

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

221188
(11) (B1)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Prihlášené 03 11 81
(21) (PV 8064-81)

(40) Zverejnené 27 03 82

(45) Vydané 15 03 86

(51) Int. Cl.³
C 07 D 405/04
C 07 D 307/66
C 07 D 241/38

(75)

Autor vynálezu

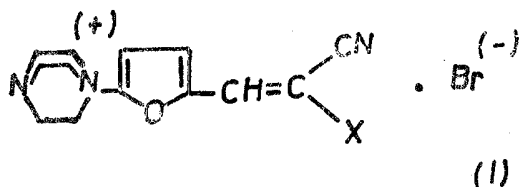
VÉGH DANIEL ing. CSc., KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc., KRÍŽ
MIROSLAV ing., BRATISLAVA, FULIEROVÁ ANNA ing., ŠULEKOVO

(54) 2-Vinyl-5-1,4-diaza-(2,2,2)bicyklooktylové deriváty furanu a spôsob ich prípravy

1

2

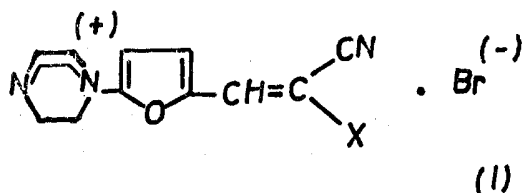
Vynález sa týka nových látok.
Látky podľa vynálezu sú charakterizované
všeobecným vzorcom I



kde X znamená CN, CONH₂, COOCH₃
a COOCH₂CH₃.

Podstata spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva v tom, že 2-substituované 3-(5-bróm-2-furyl)akrylonitrily reagujú s 1,4-diaza(2,2,2)bicyklooktánom v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny éterov, aromatických kvapalných uhľovodíkov, rozpúšťadiel obsahujúcich síru, ďalej v octane etylovom, dimetylformamide, acetóne, acetonitrile, nitrometáne alebo v ich zmesiach v rozmedzí teplôt -20 až 100 °C.

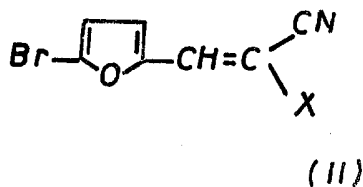
Vynález sa týka 2-vinyl-5-1,4-diaza[2,2,2]-bicyklooktylových derivátov furanu všeobecného vzorca I:



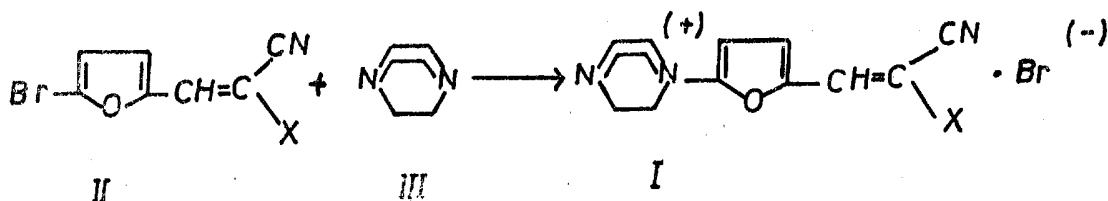
kde X znamená CN, CONH₂, COOCH₃ a COOCH₂CH₃ a spôsobu ich prípravy.

Zlúčeniny podľa vynálezu a spôsob ich prípravy nie sú v literatúre doposiaľ popísané.

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



Reakcia prebieha podľa rovnice:



kde X je CN, CONH₂, COOCH₃ a COOCH₂CH₃.

Výhody spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočívajú v tom, že syntézy sú jednoduché a získávajú sa produkty vo vysokých výťažkoch a čistote.

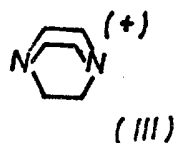
Látky podľa vynálezu predstavujú novú skupinu aminofuránových derivátov, kde 1,4-diaza[2,2,2]-bicyklooktánová skupina prináša cenné doposiaľ málo preskúmané vlastnosti z hľadiska ionovej štruktúry ako aj možnosti vytvárania bis-solí. Vysoká stabilita týchto zlúčenín a zo štruktúry vyplývajúce možnosti antibakteriálnej a antifungálnej vlastnosti týchto zlúčenín naznačujú perspektívnu možnosť využitia ako detergentné látky, syntetické medziprodukty a farbivá.

Predmet vynálezu je ilustrovaný na nasledujúcich príkladoch prevedenia.

