



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199 959

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 09 02 78

(21) PV 826-78

(51) Int. Cl.³ C 07 D 307/71

(40) Zverejnené 30 11 79

(45) Vydané 30 09 82

(75)

Autor vynálezu

VÉGH DANIEL ing.CSc.,

KOVÁČ JAROSLAV prof.ing.DrSc., BRATISLAVA

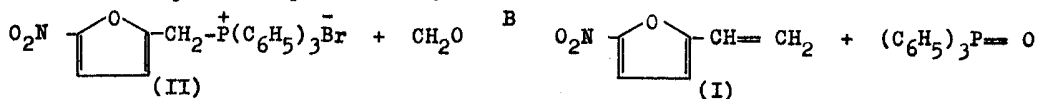
(54) Spôsob prípravy 5-nitro-2-vinylfuránu

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy 5-nitro-2-vinylfuránu. Wiley R.H. a Smith N.R. v J. Amer. Chem. Soc. 72, 5198, 5199 (1950) popisujú prípravu tejto zlúčeniny z 3-(5-nitro-2-furyl) akrylovej kyseliny dekarboxyláciou v chinolíne za použitia Cu katalyzátora, pričom výťažok reakcie 12,5 % pri relatívne malej termostabilite 5-nitro-2-vinylfuránu nie je dostatočne rentabilný. Značným pokrokom je spôsob prípravy 5-nitro-2-vinylfuránu podľa čs. autorského osvedčenia č. 191 367, kde základnou východiskovou látkou je 5-nitro-2-furaldehyd. Postup podľa tohto autorského osvedčenia však nezaručuje dostatočné výťažky a čistotu finálneho produktu.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom prípravy 5-nitro-2-vinylfuránu podľa vynálezu, ktorého podstata spočíva v tom, že 5-nitro-2-furfuryltrifenylfosfóniumbromid reaguje s formaldehydom za prítomnosti uhličitanov, hydrouhličitanov a hydroxidov alkalic- kých kovov v prostredí vody, organických rozpúšťadiel ako formaldehydu, éteru, tetrahydro- furánu, dioxánu, benzénu, petroléteru resp. v ich zmesiach v rozmedzí teplôt -30 až +50 °C.

Reakcia prebieha podľa schémy:



B = NaHCO₃; Na₂CO₃; KHCO₃; K₂CO₃; KOH; NaOH; poprípade MgCO₃; CaCO₃; Mg(OH)₂; Ca(OH)₂.

Výhody spôsobu prípravy 5-nitro-2-vinylfuránu podľa vynálezu spočívajú v nenáročnosti provedenia syntézy z pomerne dostupných surovín. 5-nitro-2-vinylfurán sa získava vo vysokom výťažku (80 až 90 %) a čistote, takže sa môže použiť ako nová východisková surovina pre celý rad syntéz nových antibakteriálnych 5-nitro-2-furyletánových zlúčenín ako kopolymeračná na prípravu biologicky aktívnych polymérov a vlákien.

Predmet vynálezu ilustrujú, ale neobmedzujú nasledujúce príklady prevedenia.

Príklad 1

K 4,67 g (0,01 mól) 5-nitro-2-furfuryltrifenylfosfóniumbromidu v 40 ml 40 % formaldehydu sa prikvapáva 10 ml 10 % roztoku Na_2CO_3 pri teplote 25 °C. Pridávanie bázy je regulované teplotou a zmenou farby roztoku z červenej do tmavohnedej. Po pridaní bázy sa mieša roztok ešte 3 hodiny pri teplote laboratória. Získaná zmes sa extrahuje trikrát po 50 ml éteru. Éter sa oddestiluje za vákua a zvyšok sa naleje na chromatografickú kolónu s Al_2O_3 (eluant hexán, heptán resp. petroléter). Získa sa 1,25 g (90 %) žltej kryštalickej zlúčeniny 5-nitro-2-vinylfuránu o b.t. 49 až 51 °C.

Príklad 2

K 4,67 g (0,01 mól) 5-nitro-2-furfuryltrifenylfosfóniumbromidu v 50 ml 40 % formaldehydu a 50 ml éteru sa pri teplote -10 až -5 °C prikvapáva 40 ml 1 % vodného roztoku NaOH. Pridávanie bázy vyžaduje 15 minút. Po pridaní sa reakčná zmes mieša 1 hodinu pri teplote laboratória. Éterová vrstva sa extrahuje s dvomi 50 ml dávkami éteru. Po oddestilovaní éteru zvyšok sa spracováva analogicky ako v príklade 1. Výťažok 1,1 g (80 %) 5-nitro-2-vinylfuránu.

Príklad 3

K 4,67 g (0,01 mól) 5-nitro-2-furfuryltrifenylfosfóniumbromidu v 400 ml 40 % formaldehydu a 600 ml benzénu sa prikvapáva za intenzívneho miešania 200 ml 5 % roztoku NaHCO_3 pri teplote laboratória. Po pridaní bázy sa mieša ešte 3 hodiny pri teplote laboratória a 10 minút pri 30 až 45 °C. Benzénová vrstva sa oddelí od vodnej. Po oddestilovaní benzénu za vákua sa spracováva analogicky ako v príklade 1. Výťažok 11,17 g (81 %) 5-nitro-2-vinylfuránu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob prípravy 5-nitro-2-vinylfuránu vzorca I



vyznačujúci sa tým, že 5-nitro-2-furfuryltrifenylfosfóniumbromid vzorca II



sa reaguje s formaldehydom vzorca $\text{CH}_2=\text{O}$, za prítomnosti uhličitanov, hydrouhlícitanov a hydroxydov alkalických kovov v prostredí vody, organických rozpúšťadiel ako formaldehydu,

éteru, tetrahydrofuránu, dioxánu, benzénu, petroléteru, resp. v ich zmesiach v rozmedzí teplôt -30 až $+50$ °C.