

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

253435
(11) (B1)

(22) Prihlášené 01 04 86
(21) (PV 2312-86.F)

(40) Zverejnené 12 03 87

(45) Vydané 15 10 88

[51] Int. Cl.⁴
C 07 C 57/54

[75]

Autor vynálezu

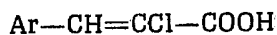
VÉGH DANIEL ing. CSc., KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
DANDÁROVÁ MILOSLAVA ing. CSc., BRATISLAVA

[54] Spôsob prípravy 2-chlórankrylových kyselín

1

2

Riešenie sa týka spôsobu prípravy 2-chlórankrylových kyselín obecného vzorca

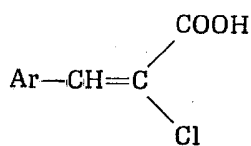


kde

Ar je fenyl, o-, m-, p-nitrofenyl, 2-nitrofuryl, 2-nitrotienyl, 2-brómfuryl, 2-brómtienyl, furyl, tienyl.

Jeho podstata spočíva v tom, že na aryl alebo heteroacylidénmalónové kyseliny sa pôsobí chlórrom v prostredí organických rozpúšťadiel vo vode alebo ich zmesiach pri teplote 5 až 150 °C.

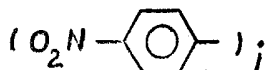
Vynález sa týka spôsobu prípravy 2-chlórákrylových kyselín vzorca I



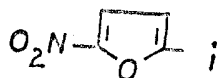
(I)

kde

Ar je fenyl, o-, m-, p-nitrofenyl



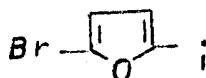
2-nitrofuryl



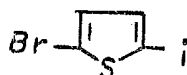
2-nitrotienyl



2-brómfuryl



2-brómtienyl



furyl



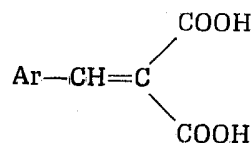
tienyl



2-chlórákrylové kyseliny sú dôležité chemické medziprodukty pre syntézu acetylénov, polymérov, 2-aminokyselín atď. Ich prípravy sa uskutočňujú rôznymi hlavne halogenačnými a dehalogenačnými reakciami [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band V/4, Stuttgart 1960], ako aj kondenzačnými, ako napr. Wittigovou reakciou [Johnson A. W. Ylid Chemistry, Acad. Press, NY and London /1966/]. Pri Darzenovej syntéze vznikajú ako vedľajšie produkty

(Newman M. S.: Org. React **5**, 426 /1949/).

Podstata spôsobu prípravy 2-chlórákrylových kyselín podľa vynálezu spočíva v tom, že na aryl alebo heteroarylidénmalónové kyseliny vzorca II



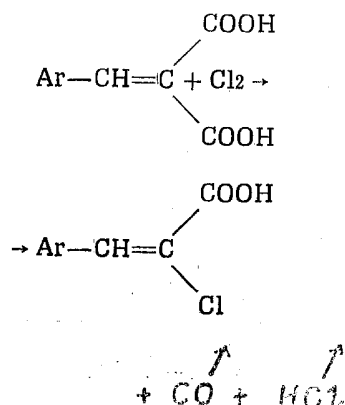
(II)

kde

Ar má hore uvedený význam

sa pôsobí chlóróm v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny halogenovaných uhľovodíkov ako dichlórmétán, chloroform, tetrachlórmétán, 1,2-dichlóretán, 1,1,2,2-tetrachlóretán, brómoform, organických kyselín ako kyselina octová, propiónová, ďalej v sírouhlíku, N,N-dimetylformamide a vo vode alebo v ich zmesiach pri teplote 5 až 150 °C.

Reakcia prebieha podľa nasledujúcej schémy:



pričom Ar má hore uvedený význam.

Uvedený spôsob prípravy je energeticky nenáročný, pričom vznikajú produkty o vysokej čistote a vysokých výťažkoch prakticky kvantitatívnych.

Vedľajšími produktami reakcie sú oxid uhličitý a chlorovodík, ktoré sú za daných podmienok v plynnom stave.

Príklad 1

25 g 4-nitrobenzilidén malónovej kyseliny sa rozpustilo v 200 ml kyseliny octovej a pridalo sa naraz k 10 g chlóru v 100 ml kyseliny octovej. Reakčná zmes sa zahriala pri teplote varu 2 h. Po oddestilovaní rozpúšťadla sa získal 23 g 2-chlór-3-[4-nitrofenyl]-akrylovej kyseliny o t. t. 197 — 202 °C.

Príklad 2

25,5 g 5-nitro-2-tienylidénmalónovej kyseliny

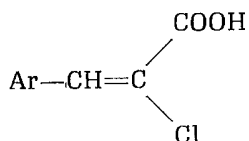
liny sa suspendovalo do 200 ml chloroformu a pridalo sa k 10 g chlóru v 200 ml chloroformu. Po 2 hod. zahrievania pri teplote varu rozpúšťadlo sa oddestilovalo za vákua. Získalo sa 27 g 2-chlór-3-(5-nitro-2-tienyl)-akrylovej kyseliny o t. t. 252 — 254 °C.

Príklad 3

24 g 5-nitro-2-furfurylidén malónovej kyseliny sa suspendovalo do 100 ml 1,2-dichlóretánu a pridalo sa k 10 g chlóru v 100 ml 1,2-dichlóretánu. Po 2 hod. zahrievania pri teplote varu rozpúšťadlo sa oddestilovalo za vákua. Získalo sa 25 g 2-chlór-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej kyseliny o t. t. 252 — 254 stupňov Celzia.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy 2-chlóراكrylových kyselín vzorca I

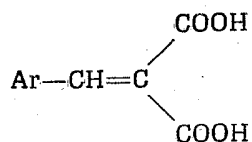


(I)

kde

Ar je fenyl, o-, m-, p-nitrofenyl, 2-nitrofuryl, 2-nitrotienyl, 2-brómfuryl, 2-brómtienyl, furyl, tienyl,

vyznačujúci sa tým, že na aryl- alebo heteroarylidénmalónové kyseliny vzorca II



(II)

kde

Ar má hore uvedený význam sa pôsobí chlórrom v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny halogenovaných uhľovodíkov ako dichlórmétán, chloroform, tetrachlórmétán, 1,2-dichlóretán, 1,1,2,2-tetrachlóretán, brómoform, organických kyselín ako kyselina octová, propiónová, ďalej v sírouhlíku, N,N-dimetylformamide a vo vode alebo v ich zmesiach pri teplote 5 až 150 °C.