Príklad 1

22 g 2-(5-bróm)furfurylidénmalóndinitrilu (II, kde X je CN) sa rozpustí v 400 ml bezvodého benzénu a pridá sa 14 g 1,4-diaza[2,2,2]-bicyklooktánu rozpustného v 200 ml benzénu pri 80 °C. Po 2 hodinách sa vypadnutá oranžová zrazenina odfiltruje, premyje niekoľkokrát bezvodým éterom a vy-

kde X znamená to isté ako vo vzorci I, reagujú s 1,4-diaza[2,2,2]-bicyklooktánom vzorca III:



v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny éterov, ako dietyléter, tetrahydrofuran, dioxán, 1,2-dimetoxyetán, aromatických kvapalných uhľovodíkov ako benzén, toluén, xy-lén, rozpúšťadiel obsahujúcich síru ako kyslíčnik siričitý, dimetylsulfoxid, sulfolan, ďalej v octane etylovom, dimetylformamide, acetóne, acetonitrile, nitrometáne alebo v ich zmesiach v rozmedzí teplôt -20 až 100 °Celsia.

suší v exikátore nad P₂O₅. Získa sa 31 g [92 percent] oranžovej zlúčeniny (I, kde X je CN).

Pre C₁₄H₁₆BrN₄O (335)

vypočítané 23,84 % Br, 16,71 % N,
nájdene 23,68 % Br, 16,61 % N.

IČ spektrum (merané na prístroji UR-20) KBr technikou:

2194, 1611, 1030 cm⁻¹.

UV spektrum (merané na prístroji Specord UV-VIS v metanole):

λ_{\max} = 236 nm,
 λ_{\max} = 328 nm,
 λ_{\max} = 435 nm.

¹H NMR spektrum (merané na prístroji Tesla BS-467, tetrametylsilán, ďalej TMS) vo D₂O:

δ_{H_3} = 7,55 ppm,

δ_{H_4} = 7,16 ppm,

$$\begin{aligned}\delta_{\text{J}} &= 4,00 \text{ Hz}, \\ \delta_{\text{H}}^{3,4} &= 8,15 \text{ ppm}, \\ \delta_{\text{H}}^{\text{A}} &= 3,23 \text{ až } 4,11/\text{multiplet (12 H)}.\end{aligned}$$

Príklad 2

22 g 2-(5-bróm)furfurylidenmalóndinitri-
lu (II, kde X je CN) sa rozpustí v 400 ml kys-
ličníka siričitého a pridá sa 14 g 1,4-diaza-
(2,2,2)bicykloktánu, rozpusteného v 200 ml
kysličníka siričitého pri -20°C . Po 60 mi-
nútach sa vypadnutá oranžová zrazenina od-
filtruje, premyje niekoľkokrát bezvodým éte-
rom a vysuší v exilátore nad P_2O_5 .

Získalo sa 31 g (92 %) oranžovej zlúče-
niny (I, kde X znamená CN).

Príklad 3

2,5 g amidu kyseliny 2-kyano-3-(5-bróm-2-
furyl)akrylovej (II, kde X je CONH_2) sa
rozpustí v 100 ml 1,2-dimetoxyetánu a pri-
dá sa 1,5 g 1,4-diaza(2,2,2)bicykloktánu roz-
pusteného v 50 ml éteru. Po 20 minútach
vylúčená tmavooranžová zrazenina sa odsa-
je, premyje niekoľkokrát bezvodým éterom
a vysuší nad P_2O_5 v exikátore. Získa sa 3,5 g
(97 %) tmavooranžovej kryštalickej látky
(I, kde X znamená CONH_2) bez ostrej teplo-
ty topenia; látka je hydrokopickej.

Infračervené spektrum (merané na prístroji
UR-20 KBr technikou):

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{CN}} &= 2190 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{\text{C=O}} &= 1661 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{\text{C=C}} &= 161 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{\text{C-O-C}} &= 1037 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

UV spektrum (merané na prístroji Specord
UV-VIS v metanole):

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{max}} &= 229 \text{ nm}, \\ \lambda_{\text{max}} &= 318 \text{ nm}, \\ \lambda_{\text{max}} &= 453 \text{ nm}.\end{aligned}$$

^1H NMR spektrum (merané na prístroji Tes-
la BS-467, TMS v D_2O):

$$\begin{aligned}\delta_{\text{H}_5} &= 7,45 \text{ ppm}, \\ \delta_{\text{H}_4} &= 7,08 \text{ ppm}, \\ \delta_{\text{J}} &= 4,00 \text{ Hz}, \\ \delta_{\text{H}}^{3,4} &= 8,10 \text{ ppm}, \\ \delta_{\text{H}}^{\text{A}} &= 3,5 \text{ až } 4,25 \text{ ppm (multiplet,} \\ &\quad \text{12 H)}.\end{aligned}$$

