



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

223415
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/72

(22) Prihlášené 28 11 80

(21) (PV 4667-81)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

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

(54) Dimetylacetál 5-nitro-2-furylacetaldehydu a spôsob jeho prípravy

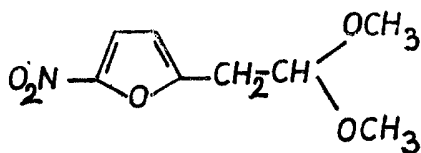
1

2

Vynález spadá do odboru organickej syntézy. Rieši spôsob prípravy dimetylacetátu 5-nitro-2-furylacetaldehydu, pričom sa postupuje tak, že sa pripravuje z 5-nitro-2-furylbromidu alebo z 5-nitro-2-furylvinyl-trimetylamóniumbromidu tak, že sa na ne pôsobí 2- až 100násobným prebytkom metanolátu alkalického kovu v rozpúšťadlách, ako sú étery, ketóny, aromatické uhľovodíky, estery kyselín, alkoholy a ďalej dimetylsulfoxid, dimetylformamid, acetonitril alebo ich zmesi s vodou, a to v rozmedzí teplôt 10 až 120° Celsia.

Ďalej sa môže dimetylacetál 5-nitro-2-furylbromid pripraviť z 1-(5-nitro-2-furyl)-2-metoxetylénu pôsobením metanolátov alkalických kovov v prostredí organických rozpúšťadiel, ako sú uvedené, v rozmedzí teplôt 10 až 120 °C.

Pripravená látka má všeobecný vzorec

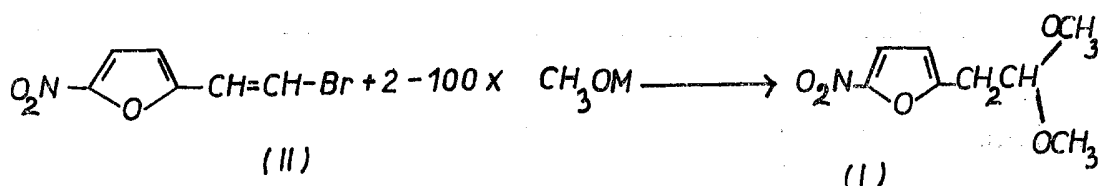
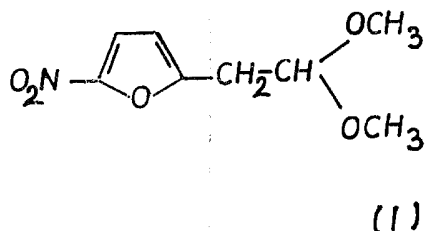


(1)

Vynález sa týka dimetylacetálu 5-nitro-2-furylacetaldehydu a spôsobu jeho prípravy.

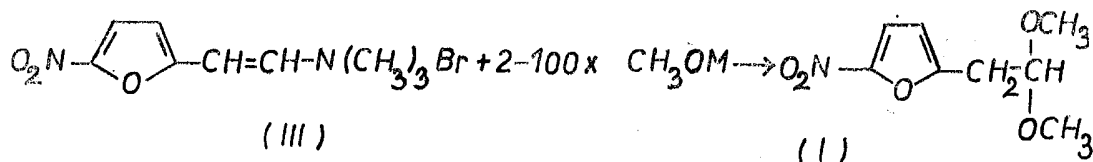
Zlúčenina podľa vynálezu nie je doposiaľ popísaná v literatúre.

Dimetylacetál 5-nitro-2-furylacetaldehydu všeobecného vzorca I



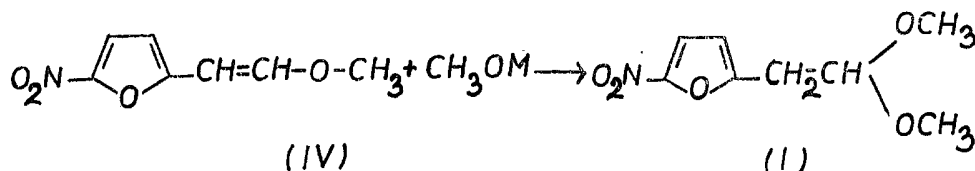
kde M = H, Na, Li, K.

