



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 04.III.1963 (P 100 916)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 15.X.1964

Kl. 12 o, 7/03

MKP C 07 d 5/22

UKD

Twórca wynalazku: mgr Alicja Świrska

Właściciel patentu: Instytut Farmaceutyczny, Warszawa (Polska)

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Sposób wytwarzania 5-bromofurfuralu

1

5-bromofurfural jest półproduktem przy syntezie leków o działaniu hipotensyjnym. Znany sposób wytwarzania tego związku (Gilman i Wright J. Am. Chem. Soc. 52, 1170, 1930) polega na bromowaniu dwuocianu furfuralu bromem w dwusiarczku węgla. Otrzymuje się przy tym niską wydajność 23 — 27%. Nieco wyższą wydajność uzyskuje się przy zastosowaniu zamiast bromu kompleksu pirydynowo-bromowego. Inny sposób (Nazarowa Żurn. ob. chim. 27, 2012, 1957) polega na bromowaniu furfuralu bromem w roztworze dwuchloroetanu przy naświetlaniu lampą kwarcową. Podczas bromowania tworzą się smoliste produkty reakcji osiadające na ścianach kolby, utrudniające naświetlanie, wobec czego konieczne jest stosowanie urządzenia oczyszczającego ściany naczyń, aby promienie świetlne wchodziły głębiej mieszaniny reakcyjnej. Produkt wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej przez destylację z parą wodną. Podana w literaturze wysoka wydajność, rzekomo 60,7%, nie potwierdza się w praktyce, a zwłaszcza w większej skali.

Stwierdzono, że spośród różnych znanych środków łatwo oddających brom, którymi posługiwano się w innych reakcjach bromowania, szczególnie nadaje się do bromowania dwuocianu furfuralu bromoimid kwasu bursztynowego.

Sposób według wynalazku polega na bromowaniu dwuocianu furfuralu bromoimidem kwasu

2

bursztynowego w roztworze czterochlorku węgla podczas ogrzewania do wrzenia i na następnej hydrolizie dwuocianu 5-bromofurfuralu przez ogrzewanie w środowisku metanolowo-wodnym w obecności kwasu siarkowego. Z roztworu po hydrolizie krystalizuje po oziębieniu produkt reakcji, który wyosobnia się w znany sposób. Sposób według wynalazku jest prosty w wykonaniu, nadaje się do produkcji w skali przemysłowej i zapewnia otrzymanie wydajności powyżej 60%.

Przykład. Mieszanie 20 g dwuocianu furfuralu, 20 g bromoimidu kwasu bursztynowego, 0,4 g nadtlenu benzoilu i 40 ml czterochlorku węgla ogrzewano w temperaturze wrzenia podczas mieszania w ciągu jednej godziny. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej odsączono osad imidu kwasu bursztynowego przemywając go czterochlorkiem węgla. Z przesączu i popłuczek oddestylowano czterochlorek węgla, a do pozostałości dodano 80 ml metanolu, 80 ml wody i 8 ml stężonego kwasu siarkowego. Ogrzewano w temperaturze wrzenia podczas mieszania w ciągu dwóch godzin. Dodano małą ilość węgla aktywnego i przesączono na gorąco. Przesącz oziębiono do temperatury 0° i odsączono osad 5-bromofurfuralu. Po wysuszeniu otrzymano 10,5 g 5-bromofurfuralu o temperaturze topnienia 80—82° co stanowiło około 60% wydajności teoretycznej w stosunku do dwuocianu furfuralu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 5-bromofurfuralu przez bromowanie dwuocianu furfuralu, znamienny tym, że dwuocian furfuralu w roztworze czterochlorku węgla poddaje się bromowaniu bromoimidem kwa-

su bursztynowego ogrzewając roztwór do wrzenia, otrzymany dwuocian 5-bromofurfuralu zmydla kwasem siarkowym w środowisku metanolowo-wodnym i wytrącony krystaliczny produkt wy-
5 osobnia w znany sposób.