

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

248939

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 D 307/42

/22/ Prihlášené 01 10 85
/21/ PV 7053-85

(40) Zverejnené 17 07 86

(45) Vydané 15 01 88

(75)
Autor vynálezu

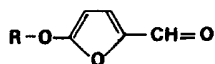
KRUTOŠÍKOVÁ ALŽBETA doc. ing. CSc., KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
BRATISLAVA

(54) Substituované 5-fenoxy-2-furaldehydy a spôsob ich prípravy

Riešenia sa týka odboru organickej chémie a rieši prípravu nových zlúčenín substituovaných 5-fenoxy-2-furaldehydov.

Podstata spôsobu prípravy 5-fenoxy-2-furaldehydov spočíva v tom, že sa na 5-bróm- alebo 5-nitro-2-furaldehyd pôsobí substituovaným fenolátom sodným alebo draselným v dimetyl-sulfoxide pri teplote 25 až 90 °C.

Substituované 5-fenoxy-2-furaldehydy podľa riešenia sú charakterizované vzorcom



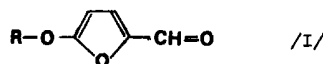
môžu slúžiť na prípravu nových heterocyklických zlúčenín s prikonenzovaným furánovým jadrom.

Vynález sa týka substituovaných 5-fenoxy-2-furaldehydov a spôsobu ich prípravy. Vhodnou metódou na ich prípravu je reakcia substituovaných fenolátov s 5-bróm resp. 5-nitro-2-furaldehydom v dimetylsulfoxide ako rozpúšťadla.

V literatúre /Koreňová A., Krutošíková A., Kováč J.: Chem. zvesti v tlači/ sa popisuje príprava 5-/2-nitrofenoxy/-2-furaldehydu reakciou 2-nitrofenolátu sodného s 5-bróm-2-furaldehydom v dimetylsulfoxide pri teplote 90 °C s veľmi dobrým výťažkom v porovnaní s prácou /Tanaka A., Usui T., Shimadzu M.: J. Heterocycl. Chem. 18, 1241 /1981//.

Stúdium literatúry ukázalo, že 5-aryl-2-furaldehydy, kde aryl je 2,4,5-trichlórfenyl, 3,4, 6-trichlór-2-nitrofenyl a 4-chlór-2-metylphenyl neboli doteraz pripravené.

Predmetom vynálezu sú 5-aryl-2-furaldehydy vzorca

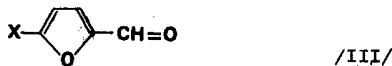


kde R je 2,4,5-trichlórfenyl, 2-chlór-4-nitrofenyl, 3,4,6-trichlór-2-nitrofenyl, 4-chlór-2-metylphenyl a spôsob ich prípravy.

Podstata spôsobu prípravy 5-fenoxy-2-furaldehydov spočíva v tom, že sa pôsobí substituovaným fenolátom sodným alebo draselným vzorca II



kde Me je Na alebo K a R má horeuvedený význam na 5-bróm-2-furaldehyd alebo 5-nitro-2-furaldehyd vzorca III



kde X = Br, NO₂

v dimetylsulfoxide pri teplote 25 až 90 °C.

Výhody spôsobu prípravy zlúčenín podľa vynálezu spočívajú okrem iného v tom, že sa reakcia substituovaných fenolátov s 5-bróm alebo 5-nitro-2-furaldehydom uskutočňuje v jednom stupni v nenáročných podmienkach s dobrým výťažkom. Najlepšie výťažky sa získali pri použití 4-chlór-2-metylphenolátu sodného alebo draselného.

Pripravené substituované 5-fenoxy-2-furaldehydy sú dobre kryštalizujúce zlúčeniny. Vyznačujú sa značnou reaktivitou a môžu sa využiť na prípravu príslušných oxímov, hydrazónov, substituovaných 5-fenoxy-2-furalcyanodov a nových heterocyklických zlúčenín s prikonenzovaným furánovým jadrom.