Dimetylacetál 5-nitro-2-furylacetaldehydu (I) je možné podľa vynálezu pripraviť aj spôsobom, ktorého podstata spočíva v tom, že sa Z alebo E alebo Z a E 5-nitro-2-furylvinyltrimetylamóniumbromid (III) pôsobí minimálne 2- až 100násobným množ-



kde M = Na, K, Li.

Dimetylacetál 5-nitro-2-furylacetaldehyd (I) podľa vynálezu je ďalej možné pripraviť spôsobom, ktorého podstatou je, že sa na 1-[5-nitro-2-furyl]-2-metoxyetylén (IV) pôsobí metanolátmi alkalických kovov, ako sú



kde M = Na, K, Li.

Výhodou spôsobu prípravy dimetylacetálu 5-nitro-2-furylacetaldehydu podľa vynálezu spočíva v tom, že sa vychádza z pomerne dostupných zlúčenín, reakcie sú jed-

podľa vynálezu sa pripravuje spôsobom, ktorého podstatou je, že sa Z alebo E alebo Z a E 5-nitro-2-furylvinylbromid (II) pôsobí s minimálne 2- až 100násobným množstvom metanolátu alkalických kovov, ako sú napríklad metanolát sodný, draselný alebo lítny v prostredí vody a organických rozpúšťadiel, ako sú étery, ako dietyléter, tetrahydrofurán, dioxán, dimetoxyetán, ketóny ako acetón, metyletylketón, cyklohexanón, aromatické uhľovodíky, ako sú benzén, toluén, nitrobenzén, estery kyselín ako sú octan etylnatý, octan metylnatý, mravčan etylnatý, alkoholy ako sú metylalkohol, etylalkohol, izopropylalkohol, ďalej dimetylsulfoxid, dimetylformamid, acetonitril alebo ich zmesi s vodou, a to v rozmedzí teplôt 10 až 120 °C. Reakcia prebieha podľa rovnice:

stvom metanolátu alkalických kovov, ako je napríklad metanolát sodný, draselný, lítny v prostredí vody a organických rozpúšťadiel, ako sú uvedené predtým, alebo v ich zmesiach s vodou v rozmedzí teplôt 10 až 120 °C.

Reakcia prebieha podľa rovnice:

napríklad metanolát sodný, draselný, lítny v prostredí vody a organických rozpúšťadiel tak, ako sú uvedené pri prípravách predtým alebo v ich zmesiach s vodou v rozmedzí teplôt 10 až 120 °C.

Reakcia prebieha podľa rovnice:

nostupňové a produkty sa získavajú vo vysokých 60- až 90%-ných výťažkoch.

Predmet vynálezu ilustrujú príklady prevedenia.

Príklad 1

21,8 g [0,1 mól] 5-nitro-2-furylvinylbromidu (II) sa rozpustilo v 200 ml metylalkoholu a za intenzívneho miešania pri teplote 40 až 50 °C sa pridávalo 30 g metanolátu draselného v 100 ml metylalkoholu. Po 5 hodinách miešania a refluxovania sa reakčná zmes zahustila za vákua a zvyšok sa chromatografoval. Získalo sa 18 g sirupovitej látky, dimetylacetátu 5-nitro-2-furylacetaldehydu (I), čo predstavuje 90%-ný výťažok. Dimetylacetál 5-nitro-2-furylacetaldehydu je zlúčenina vzorca $C_8H_{11}NO_5$ — jeho molekulová hmotnosť je 201,18.

Vypočítané:

47,75 % C, 5,51 % H, 6,96 % N.

Stanovené:

47,92 % C, 5,40 % H, 6,82 % N.

Príklad 2

21,8 g [0,1 mól] 5-nitro-2-furylvinylbromidu (II) sa rozpustilo v 100 ml dimetoxyetánu a za intenzívneho miešania sa pridalo k 200 ml metylalkoholu a 40 g hydroxidu sodného, resp. k 50 g hydroxidu draselného a 20 ml vody pri teplote 60 °C. Po 5 hodinách miešania a refluxovania sa rozpúšťadlo oddestilovalo za vákua a zvyšok sa podrobil vákuovej destilácii pri vákuu 13 až 100 Pa. Teplota varu bola 50 až 70 °C. Získalo sa 17 g 85%-ného výťažku dimetylacetátu 5-nitro-2-furylacetaldehydu.

