

(19) HU
MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) (13)
199113 B

(22) A bejelentés napja: 1987.08.10. (21) 4217/87

(86) JP87/00599
(87) WO 88/01264

(33) JP:
(32) 1986.08.13.
1987.07.08.

(31) 61/189807
62/170638

(51) Int.Cl.₅
C 07 C 321/28
C 07 C 321/18
C 07 C 323/27
C 07 C 323/31
C 07 D 307/38
C 07 D 307/91
C 07 D 333/18

(41) (42) A közzététel napja: 1989.03.28.

(45) Megjelent: 1990.01.29.



(72) Feltalálók:
MIKUMA Katsunori, UMEDA Nobuhiro,
Okayama, YAGIHARA Tomio, HAMAMOTO
Isami, Kanagawa, JP

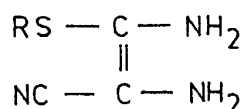
(73) Szabadalmazás:
Nippon Soda Co. Ltd., Tokió, JP

(54) ELJÁRÁS ÚJ 2,3-DIAMINO-AKRILSAVNITRIL-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány szerinti eljárás az (1) általános képletű 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékok — a képletben

R jelentése adott esetben halogénatommal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport, vagy 1—8 szénatomos alkilcsoporttal, 3—8 szénatomos cikloalkilcsoporttal, nitro-csoporttal, adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenilcsoporttal vagy adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenoxycsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport, adott esetben halogénatommal monoszubsztituált naftilcsoport, 1—22 szénatomos alkilcsoport, 3—20 szénatomos alkenilcsoport, merkaptocsoporttal, hidroxilcsoporttal, karboxilcsoporttal, halogénatommal, (1—5 szénatomos)alkoxi-karbonil-csoporttal monoszubsztituált 1—4 szénatomos alkilcsoport, a gyűrűben adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenil-(1—4 szénatomos)-alkil-csoport, (1—5 szénatomos)alkoxi-karbonil-(1—4 szénatomos)alkil-tio-(1—5 szénatomos)alkil-csoport, furanil-(1—5 szénatomos)alkil-csoport, tienilcsoport,



(1)

3—8 szénatomos cikloalkilcsoport vagy
dibenzofuranil-csoport —
és savaddíciós sóik előállítására vonatkozik.

Az (I) általános képletű vegyületek stabil, de reakcióképes vegyületek, amelyek különféle szerves vegyületek előállítására használhatók.

A találmány tárgya eljárás új 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékok előállítására, amelyekben a 2,3-diamino-akrilsavnitril 3-as helyzetben alkil-tio-, aril-tio- vagy heterocikloil-tio-csoporttal van szubsztituálva.

A találmány szerinti eljárással előállított 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékok kiindulási anyagként használhatók gyógyászati és/vagy mezőgazdasági alkalmazásra szánt vegyületek köztitermékeinek — például cianoimidazoloknak, ciano-pirazinoknak és ciano-szubsztituált heterociklusos vegyületeknek — előállítására, továbbá diamino-maleinsavnitril — amely gyógyászatiilag hatékony vegyületek köztiterméke — előállítására.

A hidrogén-cianidból származtatható vegyületek egy része kiindulási anyagként használható gyógyászatiilag és/vagy mezőgazdaságiilag hasznosítható vegyületek köztitermékeinek előállítására, például a 2-amino-malonsavnitril $[H_2N-CH(CN)_2]$ a hidrogén-cianid trimerje, vagy a tetramerek, például a diamino-maleinsavnitril $[H_2N(CN)C\equiv C(CN)NH_2]$, vagy a diimino-borostyánkő-savnitril $[NCC(=NH)-C(=NH)CN]$.

A fenti vegyületek közül a 2-amino-malonsavnitril rendkívül instabil vegyület. Általában p-toluolszulfonátja formájában fordul elő, amely szintén annyira instabil, hogy bomlik és elszíneződik. Ezenkívül túl drága ahhoz, hogy ipari alapanyagként használják.

A találmány célja a hidrogén-cianid új és stabil trimerjeinek, a 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékoknak előállítása volt, amelyek a 2-amino-malonsavnitrilhez hasonlóan kiindulási anyagként használhatók számos szerves vegyület előállítására. Célunk volt továbbá olyan eljárás kidolgozása is, amelylyel ezek a származékok mérsékelt áron állíthatók elő.

A hidrogén-cianid tetramerizálódásával való diamino-maleinsavnitril-képződés reakciómechanizmusának tanulmányozása során fedeztük fel a stabil 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékokat, amelyek a hidrogén-cianid trimerjei.

A találmány szerinti eljárás az (I) általános képletű 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékok — a képletben

R jelentése adott esetben halogénatommal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport, vagy 1—8 szénatomos alkilcsoport, 3—8 szénatomos cikloalkilcsoport, nitrocsoporttal adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenilcsoporttal vagy adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenoxycsoporttal monoszubsztituált fenilcsoport, 1—22 szénatomos alkilcsoport, 3—20 szénatomos alkenilcsoport, merkaptocsoporttal, hidroxilcsoporttal,

karboxilcsoporttal, halogénatommal, (1—5 szénatomos)alkoxi-karbonil-csoporttal monoszubsztituált 1—4 szénatomos alkilcsoport,

5 a gyűrűben adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenil- (1—4 szénatomos) alkil-csoport, (1—5 szénatomos)alkoxi-karbonil- (1—4 szénatomos)alkil-tio- (1—5 szénatomos)alkil-csoport, furanil- (1—5 szénatomos)alkil-csoport, tienilcsoport, 3—8 szénatomos cikloalkilcsoport vagy dibenzofuranil-csoport —

15 és savaddíciós sóik előállítására vonatkozik. Az (I) általános képletű 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékokat rendszerint kristályos formában, p-toluolszulfonát-, hidrogén-klorid- vagy egyéb sóik formájában izolálhatjuk.