Príklad 4

2,5 g amidu kyseliny 2-kyano-3-(5-bróm-2-
furyl)akrylovej (II, kde X znamená CONH_2)
sa rozpustí v 100 ml dimetylformamidu a
pridá sa 1,5 g 1,4-diaza(2,2,2)bicykloktánu
rozpusteného v 50 ml éteru pri 100°C . Po
60 minútach sa vylúčená tmavooranžová zra-
zenina odsaje, premyje niekoľkokrát bezvo-
dým éterom a vysuší nad P_2O_5 v exikátore.
Získa sa 3,5 g (97 %) tmavooranžovej kryš-
talickej látky (I, kde X znamená CONH_2)
bez ostrej teploty topenia, látka je hydro-
skopickej.

Príklad 5

37 g metylesteru 2-kyano-3-(5-bróm-2-fu-
ryl)akrylovej (II, kde X je COOCH_3) sa roz-
pustí v 100 ml tetrahydrofuránu a pridá sa
15 g 1,4-diaza(2,2,2)bicykloktánu rozpuste-
ného v 100 ml octane etylovom. Po 5 hodi-
nách vylúčená zrazenina sa odsaje a pre-
myje niekoľkokrát s tetrahydrofuránom a
vysuší vákuovo v exikátore nad P_2O_5 . Získa-
lo sa 35 g (95 %) oranžovej látky bez ost-
rej teploty topenia ($150 - 200^\circ\text{C}$), hydro-
skopickej látka.

Pre $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BrN}_3\text{O}_3$ (368)

$$\begin{aligned}\text{vypočítané} & 21,68 \% \text{ Br}, 11,41 \% \text{ N}, \\ \text{nájdene} & 21,18 \% \text{ Br}, 11,14 \% \text{ N}.\end{aligned}$$

Infračervené spektrum (merané na prístroji
UR-20) KBr technikou:

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{CN}} &= 2200 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{\text{C=O}} &= 1712 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{\text{C=C}} &= 1620 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{\text{C-O-C}} &= 1040 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

UV spektrum (merané na prístroji Specord
UV VIS v metanole):

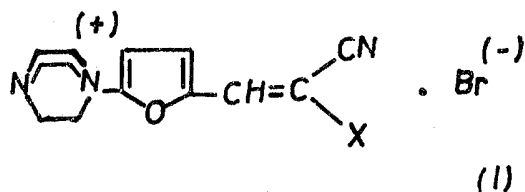
$$\begin{aligned}\lambda_{\text{max}} &= 228 \text{ nm}, \\ \lambda_{\text{max}} &= 441 \text{ nm}.\end{aligned}$$

^1H NMR spektrum (merané na prístroji Tes-
la BS-467, TMS v hexadeuteriodimetylsulfo-
xide):

$$\begin{aligned}\delta_{\text{H}_5} &= 7,51 \text{ ppm}, \\ \delta_{\text{H}_4} &= 7,34 \text{ ppm}, \\ \delta_{\text{J}} &= 4,0 \text{ Hz}, \\ \delta_{\text{H}}^{3,4} &= 8,47 \text{ ppm}, \\ \delta_{\text{H}}^{\text{A}} &= 3,18 \text{ až } 4,08 \text{ ppm (multiplet 12 H)} \\ &\quad \text{CH}_2\end{aligned}$$

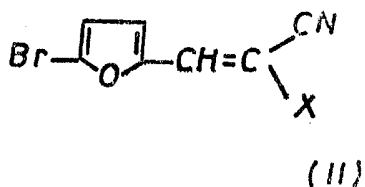
PREDMET VYNÁLEZU

1. 2-Vinyl-5-1,4-diaza[2,2,2]bicyklooktylové deriváty furanu všeobecného vzorca I

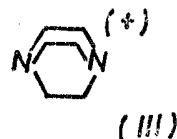


kde X znamená CN, CONH₂, COOCH₃ a COOCH₂CH₃.

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



kde X znamená to isté ako vo vzorci I reagujú s 1,4-diaza[2,2,2]bicyklooktánom vzorca III



v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny éterov, ako dietyléter, tetrahydrofurán, dioxán, 1,2-dimetoxyetán, aromatických kvapalných uhľovodíkov ako benzén, toluén, xylén, rozpúšťadiel obsahujúcich síru ako kyslíčnik síričitý, dimetylsulfoxid, sulfolan, ďalej v octane etylovom, dimetylformamide, acetóne, acetonitrile, nitrometáne alebo v ich zmesiach v rozmedzí teplôt -20 až 100 °C.