Príklad 3

27,7 g [0,1 mól] 5-nitro-2-furylvinyltrimetylamóniumbromidu (III) sa rozpustilo v 200 ml metylalkoholu a 50 ml vody a k tomuto

roztoku za intenzívneho miešania a za vákua 1000 až 10 000 Pa sa pridalo 50 g hydroxidu draselného v 200 ml metylalkoholu a 50 ml vody. Po 2 hodinách miešania pri teplote 20 až 40 °C a 1000 až 20 000 Pa sa reakčná zmes nechala 12 až 16 hodín stáť. Po oddestilovaní rozpúšťadla za vákua sa destilačný zvyšok čistil chromatograficky na stĺpci silikagelu za použitia eluentu benzén-chloroform-dietyléter, alebo destiláciou ako spôsobom, aký je popísaný v príklade 2. Získalo sa 18 g I, čo predstavuje 90%-ný výťažok.

Príklad 4

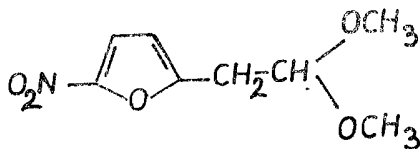
27,7 g (1 mól] 5-nitro-2-furylvinyltrimetylamóniumbromidu (III) v 2000 ml metylalkoholu sa zmiešalo s roztokom 1000 ml metylalkoholu a 100 g sodíka a zahrievalo pri bode varu 10 hodín. Reakčná zmes sa 24 hodín miešala pri teplote laboratória a za vákua 1000 až 10 000 Pa. Po oddestilovaní rozpúšťadla sa reakčná zmes spracovala ako v príklade 3. Získalo sa 150 g dimetylacetátu 5-nitro-2-furylacetaldehydu, čo predstavuje 75%-ný výťažok.

Príklad 5

17 g 1-(5-nitro-2-furyl)-2-metoxetylénu (IV) sa rozpustilo v 50 ml metylalkoholu a 50 ml dimetoxyetánu a pridalo sa k 100 ml metylalkoholu a 11 g hydroxidu draselného za teploty 80 °C. Po dvoch hodinách miešania sa reakčná zmes zahustila za vákua a čistila chromatograficky na kolone silikagelu za použitia eluentu benzén-chloroform-dietyléter. Získalo sa 15 g dimetylacetátu 5-nitro-2-furylacetaldehydu, čo predstavuje 75%-ný výťažok.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Dimetylacetal 5-nitro-2-furylacetaldehydu vzorca I



(I)

2. Spôsob prípravy zlúčeniny podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že na 5-nitro-2-furylbromid Z alebo E alebo Z a E alebo na 5-nitro-2-furylvinyltrimetylamóniumbromid Z alebo E alebo Z a E sa pôsobí 2- až 100násobným prebytkom metanolátu alkalického

kovu, ako sú metanolát sodný, draselný a lítny, v prostredí vody, organických rozpúšťadiel ako sú étery ako dietyléter, tetrahydrofuran, dioxán, dimetoxyetán, ketóny ako acetón, metyletylketón, cyklohexanón, aromatické uhľovodíky ako sú benzén, toluén, nitrobenzén, estery kyselín ako sú octan etylnatý, octan metylnatý, mravčan etylnatý, alkoholy ako sú metylalkohol, etylalkohol, izopropylalkohol, ďalej dimetylsulfoxid, dimetylformamid, acetonitril alebo ich zmesi s vodou, a to v rozmedzí teplôt 10 až 120° Celsia.

3. Spôsob podľa bodu 2 vyznačujúci sa tým, že 5-nitro-2-furyl-2-metoxetylén Z alebo E alebo Z a E reaguje s metanolátmi alkalických kovov ako sú metanolát sodný, draselný a lítny v prostredí vody a organických rozpúšťadiel.