20 A fenti sók teljesen stabilak, és átkristályosítással vagy más szokásos eljárással tisztíthatók.

A szabad bázis formájában lévő vegyületek is viszonylag stabilak aprotomos oldószerekben, és nagy reakcióképességű polifunkciós vegyületeknek tekinthetők.

25 Az (I) általános képletű vegyületeket a találmány értelmében az alábbi eljárásokkal állíthatjuk elő.

30 (1) Hidrogén-cianid felhasználásával [(a) eljárás]

Az (a) eljárást az 1. reakcióvázlattal szemléltetjük.

35 A reakciót szerves oldószerben játszattuk le, bázis jelenlétében.

A reakcióelegyhez szerves savakat, például oxálsavat vagy más szerves karbonsavat; p-toluolszulfonsavat, naftalinszulfonsavat vagy más szerves szulfonsavat; vagy szervesetlen savakat, például hidrogén-kloridot, kénsavat vagy foszforsavat adva a 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékokat a megfelelő sója formájában izolálhatjuk.

45 Ami a diszulfidokat illeti, ezeket a kívánt (I) általános képletű vegyülettől függően választjuk meg. Aszimmetrikus diszulfidokat is használhatunk.

50 Oldószerként acetonitrilt vagy enyéb poláros oldószert, vagy toluolt vagy egyéb apoláros oldószert használhatunk. Az oldószerek kombinációja is alkalmazható.

55 A bázisokat tekintve szervesetlen bázisokat, például nátrium-cianidot, valamint szerves bázisokat, például trietil-amint, piridint, diazabicykloundecént (DBU-t) egyaránt használhatunk.

60 A reakciót olyan körülmények között játszattuk le, amely körülmények között mind a tetramer-képződés, mind a polimerizáció kizárt. Az ilyen reakciókat rendszerint szobahőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson játszattuk le, a reakcióhőmérséklet és nyomás azonban az alkalmazott oldószerektől, azok mennyiségétől, stb. függően változik.

A reakcióelegyből só formájában izolált 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékokat lugos kezeléssel szabad bázissá alakíthatjuk.

A (II) általános képletű diszulfid helyett adott esetben egy (IV), (IX) vagy (X) általános képletű vegyülettel is reagáltathatjuk a hidrogén-cianidot, az (I) általános képletű vegyületek előállítására.

(2) 2-Amino-malonsavnitril felhasználásával [(b) eljárás]

A találmány szerinti (b) eljárást a 2. reakcióvázlattal szemléltetjük.

A reakciót szerves oldószerben, bázis jelenlétében játszadjuk le. Oldószerként és bázisként az (a) eljárással kapcsolatban már említett vegyületeket, valamint alkoholokat is használhatunk.

A (VI) képletű 2-amino-malonsavnitril olyan instabil, hogy rendszerint p-toluolszulfonsavval alkotott sója, vagy egyéb sója formájában használjuk.

A reakció lejárásodása után az (a) eljárással kapcsolatban már említett módon állítjuk elő a kívánt vegyületeket só, vagy szabad bázis formában.

(3) Az (I) általános képletű 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékokat — az R szubsztituens jelentésétől függően — egy (VII) általános képletű vegyülettel kicserélődési reakcióba vihetjük, a reakció termékeként (VIII) általános képletű vegyületet kapunk (3. reakcióvázlat).

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületek szerkezetét infravörös abszorpciós spektrumuk, magmágneses rezonanciaspektrumuk, tömegspektrumuk alapján, vagy egyéb analitikai eljárásokkal állapíthatjuk meg.

A találmányt közelebbről az alábbi példák segítségével kívánjuk ismertetni, a korlátozás szándéka nélkül.

1. példa

2,3-Diamino-3-(fenil-tio)-akrilsavnitril-p-toluolszulfonát (1. vegyület) előállítása (4. reakcióvázlat)

1 g difenil-diszulfid, 3 g trietil-amin és 7 g hidrogén-cianid 21 g acetonitrillel készült oldatát szobahőmérsékleten 1 órában keresztül keverjük. Az oldószer elpárologtatjuk, és a maradékhoz 1,5 g p-toluolszulfonsavat adunk, erőteljes keverés közben. 2,3 g halványsárga csapadékot kapunk, amelyet szűrővel összegyűjtünk, n-hexánnal alaposan mosunk és vákuumban szárítjuk. Az átkristályosítást acetonitrilből végezzük, a kapott fehér kristályos anyag olvadáspontja 148—149°C (bomlás közben).

Elemanalízis eredmények a $C_{16}H_{17}N_3O_3S_2$ összegképlet alapján:

számított: C=52,9%, H=4,7%, N=11,6%, S=17,6%;
talált: C=52,9%, H=4,4%, N=11,6%, S=17,5%.

A terméket infravörös- és NMR-spektruma alapján mint a cím szerinti vegyületet azonosítottuk.

