



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

221187
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/66

(22) Prihlášené 03 11 81
(21) (PV 8063-81)

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

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

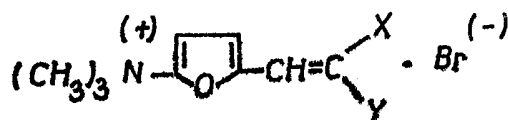
(54) 2-Vinyl-5-trimetylamóniové deriváty furanu a spôsob ich prípravy

1

2

Vynález sa týka nových látok.

Látky podľa vynálezu sú charakterizované všeobecným vzorcom I



(I)

kde

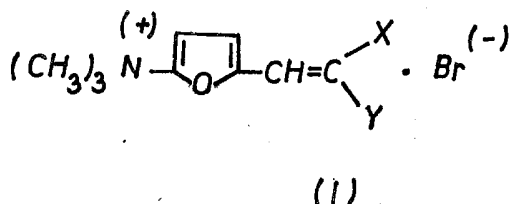
X znamená COOCH₃, COCH₃, COOCH₂CH₃,

Y znamená COOCH₃, COCH₃, COOCH₂CH₃.

Podstata spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva v tom, že 5-bróm-2-furylétenové deriváty reagujú s trimetylamóniom v prostredí organických rozpúšťadiel, kyslíčnika síričitého, alebo zmesi rozpúšťadiel v rozmedzí teplôt -30 až 75 °C.

Látky podľa vynálezu predstavujú novú skupinu aminofuránových zlúčenín s predpokladanou možnosťou ďalšieho syntetického využitia pre prípravu biologicky aktívnych preparátov, syntetických farieb a povrchovo aktívnych látok.

Vynález sa týká 2-vinyl-5-trimetylamóniových derivátov furanu všeobecného vzorca I

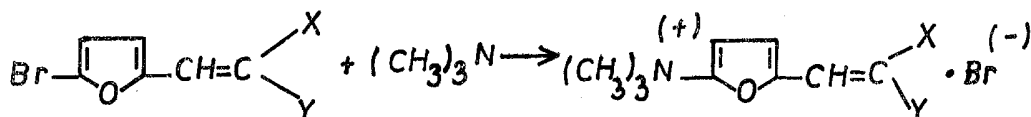


kde

X znamená $COOCH_3$, $COCH_3$, $COOCH_2CH_3$,
Y znamená $COOCH_3$, $COCH_3$, $COOCH_2CH_3$
a spôsobu ich prípravy.

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

Podstata spôsobu prípravy látok podľa vy-



kde Y, 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 sa získavajú vo vysokých výťažkoch a čistote a predstavujú novú skupinu aminofuranových zlúčenín s predpokladanou možnosťou ďalšieho syntetického využitia pre prípravu biologicky aktívnych preparátov, syntetických intermediátov, syntetických farieb a povrchovo aktívnych látok.

Predmet vynálezu je ilustrovaný na príkladoch prevedenia. Zkratka TMS značí tetrametylsilán.

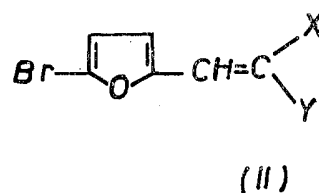
Príklad 1

7 g 2-(5-bróm)furylidénmalón dietylésteru (vzorec II, kde X je $COOCH_2CH_3$ a Y je $COOCH_2CH_3$) sa rozpustí v 250 ml 1,2-dimetoxyetánu a 10 min. sa uzavrie a mieša sa pri teplote 30 až 40 °C 100 hodín. Vylúčená zrazenina sa oddelí a niekoľkokrát premyje suchým éterom. Získa sa 4 g trimetylamóniovej soli (vzorca I, kde X je $COOCH_2CH_3$ a Y je $COOCH_2CH_3$) silne hydroskopickéj s t. t. 120 až 140 °C (rozklad).

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

$$\begin{aligned} \gamma_{CO} &= 1715 \text{ cm}^{-1}, 1695 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{C=C} &= 1630 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{C-O-C} &= 1020 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

nálezu spočíva v tom, že 5-bróm-2-furyleténové deriváty vzorca II



kde X, Y znamená to isté ako vo vzorci I, reagujú s trimetylamínom v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny aromatických kvapalných uhlovodíkov, ako napr. benzén, toluén, xylén, nitrobenzén, éterov ako dietyléter, 1,2-dimetoxyetán, dioxán, tetrahydrofuran, ďalej v prostredí dimetylformamidu, dimetylsulfoxidu, kyslíčnika síričitého, acetonitrilu, acetónu, hexánu, heptánu, octanu etylového alebo ich zmesí v rozmedzí teplôt -30 až 75 °C.

Reakcia prebieha podľa nasledujúcej rovnice:

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

δ_{H_3}	= 7,25 ppm,
δ_{H_4}	= 7,12 ppm,
$\delta_{J_{3,4}}$	= 4 Hz,
δ_{H_A}	= 7,57 ppm,
$\delta_{H_{CH_3}}$	= 1,30 ppm,
$\delta_{H_{OCH_2}}$	= 4,25 ppm,
$\delta_{H_{N(CH_3)_3}}$	= 3,68 ppm.

