



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

226929

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 491/048

(22) Prihlášené 14 06 82
(21) (PV 4382-82)

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 15 05 86

(75)

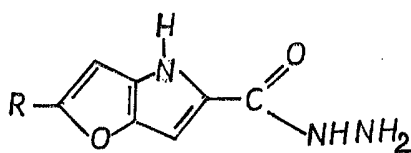
Autor vynálezu

KRUTOŠÍKOVÁ ALŽBETA doc. ing. CSc., KOVÁČ JAROSLAV prof ing. CSc.,
BRATISLAVA, KRÁLOVIČOVÁ EVA, ŠURANY

(54) Hydrazidy kyselín furo[3,2-b]pyrol-5-karboxylových a spôsob ich prípravy

1

Vynález se týká nových hydrazidov furo[3,2-b]pyrol-5-karboxylových kyselín všeobecného vzorca I



(I)

kde R je H, fenyl a 4-tolyl a spôsobu ich prípravy.

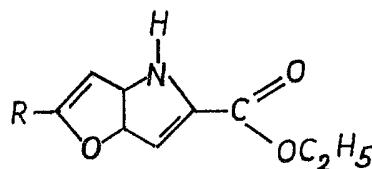
Hydrazidy karboxylových kyselín možno pripraviť niekoľkými spôsobmi:

Syntéza hydrazidov reakciou karboxylových kyselín s hydrazínom je najmenej vhodná metóda, lebo vyžaduje eliminovať z reakčného prostredia vodu. Nevýhoda prípravy hydrazidov z chloridov a anhydridov kyselín spočíva v tom, že bez ohľadu na molárny pomer oboch reakčných komponent produktom často bývajú diarylhydrazíny. Za najvhodnejšiu metódu sa pokladá prípravy hydrazidov využitím esterov karboxylových

2

kyselín ako východiskových látok. Z preparatívneho hľadiska bola táto reakcia preškúmaná už Curtiom a spolupracovníkmi [Chem. Ber. 35, 3229 (1902)]. Prebytkom hydrazínhydrátu možno potlačiť vznik N,N-diacylhydrazínu, ktorý vzniká v malom množstve ako vedľajší produkt reakcie.

Podstata spôsobu prípravy hydrazidov kyselín furo[3,2-b]pyrol-5-karboxylových vzorca I spočíva v tom, že sa na estery kyselín furo[3,2-b]pyrol-5-karboxylových [čs. autorské osvedčenie č. 223 442, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 44, 1799 1979] všeobecného vzorca II



(II)

kde R má už uvedený význam, pôsobí hydrazínhydrátom v metanole alebo etanole pri teplote varu rozpúšťadla.

Výhody spôsobu prípravy zlúčenín podľa vynálezu spočívajú okrem iného v tom, že

sa reakcia uskutočňuje v nenáročných podmienkach s dobrými výťažkami.

Hydrazidy karboxylových kyselín majú široké použitie ako rôzne reakčné komponenty v organickej syntéze. S kyselinou dusitou dávajú azidy, ktoré poskytujú širokú paletu reakcií. Reagujú s kyselinami, halogenidmi kyselín, nitrilmi a pod. Poskytujú možnosť prípravy rôznych heterocyklických dusíkových zlúčenín s dvomi, prípadne i viacerými dusíkovými heteroatómami.

Predmet vynálezu ilustrujú, ale neobmedzujú nasledovné príklady:

Príklad 1

Hydrazid kyseliny 4H-furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylovej (Ia, kde R=H)

Etyl-4H-furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylát (1,79 g 0,01 mol) sa rozpustí v metanole (200 mililitrov) a pridá sa 90 %-ný hydrazinhydrát (3,5 ml). Zmes sa zahrieva pri teplote varu počas 20 h. Potom sa časť rozpúšťadla oddestiluje (100 ml), reakčná zmes sa ochladí, kryštalická látka sa odfiltruje. Získa sa hydrazid kyseliny 4H-furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylovej v 89 %-nom výťažku.

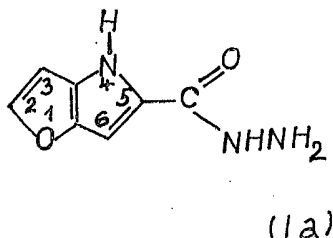
Príklad 2

Etyl-4H-furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylát (1,79 g, 0,01 mol) a 90 %-ný hydrazinhydrát sa pridá k matečnému roztoku získanému po odfiltrovaní hydrazidu kyseliny 4H-furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylovej. Reakčná zmes sa zahrieva 3 h. Ďalší postup je analogický ako v príklade 1.

Príklad 3

Postup je totožný s príkladom 1, ale miesto metanolu sa použije etanol. Zmes sa zahrieva 15 h. Reakčná zmes sa spracuje ako v príklade 1.

Získaný hydrazid kyseliny 4H-furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylovej Ia je zlúčenina štruktúrneho vzorca Ia



Zlúčenina Ia je kryštalická látka t. t. 225 stupňov Celsia (metanol).

Sumárny vzorec: $C_7H_7N_3O_2$
Molekulová hmotnosť: 165,1

Elementárna analýza:

Množstvo vypočítané:

50,92 % C, 4,27 % H, 25,45 % N;

Množstvo nájdené:

50,72 % C, 4,23 % H, 25,31 % N.