2. példa

2,3-Diamino-3-(fenil-tio)-akrilsavnitril-p-toluolszulfonát (1. vegyület) előállítása (4. reakcióvázlat)

8 g difenil-diszulfid, 10 g trietil-amin és 18 g hidrogén-cianid 60 ml xilollal készült oldatát szobahőmérsékleten 50 percen keresztül keverjük. Az oldószer csökkentett nyomáson elpárologtatjuk, és a maradékot szűrjük, majd 20 g p-toluolszulfonsav 50 ml acetonitrillel készült oldatát adjuk a szűrlethez. A kivált halványsárga, kristályos csapadékot szűrővel összegyűjtjük, és acetonitrillel, majd n-hexánnal mossuk, vákuumban szárítjuk, és acetonitrilből átkristályosítjuk.

5,7 g halványsárga, kristályos anyagot kapunk, olvadáspontja 148—149°C (bomlás közben).

A termék infravörös abszorpciós spektruma azonos az 1. példa szerint előállított vegyületével.

3. példa

2,3-Diamino-3-(fenil-tio)-akrilsavnitril-p-toluolszulfonát (1. vegyület) előállítása (5. reakcióvázlat)

2 g trietil-amin és 2 g difenil-diszulfid 30 ml acetonitrillel készült oldatához keverés közben, szobahőmérsékleten, 10 perc alatt hozzáadunk 1 g 2-amino-malonsavnitril-p-toluolszulfonátot. Az oldószer felét eltávolítjuk, majd a maradékhoz 2 g p-toluolszulfonsavat adunk. A reakcióelegyet az 1. példában leírtak szerint feldolgozva fehér, kristályos anyagot kapunk, olvadáspontja 148—149°C (bomlás közben).

A termék infravörös spektruma alapján azonos az 1. példa szerint előállított vegyülettel.

4. példa

2,3-Diamino-3-(fenil-tio)-akrilsavnitril (3. vegyület) előállítása (6. reakcióvázlat)

10 g 1. példa szerint előállított 2,3-diamino-3-(fenil-tio)-akrilsavnitril-p-toluolszulfonát 100 ml etil-acetáttal készült szuszpenzióját szobahőmérsékleten 80 ml telített nátrium-karbonát-oldattal kezeljük. A szerves fázist elválasztjuk, sóoldattal mossuk és vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk. Az oldószer csökkentett nyomáson eltávolítjuk, és a maradékként kapott sárga kristályos anyagot kloroform és n-hexán elegyből átkristályosítjuk. Halványsárga kristályos anyagot kapunk, olvadáspontja 86,5—87,5°C (bomlás közben).

A terméket infravörös abszorpciós spektruma, NMR-spektruma és tömegspektruma alapján, mint cím szerinti vegyületet azonosítottuk.

5. példa

2,3-Diamino-3-(metil-tio)-akrilsavnitril-p-toluolszulfonát (21. vegyület) előállítása (7. reakcióvázlat)

18,8 g dimetil-diszulfid 40% trietil-amin tartalmú 250 ml benzollal készült, hűtött oldatához 48 ml hidrogén-cianidot adunk, és

az elegyet szobahőmérsékleten 1,5 órán keresztül keverjük.

A reakcióelegyet 10%-os, jéghideg nátrium-hidroxid-oldatba öntjük, és 100 ml etil-acetáttal extraháljuk. Az extraktumot só-oldattal mossuk és vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk. Az extraktumhoz hozzáadjuk 38 g p-toluolszulfonsav 100 ml acetonitrillel készült oldatát, és a kivált csapadékot szűrővel összegyűjtjük, acetonitrillel, majd n-hexánnal alaposan átmossuk és vákuumban szárítjuk.

5,2 g cím szerinti vegyületet kapunk, halványbarna por formájában, olvadáspontja 181—183°C (bomlás közben.).

6. példa

2,3-Diamino-3-(fenil-tio)-akrilsavnitril-p-toluolszulfonát (1. vegyület) előállítása (8. reakcióvázlat)

10,5 g tiofenol és 20 g 2-amino-malonsavnitril-p-toluolszulfonát 300 ml acetonitrillel készült szuszpenziójához szobahőmérsékleten hozzáadunk 20 g trietil-amint. A reakcióelegyet 1 órán keresztül keverjük, majd az oldószert csökkentett nyomáson elpárologtatjuk. A maradékhoz 200 ml acetonitrilt adunk, majd 20 g p-toluolszulfonsavat. A kivált csapadékot szűrővel összegyűjtjük és acetonitrillel, majd n-hexánnal alaposan átmossuk.

7 g fehér kristályos anyagot kapunk, amely infravörös spektruma alapján azonos az 1. példa szerint előállított vegyülettel.

7. példa

2,3-Diamino-3-[1-(etoxi-karbonil)-etil-tio]-akrilsavnitril-p-toluolszulfonát (33. vegyület) előállítása (9. reakcióvázlat)

0,4 g etil-2-merkaptó-propionát és 0,76 g 2-amino-malonsavnitril-p-toluolszulfonát szuszpenziójához szobahőmérsékleten csepenként hozzáadunk 0,6 g trietil-amint, és a reakcióelegyet 5 órán keresztül keverjük.

Az elegyet csökkentett nyomáson bepároljuk. A maradékhoz etil-acetátot adunk, vízzel mossuk, és vízmentes magnézium-szulfát felett szárítjuk, majd ismét bepároljuk. A maradékhoz 0,6 g p-toluolszulfonsav 20 ml

acetonitrillel készült oldatát adjuk, és a hűtőszekrényben egy éjszakán keresztül állni hagyjuk. A kivált csapadékot szűrővel összegyűjtjük, acetonitrillel alaposan átmosuk, és vákuumban szárítjuk.

0,46 g cím szerinti vegyületet kapunk, fehér por formájában, olvadáspontja 197—199°C (bomlás közben).

