



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196929
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/72

(21) (PV 21-78)
(22) Prihlášené 02 01 78

(40) Zverejnené 31 07 79

(45) Vydané 30 11 81

(75)

Autor vynálezu: ŽVAK VLADIMÍR ing. a KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Metylester kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej a spôsob jeho prípravy

Vynález sa týka metylesteru kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej a spôsobu jeho prípravy.

Príprava kyseliny 2-X-3-(5-nitro-2-furyl)akrylových je v literatúre rozsiahle rozpracovaná. Príprava takýchto derivátov sa môže uskutočniť najmenej piatimi cestami:

1. nitráciou vhodnej 2-X-3-(2-furyl)akrylovej kyseliny;
2. kondenzáciou 5-nitro-2-furaldehydu s derivátmi kyseliny octovej, ktoré majú v polohe 2 kyslé vodíky;
3. kondenzáciou 5-nitro-2-furaldehydu s vhodnými karbalkoxyfosforanmi;
4. uskutočnením zmeny funkčnej skupiny reakciou na 2-Y-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej kyseline;
5. kondenzáciou 5-nitro-2-furaldehydu s heterocyklom, ktorý má kyslé vodíky a nasledovným otvorením jeho kruhu.

Na prípravu kyseliny 2-metyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej boli použité metódy „1“ /Kováč J.: Zbierka priehľadov chemickotechnologickej fakulty slovenskej Vysokej školy technickej, Bratislava, Alfa Bratislava 1960, 309; Saikachi H., Tanaka A: Yakugaki Zasshi 83, 240 (1963); Saikachi H., Suzuki K.: Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 7, 584 (1959)/ a metóda podľa bodu „3“ /Saikachi H., Takai K.: Yakugaku Zasshi 89, 340 (1969)/.

Metylestery kyselín 2-metyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylových pripravených podľa metód „1“ a „3“ sa však v podmienkach chemicky iniciovaných radikálových halogenácií nedarí previesť na zodpovedajúce estery 2-halogénmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylových kyselín.

Metylestery 2-halogénmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylových kyselín sú vhodné ako východiskové produkty pre syntézu nových derivátov 2-X-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej kyseliny s predpokladanou biologickou účinnosťou, ktoré nie sú z dostupnej literatúry známe.

Tieto nedostatky v podstatnej miere odstraňuje vynález, týkajúci sa metylesteru kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej a spôsobu jeho prípravy.

Podstata spôsobu prípravy metylesteru kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej podľa vynálezu spočíva v tom, že metylester kyseliny 2-brómmetyl-3-(2-furyl)akrylovej reaguje s acetylitrátom v acetanhydride za katalytického účinku kyseliny sírovej pri -30 až -35 °C.

Predmet vynálezu ilustruje, ale neobmedzuje nasledovný príklad prevedenia reakcie.

Príklad

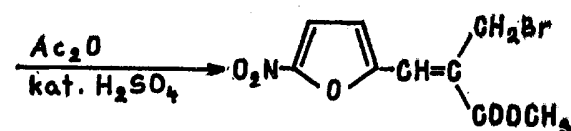
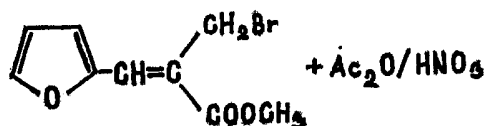
Príprava metylesteru kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej.

Do acetylnitrátu pripraveného reakciou 25 ml acetanhydridu s 0,5 ml konc. kyseliny sírovej a 4 ml dýmavej kyseliny dusičnej sa pri teplote -30 až -35°C pridá 10 g (0,0408 mol) metylesteru kyseliny 2-brómmetyl-3-(2-furyl)akrylovej v 25 ml acetanhydridu. Rýchlosť pridávania sa reguluje tak, aby sa teplota udržala okolo -30°C . Po skončení pridávania sa zmes ešte 30 min mieša pri -30°C . Reakčná zmes sa po-

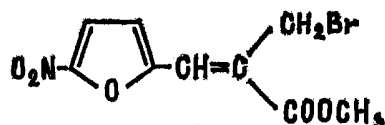
tom vyleje do 500 ml vody, kde sa počas 1 h miešania rozloží komplex vzniknutý pri nitrácii. Žltá kryštalická látka sa odsaje, vysuší, rozpustí v benzéne a prečistí na silikageli (elučná látka benzén, nežiadúce produkty reakcie zostanú na štarte).

Výťažok 10,6 g, t. j. 89 %.

Reakcia prebieha podľa schémy:



Metylester kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej podľa vynálezu je zlúčenina vzorca:



Sumárny vzorec zlúčeniny je $\text{C}_9\text{H}_8\text{BrNO}_5$. Molekulová hmotnosť zlúčeniny je 290,072 a teplota topenia 99 až 101°C . Elementárna analýza

	% C	% N	% H	% Br
vypočítané	37,27	4,83	2,78	27,55
najdené	37,50	4,95	2,90	27,80

Štruktúra metylesteru kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej bola dokázaná spektrálnymi metódami a to IČ a ^1H NMR spektroskopiou. IČ spektrá boli namerané na spektrofotometri (UR-20 fy Zeiss Jena) v chloroforme (konc. 10^{-2} mol)

IČ spektrum metylesteru kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej vykazuje tieto charakteristické pásy:

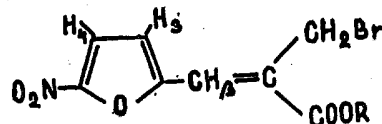
γ_{as} (NO)	$= 1559\text{ cm}^{-1}$
γ_{s} (NO)	$= 1355\text{ cm}^{-1}$
γ_{s} (COC)	$= 1030\text{ cm}^{-1}$
γ_{as} (COC)	$= 1285\text{ cm}^{-1}$

$$\gamma(\text{C}=\text{C}) = 1635\text{ cm}^{-1}$$

$$\gamma(\text{C}=\text{O}) = 1726\text{ cm}^{-1}$$

^1H NMR spektrum bolo namerané na spektrometre BS 487C fy Tesla Brno).

^1H NMR spektrum bolo získané meraním látky v deuterovanom chloroforme použitím trimetylsilánu ako interného štandardu.

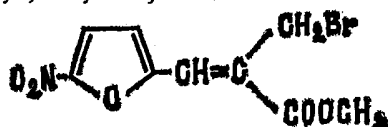


R(metyl)	singlet 3,94
$=\text{C}-\text{CH}_2$	singlet 4,69
H_β	singlet 7,49
H_3	dublet 7,31
H_4	dublet 7,03

Metylester kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej podľa vynálezu je látka dobre rozpustná v organických rozpúšťadlách a veľmi reaktívna voči nukleofilným činidlám. Metylester kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej je východiskovou surovinou pre syntézu nových 5-nitro-2-furyletylénových zlúčenín s predpokladanou biologickou účinnosťou. Metylester kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej umožňuje syntézy uvedených látok.

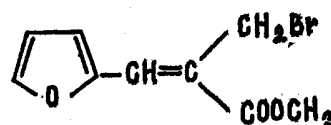
Predmet vynálezu:

1. Metylester kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej vzorca



2. Spôsob prípravy metylesteru kyseliny 2-brómmetyl-3-(5-nitro-2-furyl)akrylovej podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že metyl-

ester kyseliny 2-brómmetyl-3-(2-furyl)akrylovej vzorca



reaguje s acetylnitrátom v acetanhydride za katalytického účinku kyseliny sírovej pri teplote -30 až -35°C .