Štruktúra zlúčeniny Ia bola dokázaná spektrálnymi metódami IR, UV, 1H -NMR

IR: ν_{max} (KBr cm^{-1}): 1623 (C=O)

UV: λ_{max} (log ϵ) (metanol nm): 294 (4,49);
227 (4,00)

1H -NMR (DMSO- d_6):

7,66 (1H, d, $C_{(2)}$ -H),

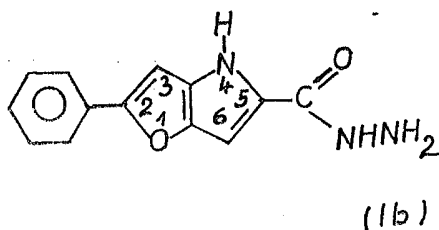
6,60 (1H, dd, $C_{(3)}$ -H),

6,82 (1H, d, $C_{(6)}$ -H),

$J_{2,3} = 2$, $J_{3,6} = 0,8$, $J_{4,6} = 1,6$.

Príklad 4

Podobne sa z etyl-2-fenyl-4H-furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylátu pripraví hydrazid kyseliny 2-fenyl-4H-furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylovej (Ib), vo výťažku 89 %, látka štruktúrneho vzorca Ib



Zlúčenina Ib je žltá kryštalická látka t. t. 232 °C (metanol).

Sumárny vzorec: $C_{13}H_{11}N_3O_2$

Molekulová hmotnosť: 241,2

Elementárna analýza:

Množstvo vypočítané:

64,73 % C, 4,60 % H, 17,42 % N;

Množstvo nájdené:

64,52 % C, 4,62 % H, 17,30 % N.

Štruktúra Ib bola dokázaná spektrálnymi metódami IR, UV, 1H -NMR.

IR: ν_{max} (KBr cm^{-1}): 1614 (C=O)

UV: λ_{max} (log ϵ) (metanol nm): 337 (4,84),
2,33 (3,85), 207 (4,08)

1H -NMR (DMSO- d_6):

7,09 (1H, dd, $C_{(3)}$ -H),

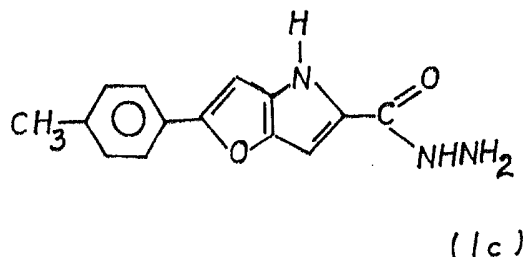
6,85 (1H, dd, $C_{(6)}$ -H),

7,25–7,93 (5H, m, H_{arom}),

$J_{3,6} = 0,8$.

Príklad 5

Podobne sa z etyl-2-(4-tolyl)-4H-furo-(3,2-b)pyrol-5-karboxylátu pripraví hydrazid kyseliny 2-(4-tolyl)-4H-furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylovej (Ic) vo výťažku 84 %, látka štruktúrneho vzorca Ic



Zlúčenina Ic je žltá kryštalická látka t. 257 °C (metanol).

Sumárny vzorec: $C_{14}H_{13}N_3O_2$
Molekulová hmotnosť: 255,2

Elementárna analýza:

Množstvo vypočítané:
65,88 % C, 5,13 % H, 16,16 % N;

Množstvo nájdené:

65,68 % C, 5,12 % H, 16,31 % N.

Štruktúra Ic bola dokázaná spektrálnymi metódami: IR, UV, 1H -NMR.

IR: ν_{max} (KBr cm^{-1}): 1623 (C=O)

UV: λ_{max} (log ϵ) (metanol nm): 342 (4,77),
211 (4,11)

1H -NMR (DMSO- d_6):

6,98 (1H, d, $C_{(3)}$ -H),
6,81 (1H, dd, $C_{(6)}$ -H),
11,37 (1H, b, N-H),
9,31 (1H, b, N-H),
4,37 (2H, b, NH_2),
7,56, 7,21 (4H, d, H_{arom}),
 $J_{3,6} = 0,8$.

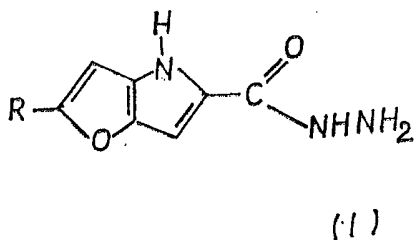
Spektrálne merania

Infračervené spektrá sa namerali na spektrofotometri SPECORD 71 Ir (Carl Zeiss-Jena). Elektrónové spektrá sa namerali na spektrofotometri SPECORD UV VIS (Carl Zeiss-Jena) v oblasti 200–800 nm pri koncentráciach $2 \cdot 10^5 - 10^5 \text{ mol}^{-1}$.

1H -NMR spektrá boli namerané na 80 MHz spektrofotometri BS 487 C Tesla. Pri meraní sa použil vnútorný štandard hexametylsilán.

PREDMET VYNÁLEZU

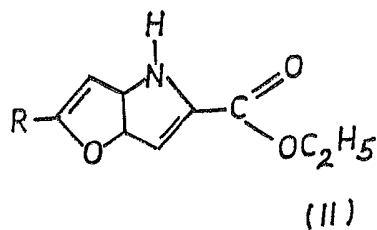
1. Hydrazidy kyselín furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylových všeobecného vzorca I



kde R je H, fenyl, 4-tolyl.

2. Spôsob prípravy hydrazidov kyselín furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylových podľa bodu

1 vyznačený tým, že sa na estery kyselín furo(3,2-b)pyrol-5-karboxylových všeobecného vzorca II



kde R má už uvedený význam, pôsobí hydrazínhydrátom v metanole alebo etanole pri teplote varu rozpúšťadla.