



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

265 317

(11) (B1)

{13}

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 155/02

(22) Prihlášené 29 06 87

(21) PV 4837-87.G

(40) Zverejnené 12 01 89

(45) Vydané 15 12 89

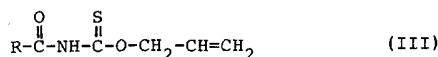
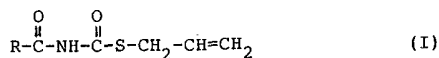
(75)

Autor vynálezu

KUTSCHY PETER RNDr. CSc., DZURILLA MILAN doc. RNDr. CSc.,
KOŠČÍK DUŠAN RNDr. CSc., KRISTIAN PAVOL prof. ing. DrSc., KOŠICE

(54) **S-Alylestery-N-acylmonotio-karbámových kyselín a spôsob ich prípravy**

(57) Riešenie sa týka prípravy nových látok S-alylesterov -N-acylmonotio-karbámových kyselín obecného vzorca I, kde R znamená metyl, 2-chlórfenyl, styryl, 2-naftyl alebo 3-chlór-2-benzo/b/tienyl. Podstata riešenia spočíva v tom, že na acylizotio-kyanát obecného vzorca II, kde R znamená to isté ako v ob. vzorci I sa pôsobí alylalkoholom v málo polárnych organických rozpúšťadlách výhodne v benzene pri teplote 18 až 23 °C ďalším zahrievaním na teplotu varu reakčnej zmesi dochádza ku prešmyku prechodne vznikajúcich O-alylesterov N-acylmonotio-karbámových kyselín obecného vzorca III, kde R znamená to isté ako v ob. vzorcoch I a II na S-alylestery N-acylmonotio-karbámových kyselín obecného vzorca I.



Vynález se týka S-alylesterov N-acylmonotio-karbámových kyselín obecného vzorca I,



kde R znamená metyl, 2-chlórphenyl, styryl, 2-naftyl alebo 3-chlór-2-benzo/b/tienyl a spôsobu ich prípravy. Uvedené látky nie sú doteraz v literatúre popísané. Podstata spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva v tom, že na acylizotiokyanát obecného vzorca II



kde R znamená to isté ako vo vzorci I, sa pôsobí v málo polárnych organických rozpúšťadlách výhodne v benzéne pri teplote 18 až 23 °C alylalkoholom, pričom ďalším zahrievaním na teplotu varu reakčnej zmesi dochádza ku prešmyku prechodne vznikajúcich O-alylesterov N-acylmonotio-karbámových kyselín obecného vzorca III



kde R znamená to isté ako vo vzorcoch I a II, na S-alylestery -N-acylmonotio-karbámových kyselín obecného vzorca I.

Uvedené O-alylestery ob. vzorca III možno z reakčnej zmesi izolovať a prešmyk na zlúčeniny vzorca I uskutočniť samostatne, zahrievaním v benzéne, etanole, acetóne a pod.

Výhodou spôsobu prípravy látok podľa vynálezu je ľahká dostupnosť východiskových surovín, jednoduchý pracovný postup, ako aj to, že produkty sa získajú v dobrých výťažkoch a čistote. Význam týchto látok spočíva v tom, že ich možno využiť v reakciách s nukleofilnými činidlami na syntézu zlúčenín s radikálom R-CO-NH-CO-, ktoré možno inak pripraviť len z ťažko dostupných acylizotiokyanátov. Zlúčeniny podľa vynálezu poskytujú tiež možnosť prípravy dusíkatých heterocyklov cyklokondenzačnými reakciami.

Predmet vynálezu objasňujú, ale neobmedzujú nasledovné príklady.

P r í k l a d 1

Príprava S-alylesteru N-/2-chlórbenzoyl/monotio-karbámovej kyseliny

Ku roztoku 2,96 g (15 mmol) 2-chlórbenzoylizotiokyanátu v 50 ml benzénu sa pridá 1,82 g (2,5 ml; 18 mmol) alylalkoholu a nechá sa stáť 4 dni za teploty miestnosti. Potom sa reakčná zmes refluxuje 10 h, benzén sa odparí a zvyšok po kryštalizácii z tetrachlórmetánu poskytne 3 g (80 %) produktu.

