

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jan Slouka

1-Aryl-6-azauracile XIV. Die Synthese von 4,4'-bis-[6-azauracilyl (1)]-biphenyl und einiger seiner Derivate

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 12 (1972), No. 1, 477--480

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/120011>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1972

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

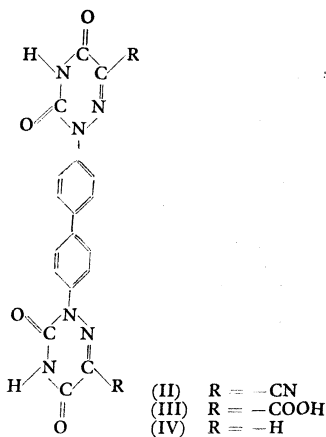
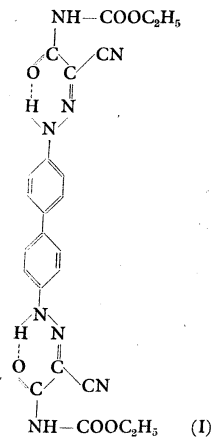
**1-ARYL-6-AZURACILE XIV
 DIE SYNTHESE VON 4,4'-BIS-[6-AZURACILYL (1)]-
 -BIPHENYL UND EINIGER SEINER DERIVATE**

JAN SLOUKA

(Eingegangen am 31. Mai 1971)

Als Subjekt vorangehender Mitteilungen dieser Reihe diente die Synthese der in Stellung 1 mit einwertigen Arylen (wie z.B. Phenyl^{1-4,7-14}, α - und β -Naphthyl^{6,9} oder β -Pyridyl⁵) substituierten 6-Azuracile.

In der vorliegenden Mitteilung wird die Vorbereitung analoger Verbindungen beschrieben, bei denen aber als Aryl die zweiwertige Biphenyl-4, 4'-diyl-gruppe hervortritt.



Durch Kupplung der Biphenyl-4,4'-bis-diazoniumacetat mit Kyanazetylkarbaminsäureäthylester wurde in theoretischer Ausbeute entsprechendes Dihydrizon (I) gewonnen. Diese Verbindung wurde mühelos wie durch thermi-

sche so auch durch alkalische Zyclisierung zum 4,4'-Bis-[5-cyan-6-azauracilyl (1)]-biphenyl (II) übergeführt. Durch Sauerverseifung wurde das Dinitril II auf Dicarbonsäure (III) transformiert, aus deren unter Sieden im Chinolin durch Decarboxylierung das 4,4'-bis-[6-azauracilyl(1)]-biphenyl (IV) gewonnen wurde.

Experimenteller Teil

Biphenyl-4,4'-bis-ylhydrazonokyanazetylkarbamidsäureäthylester (I)

Zum Gemisch von 7,5 ml 37 %igen HCl und 5 ml heissen Wassers wurde unter Umrühren 1,84 g (10 mMol) Benzidin zugegeben. Dem sich gebildeten Brei wurde 100 ml kochendes Wasser zugefügt und die sich gebildete Lösung wurde von aussen zu 0° abgekühlt. Nach der Zugabe von 50 g Eis wurde dem Reaktionsgemisch unter Umrühren und Abkühlen die Lösung von 1,4 g (20 mMol) NaNO₂ in 10 ml Eiswasser und 20 Minuten später noch eine aus 12g CH₃COONa in 30 ml Eiswasser hergestellte Lösung zugefügt. Die auf solche Weise hergestellte Bis-diazoniumsalzlösung wurde binnen 30 Min. unter Umrühren und Abkühlen allmählich dem unter Auflösung von 5,1 g (32,7 mMol) Kyanazetylkarbamidsäureäthylester in 1000 ml lauen Wassers, durch nachstehende Auflösung von 50 g CH₃COONa, unter Abkühlen am Eisbad sowie unter Zugabe von 100–200 g Eis entstandenen Reaktionsgemisch zugegeben. Nach vier Stdn. wurde der ausgeschiedene gelborange Niederschlag abgesaugt, tüchtig mit Wasser durchgewaschen und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 5,18 g (100 % d. Th.). Der Zersetzungspunkt beträgt 210–215° (bei raschem Erwärmen).

C₂₁H₂₂N₆O₆ (518,48) ber.: 55,60 % C; 4,28 % H; 21,61 % N
gef.: 55,61 % C; 4,50 % H; 21,88 % N

4,4'-Bis-[5-cyan-6-azauracilyl(1)]-biphenyl (II)

a) Unter Zyclisierung durch Sieden im Xylol: Das Gemisch von 1,04 g (2 mMol) Hydrazon I und 50 ml Xylol wurde 70 Stdn. unter Rückflusskühler gekocht. Nach der Abkühlung wurde der kristalline Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 800 mg (93,8 % d. Th.). Nach der Umkristallisierung aus grosser Menge Essigsäure oder aus Nitrobenzol bildet das Dinitril II fast farblose bis zu 360° nicht schmelzenden Kriställchen.