8. példa

2,3-Diamino-3-(fenil-tio)-akrilsavnitril-p-toluolszulfonát (1. vegyület) előállítása (10. reakcióvázlat)

0,76 g S-fenil-tioacetát és 1,26 g 2-amino-malonsavnitril-p-toluolszulfonát 10 ml acetonitrillel készült szuszpenziójához szobahőmérsékleten 1 g trietil-amint adunk csepenként, és az elegyet 30 percen keresztül továbbkeverjük.

Az oldószert csökkentett nyomáson elpárologtatjuk, és a maradékhoz 1 g p-toluolszulfonsav 10 ml acetonitrillel készült oldatát adjuk. A kapott nyersterméket acetonitrillel alaposan átmosva és acetonitrilből átkristályosítva tisztítjuk.

9. példa

2,3-Diamino-3-(benzil-tio)-akrilsavnitril-p-toluolszulfonát (26. vegyület) előállítása (11. reakcióvázlat)

1,9 g 2,3-diamino-3-(fenil-tio)-akrilsavnitril, 3,7 g benzil-merkaptán és 3 g trietil-amin 30 ml acetonitrillel készült oldatát egy éjszakán keresztül visszafolyató hűtő alatt forraljuk. Az oldószert csökkentett nyomáson elpárologtatjuk, és a maradékhoz 1,7 g p-toluolszulfonsav 30 ml acetonitrillel készült oldatát adjuk. A kivált csapadékot szűrővel összegyűjtjük, és acetonitrillel, majd benzollal alaposan átmossuk.

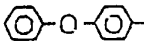
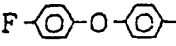
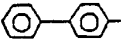
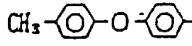
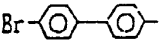
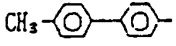
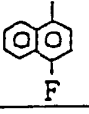
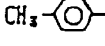
2,2 g cím szerinti vegyületet kapunk halványbarna por formájában, olvadáspontja 173—174°C (bomlás közben).

A fenti vegyületeket is beleértve, a fenti eljárásokkal analóg módon előállított (I) általános képletű vegyületeket az 1. táblázatban foglaljuk össze.

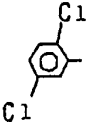
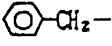
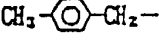
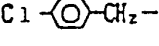
1. táblázat: /I/ általános képletű vegyületek fizikai állandói

Vegyület száma	$\begin{array}{c} \text{RS}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \text{NC}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$		Olvadáspont /°C/
	R	só	
1.		$\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	148 – 149
2.	"	HCl	144 – 145,5
3.	"	—	86,5 – 87,5
4.	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	153 – 154
5.	"	—	107 – 108
6.	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-$		90 – 93
7.	$^t\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	69 – 71,5
8.		—	51 – 53,5
9.	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	133 – 114,5

1. táblázat /folytatás/

Vegyület száma	$\begin{array}{c} \text{RS}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NC}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$		Olvadáspont /°C/
	R	só	
10.		—	104 – 106
11.		—	103 – 104,5
12.		—	131 – 132
13.		—	119 – 121,5
14.		—	120 – 123
15.		—	124 – 126
16.		—	111 – 112,5
17.		—	143,5 – 145,5
18.		—	78,5 – 80
19.		—	53 – 55

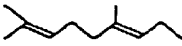
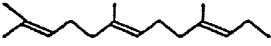
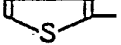
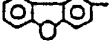
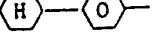
1. táblázat /folytatás/

Vegyület száma	$\begin{array}{c} \text{RS}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{NC}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$		Olvadáspont /°C/
	R	só	
20.		—	144 – 146
21.	CH ₃ —	HO ₃ S—  —CH ₃	181 – 183
22.	C ₂ H ₅ —	"	130 – 131,5
23.	C ₁₀ H ₂₁ —	"	140 – 142
24.	C ₁₈ H ₃₃ —	"	131 – 132
25.	CH ₂ =CHCH ₂ —	"	115 – 117
26.	 —CH ₂ —	"	173 – 174
27.	CH ₃ —  —CH ₂ —	"	171,5 – 177,5
28.	Cl—  —CH ₂ —	"	181 – 183

1. táblázat /folytatás/

Vegyület száma	$\begin{array}{c} \text{RS}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NC}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$		Olvadáspont /°C/
	R	só	
29.	$\text{}^t\text{C}_4\text{H}_9-$	"	160 – 162
30.	 -	"	192 – 194
31.	 -	"	187 – 189
32.	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2-$	"	145 – 146,5
33.	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}- \end{array}$	"	197 – 199
34.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$	"	124 – 126
35.	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ \text{HOOC}- \end{array}$	"	210 – 213
36.	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2- \end{array}$	"	110 – 111
37.	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$	"	163 – 165

1. táblázat /folytatás/

Vegyület száma	$\begin{array}{c} \text{RS}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NC}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$		Olvadáspont /°C/
	R	só	
38.	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2-$	"	130 - 132
39.		"	126 - 128
40.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}-$ CH_3	"	183 - 185
41.		"	183 - 185
42.		"	205 - 207
43.		"	165 - 167
44.		"	160 - 162
45.		—	70 - 73
46.		—	87 - 89

Ipari alkalmazhatóság

A találmány szerinti eljárással előállított (I) általános képletű vegyületek stabil formában izolálhatók, mivel a 2,3-diamino-akrilsavnitril 3-as helyzetébe az RS-csoport bevétele stabilizálja a molekulát. Amint az alábbi referenciapélda bizonyítja, a találmány szerinti eljárással előállított vegyületek annyira reakcióképesek, hogy szerves vegyületek széles körének előállítására használhatók.

