



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

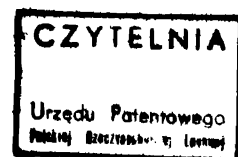
Zgłoszono: 85 11 29 (P. 256522)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21 09 87

Opis patentowy opublikowano: 89 06 30

Int. Cl.⁴ C07D 307/66



Twórcy wynalazku: Jerzy Nowakowski, Tadeusz Lesiak

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania nowych diazydków acylowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania nowych diazydków acylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik metylenowy, etylidenowy lub dichlorowinyldenowy.

Otrzymane sposobem według wynalazku nowe diazydki acylowe znajdują zastosowanie do syntezy, na drodze przegrupowania Curtiusa, diizocyjanianów heterocyklicznych, stanowiących półprodukty do wytwarzania żywic poliuretanowych.

Sposobem według wynalazku nowe diazydki acylowe o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik metylenowy, etylidenowy lub dichlorowinyldenowy, wytwarza się na drodze reakcji dichlorków kwasowych o ogólnym wzorze 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, z wodnym roztworem azydki sodowego, w środowisku inertnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie w środowisku acetonu. Reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze 0–5°C.

Diestry, jak 1,1-bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/etan oraz 1,1-bis-/5-metoksykarbonylo-2-furylo/-2,2,2-trichloroetan, stosowane jako substraty, wytwarza się na drodze kondensacji 2-metoksykarbonylofuranu odpowiednio z aldehydem octowym oraz chloralem w roztworze stężonego kwasu siarkowego, zaś bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/metan w wyniku kondensacji 2-metoksykarbonylofuranu z 2-metoksykarbonylo-5-chlorometylofuranem w obecności trichloru glinowego, w środowisku dwusiarczku węgla. Hydroliza bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/metanu oraz 1,1-bis-/5-metoksykarbonylo-2-furylo/etanu za pomocą alkoholowo-wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, jak również hydroliza i dehydrohalogenacja 1,1-bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/-2,2,2-trichloroetanu wobec alkoholowego roztworu wodorotlenku potasowego, prowadzą do otrzymania odpowiednich dikwasów karboksylowych: bis/5-karboksy-2-furylo/metanu, 1,1-bis/5-karboksy-2-furylo/etanu oraz 1,1-bis/5-karboksy-2-furylo/-2,2-dichloroetylen. Wymienione dikwasy karboksylowe poddane reakcji z chlorkiem tionylu w środowisku benzenu, w obecności pirydyny, tworzą odpowiednie dichlorki kwasowe: bis/5-chloroformylo-2-furylo/metan, 1,1-bis/5-chloroformylo-2-furylo/etan oraz 1,1-bis/5-chloroformylo-2-furylo/-2,2-dichloroetylen.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się prostą technologią i łatwą dostępnością surowców. Opisane procesy jednostkowe są szeroko stosowane w syntezie organicznej i nie wymagają instalowania specjalnej aparatury.

Wytworzone sposobem według wynalazku diazydki acylowe odznaczają się dużą trwałością i dają się stosunkowo długo przechowywać w pomieszczeniach suchych i pozbawionych dostępu światła. Przedmiotowe diazydki acylowe mają również zastosowanie do syntezy odpowiadających im heterocyklicznych diamin, uboższych o jeden atom węgla w stosunku do użytych do syntezy dikwasów karboksylowych.

Wynalazek został bliżej objaśniony w niżej podanych przykładach:

Przykład I. Do mieszaniny 63 g (0,4996 mola) 2-metoksykarbonylofuranu oraz 70 g (0,401 mola) 2-metoksykarbonylo-5-chlorometylofuranu w 0,4 dm³ suchego dwusiarczku węgla, dodaje się małymi porcjami w ciągu 3 godzin, w trakcie intensywnego mieszania, 133 g (0,9974 mola) bezwodnego chlorku glinowego. Całość ogrzewa się następnie w temperaturze wrzenia przez okres 12 godzin. Po ochłodzeniu, do mieszaniny reakcyjnej wkrapla się, w trakcie mieszania, 0,15 dm³ zimnej wody oraz 0,2 dm³ rozcieńczonego wodą w proporcji 1 : 1 kwasu solnego. Całość chłodzi się, dodaje 0,4 dm³ benzenu i dokładnie miesza. Po oddzieleniu warstwy organicznej, roztwór wodny ekstrahuje się kilkakrotnie benzenem. Połączone wyciągi benzenowe przemywa się wodą, 10% roztworem kwaśnego węglanu sodowego i ponownie wodą, a następnie suszy nad bezwodnym siarczanem magnezowym. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika, otrzymaną pozostałość poddaje się destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/metan w temperaturze 194–196°C pod ciśnieniem $1,33 \cdot 10^2$ Pa. Otrzymuje się 58,3 g (55% wydajności teoretycznej) bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/metanu o temperaturze topnienia 120–121°C. Do roztworu 35 g (0,1325 mola) otrzymanego w opisany wyżej sposób bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/metanu w 0,3 dm³ etanolu wkrapla się, w trakcie mieszania, 0,1 dm³ 20% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, po czym całość ogrzewa w temperaturze wrzenia na łaźni wodnej przez okres 1,5 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną przelewa się do 1 dm³ zimnej wody i zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym do silnie kwaśnego odczynu. Wytrącony osad odsącza się i krystalizuje z wody, otrzymując 24,2 g (77,4% wydajności teoretycznej) bis/5-karboksy-2-furylo/metanu o temperaturze topnienia 238,5–239°C z rozkładem. Mieszaninę 20 g (0,0847 mola) bis/5-karboksy-2-furylo/metanu, 100 g (0,8406 mola) chlorku tionylu, 0,3 dm³ suchego benzenu i 0,015 dm³ pirydyny ogrzewa się w temperaturze wrzenia, w trakcie mieszania, przez okres 6 godzin. Gorący roztwór sączy się w celu usunięcia chlorowodoru pirydyny, po czym oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar chlorku tionylu i benzenu. Do otrzymanej oleistej pozostałości dodaje się 0,15 dm³ suchego benzenu i ponownie oddetylowuje go pod zmniejszonym ciśnieniem. Po zakończeniu tych czynności wydzielony lepki produkt krystalizuje się z n-heksanu, otrzymując 11,2 g (48,4% wydajności teoretycznej) bis/5-chloroformylo-2-furylo/metanu o temperaturze topnienia 105–106°C.