Príklad 2

7 g 2-(5-bróm)furylidénmalón dimetylésteru (vzorec II, kde X je $COOCH_3$ a Y je $COOCH_3$) sa rozpustí v 100 ml kyslíčnika síričitého pri -10 °C a zmieša s 7 g trimetylamínu v zatavenej trubici a po 100 hod. pri teplote laboratória sa ampula otvorí. Po oddestilovaní rozpúšťadla sa získa 5,5 g trimetylamóniovej soli (vzorca I, kde X znamená $COOCH_3$ a Y znamená $COOCH_3$) s teplotou rozkladu 140 až 155 °C. Podľa údajov 1H NMR

spektroskopie rozklad sa začína už pri teplote 50 °C.

Príklad 3

15 g metylesteru 2-acetyl-3-(5-bróm-2-furyl)akrylovej (vzorec II, kde X je COOCH₃ a Y je COCH₃) sa rozpustí v 300 ml tetrahydrofuránu a v 100 ml tetrahydrofuránu sa pridá 10 g trimetylamínu pri 30 až 40 °C. Po 2 hodinách sa reakčná nádoba uzavrie a mieša pri teplote 40 až 45 °C 100 hodín. Vy-lúčená žltá zrazenina sa odfiltruje a premyje so suchým rozpúšťadlom cca 5krát po 100 ml. Získa sa 15 g (81 %) žltej látky (vzorca I, kde X je COOCH₃ a Y je COCH₃) o t. t. 126 až 130 °C (rozklad).

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

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{C=O}} &= 1725 \text{ cm}^{-1} \text{ a } 1695 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{\text{C-O-C}} &= 1030 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{\text{C=C}} &= 1625 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$\lambda_{\text{max}} = 302 \text{ nm, log} = 4,45.$$

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

$$\delta_{\text{H}_3} = 7,23 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{\text{H}_4} = 7,14 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{\text{I}_{3,4}} = 4 \text{ Hz,}$$

$$\delta_{\text{H}_A} = 7,72 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{\text{H}_{\text{OCH}_3}} = 3,90 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{\text{H}_{\text{COCH}_3}} = 2,56 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{\text{H}_{\text{N(CH}_3)_3}} = 3,68 \text{ ppm.}$$

Príklad 4

10 g etylesteru-2-acetyl-3-(5-bróm-2-furyl)-

akrylovej sa rozpustí v 100 ml kysličníku síričitanu podobne ako v príklade 2, a pridá sa 10 g trimetylamínu. Po 100 hod. reakcie pri 40 °C sa získa 9 g 75 % žltej kryštalickéj látky (vzorca I, kde X je COOCH₂CH₃ Y je COCH₃) o t. t. 132 až 137 °C (rozklad).

Príklad 5

5 g 2-(5-bróm)-furylidénacetylacetónu sa rozpustí v 200 ml benzénu a pri teplote laboratória sa pridá 5 g trimetylamínu v 100 ml benzénu. Po 100 hodín reakcie sa získalo 4,4 g (70 %) bledožltej látky (vzorca I, kde X znamená COCH₃ a Y znamená COCH₃) o t. t. 138 až 144 °C (rozklad).

Pre C₁₃N₁₈BrNO₃ (316)

$$\begin{aligned}\text{vypočítané} & 25,27 \% \text{ Br a } 4,43 \% \text{ N,} \\ \text{nájdene} & 26,03 \% \text{ Br a } 5,00 \% \text{ N.}\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}\gamma_{\text{CO}} &= 1705 \text{ cm}^{-1}, 1650 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{\text{C=C}} &= 1625 \text{ cm}^{-1}, \\ \gamma_{\text{C-O-C}} &= 1025 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ nm, log} = 4,42.$$

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

$$\delta_{\text{H}_3} = 7,20 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{\text{H}_4} = 7,13 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{\text{I}_{3,4}} = 4 \text{ Hz,}$$

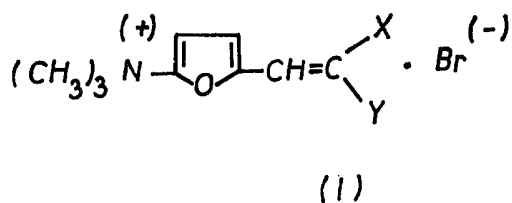
$$\delta_{\text{H}_A} = 7,60 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{\text{H}_{\text{COCH}_3}} = 2,43 \text{ ppm,}$$

$$\delta_{\text{H}_{\text{N(CH}_3)_3}} = 3,68 \text{ ppm.}$$

PREDMET VYNÁLEZU

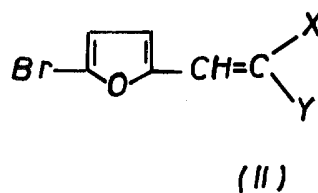
1. 2-Vinyl-5-trimetylamóniové deriváty furanu všeobecného vzorca I



kde

X znamená COOCH_3 , COCH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$,
Y znamená COOCH_3 , COCH_3 , $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$.

2. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že 5-bróm-2-furyleténové deriváty vzorca II



kde X a Y znamená to isté, ako vo vzorci I, reagujú s trimetylamínom v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny aromatických kvapalných uhľovodíkov ako benzén, toluén, xylén, nitrobenzén, éterov ako dietyléter, 1,2-dimetoxyetán, dioxán, tetrahydrofuran, ďalej v prostredí dimetylformamidu, dimetylsulfoxidu, kyslíčnika síričitého, acetonitrilu, acetónu, hexánu, heptánu, octane etylového alebo ich zmesiach v rozmedzí teplôt -30 až 75°C .