10

Ezenkívül — amint azt a példák mutatják — az (I) általános képletű vegyületeket enyhe reakciókörülmények között közvetlenül hidrogén-cianidból állíthatjuk elő, ezért előállításuk gazdaságos. A hidrogén-cianid trimerjeként ismert 2-amino-malonsavnitril instabilitása és magas ára miatt ipari alkalmazásra nem felel meg. Viszont a találmány szerinti eljárással előállított, olcsó, stabil 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékok ipari jelentősége igen nagy.

60

65

1. referenciapélda

Az 1. példa szerinti eljárással előállított fehér, kristályos anyagot az 1. példa szerinti nyers kristályok szűrésekor kapott szűrletben oldjuk. A kapott oldathoz kevés trietil-amint, majd hidrogén-cianidot adunk, és az elegyet 10 percen keresztül keverjük. Kvantitatív mennyiségben a hidrogén-cianid tetramerjeként diamino-malonsavnitril képződik.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás az (I) általános képletű 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékok — a képletben

R jelentése adott esetben halogénatommal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport, vagy 1—8 szénatomos alkilcsoporttal, 3—8 szénatomos cikloalkilcsoporttal, nitrocsoporthal, adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenilcsoporttal vagy adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenoxicsoporthal monoszubsztituált fenilcsoport, adott esetben halogénatommal monoszubsztituált naftilcsoport, 1—22 szénatomos alkilcsoport, 3—20 szénatomos alkenilcsoport, merkaptocsoporttal, hidroxilcsoporttal, karboxilcsoporttal, halogénatommal (1—5 szénatomos)alkoxi-karbonil-csoporttal monoszubsztituált 1—4 szénatomos alkilcsoport, a gyűrűben adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenil-(1—4 szénatomos)alkil-csoport, (1—5 szénatomos)alkoxi-karbonil-(1—4 szénatomos)alkil-tio-(1—5 szénatomos)alkil-csoport, furanil-(1—5 szénatomos)alkil-csoport, tienilcsoport, 3—8 szénatomos cikloalkilcsoport vagy dibenzofuranil-csoport — és savaddíciós sóik előállítására, azzal jellemezve, hogy

(a) hidrogén-cianidot egy (II) általános képletű vegyülettel — a képletben R jelentése a tárgyi körben megadott — reagáltatunk, vagy

(b) egy (VI) képletű 2-amino-malonsavnitrilt egy (II), (III) vagy (IV) általános képletű vegyülettel — a képletekben R jelentése a tárgyi körben megadott — reagáltatunk, és kívánt esetben

(i) egy kapott (I) általános képletű vegyületet, amelynek képletében R jelentése adott esetben halogénatommal mono- vagy diszubsztituált fenilcsoport, vagy 1—8 szénatomos alkil-

csoporttal, 3—8 szénatomos cikloalkilcsoporttal, nitrocsoporthal, adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenilcsoporttal, vagy adott esetben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenoxicsoporthal monoszubsztituált fenilcsoport, vagy adott esetben halogénatommal monoszubsztituált naftilcsoport,

kicszerelődesi reakcióban olyan (I) általános képletű vegyülettel alakítunk, amelynek képletében

R jelentése 1—22 szénatomos alkil-csoport, 3—20 szénatomos alkenilcsoport, merkaptocsoporttal, hidroxilcsoporttal, karboxilcsoporttal, halogénatommal vagy 1—5 szénatomos alkoxi-karbonil-csoporttal monoszubsztituált 1—4 szénatomos alkilcsoport, adott esetben a gyűrűben halogénatommal vagy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal monoszubsztituált fenil-(1—4 szénatomos)alkil-csoport, (1—5 szénatomos)alkoxi-karbonil-(1—4 szénatomos)alkil-tio-(1—5 szénatomos)alkil-csoport, furanil-(1—5 szénatomos)alkil-csoport vagy 3—8 szénatomos cikloalkilcsoport,

és/vagy

(ii) egy kapott (I) általános képletű vegyületet savval sóvá alakítunk, vagy

(iii) egy só formában kapott (I) általános képletű vegyületet szabad bázissá alakítunk.

(Elsőbbsége: 1987.07.08.)

2. Eljárás az (I) általános képletű 2,3-diamino-akrilsavnitril-származékok — a képletben

R jelentése 1—4 szénatomos alkilcsoport, adott esetben egy vagy két halogénatommal, egy 1—4 szénatomos alkilcsoporttal vagy nitrocsoporthal szubsztituált fenilcsoport, adott esetben halogénatommal monoszubsztituált naftilcsoport, furanil-(1—5 szénatomos)alkil-csoport, tienilcsoport vagy dibenzofuranil-csoport —

és savaddíciós sóik előállítására, azzal jellemezve, hogy

(a) hidrogén-cianidot egy (II) általános képletű vegyülettel — a képletben

R jelentése a tárgyi körben megadott — reagáltatunk, vagy

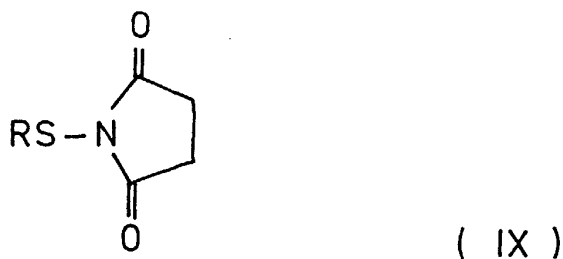
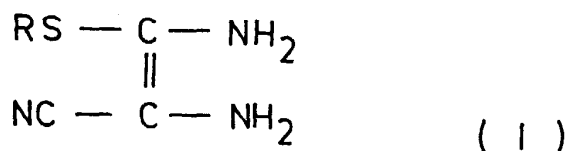
(b) egy (VI) képletű 2-amino-malonsavnitrilt egy (II) általános képletű vegyülettel — a képletben R jelentése a tárgyi körben megadott — reagáltatunk, és kívánt esetben

