

# PATENTSCHRIFT

## 1 207 390

Int. Cl.: C 07 d

Deutsche Kl.: 12 p - 7/10

Nummer: 1 207 390

Aktenzeichen: F 34484 IV d/12 p

Anmeldetag: 21. Juli 1961

Auslegetag: 23. Dezember 1965

Ausgabetag: 7. Juli 1966

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

**1**

Gegenstand des Patents 1 150 988 ist ein Verfahren zur Herstellung von Purin, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Salze oder Acylderivate des  $\alpha$ -Aminoacetonitrils mit Triformaminomethan, Formamidinacetat oder Formamid bei erhöhter Temperatur umgesetzt werden.

In Abänderung dieses Verfahrens wurde nun gefunden, daß man in einfacher Weise Purin erhält, wenn man an Stelle des dort eingesetzten Derivates von  $\alpha$ -Aminoacetonitril Methyleniminoacetonitril mit Triformaminomethan, Formamidinacetat oder Formamid unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels in Gegenwart eines sauren Katalysators bei einer Temperatur zwischen 80 und 200°C, vorzugsweise bei 120 bis 180°C, umsetzt.

Als Lösungsmittel eignen sich Säureamide, z. B. Formamid und Dimethylformamid, Carbonsäuren, insbesondere Eisessig, und Alkohole, wie Propanol, Butanol, Amylalkohole und Glykolmonoalkyläther, z. B. Glykolmonomethyläther. Das Verfahren gemäß der Erfindung wird zweckmäßig in der Weise durchgeführt, daß man im Rahmen der oben gegebenen Definition des Verfahrens die Schiffsche Base zusammen mit der Formylierungskomponente in Gegenwart eines Lösungsmittels, gegebenenfalls eines Lösungsmittelgemisches, wie Säureamid und Alkohol, unter Zugabe eines sauren Katalysators, wie Schwefelsäure, umsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine erhebliche Verbesserung der in »Angewandte Chemie«, Bd. 73, 21. Januar 1961, S. 63, referierten Arbeitsweise des Hauptpatents dar. Es ist nämlich möglich, das als Ausgangsstoff benötigte Methyleniminoacetonitril in nicht beanspruchter Weise durch einfaches Zusammengeben von Formamid, Ammonchlorid und Natriumcyanid in Ausbeuten von etwa 70% herzustellen, während die Darstellung der acylierten Aminoacetonitrile zusätzlich noch zwei weitere Reaktionsstufen erfordert. Zu ihrer Darstellung muß das Methyleniminoacetonitril in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Säure, z. B. Schwefelsäure, gespalten und das auf diese Weise in etwa 65%iger Ausbeute entstandene Salz, z. B. das Sulfat des Aminoacetonitrils, nach bekannten Methoden in alkalischer Lösung mit Säurechlorid acetyliert werden. Die auf das Methyleniminoacetonitril bezogene Ausbeute an Purin liegt also für das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich höher als bei der Verwendung von acyliertem Aminoacetonitril.

Weiterhin ist es überraschend, daß Methyleniminoacetonitril an Stelle von acyliertem Aminoacetonitril zur Purinsynthese verwendet werden kann. Das Methyleniminoacetonitril liegt als trimere Verbindung, d. h. als hydriertes Triazinderivat vor. Entsprechende

Verfahren zur Herstellung von Purin

Zusatz zum Patent: 1 150 988

Das Hauptpatent hat angefangen an 17. Januar 1961

Patentiert für:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft  
vormals Meister Lucius & Brüning,  
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Als Erfinder benannt:

Dr. phil. Hellmut Bredereck,  
Dr. Franz Effenberger, Stuttgart;  
Dr. Georg Rainer,  
Schildgen über Bergisch Gladbach

**2**

tertiäre Amine, wie N,N-dialkylierte Aminoacetonitrile, reagieren jedoch nicht mit Triformaminomethan und Formamid. Unter der Annahme, daß bei dem Verfahren gemäß der Erfindung durch die Gegenwart von Säure primär eine Spaltung zum Aminoacetonitril erfolgt, müßten in dem Reaktionsgemisch neben der angewandten Säure noch Formaldehyd, Formamid, Triformaminomethan und Aminoacetonitril vorliegen. Auf Grund der in diesem Reaktionsgemisch sich ergebenden vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten, z. B. in Richtung auf die Entstehung von Methylolverbindungen oder eine durch den Säureeinfluß bewirkte Zersetzung der Reaktionskomponenten, war es in keiner Weise vorauszusehen, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Purin in ausgezeichneter Reinheit und guter Ausbeute entstehen würde.

**Beispiel**

3,4 g Methyleniminoacetonitril werden mit 36 g Triformaminomethan, 25 ccm Formamid und 2,5 g konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden auf 160°C erhitzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit Soda neutralisiert, zur Trockne eingedunstet, durch Behandeln mit absolutem Äthanol von den Salzen getrennt, nochmals eingedunstet, mit Wasser aufgenommen

3

und mit Chloroform extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels beträgt die Ausbeute an Purin vom Schmelzpunkt 215° C 30% der Theorie.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Purin durch Umsetzung eines Derivates von Aminoacetonitril mit Trisformaminomethan, Formamidinacetat oder

4

Formamid bei erhöhter Temperatur in Abänderung des Verfahrens gemäß Patent 1 150 988, dadurch gekennzeichnet, daß man als Derivat des Aminoacetonitrils Methyleniminoacetonitril verwendet und die Umsetzung in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines sauren Katalysators bei einer Temperatur zwischen 80 und 200° C durchführt.

5