Do roztworu 10 g (0,03366 mola) bis/5-chloroformylo-2-furylo/metanu w 0,1 dm³ acetonu dodaje się po kropli, w trakcie mieszania, w temperaturze 0–5°C, roztwór 5 g (0,0769 mola) azydru sodowego w 0,025 dm³ wody. Całość miesza się przez okres 15 minut w temperaturze 0–5°C oraz jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze 15–20°C, po czym dodaje się 0,03 dm³ wody i kontynuuje mieszanie przez okres 10 minut. Wytrącony osad odsącza się, przemywa kilkakrotnie wodą i po wysuszeniu na powietrzu suszy nad pięciotlenkiem fosforu, uzyskując 9,4 g (89,7% wydajności teoretycznej) bis/5-azydokarbonylo-2-furylo/metanu o temperaturze topnienia 116–116,5°C z rozkładem.

Analiza: IR (fluorolube), cm⁻¹: 3130 (C-H furanu), 2159 (-N₃), 1694 (C=O), 1515 (pierścień furanowy); ¹H NMR (CDCl₃), δ ppm: 4,18 (s, 2H, -CH₂-), 6,33 (d, 2H furanu — 4,4', J = 4 Hz), 7,19 (d, 2H furan — 3,3', J = 4 Hz).

Dla wzoru C₁₁H₆N₆O₄ (286,21) — obliczono: 46,16% C, 2,11% H, 29,36% N; otrzymano: 45,80% C, 2,32% H, 29,53% N.

Przykład II. Do 0,7 dm³ stężonego kwasu siarkowego dodaje się powoli, w trakcie mieszania, w temperaturze 0°C, 70 g (0,5551 mola) 2-metoksykarbonylofuranu, po czym do otrzymanej w ten sposób mieszaniny, utrzymując temperaturę 0°C, dodaje po kropli 24,4 g (0,5539 mola) aldehydu octowego. Całość miesza się przez okres 15 minut w podanej temperaturze, a następnie jeszcze przez 2 godziny w temperaturze 15–20°C. Otrzymany roztwór wylewa się, w trakcie mieszania, na 2 kg lodu i odstawia na 24 godziny. Wytrącony osad odsącza się, przemywa kilkakrotnie zimną

wodą, a następnie mieli w moździerzu i ponownie przemywa wodą do obojętnego odczynu. Po krystalizacji z mieszaniny etanolu i wody, uzyskuje się 63,4 g (82,1% wydajności teoretycznej) 1,1-bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/etanu o temperaturze topnienia 81–81,5°C.

Do roztworu 35 g (0,1258 mola) otrzymanego w opisany wyżej sposób 1,1-bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/etanu w 0,3 dm³ etanolu wkrapla się, w trakcie mieszania, 0,1 dm³ 20% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, po czym całość ogrzewa w temperaturze wrzenia na łaźni wodnej przez okres 1,5 godziny. Następnie mieszaninę reakcyjną przelwa się do 1 dm³ zimnej wody i zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym do silnie kwaśnego odczynu. Wytrącony osad odsącza się i krystalizuje z wody, otrzymując 25,2 g (80,1% wydajności teoretycznej) 1,1-bis/5-karboksy-2-furylo/etanu o temperaturze topnienia 216°C z rozkładem. Mieszaninę 20 g (0,0799 mola) 1,1-bis/5-karboksy-2-furylo/-etanu, 95 g (0,7985 mola) chlorku tionylu, 0,3 dm³ suchego benzenu i 0,015 dm³ pirydyny ogrzewa się, w temperaturze wrzenia, w trakcie mieszania, przez okres 6 godzin. Gorący roztwór sący się w celu usunięcia chlorowodoru pirydyny, po czym oddestylowuje pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar chlorku tionylu i benzenu. Do otrzymanej oleistej pozostałości dodaje się 0,1 dm³ suchego benzenu i ponownie oddestylowuje go pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydzielony lepki produkt krystalizuje się z n-heksanu, uzyskując 12,3 g (53,6% wydajności teoretycznej) 1,1-bis/5-chloroformylo-2-furylo/etanu o temperaturze topnienia 62–63°C.

