



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

223434
(11) (B1)

[22] Prihlásené 25 01 82
[21] (PV 482-82)

{51} Int. Cl.³
C 07 D 213/04
C 07 D 307/66
C 07 D 213/20

[40] Zverejnené 30 11 82

[45] Vydané 15 03 86

(75)
Autor vynálezu

KRÍŽ MIROSLAV ing., KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc., VĚGH
DANIEL ing. CSc., BRATISLAVA

(54) α -Substituované 5-pyridíniohalogenidy 3-(2-furyl)akrylonitrilu a spôsob
ich prípravy

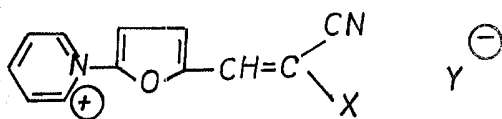
1

2

Vynález spadajúci do odboru organickej syntézy rieši prípravu nových látok α -substituovaných 5-pyridíniohalogenidov 3-(2-furyl)akrylonitrilu.

Podstata spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva v tom, že α -substituované 3-(5-Y-2-furyl)akrylonitrily, kde Y je Cl, Br, J, reagujú s pyridínom v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny aromatických kvapalných uhľovodíkov ako benzén, toluén, xylén, éterov ako dietyléter, tetrahydrofurán, dioxán, dimetoxetán, esterov kyselín ako etylester kyseliny octovej, metylester kyseliny octovej, ďalej v prostredí acetónu, sulfolanu, dimetylformamidu, dimetylsulfoxidu v rozmedzí teplôt -200°C až $+20^{\circ}\text{C}$ a tlaku 100 až 1000 kPa.

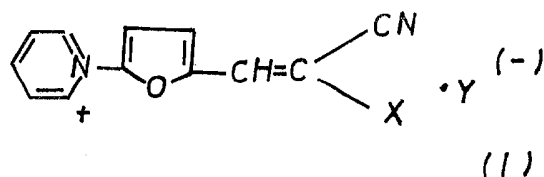
Zlúčeniny podľa vynálezu sú charakterizované všeobecným vzorcom I



(1)

kde X je CN, CONH₂, COOCH₃, a Y je Cl, Br, J.

Vynález sa týka α -substituovaných-5-pyridíniových halogenidov 3-(2-furyl)akrylonitrilu všeobecného vzorca I

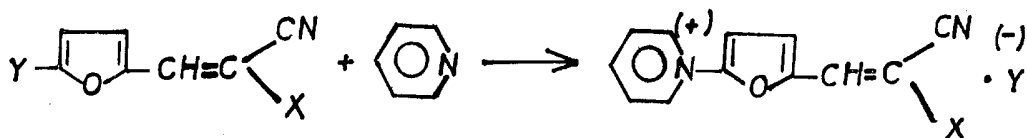


kde

X je CN, CONH₂, COOCH₃,
Y znamená Cl, Br, J,
a spôsobu ich prípravy.

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

Podstata spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva v tom, že α -substituovaná 3-(5-Y-2-furyl)akrylonitrily všeobecného vzorca IV



kde

X je CN, CONH₂, COOCH₃,
Y znamená Cl, Br, J.

Výhoda spôsobu prípravy pyridíniových halogenidov podľa vynálezu spočíva v tom, že syntézy sú jednostupňové, pričom sa vychádza z pomerne dostupných surovín (fural, chlór, bróm, pyridín).

Zlúčeniny predstavujú novú skupinu furánových derivátov, kde pyridíniová skupina vnáša do molekuly cenné vlastnosti, ktoré sa môžu využiť v nukleofilných reakciách so širokým radom nukleofilných činidiel kyslíkatého, sírneho, dusíkatého i uhlíkatého charakteru.

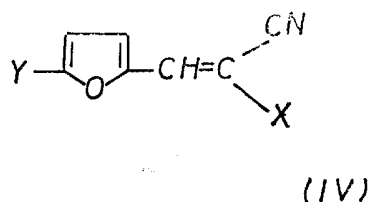
Výsledky elementárnej analýzy a fyzikálno-chemické konštanty zlúčenín podľa vynálezu sú uvedené v tab. č. 1.