- (i) egy kapott (I) általános képletű vegyületet savval sóvá alakítunk, vagy

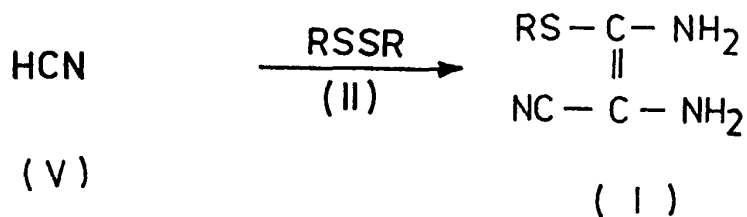
- (ii) egy só formában kapott (I) általános képletű vegyületet szabad bázissá alakítunk.
(Elsőbbsége: 1986.08.13.)

6 lap rajz képletekkel

Int.Cl. C 07 C 321/28; C 07 C 321/18;
C 07 C 323/27; C 07 C 323/31; C 07 D 307/38;
C 07 D 307/91; C 07 D 333/18

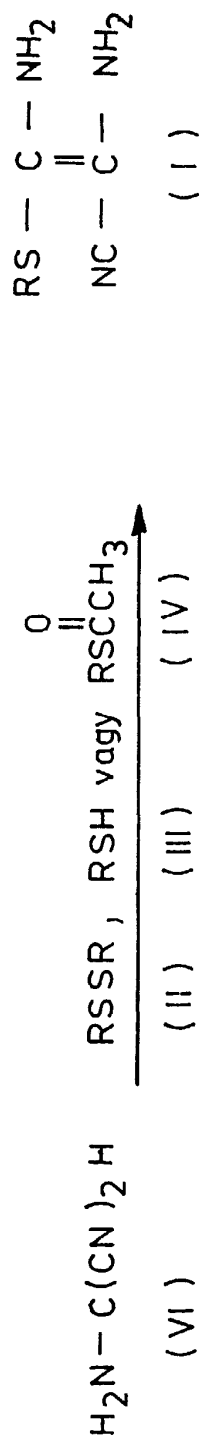


1) reakcióvázlat

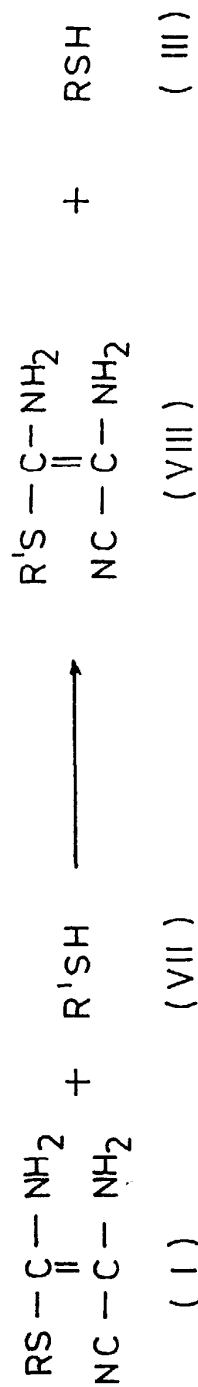


Int.Cl.₅ C 07 C 321/28; C 07 C 321/18;
