



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

218188

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 01 07 81
(21) (PV 5052-81)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 15 09 84

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/71
C 07 D 333/36

(75)

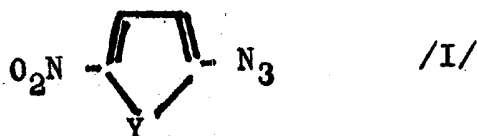
Autor vynálezu

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

(54) Azidy 5-nitro-2-furánu alebo 5-nitro-2-tiofénu a spôsob ich prípravy

Vynález rieši spôsob prípravy azidov 5-nitro-2-furánu a 5-nitro-2-tiofénu, ktoré sa podľa vynálezu pripravujú reakciou 5-nitro-2-furylchloridu, -bromidu alebo -trimetyl-amóniumbromidu, alebo reakciou 5-nitro-2-trinylchloridu, -bromidu alebo -trimetyl-amóniumbromidu s azidom sodným alebo azidom draselným v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny aromatických kvaľných uhľovodíkov, éterov, esterov kyselín, alkoholov s počtom 1 až 5 uhlíkov, ďalej v tioféne, sírouhľiku, acetonitrile a vode alebo v ich zmesiach s vodou v rozmedzí teplôt 10 až 70 °C.

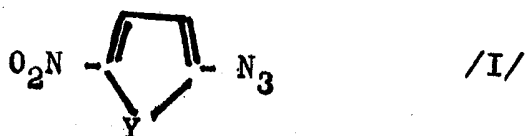
Pripravené látky majú všeobecný vzorec I



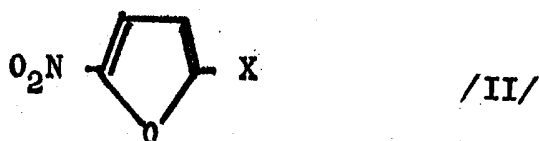
kde X je Cl, Br, $N_3^+(CH_3)_3Br^-$ a Y je O, S.

Vynález sa týka azidov 5-nitro-2-furánu a 5-nitro-2-tiofenu a spôsobu ich prípravy.

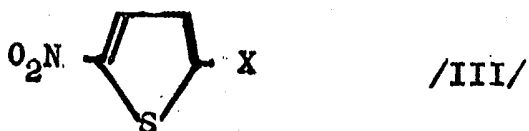
Zlúčeniny podľa vynálezu, ktoré neboli doteraz známe, sú azidy 5-nitro-2-furánu alebo 5-nitro-2-tiofenu všeobecného vzorca I



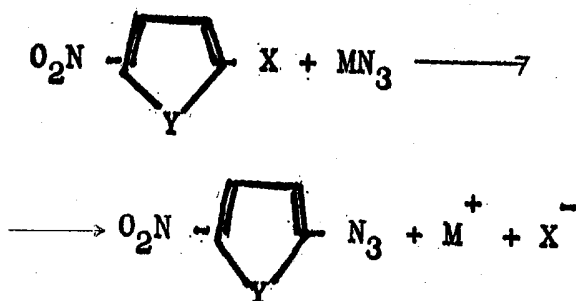
kde Y je kyslík alebo síra. Tieto zlúčeniny sa podľa vynálezu pripravujú spôsobom, ktorého podstatou je reakcia 5-nitro-2-furylchloridu, -bromidu alebo -trimetylamóniumbromidu všeobecného vzorca II



kde X je chlór, bróm, trimetylamóniumbromid, alebo reakciou 5-nitro-2-tienylbromidu, -chloridu alebo -trimetylamóniumbromidu vzorca III



kde X je chlór, bróm, trimetylamóniumbromid, s azidom sodným alebo draselným vzorca NaN_3 , alebo KN_3 v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny aromatických kvapalných uhľovodíkov ako je benzén, xylén, éterov ako dietyléter, dimetoxyetán, tetrahydrofuran, dioxán, esterov kyselín ako je octan metylnatý, octan etylnatý, alkoholov s počtom 1 až 5 uhlíkov, ďalej v tiofene, síro uhlíku, acetonitrile a vode alebo v zmesiach s vodou v rozmedzí teplôt 10 až 70 °C. Reakcia prebieha podľa rovnice:



kde X je Cl, Br, $\text{N}_3^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$, Y je O alebo S a M je alkalický kov.

Výhoda spôsobu prípravy azidov 5-nitro-2-furánu a 5-nitro-2-tiofenu podľa vynálezu spočíva v tom, že syntézy sú jednostupňové a vychádza sa z pomerne dostupných surovín za získania produktov vo vysokých výťažkoch a čistote.

Syntetizované suroviny predstavujú novú skupinu aminofuránových a aminotiofénových derivátov s predpokladanou širokou možnosťou ďalšieho syntetického využitia pre prípravu biologicky aktívnych preparátov, syntetických intermediátov, syntetických farieb a podobne.

Predmet vynálezu je ilustrovaný na príkladoch prevedenia.

