



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

225032

(11) (B1)

(22) Prihlásené 22 01 82
(21) (PV 446-82)

(40) Zverejnené 25 03 83

(45) Vydané 15 02 86

(51) Int. Cl.³
C 07 C 121/32
C 07 C 307/66

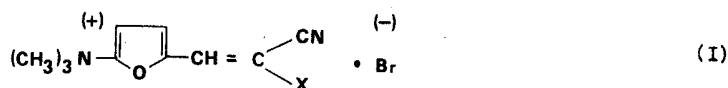
(75)
Autor vynálezu

VĚG DANIEL ing. CSc., KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
KRÍŽ MIROSLAV ing., BRATISLAVA, FULIEROVÁ ANNA ing., ŠULEKOVÁ

(54) alfa-substituované-5-trimetylamóniové bromidy 3-(2-furyl)akrylonitrilu
a spôsob ich prípravy

1

Vynález sa týka alfa-substituovaných-5-trimetylamóniových bromidov 3-(2-furyl)akrylonitrilu všeobecného vzorca I



kde X znamená CN, CONH₂, COOCH₃, COOCH₂CH₃ a spôsobu ich prípravy.

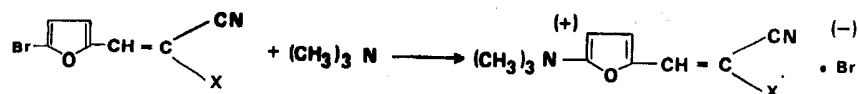
Látky a spôsob ich prípravy podľa vynálezu nie sú doteraz v literatúre popísané.

Podstata spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva v tom, že alfa-substituované-3-(5-brom-2-furyl)akrylonitrily všeobecného vzorca II



kde X znamená to isté, ako vo vzorci I, reagujú s trimetylamínom v prostredí organických rozpúšťadiel v rozmedzí teplôt -30 až 50 °C. Použijú sa rozpúšťadla zo skupiny éterov ako dietyléter, tetrahydrofuran, dioxán, dimetyletán, aromatických kvapalných uhľovodíkov ako benzén, toluén, xylén, ďalej dimetylformamid, dimetylsulfoxid, octan etylový, acetonitril, nitrometán.

Reakcia prebieha podľa nasledujúcej rovnice:



kde X je hore uvedené.

Výhoda spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva v tom, že syntézy sú jednoduché, pričom sa vychádza z pomerne dostupných surovín. Produkty, ktoré sa získali vo vysokých výťažkoch a čistote predstavujú medziprodukty pre prípravu nových furánových derivátov typu azidov, fosfazénov, izotiokyanátov, substituovaných aryltiolátok, subst. arylfuroxyderivátov.

Pr í k l a d 1

15 g (0,067 mol) 2-(5-bróm)furfurylidénmalondinitrilu sa rozpustí v 300 ml benzénu a do takto pripraveného roztoku sa zavedie trimetylamín do zakalenia pri teplote 25 °C. Po 20 minútach sa vypadnutá oranžová zrazenina odsaje a premyje éterom. Získalo sa 15 g (79 %) látky I (X=CN) o t. t. 180 až 182 °C (rozklad).

Pre $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{O}$ (282,1)

vypočítané: 28,03 % Br, 14,89 % N
 nájdené: 25,90 % Br, 15,10 % N

IČ spektrum: (merané na prístroji ÚR-20) KBr technikou 2 190, 1 610, 1 030 cm^{-1} .

UV spektrum: (merané na prístroji Specord UV-VIS v metanoli) $\lambda_{\text{max}} = 328 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4,12$.

^1H NMR spektrum: (merané na prístroji Tesla BS-467, TMS, hexadeuteriodimetylsulfoxide).

$\delta\text{H}_3 = 7,55 \text{ ppm}$, $\delta\text{H}_4 = 7,28 \text{ ppm}$, $J_{3,4} = 4,0 \text{ Hz}$, $\delta\text{H}_A = 8,40 \text{ ppm}$, $\delta\text{H}_{\text{CH}_3} = 3,69 \text{ ppm}$.

Pr í k l a d 2

10 g (0,04 mol) amidu kyseliny 2-kyano-3-(5-bróm-2-furyl) akrylovej sa rozpustí v 300 mililitroch dimetoxetánu a do takto pripraveného roztoku sa pridá 6 g trimetylamínu v 100 mililitroch tetrahydrofuránu pri 45 °C. Po 1 h sa vypadnutá zrazenina odsaje a premyje s éterom. Získalo sa 11 g (91 %) trimetylamóniovej soli I (X=CONH₂) o t. t. 218 až 224 °C (rozklad).