C 07 C 323/27; C 07 C 323/31; C 07 D 307/38;
C 07 D 307/91; C 07 D 333/18

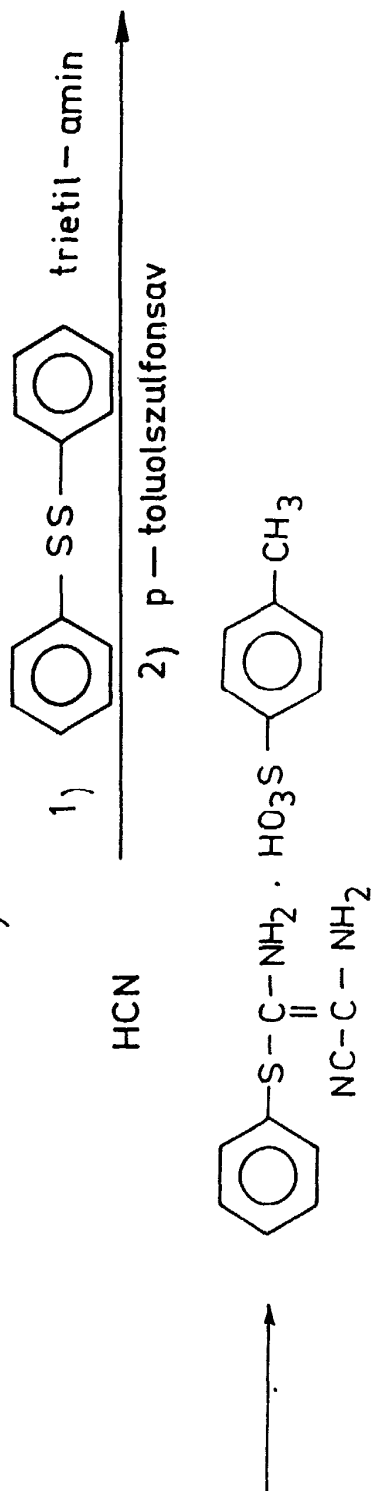
2) reakcióvázlat



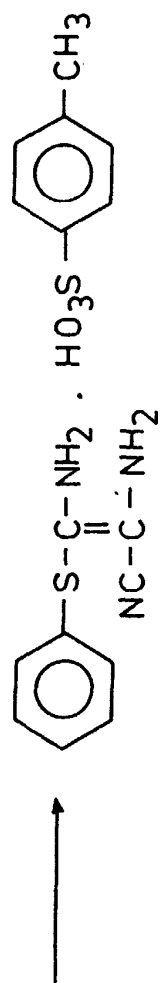
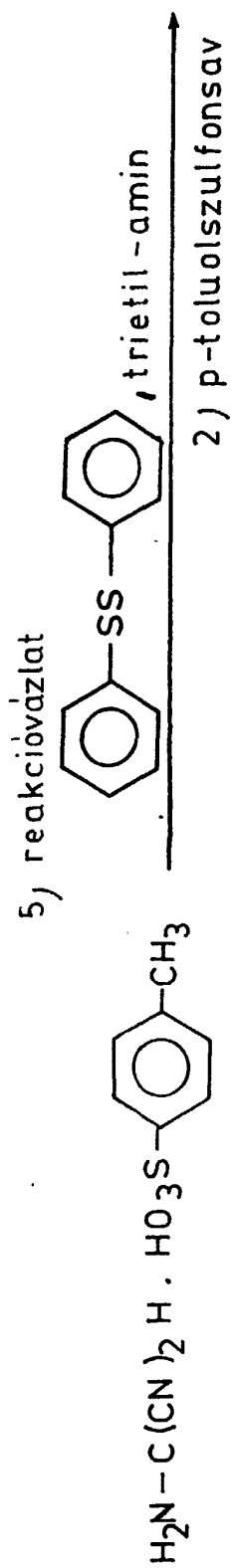
3) reakcióvázlat



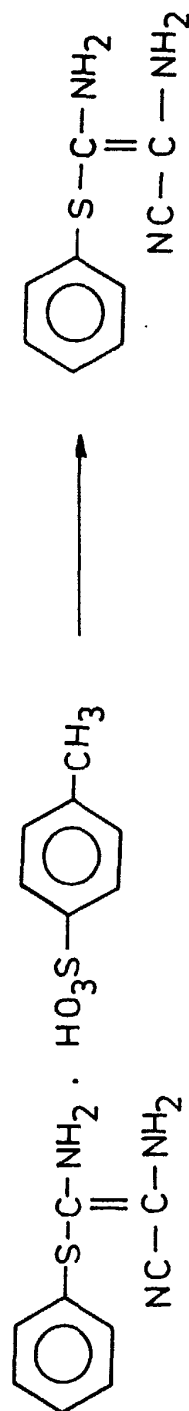
4) reakcióvázlat



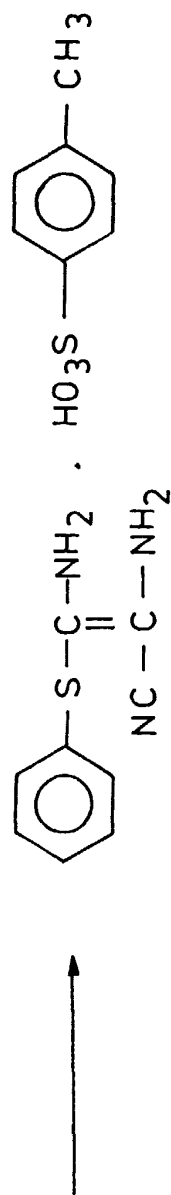
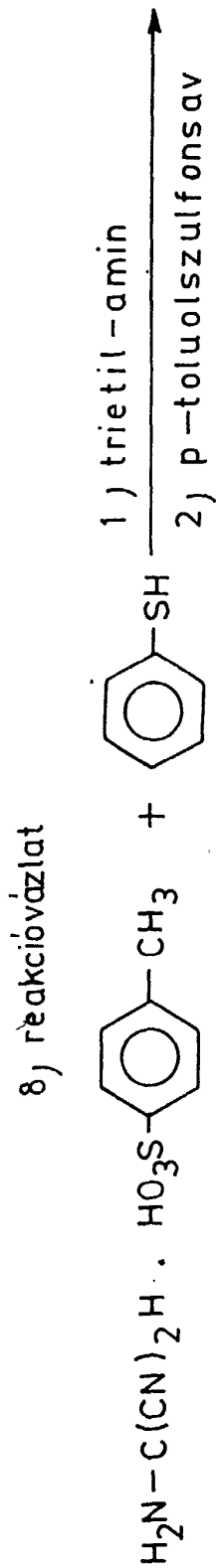
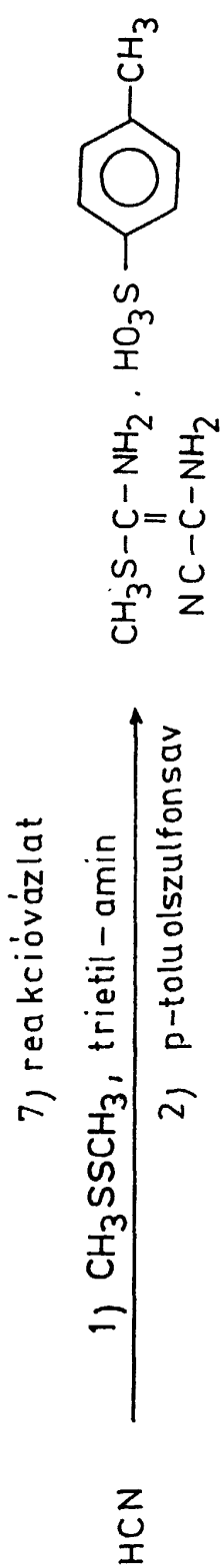
Int.Cl₅ C 07 C 321/28; C 07 C 321/18;
C 07 C 323/27; C 07 C 323/31; C 07 D 307/38;
C 07 D 307/91; C 07 D 333/18;