Príklad 1

10 g (44,8 mmol) 5-bromfurfurylidénmalonitrilu všeobecného vzorca IV (kde X je CN a Y je Br) sa rozpustí v 300 ml benzénu a pridá sa 3,55 g (44,8 mmol) pyridínu. Zmes sa refluxuje 10 hodín. Získalo sa 11,7 gramu, t. j. 88,5 % zelenej látky I_b.

Obdobne sa pripravujú i látky I_a z IV (kde X je CN, Y je Cl) v octane etylovom a I_c z IV (kde X je CN, Y a J) v dimetylformamide pri 120 °C.

¹H — NRM — spektrum I_b (merané na prístroji Tesla BS-467, TMS hexadeuteriodimetylsulfoxid, 25 °C).



kde

X je CN, CONH₂, COOCH₃,
Y je Cl, Br, J,

reagujú s pyridínom v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny aromatických kvapalných uhlovodíkov ako benzén, toluén, xylén, éterov ako dietyléter, tetrahydrofuran, dioxán, dimetoxetán, esterov kyselín ako etylester kyseliny octovej, metylester kyseliny octovej, ďalej v prostredí acetónu, sulfolanu, dimetylformamidu, dimetylsulfoxidu v rozmedzí teplôt -200 °C až +20 °C a tlaku 100 až 1000 kPa.

Reakcia prebieha podľa rovnice:

$\delta H_{O1} = 8,51$ ppm (s),
 $\delta H_3 = 7,80$ ppm (d),
 $\delta H_4 = 7,84$ ppm (d),

$\delta H_\alpha = 9,46$ ppm (d),
 $\delta H_\beta = 8,42$ ppm (t),
 $\delta H_\gamma = 8,87$ ppm (t).

$^3J_{H_3H_4} = 4,0$ Hz,

$^3J_{H_\alpha H_\beta} = 7,0$ Hz,

$^3J_{H_\beta H_\gamma} = 7,0$ Hz,

$^3J_{H_\alpha H_\gamma} = 1,5$ Hz.

Príklad 2

1 g (4,15 mmol) amidu kyseliny 2-kyano-3-(5-bróm-2-furyl)akrylovej všeobecného vzorca IV, kde X znamená CONH₂ a Y je Br, sa rozpustí v 40 ml dimetoxetánu, pridá sa 0,33 g pyridínu a zahrieva sa v zatavenej trubici pri 150 °C až 200 °C pri tlaku 1000 kPa. Získalo sa 0,95 g zelenej látky II_b. Obdobne sa pripravujú i látky II_a z IV (kde X je CN, Y je Cl) v xyléne pri 180 až 220 °C a látky II_c z IV (kde X je CONH₂, Y je J) v octane etylovom pri 150 až 180 °C.

¹H — NMR — spektrum II_b (merané na prístroji Tesla BS-467, TMS, hexadeuteriodimetylsulfoxid, 25 °C).

$\delta H_{O1} = 8,17$ ppm (s),
 $\delta H_3 = 7,67$ ppm (d),
 $\delta H_4 = 7,78$ ppm (d),

$\delta H_\alpha = 9,47$ ppm (d),
 $\delta H_\beta = 8,42$ ppm (t),
 $\delta H_\gamma = 8,06$ ppm (t).

$^3J_{H_3H_4} = 4,0$ Hz,

$^3J_{H_\alpha H_\beta} = 8,0$ Hz,

$^3J_{H_\beta H_\gamma} = 8,0$ Hz,

$^4J_{H_\alpha H_\gamma} = 1,5$ Hz.

Príklad 3

1,5 g (5,86 mmol) α -karbometoxy-3-(5-brom-2-furyl)akrylonitrilu všeobecného vzorca IV (kde X je COOMe a Y je Br) sa rozpustí v 30 ml acetónu a pridá sa 3 ml pyridínu. Zmes sa nechá refluxovať 15 hodín. Získalo sa 1,53 g zelenej kryštalickej látky III_b.

Obdobne sa pripravuje i látka III_a z IV

(kde X je COOCH₃, Y je Cl v tetrahydrofuráne) a látka III_c z IV (kde X je COOCH₃, Y je J) v dioxáne.

¹H-NMR spektrum III_b (merané na prístroji Tesla BS-467, TMS, hexadeuteriodimetyl-sulfoxid, 25 °C).

