

FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

267 341

(21) PV 1207-88.R
(22) Prihlásené 25 02 88

(40) Zverejnené 13 06 89
(45) Vydané 14 02 92

(11)

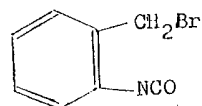
(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 119/048

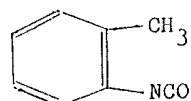
(75) Autor vynálezu GONDA JOZEF RNDr. CSc.,
KRISTIAN PAVOL prof. ing. DrSc., KOŠICE

(54) 2-Brómmetylfenylizokyanát a spôsob jeho prípravy

(57) Riešenie sa týka prípravy novej látky 2-brómmetylfenylizokyanátu vzorca I. Podstata prípravy spočíva v tom, že na 2-izokyanátotoluén vzorca II sa pôsobí N-brómsukcinimidom v prostredí nepolárneho organického rozpúšťadla výhodne tetrachlórmetánu alebo benzénu za prítomnosti peroxidických látok ako dibenzoylperoxidu alebo azo-bis-izobutylonitrilu pri teplote varu rozpúšťadla.



I



II

Vynález sa týka 2-brómmetylfenylizokyanátu a spôsobu ich prípravy.

Halogénizokyanáty patria k heterokumulénom, ktorých bielektrofilné centrá sa využívajú v organickej syntéze pre prípravu heterocyklických látok. Halogénizokyanáty je možno pripraviť niekoľkými spôsobmi. Najčastejšie sa pripravujú termickým rozkladom halogénacylazidov v aprotických rozpúšťadlách (P.A.S. Smith : Org. React. 3, 337(1946)) alebo reakciou príslušných amínov s fosgénom (napr. US Patent 2 480 088 (1945), Monsanto Chemical Co., R.J.Slocombe, E.E. Hardy).

Štúdiom literatúry sa ukázalo, že 2-brómmetylfenylizokyanát nebol doteraz pripravený.

Predmetom vynálezu je 2-brómmetylfenylizokyanát vzorca (I)



a spôsob jeho prípravy.

Podstata spôsobu prípravy 2-brómmetylfenylizokyanátu spočíva v tom, že sa na 2-izokyanátotoluén vzorca (II)



posobi N-brómsukcínimidom v prostredí nepolárneho organického rozpúšťadla, výhodne tetrachlórmetánu alebo benzénu za prítomnosti peroxidických látok ako dibenzoylperoxidu za prítomnosti peroxidických látok ako dibenzoylperoxidu alebo azo-bis-izobutyronitrilu pri teplote varu rozpúšťadla.

Výhody spôsobu prípravy zlúčeniny I podľa vynálezu spočívajú v tom, že pri reakcii nedochádza k adícii halogénu (t.j. brómu) na skupinu N=C=O.

2-Brómmetylfenylizokyanát predstavuje nový jednoduchý a veľmi reaktívny typ bifunkčného syntónu. S amínmi, fenolmi a hydrazínmi vystupuje do adično-cyklizačných reakcií prostredníctvom NCO a CH₂Br skupín za vzniku šesť a sedemčlenných dusíkatých heterocyklov (napr. benzoxazíny a benztriazepíny). S niektorými nukleofilnými zlúčeninami napr. trifenyfosfínmi poskytuje óniové soli, ktoré je možné využiť pre syntézu derivátov indolu.

Predmet vynálezu ilustrujú ale neobmedzujú nasledovné príklady:

Príklad 1

Zmes 26,6 g (0,2 mól) o-tolyizokyanátu, 35,6 g (0,2 mól) N-brómsukcínimidu a 2,42 g (20 mmol) dibenzoylperoxidu v 20 ml suchého tetrachlórmetánu bola zahrievaná cca 0,5 hodiny do varu pod spätným chladičom. Po ochladení bol vylúčený sukcinimid odsatý a tetrachlórmetán bol odparený. Zvyšok bol rozpustený v hexéne a odstavený na kryštalizáciu cez noc v chladničke pri -20 °C.

Vykryštalizovaný 2-brómmetylfenylizokyanát bol rýchle odsatý. T. t. 0-5 °C. Výťažok 85 %.

Príklad 2

26,6 g (0,2 mól) 2-izokyanáto-toluénu, 35,6 g (0,2 mól) NBS a 2,42 g (20 mmol) dibenzoylperoxidu sa zahrieva v benzéne 0,5 hodiny a spracuje ako v príklade 1. Výťažok 63 %.

Získaný 2-brómmetylfenylizokyanát I je kryštalická látka, t.j. 0-5 °C (z hexánu).

Sumárny vzorec: C₈H₆Br NO

Molekulová hmotnosť: 212,2

Elementárna analýza:	% C	% H	% N
Množstvo vypočítané:	45,24	2,82	6,59
Množstvo nájdené:	45,28	2,86	6,54

Štruktúra zlúčeniny I bola dokázaná spektrálnymi metódami IČ a ¹H NMR.

IČ: $\nu_{\max}$ (CHCl₃, cm⁻¹) : 2080 (N=C=O)

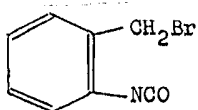
^1H NMR: δ (CDCl_3 , ppm): 4,42 (2H, s, CH_2),
7,24 - 7,42 (4H, m, H_{arom}).

Spektrálne merania

Infračervené spektrá sa namerali na spektrofotometri SPECORD IR 75 (Carl Zeiss Jena).
 ^1H NMR spektrá boli namerané na 80 MHz spektrofotometri Tesla BS 487.

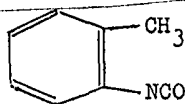
P R E D M E T V Ý N Á L E Z U

1. 2-Brómmetylfenylizokyanát vzorca I



I

2. Spôsob prípravy 2-brómmetylfenylizokyanátu podľa bodu 1 vyznačený tým, že sa na 2-izokyanátotoluén vzorca II



II

pôsobí. N-brómsukcinimidom v prostredí nepochlárneho organického rozpúšťadla, výhodne tetra-chlórmetánu alebo benzénu za prítomnosti peroxidických látok ako dibenzoylperoxidu alebo azo-bis-izobutylonitrilu pri teplote varu rozpúšťadla.