Cl.³ C 07 D 249/08

U popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 214 557, byla
omylem vytištěna strana č. 1, která patří k popisu vynálezu
AO 214 516 a naopak.

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