b) Unter Zyclisierung durch Sieden im Pyridin: Das Gemisch von 520 mg (1 mMol) Hydrazon I und 10 ml trockenen frisch umdestillierten Pyridins wurde 8 Stdn unter Rückflusskühler gekocht. Nach dem Eingengen auf ein kleines Volum und folgender Abkühlung wurden 420 mg (98,5 % d. Th.) kristalliner Substanz gewonnen, die dieselben Eigenschaften aufwies wie der Stoff, der nach vorhergehende Methode hergestellt wurde.

c) Durch die alkalische Zyclisierung: Das Gemisch von 520 mg (1 mMol) Hydrazons I, 300 mg Na₂CO₃ und 25 ml Wasser wurde auf dem siedenden Wasserbad bis zur Bildung einer Lösung und nachher noch 10 Min. erwärmt. Nach der Zugabe kleiner Menge von Aktivkohle wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit Essigsäure angesäuert. Die ausgeschiedene kristalline Substanz wurde abgesaugt, mit Wasser durchgewaschen und ausgetrocknet. Die Ausbeute beträgt 410 mg (96,3 % d. Th.). Nach der Umkristallisierung aus Nitrobenzol wurden fast farblose bis zu 360° nicht schmelzende Kriställchen gewonnen.

$C_{20}H_{10}N_8O_4$ (426,36) ber.: 56,34 % C; 2,36 % H; 26,28 % N
gef.: 56,13 % C; 2,48 % H; 26,33 % N

4,4'-Bis-[5-carboxy-6-azauracilyl(1)]-biphenyl (III)

Das Gemisch von 425 mg (1 mMol) feinerriebenen Dinitrils II, 500 ml Eisessigsäure und 250 ml 37 %igen HCl wurde 13 Stdn. unter Rückflusskühler gekocht. Nach Einengung und Abkühlung wurde 395 mg (85,1 % d. Th.) farblose kristalline bis zu 360° nicht schmelzender Stoff gewonnen. Die Analysenprobe, die durch Umkristallisierung aus Essigsäure gewonnen wurde, wurde 5 Stdn. bei 120° getrocknet.

$C_{20}H_{12}N_6O_8$ (464,34) ber.: 51,73 % C; 2,60 % H; 18,10 % N
gef.: 51,52 % C; 2,85 % H; 18,27 % N

4,4'-Bis-[6-azauracilyl(1)]-biphenyl (IV)

Das Gemisch von 230 mg (0,5 mMol) der Säure III und 2 ml Chinolins wurde eine Stunde unter Rückflusskühler gekocht. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und zu 200 ml verdünnt. Die ausgeschiedene Substanz wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser durchgewaschen und ausgetrocknet. Die Ausbeute beträgt 170 mg (90,3 % d. Th.). Die Analysenprobe wurde unter Auflösung des Rohprodukts in verdünnter Sodalösung unter Zugabe kleiner Menge von Aktivkohle, sowie durch Umfiltrierung, durch Ansäuern des Filtrats, absaugen und unter tüchtigem Durchwaschen des ausgefällten Niederschlags gewonnen, der nachher 5 Stdn. bei 120° getrocknet wurde.

$C_{18}H_{12}N_6O_4$ (376,32) ber.: 57,45 % C; 3,21 % H; 22,33 % N
gef.: 57,73 % C; 3,42 % H; 22,20 % N

LITERATUR

- [1] Slouka J.: Monatsh. f. Chem. 94 258 (1963).
- [2] Slouka J. und Nálepa K.: Monatsh. f. Chem. 94 694 (1963).
- [3] Slouka J.: Monatsh. f. Chem. 96 134 (1965).
- [4] Slouka J. und Peč P.: Monatsh. f. Chem. 96 1874 (1965).
- [5] Slouka J.: Monatsh. f. Chem. 97 448 (1966).
- [6] Slouka J. und Slouková I.: Monatsh. f. Chem. 97 1238 (1966).
- [7] Slouka J. und Peč P.: Monatsh. f. Chem. 98 1201 (1967).
- [8] Slouka J.: Monatsh. f. Chem. 99 1009 (1968).
- [9] Slouka J.: Monatsh. f. Chem. 99 1808 (1968).
- [10] Slouka J.: Monatsh. f. Chem. 100 243 (1969).
- [11] Slouka J.: Pharmazie 26 466 (1971).
- [12] Slouka J. und Hejsek M.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis Fac. Rerum Nat. 33 411 (1971)
- [13] Slouka J. und Urbanová J.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis Fac. Rerum Nat. 37 471 (1972)
- [14] Slouka J. und Nálepa K.: Acta Univ. Palackianae Olomucensis Fac. Rerum Nat. 18 235 (1965).

SOUHRN

**1-ARYL-6-AZURACILY XIV.
SYNTHESA 4,4'-BIS[6-AZURACILYL(1)]-BIFENYLU
A NĚKTERÝCH JEHO DERIVÁTŮ**

JAN SLOUKA

Kopulací diazotovaného benzidinu s kyanacetylkarbaminanem ethylnatým byl získán příslušný dihydrázon (I), který byl zcyklisován na 4,4'-bis-[5-kyano-6-azauracilyl(1)]-bifenyl (II). Kyselým zmýdelněním byl dinitril II převeden na odpovídající dikarbonovou kyselinu (III), jejíž dekarboxylací byl připraven 4,4'-bis-[6-azauracilyl(1)]-bifenyl (IV).