



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

264 995

(11) (B1)
(13)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 119/042

(22) Prihlásené 16 03 88

(21) PV 1701-88.Z

(40) Zverejnené 15 12 88

(45) Vydané 15 12 89

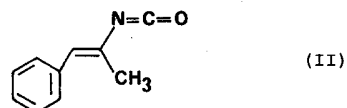
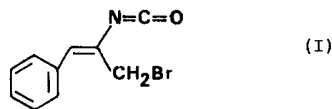
(75)

Autor vynálezu

GONDA JOZEF RNDr. CSc., KRISTIAN PAVOL prof. ing. DrSc., KOŠICE

(54) (E)-1-Fenyl-2-izokyanáto-3-bróm-1-propén a spôsob jeho prípravy

(57) Riešenie sa týka novho /E/-1-fenyl-2-izokyanáto-3-bróm-1-propénu vzorca I. Jeho príprava spočíva v tom, že na /E/-1-fenyl-2-izokyanáto-3-bróm-1-propén vzorca II sa pôsobí N-brómsukcínimidom v prostredí nepolárneho organického rozpúšťadla, výhodne tetrachlórmetánu alebo benzénu za prítomnosti peroxidické látky ako dibenzoylperoxidu, alebo azo-bis-izobutyronitrilu pri teplote varu rozpúšťadla.



Izokyanáty sú vysokoreaktívne elektrofilné činidlá pomocou ktorých je možné vniesť do molekúl organických látok fragment -HN-CO- . Prítomnosť ďalšieho reaktívneho centra v izokyanáte môže byť využitá v následných reakciách pre prípravu heterocyklických zlúčenín. Halogénalkylizokyanáty, ktoré sa pre tento účel často používajú, je možné pripraviť napr. reakciou halogénalkylamínov s fosgénom alebo rozkladom príslušných acylazidov, ale tiež radikálovou halogenáciou izokyanátov (napr.: DE patent 1 122 058 (1960/1962), Farb. Bayer; H. Holtschmidt, E. Degener, C. A. 57, 7 113 (1962). Y. G. Balon, V. E. Paranyak: Zh. Org. Khim. 12, 522 (1976); ang. 513. R. F. Merrit: J. Org. Chem. 32, 1 633 (1967)).

Štúdiom literatúry sa ukázalo, že (E)-1-fenyl-2-izokyanáto-3-bróm-1-propén nebol doteraz pripravený.

Predmetom vynálezu je (E)-1-fenyl-2-izokyanáto-3-bróm-1-propén vzorca I



a spôsob jeho prípravy.

Podstata spôsobu prípravy (E)-1-fenyl-2-izokyanáto-3-bróm-1-propénu spočíva v tom, že sa na (E)-1-fenyl-2-izokyanáto-1-propén vzorca II



pôsobí N-brómsukcínimidom v prostredí nepolárneho organického rozpúšťadla, výhodne tetrachlórmetánu alebo benzénu za prítomnosti peroxidické látky ako dibenzoylperoxidu, alebo azo-bis-izobutyronitrilu pri teplote varu rozpúšťadla.

Výhody spôsobu prípravy zlúčeniny I podľa vynálezu spočívajú v tom, že pri reakcii nedochádza k adícii brómu na dvojčitú väzbu C=C .

(E)-1-fenyl-2-izokyanáto-3-bróm-1-propén predstavuje nový, jednoduchý a veľmi reaktívny typ bielektrofilu s N=C=O skupinou, ktorý ľahko vstupuje s amínmi a hydrazínmi do adično-cyklizačných reakcií za vzniku päť a šesťčlenných heterocyklov (napr. oxazolínov a triazínov).

Predmet vynálezu ilustrujú ale neobmedzujú následovné príklady:

P r í k l a d 1

Zmes 31,8 g (0,2 mól) (E)-1-fenyl-2-izokyanáto-1-propénu, 35,6 g N-brómsukcínimidu a 2,42 g (20 mmol) dibenzoylperoxidu v 20 ml tetrachlórmetánu bola zahrievaná cca 0,5 h do varu pod spätným chladičom. Po ochladení bol vylúčený sukcinimid odsatý a tetrachlórmetán bol odparený. Zvyšok bol rozpustený v hexáne a odstavený na kryštalizáciu v chladničke pri -20°C .

Výťažok 79 až 84 %. T. t. 37 až 39°C .

P r í k l a d 2

Zmes 31,8 g (0,2 mól) (E)-1-fenyl-2-izokyanáto-1-propénu, 35,6 g (0,2 mól) N-brómsukcínimidu a 1,64 g (10 mmol) azo-bis-izobutyronitrilu sa zahrieva v benzéne 0,5 h a spracuje ako v príklade 1.

Výťažok 56 až 63 %.

Získaný (E)-1-fenyl-2-izokyanáto-3-bróm-1-propén I je kryštalická látka, t. t. 37 až 39 °C (z hexánu).

Sumárny vzorec: $C_{10}H_8BrNO$

Molekulová hmotnosť: 237,9

Elementárna analýza:

	% C	% H	% N
Množstvo vypočítané:	50,44	3,36	5,88
Množstvo nájdené:	50,41	3,39	5,79

Štruktúra zlúčeniny I bola dokázaná spektrálnymi metódami IČ a 1H NMR.

IČ spektrum: ν , cm^{-1} ($CHCl_3$) 2 248 ($N=C=O$).

1H NMR spektrum: δ , ppm ($CDCl_3$), 4,20 s 2H(CH_2), 6,13 s 1H(CH), 7,31 až 7,67 m 5H(H-arom.).

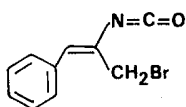
Spektrálne merania

Infračervená spektrá sa namerali na spektrofotometri Specord IR 75 (Carl Zeiss Jena).

1H NMR spektrá boli namerané na 80 MHz spektrofotometri Tesla BS 487.

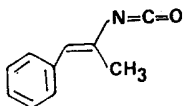
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. (E)-1-fenyl-2-izokyanáto-3-bróm-1-propén vzorca I



(I)

2. Spôsob prípravy (E)-1-fenyl-2-izokyanáto-3-bróm-1-propénu podľa bodu 1 vyznačený tým, že sa na (E)-1-fenyl-2-izokyanáto-1-propén vzorca II



(II)

pôsobí N-brómsukcínimidom v prostredí nepolárneho organického rozpúšťadla, výhodne tetra-chlórmetánu alebo benzénu za prítomnosti peroxidické látky ako dibenzoylperoxidu, alebo azo-bis-izobutyronitrilu pri teplote varu rozpúšťadla.