

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254207
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 D 307/38

(22) Prihlášené 13 01 86
(21) (PV 259-86.R)

(40) Zverejnené 14 03 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)
Autor vynálezu

BERKEŠ DUŠAN ing., TRNAVA, KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
BRATISLAVA

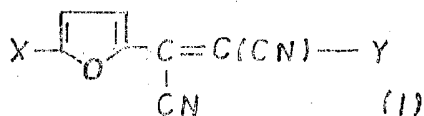
(54) 3-(5-Halogén-2-furyl)-3-kyano-2-substituované deriváty kyseliny
propénovej a spôsob ich prípravy

1

2

Riešenie sa týka nových 3-(5-halogén-2-furyl)-3-kyano-2-substituovaných derivátov kyseliny propénovej. Podstata spôsobu prípravy spočíva v tom, že sa na 3-(5-halogén-2-furyl)-2-substituované deriváty kyseliny propénovej v prostredí dimetylformamid—voda pôsobí alkalickým kyanidom a po okyselení kyselinou octovou sa na reakčnú zmes pôsobí octanom olovičitým v rozmedzí teplôt -10 až $+30$ °C.

Vynález sa týka 3-(5-halogén-2-furyl)-3-kyano-2-substituovaných derivátov kyseliny propénovej vzorca I



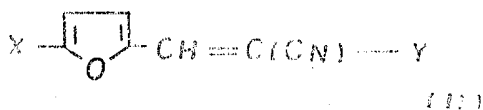
kde

Y je CN, COOCH₃, COOC₂H₅ alebo COC₆H₄-CH₃-p) a

X je chlór, bróm alebo jód a spôsobu ich prípravy.

Z podobných zlúčenín furánu sú popísané prípravy 2-trikeyanovinylfuránu kondenzáciou malónidinitrilu s furoylkyanidom v nízkom výťažku (US pat. č. 2 813 116; Chem. Abstr. 52; 5 477a /1958/; J. Amer. Chem. Soc. 80, 2 815 /1958/), 5-metyl-2-trikeyanovinylfuránu reakciou 2-metylfuránu s tetrakyno-etylénu (J. Amer. Chem. Soc. 83, 1 652 /1961/), resp. hydrazónov 5-trikeyanovinyl-2-furaldehydu získaných z príslušných hydrazónov 2-furaldehydu pôsobením tetrakyno-etylénu (US pat. č. 3 058 977; Chem. Abstr. 58; 14 164 B /1963/; J. Amer. Chem. Soc. 83, 1 652 /1961/).

Podstata spôsobu prípravy zlúčenín podľa vynálezu spočíva v tom, že na 3-(5-halogén-2-furyl)-2-substituovaný akrylonitril všeobecného vzorca II



kde

X a Y má vyššie uvedený význam, sa pôsobí alkalickým kyanidom, s výhodou kyanidom sodným v prostredí dimetylformamid—voda a po okyslení kyselinou octovou sa na reakčnú zmes pôsobí octanom olovičitým v rozmedzí teplôt -10 až +30 °C.

Výhodou uvedeného postupu je, že vychádza z dostupných surovín (D. Ilavský, Habilitačná práca, Bratislava 1982) a reakcia sa prevádza v jednej nádobe, v dobrom výťažku, bez izolácie medziproduktu.

Syntetizované zlúčeniny predstavujú novú skupinu reaktívnych 5-substituovaných 2-halogénfuránov so širokou možnosťou ďalšieho využitia pre prípravu biologicky aktívnych preparátov, syntetických intermediátov furylsubstituovaných heterocyklov, syntetických farieb a pod. Pripravené látky sú zároveň vhodné modely pre objasnenie niektorých teoretických aspektov elektrofilnej heteroarylácie aromatických derivátov.

Predmet vynálezu je objasnený na príkla-

doch bez toho, aby sa na tieto výlučne obmedzoval.

Príklad 1

2-Bróm-5-(trikeyanovinyl)furán

Do roztoku 5-brómfurfurylidénmalónidinitrilu (4,46 g; 0,02 mólu) v dimetylformamide (25 ml) ochladeného na teplotu -10 °C sa za intenzívneho miešania pridá roztok kyanidu sodného (1,0 g; 0,0204 mólu) vo vode (2 ml), potom sa prileje kyselina octová (50 ml) a v priebehu 5 min. sa po malých dávkach pridáva octan olovičitý Pb(OCOCH₃)₄ (9,0 g; 0,0203 mólu). Reakčná zmes sa mieša 30 min., vyleje sa na 400 ml ľadovej vody, produkt sa odfiltruje a kryštalizuje zo zmesi toluén-heptán 1 : 1. Získa sa 3,2 g (65 %) čistého produktu.

T. t. = 160 až 162 °C.

Pre C₉H₂BrN₃O:

vypočítané:

43,6 % C, 0,81 % H, 16,94 % N, 32,2 % Br;

zistené:

43,71 % C, 0,83 % H, 16,82 % N, 32,0 % Br.

Príklad 2

2-Jód-5-(trikeyanovinyl)furán

Do roztoku 5-jódfurfurylidénmalónidinitrilu (2,7 g; 0,01 mólu) v dimetylformamide (15 ml) ochladeného na 0 °C sa za miešania pridá roztok kyanidu sodného (0,5 g; 0,0102 mólu) vo vode (2 ml), prileje sa kyselina octová (40 ml) a v malých dávkach sa pridá octan olovičitý (5 g; 0,011 mólu). Ďalšie spracovanie ako v príklade 1.

