

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

128 169

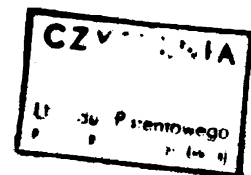
Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 80 05 28 /P. 225673/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 02 15

Opis patentowy opublikowano: 1985 06 28



Int. Cl.³ C07C 129/12

Twórcy wynalazku: Jan Prejzner, Maria Bukowska, Mieczysław Maciejewski
Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA N,N-DWU/CYJANOETYLO/-CYJANOGUANIDYNY

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania N,N-dwu/cyjanoehtylo/-cyjanoguanidyny o wzorze przedstawionym na rysunku. N,N-dwu/cyjanoehtylo/-cyjanoguanidyna jest nowym związkiem, nieopisanym dotychczas w literaturze. Znajduje zastosowanie jako monomer do wytwarzania polimerów triazynowych i poliamidyn. Służy również jako substrat do wytwarzania innych pochodnych cyjanoguanidyny na drodze hydrolizy kwaśnej, bądź jako substrat do wytwarzania pochodnych wodoropirymidyny poprzez cyklizację w podwyższonej temperaturze.

Zarówno sama N,N-dwu/cyjanoehtylo/-cyjanoguanidyna jak i wytworzone z niej wymienione związki są czynne mikrobiologicznie - wykazują działanie antynowotworowe i grzybobójcze. W testach antynowotworowych na zwierzętach wykazują aktywność wobec SWC oraz w komórkach KB. Działanie grzybobójcze wykazują wobec *Trichophyton rubrum*, *T. violaceum*, *Microsporum gypseum* oraz *Aspergillus flavus*. Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 489 181 znany jest sposób wytwarzania pochodnych cyjanoguanidyny przez reakcję 1-7 moli akrylonitrylu z 1 molem cyjanoguanidyny w obecności tlenków i wodorotlenków metali alkalicznych i ziem alkalicznych jako katalizatorów. Reakcję prowadzi się w temperaturze 75-125°C w czasie 1-24 godzin. Reakcja ta przebiega jednak w sposób niekontrolowany i prowadzi do wytworzenia substancji syropowatych lub stałych o charakterze żywic, utwardzalnych stopniowo przy ogrzaniu, których skład chemiczny nie został dokładnie określony. Otrzymane syropy służą do impregnowania i laminowania tkanin oraz do sporządzania wymienniczy anionowych po uprzednim potraktowaniu tetraetylenopentaaminą. Złożony charakter mieszaniny poreakcyjnej nie pozwala na wyodrębnienie z niej poszczególnych związków chemicznych.

Okazało się, że jeżeli cyjanoguanidynę stosuje się w postaci soli, a reakcję z akrylonitrylem prowadzi się w odpowiednim rozpuszczalniku, reakcja przebiega w sposób kontrolowany i prowadzi do indywidualnych związków, które są nowe i nieopisane w literaturze.

Sposób wytwarzania N,N-dwu/cyjanoehtylo/-cyjanoguanidyny według wynalazku polega na reakcji akrylonitrylu z solą cyjanoguanidyny w aprotonowym rozpuszczalniku organicznym

w temperaturze poniżej 10°C. Reakcję prowadzi się dodając nitril do roztworu lub zawiesiny soli cyjanoguanidyny w rozpuszczalniku, przy ciągłym mieszaniu i chłodzeniu mieszaniny reakcyjnej.

Po zakończeniu reakcji mieszaninę zobojętnia się roztworem kwasu mineralnego w aprotonowym rozpuszczalniku organicznym intensywnie chłodząc tak, aby temperatura nie przekroczyła 0°C i oddestylowuje się rozpuszczalnik. Jako sól cyjanoguanidyny stosuje się korzystnie sól litową, sodową, potasową, wapniową, strontową lub barową. Jako aprotonowy rozpuszczalnik organiczny stosuje się korzystnie dwumetylosulfotlenek, dwumetyloformamid, dwuetyloformamid, dwumetyloacetamid, dwumetyloanilinę, dwuetyloanilinę, pirydynę, metylopiperydynę lub dioksan.

P r z y k ł a d. Do roztworu soli litowej cyjanoguanidyny utworzonego z 1,02 g /92 %/ LiH /0,118 m/ i 9,92 g /0,118 m/ cyjanoguanidyny w 100 cm³ dwumetyloformamidu umieszczonego w kolbie trój szyjnej zaopatrzonej w mieszadło, termometr, wkraplacz, chłodnicę z rurką z wapnem sodowym i doprowadzeniem argonu, wkroplono 12,5 g /0,236 m/ świeżo prze-destylowanego akrylonitrylu w 30 cm³ suchego dwumetyloformamidu intensywnie chłodząc i mieszając tak, aby temperatura nie przekroczyła 3°C. Po upływie 1 godziny silnie alkaliczny roztwór wlało przy ciągłym mieszaniu do roztworu równoważnej ilości H₂SO₄ w czterowodorofuranie chłodząc intensywnie, aby temperatura nie przekroczyła 0°C. Osad siarczanu litowego odwirowano, a z przesączu odpędzono rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem /p = 133 Pa/. Do otrzymanej w ilości 25 g powstałej substancji dodano około 100 cm³ acetonu. Po dokładnym wymieszaniu i odsączeniu otrzymano 18,6 g N,N-dwu/cyjanoetylo/-cyjanoguanidyny o temperaturze topnienia 165-166°C. Wydajność reakcji 83 %.

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

1. Sposób wytwarzania N,N-dwu/cyjanoetylo/-cyjanoguanidyny o wzorze przedstawionym na rysunku, z n a m i e n n y t y m, że akrylonitryl poddaje się reakcji z solą cyjanoguanidyny w aprotonowym rozpuszczalniku organicznym w temperaturze poniżej 10°C, po czym mieszaninę po reakcji zobojętnia się roztworem kwasu mineralnego w aprotonowym rozpuszczalniku organicznym intensywnie chłodząc, tak aby temperatura nie przekroczyła 0°C i oddestylowuje się rozpuszczalnik.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako sól cyjanoguanidyny stosuje się sól litową, sodową, potasową, wapniową, strontową lub barową.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jako aprotonowy rozpuszczalnik organiczny stosuje się dwumetylosulfotlenek, dwumetyloformamid, dwuetyloformamid, dwumetyloacetamid, dwuetyloacetamid, dwumetyloanilinę, dwuetyloanilinę, pirydynę, metylopiperydynę lub dioksan.