Príklad 1

5 g 5-nitro-2-furyltrimetylamóniumbromidu sa rozpustilo v 40 ml vody a pridalo sa 50 ml benzénu za intenzívneho miešania. Ku zmesi sa ďalej naraz priliato 2,6 g azidu sodného rozpusteného v 10 ml vody. Po 15 minútach sa oddelila organická vrstva a vodná sa extrahovala trikrát vždy v 15 minútových intervaloch ďalšími dávkami 50 ml benzénu. Spojené benzénové extrakty sa sušili (MgSO_4) a po oddestilovaní rozpúšťadla za vákuu sa získalo 2,7 g (90 %) 5-nitro-2-furylazidu o t.t. 41–43 °C.

Pre $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$ (mol. hmotnosť 154,1) bolo elementárnou analýzou stanovené: vypočítané: 27,42 % C, 1,38 % H, 38,37 % N, stanovené: 27,05 % C, 1,50 % H, 38,70 % N. 1 H NMR spektrum [bolo namerané na prístroji Tesla BS-467, TMS v CDCl_3]: $\delta_{\text{H}3} = 6,01$ ppm; $\delta_{\text{H}4} = 7,34$ ppm; $J_{3,4} = 3,8$ Hz.

Príklad 2

5 g 5-nitro-2-furylbromidu sa rozpustilo v 50 ml dimetoxyetánu a pridalo sa 3 g azidu sodného rozpusteného v 5 ml vody za intenzívneho miešania. Po 5 hodinách miešania a zahrievania pri 40 °C sa rozpúšťadlo oddestilovalo za vákuu. Zvyšok sa chromatografoval na silikageli za použitia benzénu ako eluentu. Získalo sa 2,9 g 5-nitro-2-furylazidu o t.t. 41–43 °C.

Príklad 3

4 g 5-nitro-2-brómtiofenu a 4 g azidu sodného sa rozpustilo v 25 g tetrahydrofuránu a 10 ml vody a zahrievalo pri 40–50 °C 10 hodín. Po oddestilovaní rozpúšťadla sa zvyšok čistil chromatograficky na silikageli. Získalo sa 2,7 g 5-nitro-2-azidotiofenu vo forme oranžového sirupu. Pri destilácii prebieha rozklad.

Pre pripravený $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ (mol. hmotnosť 170,0) bolo elementárnou analýzou stanovené:

vypočítané: 24,71 % C, 1,24 % H, 34,58 % N, 19,75 % S, stanovené: 24,02 % C, 1,50 % H, 34,05 % N, 19,55 % S. 1 H NMR spektrum (bolo namerané na prístroji Tesla BS-467, TMS v benzéne — D 6): $\delta_{\text{H}3} = 5,60$ ppm; $\delta_{\text{H}4} = 7,10$ ppm; $J_{3,4} = 4,5$ Hz.

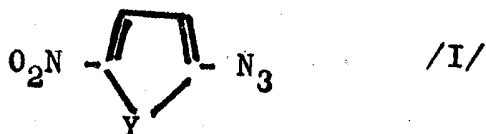
Príklad 4

10 g 5-nitro-2-tienyltrimetylamóniumbromidu sa rozpustilo v 100 ml vody za pridania 10 g azidu sodného. Do intenzívne miešanej reakčnej zmesi sa pri teplote miestnosti v 10 minútových intervaloch prilialo 100 ml éteru a po 5 minútach sa oddelil od vodnej

vrstvy. Spojené éterové extrakty obsahu 500 ml sa vysušia $MgSO_4$, a po odfiltrovaní sušidla sa éter oddestiluje za vákua. Zvyšok sa čistí chromatograficky na stĺpci silikagelu za použitia eluentu benzénu. Získa sa 4,7 g 5-nitro-2-azidotiofenu vo forme oranžovej sirupovitej látky, ktorej fyzikálno-chemické konštanty sú uvedené v príklade 3.

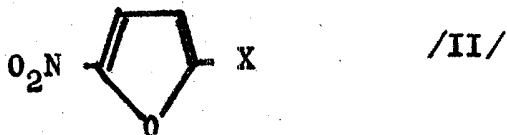
PREDMET VYNÁLEZU

1. Azidy 5-nitro-2-furánu alebo 5-nitro-2-tiofenu všeobecného vzorca I

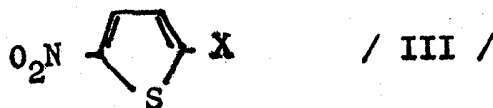


kde Y je kyslík alebo síra.

2. Spôsob prípravy zlúčenín podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že 5-nitro-2-furylchlorid, -bromid alebo -trimetylamóniumbromid vzorca II.



- alebo 5-nitro-2-tienylchlorid, -bromid alebo -trimetylamóniumbromid vzorca III



kde X je vždy Cl, Br, $N^+(CH_3)_3Br$, reagujú s azidom sodným NaN_3 alebo azidom draselným KN_3 v prostredí organických rozpúšťadiel zo skupiny aromatických kvapalných uhľovodíkov ako je benzén, xylén, éterov ako dietyléter, dimetoxetán, tetrahydrofurán, dioxán, esterov kyselín ako je octan metylnatý, octan etylnatý, alkoholov s počtom 1 až 5 uhlíkov, ďalej tiofene, sírouhlíku, acetonitrile a vode alebo v zmesiach s vodou v rozmedzí teplôt 10 až 70 °C.