P r í k l a d 1

5-/2,4,5-trichlórfenoxy/-2-furaldehyd

2,4,5-trichlórfenyl /19,7 g, 0,1 mol/, sodík /2,3 g, 0,1 gatm/ sa nechajú reagovať v dimetylsulfoxide /50 ml/ pri teplote 50 °C. K takto pripravenému 2,4,5-trichlórfenolátu sodnému sa pridá roztavený 5-bróm-2-furaldehyd /17,5, 0,1 mol/ tak, aby teplota neprestúpila 90 °C. Reakčná zmes sa udržiava pri teplote 90 °C počas miešania 7 h. Vyleje sa na ľad /700 g/.

Vypadnutá zrazenina sa odsaje a nezreagovaný 5-bróm-2-furaldehyd sa oddestiluje vodnou parou. Zvyšok sa ochladí, zrazenina sa odsaje a prekryštalizuje sa z etanolu. Poznámka: komerčný 2,4,5-trichlórfenol sa kryštalizoval pred použitím z n-heptánu.

Príklad 2

5-4-chlór-2-metylfenoxy-2-furaldehyd /Id/

4-chlór-2-metylfenol /14,2 g, 0,1 mol/, draslík /3,9 g, 0,1 gatm/ sa nechajú reagovať v dimetylsulfoxide /50 ml/ pri teplote 40 °C. K takto pripravenému 4-chlór-2-metylfenolátu draselnému sa pridá 5-bróm-2-furaldehyd /17,5 g, 0,1 mol/ tak, aby teplota neprestúpila 80 °C. Reakčná zmes sa udržiava pri teplote 80 °C počas miešania 7 h. Vyleje sa na ľad /500 g/ a spracuje sa podobne ako v príklade 1. Podobne sa syntetizovali zlúčeniny Ib a Ic.

Spektrálne meranie

¹H NMR spektrá boli namerané na 80 Hz spektrofotometri BS 487 C Tesla za použitia tetrametylsilánu ako vnútorného štandardu. Výťažky, t. t., výsledky elementárnej analýzy a hodnoty ¹H NMR sú uvedené v tab. I a II.

Tabuľka I

Substituované 5-fenoxy-2-furaldehydy

Zlúč. čís.	Sumar vzorec /MH/	Vypočítané/nájdene				t.t. [°C] /výt. [%]
		% C	% H	% Cl	% N	
Ia	C ₁₁ H ₅ Cl ₃ O ₃ /291,5/	45,32	1,73	36,47	-	110 až 111
		45,42	1,75	36,35	-	/75/
Ib	C ₁₁ H ₆ ClNO ₅ /267,6/	49,37	2,26	13,25	5,23	100 až 105
		49,40	2,30	13,28	5,42	/30/
Ic	C ₁₁ H ₄ Cl ₃ NO ₅ /336,5/	39,26	1,20	31,61	4,16	125 až 127
		39,24	1,22	31,60	4,20	/8/
Id	C ₁₂ H ₉ ClO ₃ /236,6/	60,92	3,82	14,98	-	46 až 47
		60,88	3,80	14,86	-	/92/

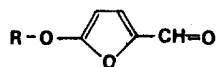
Tabuľka II

¹H NMR dáta^a / δ ppm, J, Hz/ syntetizovaných 5-fenoxy-2-furaldehydov

zlúčenina	H ₃	H ₄	CH=O	H _{arom}	Iné signály	
Ia	7,60d	5,97d	9,36s	7,94s	8,10s	
Ib	7,59d	6,00d	9,38s			
Ic	7,59d	6,08d	9,40	8,49s		
Id	7,56d	5,73d	9,35	7,45m	7,10-7,42	2,12 CH ₃

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Substituované 5-fenoxy-2-furaldehydy obecného vzorca I



/I/

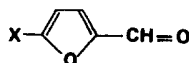
kde R je 2,4,5-trichlórfenyl, 2-chlóř-4-nitrofenyl, 3,4,6-trichlóř-2-nitrofenyl, 4-chlóř-2-metylfenyl.

2. Spôsob prípravy 5-fenoxy-2-furaldehydov obecného vzorca I podľa bodu 1, vyznačený tým, že sa pôsobí substituovaným fenolátom sodným alebo draselným vzorca II



/II/

kde Me je Na alebo K a R má horeuvedený význam na 5-brôm-2-furaldehyd alebo 5-nitro-2-furaldehyd vzorca III



/III/

kde X = Br, NO₂

v dimetylsulfoxide pri teplote 25 až 90 °C.