Pre $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrN}_3\text{O}_2$ (300)

vypočítané: 26,62 % Br, 13,99 % N
 nájdené: 25,82 % Br, 13,09 % N

UV spektrum: (merané na prístroji Specord UV-VIS v metanoli) $\lambda_{\text{max}} = 323 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 4,19$.

^1H NMR spektrum: (merané na prístroji Tesla BS-467, TMS, hexadeuteriodimetylsulfoxide)

$\delta\text{H}_3 = 7,45 \text{ ppm}$, $\delta\text{H}_4 = 7,22 \text{ ppm}$, $J_{3,4} = 4,00 \text{ Hz}$, $\delta\text{H}_A = 8,10 \text{ ppm}$, $\delta\text{H}_{\text{CH}_3} = 3,71 \text{ ppm}$.

P r í k l a d 3

10 g (0,004 mol) alfa-karbometoxy, resp. karboetoxy-3-(5-bróm-2-furyl)akrylonitrilu sa rozpustí v 25 ml dioxánu a do takto pripraveného roztoku sa zavádza 5 min trimetylamín (0,4 g za min) pri 10 °C. Po 10 h vypadnutá zrazenina sa odsaje a premyje s dioxán-éterom. Získalo sa 1 g (81 %) trimetylamóniovej soli I ($X = \text{COOCH}_3$) o t. t. 164 °C resp. ($X = \text{COOCH}_2\text{CH}_3$) o t. t. 160 až 162 °C (rozklad).

UV spektrum: (merané na prístroji Specord UV-VIS v metanoli $\lambda_{\text{max}} = 325\text{nm}$, $\log \epsilon = 4,36$)

^1H NMR spektrum: (merané na prístroji Tesla BS-467, TMS, hexadeuteriodimetylsulfoxid)

$\delta\text{H}_3 = 7,55 \text{ ppm}$, $\delta\text{H}_4 = 7,21 \text{ ppm}$, $J_{3,4} = 4,0 \text{ Hz}$, $\delta\text{H}_A = 8,21 \text{ ppm}$, $\delta\text{H}_{\text{OCH}_3} = 3,82 \text{ ppm}$,

$\delta\text{H}_{\text{CH}_3} = 3,72 \text{ ppm}$

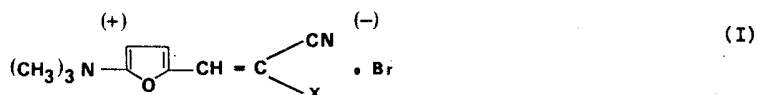
P r í k l a d 4

1 g (0,004 mol) alfa-karbometoxy, resp. karboetoxy-3-(5-bróm-2-furyl)akrylonitrilu sa rozpustí v 25 ml dioxánu a do takto pripraveného roztoku sa zavádza 5 min trimetylamín (0,4 g za min) pri 0 °C. Po 5 h sa vypadnutá zrazenina odsaje a premyje octanom etylnatým. Získalo sa 1 g (81 %) triemtylamóniovej soli I (X je COOCH_3) o t. t. 164 °C, respektíve (X je $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) o t. t. 160 až 162 °C (rozklad).

Vysoká reaktivita trimetylamóniovej skupiny v nukleofilných reakciách umožňuje z látok podľa vynálezu pripraviť nové substitučné produkty, kde sa zamení trimetylamóniová skupina za široký rad nukleofilov kyslíkatého, sírneho, dusíkatého charakteru.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Alfa-substituované-5-trimetylamóniové bromidy 3-(2-furyl)akrylonitrilu obecného vzorca I



kde X znamená CN, CONH_2 , COOCH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

2. Spôsob prípravy zlúčenín obecného vzorca I podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že alfa-substituované-3-(5-bróm-2-furyl)akrylonitrily obecného vzorca II



kde X znamená to isté ako vo vzorci I, reagujú s trimetylamínom v prostredí organických rozpúšťadiel v rozmedzí teplôt -30 až 50 °C.

3. Spôsob podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že sa použijú rozpúšťadlá zo skupiny éterov ako dietyléter, tetrahydrofurán, dioxán, dimetyletán, aromatických kvapalných uhľovodíkov ako benzén, toluén, xylén, ďalej dimetylformamid, dimetylsulfoxid, octan etylový, acetonitril, nitrometán.