6) reakcióvázzlat

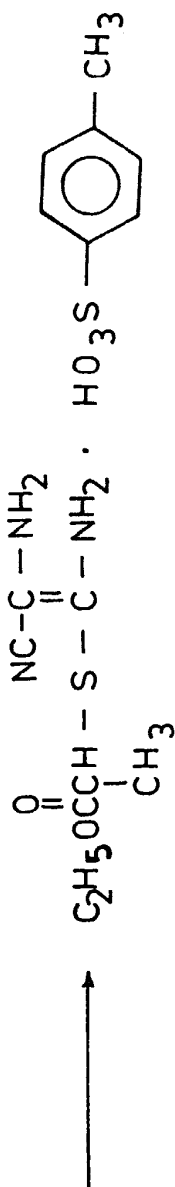
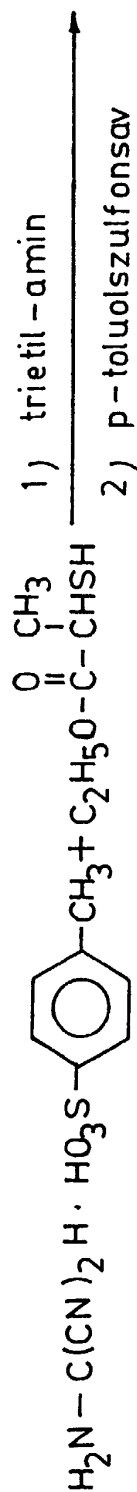


Int.Cl. C 07 C 321/28; C 07 C 321/18;
C 07 C 323/27; C 07 C 323/31; C 07 D 307/38;
C 07 D 307/91; C 07 D 333/18

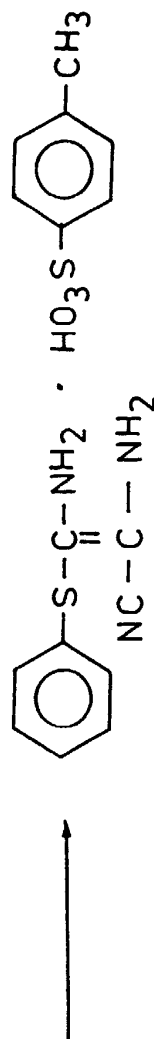
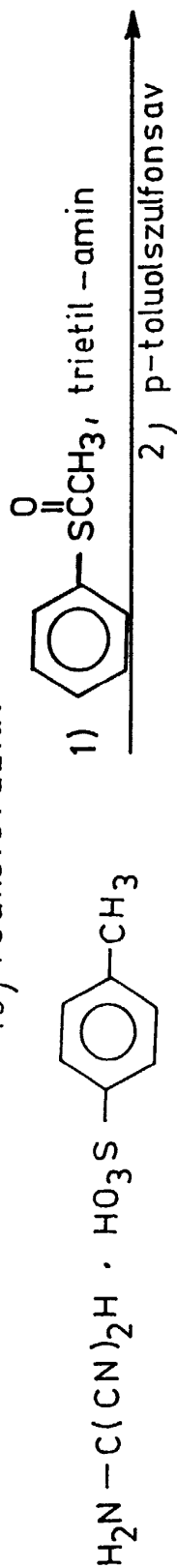


Int.Cl. C 07 C 321/28; C 07 C 321/18;
 C 07 C 323/27; C 07 C 323/31; C 07 D 307/38;
 C 07 D 307/91; C 07 D 333/18;

9, reakcióvázlát

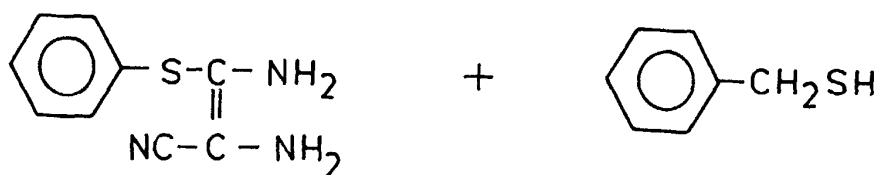


10, reakcióvázlát



Int.Cl. C 07 C 321/28; C 07 C 321/18;
 C 07 C 323/27; C 07 C 323/31; C 07 D 307/38;
 C 07 D 307/91; C 07 D 333/18

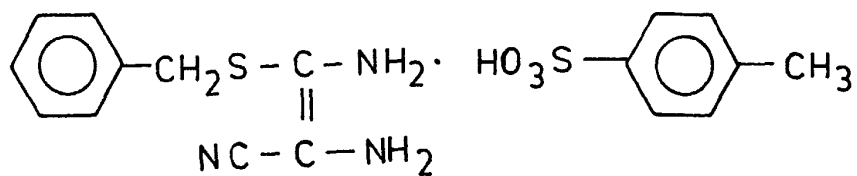
11, reakcióvázlat



1) trietil-amin



2) p-toluolszulfonsav



Kiadja: Országos Találmányi Hivatal, Budapest
 A kiadásért felel: Himer Zoltán osztályvezető

№ 604. Nyomdaipari vállalat, Ungvár