P r í k l a d 2

Príprava O-alylesteru N-/3-fenylpropenoyl/monotio-karbámovej kyseliny

Ku roztoku 5,86 g (30 mmol) 3-fenylpropenoylizotiokyanátu v 20 ml benzénu sa pridá 3,64 g (5 ml, 36 mmol) alylalkoholu a nechá sa stáť za teploty miestnosti 4 dni. Reakčná zmes sa vyleje do 250 ml n-hexánu, vylúčená zrazenina produktu sa odsaje, vysuší a kryštalizuje zo zmesi metanol-voda. Výťažok 5,33 g (73 %), t. t. 103 až 105 °C. Pre C₁₃H₁₃NO₂S (243,7) vypočítané: 63,14 % C; 5,30 % H; 5,66 % N; nájdené: 63,28 % C; 5,12 % H; 5,70 % N.

P r í k l a d 3

Príprava S-alylesteru N-/3-fenylpropenoyl/monotiokarbámovej kyseliny

A. Ku roztoku 11,36 g (60 mmol) 3-fenylpropenoylizotiokyanátu v 40 ml benzén-u sa pridá 6,57 g (9,03 ml; 65 mmol) alylalkoholu a nechá sa stáť za teploty miestnosti 4 dni. Výsledný roztok sa refluxuje 11 h, rozpúšťadlo sa odparí a zvyšok po kryštalizácii z chloridu uhličitého poskytne 11,56 g (80 %) produktu.

B. Roztok 2,56 g (10 mmol) O-alylesteru N-/3-fenylpropenoyl/mono-tiokarbámovej kyseliny v 20 ml etanolu refluxuje 11 h. Etanol sa odparí a zvyšok po kryštalizácii z tetrachlórmetánu poskytne 2,05 g (80 %) produktu.

C. Rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcom prípade sa 60-hodinovým refluxovaním v acetóne získa 2,10 g (81 %) produktu.

P r í k l a d 4

Príprava S-alylesteru N-/2-naftoyl/monotiokarbámovej kyseliny

Ku roztoku 4,27 g (20 mmol) 2-naftoylizotiokyanátu v 15 ml toluénu sa pridá 2,33 g (3,20 ml; 23 mmol) alylalkoholu a nechá sa stáť za teploty miestnosti 4 dni. Ďalej sa rovnakým spôsobom ako v príklade 1 získa 4,35 g (80 %) produktu.

Fyzikálnochemické vlastnosti a elementárne analýzy látok podľa vynálezu sú uvedené v tabuľke 1.

T a b u ľ k a 1

Fyzikálnochemické vlastnosti a elementárne analýzy S-alylesterov N-acylmonotiokarbámových kyselín ob. vzorca I

Zlúčenina R	Výťažok (%)	Vzorec (M _r)	T. t. (°C)	Vypočítané/zistené			χ (CO-NH-CO) ^a
				%C	%H	%N	
Metyl	50	C ₆ H ₉ NO ₂ S (159,2)	86 až 89 (CCl ₄ -petrolether)	45,27	5,70	8,80	1 682
				45,43	5,56	8,99	1 714
2-chlórfenyl	83	C ₁₁ H ₁₀ ClNO ₂ S (255,7)	66 až 68 (CCl ₄)	51,67	3,94	5,48	1 657
				51,49	3,82	5,61	1 690
Styryl	80	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ S (247,3)	140 až 144 (CCl ₄)	63,14	5,30	5,66	1 700
				63,31	5,17	5,59	1 735
2-naftyl	80	C ₁₅ H ₁₃ NO ₂ S (271,3)	142 až 145 (CCl ₄)	66,41	4,83	5,16	1 653
				66,32	4,90	5,03	1 687
3-chlór-2-benzo- /b/tienyl	98	C ₁₃ H ₁₀ ClNO ₂ S ₂ (311,8)	98 až 100 (metanol-voda)	50,08	3,23	4,49	1 658
				50,21	3,12	4,61	1 682

^aHodnoty v cm⁻¹, merané v CHCl₃

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. S-alylestery N-acylmonotiokarbámových kyselín obecného vzorca I



kde R znamená metyl, 2-chlórfenyl, styryl, 2-naftyl alebo 3-chlór-2-benzo/b/tienyl.

2. Spôsob prípravy látok ob. vzorca I podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že na acyl-izotiokyanáty obecného vzorca II,



kde R znamená to isté ako v ob. vzorci I sa pôsobí v málo polárnych organických rozpúšťadlách výhodne v benzéne pri teplote 18 až 23 °C alylalkoholom a prechodne vznikajúce O-alylestery N-acylmonotiokarbámových kyselín obecného vzorca III



kde R znamená to isté ako v obecných vzorcoch I a II sa ďalej zahrievajú na teplotu varu reakčnej zmesi za vzniku S-alkylestеров N-acylmonotiokarbámových kyselín obecného vzorca I.