Výťažok 2 g (68 %) produktu.

T. t. = 182 až 185 °C (toluén-heptán 1 : 1).

Pre C₉H₂IN₃O:

vypočítané:

36,64 % C, 0,68 % H, 14,24 % N;

zistené:

36,75 % C, 0,72 % H, 14,32 % N.

Príklad 3

2-Chlór-5-(trikeyanovinyl)furán

Do roztoku 5-chlórfurfurylidénmalónidinitrilu (2,04 g; 0,01 mólu) v dimetylformamide (15 ml) ochladeného na 0 °C sa za miešania pridá roztok kyanidu sodného (0,5 g; 0,0102 mólu) vo vode (2 ml), prileje sa kyselina octová (40 ml) a v malých dáv-

kach sa pridá octan olovičitý (5 g; 0,011 mólu). Ďalšie spracovanie ako v príklade 1.

Výťažok produktu 52 % produktu.

T. t. = 130 až 132 °C (toluén-heptán 1:4).

Pre $C_9H_2ClN_3O$:

vypočítané:

53,10 % C, 0,99 % H, 20,64 % N,
17,41 % Cl;

zistené:

53,25 % C, 1,08 % H, 20,51 % N,
17,53 % Cl.

Príklad 4

3-(5-Bróm-2-furyl)-2,3-dikyanopropénan metylový

Do roztoku 3-(5-bróm-2-furyl)-2-kyanopropénanu metylového (2,8 g; 0,01 mólu) v dimetylformamide (15 ml) sa pri 0 až 10 °C za miešania pridá kyanid sodný (0,5 g; 0,0102 mólu) vo vode (1,5 ml). Prileje sa kyselina octová (40 ml) a pridá sa octan olovičitý (5 g; 0,011 mólu). Po spracovaní ako v predchádzajúcich prípadoch sa surový produkt prepustí cez kolónu silikagélu (eluént toluén). Po odparení rozpúšťadla sa získa 2,1 g (75 %) produktu ako zmes (E)- a (Z)-izomérov v pomere 1:1 (určené z 1H NMR spektier, prístroj Tesla BS 487 /80 MHz/).

(Z)-izomér (δ , ppm):

6,99 (d, 1H, H₃),
7,83 (d, 1H, H₄),
 $J_{34} = 3,95$ Hz,
3,97 (s, 3H, CH₃).

(E)-izomér (δ , ppm):

7,05 (d, 1H, H₃),

7,65 (d, 1H, H₄),
 $J_{34} = 3,95$ Hz,
3,96 (s, 3H, CH₃).

Spektrá merané v hexadeuteroacetóne.

Pre $C_{10}H_5BrN_2O_3$:

vypočítané:

42,73 % C, 1,79 % H, 28,43 % Br,
9,97 % N;

zistené:

42,90 % C, 1,95 % H, 28,10 % Br,
9,52 % N.

Príklad 5

Nitril kyseliny 3-(5-bróm-2-furyl)-3-kyano-2-(4-toluoyl)propénovej

Do roztoku nitrilu kyseliny 2-(4-toluoyl)-3-(5-bróm-2-furyl)propénovej (1 g; 0,0032 mólu) v dimetylformamide (10 ml) sa pridá roztok kyanidu sodného (0,25 g; 0,0051 mólu) v H₂O (1 ml) a mieša sa 10 min. Pridá sa kyselina octová (20 ml) a po malých dávkach octan olovičitý (2 g; 0,0045 mólu). Opäť sa mieša 30 min. a vyleje do 200 ml ľadovej vody. Produkt sa odsaje a kryštalizuje zo zmesi chlorid uhličitý-heptán. Získa sa 0,5 g (46 %) produktu.

T. t. = 154 až 156 °C.

Pre $C_{16}H_9BrN_2O_2$:

vypočítané:

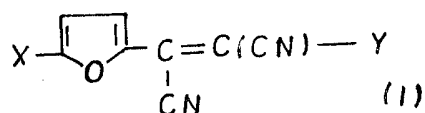
56,33 % C, 2,66 % H, 23,42 % Br,
8,21 % N;

zistené:

56,58 % C, 2,85 % H, 23,61 % Br,
8,04 % N.

PREDMET VYNÁLEZU

1. 3-(5-Halogén-2-furyl)-3-kyano-2-substituované deriváty kyseliny propénovej všeobecného vzorca I,



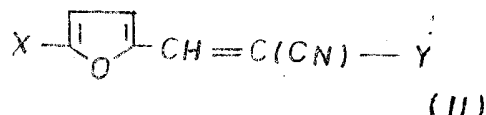
kde

Y je CN, COOCH₃, COOC₂H₅ alebo COC₆H₄-CH₃-(p) a

X je chlór, bróm alebo jód.

2. Spôsob prípravy zlúčenín obecného

vzorca I vyznačujúci sa tým, že na 3-(5-halogén-2-furyl)-2-substituovaný akrylonitril všeobecného vzorca II,



kde

Y a X má vyššie uvedený význam, sa pôsobí alkalickým kyanidom, s výhodou kyanidom sodným, v prostredí dimetylformamid-voda a po okyslení kyselinou octovou sa na reakčnú zmes pôsobí octanom olovičitým v rozmedzí teplôt -10 až +30 °C.