$\delta H_{O1} = 8,37$ ppm (s),
 $\delta H_3 = 7,83$ ppm (s),
 $\delta H_4 = 7,83$ ppm (s),

$\delta OCH_3 = 3,94$ ppm (s),

$\delta H_\alpha = 9,47$ ppm (d),
 $\delta H_\beta = 8,44$ ppm (d, d),
 $\delta H_\gamma = 8,86$ ppm (d, d).

$^3J_{H_3H_4} = 4,0$ Hz,

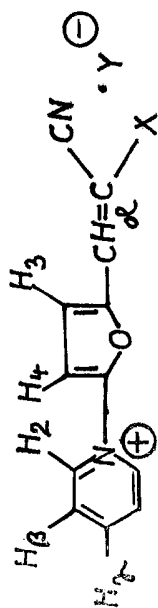
$^3J_{H_\alpha H_\beta} = 8,0$ Hz,

$^3J_{H_\beta H_\gamma} = 8,0$ Hz,

$^4J_{H_\alpha H_\gamma} = 1,5$ Hz.

TABULKA 1

Zlúčeniny syntetizované podľa vynálezu,



kde

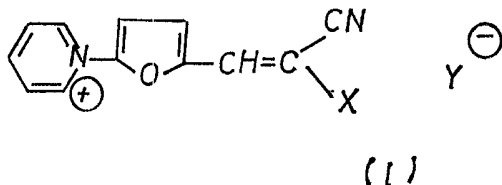
X je CN, CONH₂, COOCH₃,

Y je Cl, Br, J.

Poradové číslo	X	Y	Sum. vzorec	M. h.	% N	Vypočítané / zistené % Cl % Br	% J	T. t. (°C)	Výťažok [%]
I _a	CN	Cl	C ₁₃ H ₈ N ₃ ClO	258,456	16,26 16,06	13,72 13,52	—	rozklad 185 až 190	91,3
I _b	CN	Br	C ₁₃ H ₈ N ₃ BrO	302,132	13,91	—	—	rozklad	88,5
I _c	CN	J	C ₁₃ H ₈ N ₃ JO	359,937	13,41 11,67	—	—	255 až 260 rozklad	72,4
II _a	CONH ₂	Cl	C ₁₅ H ₁₀ N ₃ ClO ₂	275,697	11,36 15,24	—	35,26 35,34	225 až 227 280	81,3
II _b	CONH ₂	Br	C ₁₃ H ₁₀ N ₃ BrO ₂	320,148	15,27 13,81	12,86 12,61	—	rozklad 300	75,3
II _c	CONH ₂	J	C ₁₃ H ₁₀ N ₃ JO ₂	367,148	13,79 11,45	—	—	rozklad 300	62,6
III _a	COO..	Cl	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ ClO ₃	335,280	12,03 9,64	—	36,57 36,24	rozklad 300	89,5
III _b	COO..	Br	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ BrO ₃	335,280	9,83 8,36	12,11 —	—	—	77,9
III _c	COO..	J	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ JO ₃	382,281	9,12 7,33 7,39	—	—	217 až 219 202 až 206	66,3

PREDMET VYNÁLEZU

1. α -Substituované 5-pyridíniohalogenidy
3-(2-furyl)akrylonitrilu všeobecného vzor-
ca I

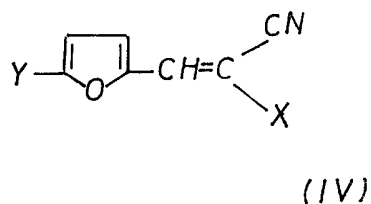


kde

X je CN, CONH₂, COOCH₃,

Y je Cl, Br, J.

2. Spôsob prípravy látok všeobecného vzor-
ca I podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že
 α -substituované 3-(5-Y-2-furyl)akrylonitrily
všeobecného vzorca IV



kde X a Y znamená to isté ako vo vzorci I,
reagujú s pyridínom v prostredí organic-
kých rozpúšťadiel zo skupiny aromatických
kvapalných uhľovodíkov ako benzén, to-
luén, xylén, éterov ako dietyléter, tetrahyd-
rofurán, dioxán, dimetoxyetán, esterov ky-
selín ako etylester kyseliny octovej, metyl-
ester kyseliny octovej, ďalej v prostredí ace-
tónu, sulfolanu, dimetylformamidu, dime-
tylsulfoxidu v rozmedzí teplôt -200°C až
 $+20^{\circ}\text{C}$ a tlaku 100 až 1000 kPa.