Do roztworu 10 g (0,0348 mola) 1,1-bis/5-chloroformylo-2-furylo/etanu w 0,1 dm³ acetonu dodaje się po kropli, w trakcie mieszania, w temperaturze 0–5°C, roztwór 4,8 g (0,0738 mola) azydku sodowego w 0,025 dm³ wody. Całość miesza się w przez okres 15 minut w temperaturze 0–5°C oraz jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze 15–20°C, po czym dodaje się 0,03 dm³ wody i kontynuuje mieszanie przez okres 10 minut. Wytrącony osad odsącza się, przemywa kilkakrotnie wodą i po wysuszeniu na powietrzu suszy nad pięciotlenkiem fosforu, uzyskując 9,5 g (90,8% wydajności teoretycznej) 1,1-bis/5-azydokarbonylo-2-furylo/etanu o temperaturze topnienia 98,5–99°C z rozkładem.

Analiza: IR (fluorolube), cm⁻¹: 3124 (C-H furan), 2155 (–N₃), 1688 (C=O), 1513 (pierścień furanowy); ¹H NMR (CDCl₃), δ ppm: 1,69 (d, 3H, –CH₃, J = 7 Hz), 4,39 (q, 1H, C-H, J = 7 Hz), 6,31 (d, 2H furanu — 4,4', J = 4 Hz), 7,20 (d, 2H furanu — 3,3', J = 4 Hz).

Dla wzoru C₁₂H₈N₆O₄ (300, 23) — obliczono: 48,01%C, 2,69%H, 27,99%N; otrzymano: 47,73%C, 2,83%H, 27,74% N.

Przykład III. Do 0,4 dm³ stężonego kwasu siarkowego dodaje się powoli, w trakcie mieszania, w temperaturze 0°C, 40 g (0,3172 mola) 2-metoksykarbonylofuranu, po czym do uzyskanej w ten sposób mieszaniny, utrzymując temperaturę 0°C, dodaje po kropli 46,7 g (0,3168 mola) chloralu. Całość miesza się przez okres 0,5 godziny w podanej temperaturze, a następnie jeszcze przez 12 godzin w temperaturze 15–20°C. Otrzymany roztwór wylewa się, w trakcie mieszania, na 1 kg lodu i odstawia na 24 godziny. Wytrącony osad odsącza się, przemywa kilkakrotnie zimną wodą, a następnie mieli w moździerzu i ponownie przemywa wodą do obojętnego odczynu. Po krystalizacji z mieszaniny etanolu i wody, otrzymuje się 49,2 g (81,3% wydajności teoretycznej) 1,1-bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/-2,2,2-trichloroetanu o temperaturze topnienia 103,5–104°C.

Następnie do roztworu 40 g (0,7129 mola) wodorotlenku potasowego w 0,4 dm³ bezwodnego etanolu dodaje się porcjami, w trakcie mieszania, 40 g (0,1048 mola) otrzymanego w opisany wyżej sposób 1,1-bis/5-metoksykarbonylo-2-furylo/-2,2,2-trichloroetanu, po czym całość ogrzewa w temperaturze wrzenia na łaźni wodnej przez okres 2 godzin. Mieszaninę reakcyjną przelewa się do 1,5 dm³ zimnej wody i zakwasza rozcieńczonym kwasem siarkowym do silnie kwaśnego odczynu. Wytrącony osad odsącza się i krystalizuje z wody, otrzymując 21,8 g (65,6% wydajności teoretycznej) 1,1-bis/5-karboksy-2-furylo/-2,2-dichloroetyleny o temperaturze topnienia 240–242°C z rozkładem.

Mieszaninę 20 g (0,0631 mola) 1,1-bis/5-karboksy-2-furylo/-2,2-dichloroetyleny, 75 g (0,6304 mola) chlorku tionylu, 0,3 dm³ suchego benzenu i 0,01 dm³ pirydyny ogrzewa się, w temperaturze wrzenia, w trakcie mieszania, przez okres 6 godzin. Po odsączeniu chlorowodoru pirydyny, oddestylowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem nadmiar chlorku tionylu i benzenu. Do otrzymanej oleistej pozostałości dodaje się 0,1 dm³ benzenu i również oddestylowuje go pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydzielony w ten sposób lepki produkt krystalizuje się z n-heksanu, otrzymując 14,1 g (63,2% wydajności teoretycznej) 1,1-bis/5-chloroformylo-2-furylo/-2,2-dichloroetyleny o temperaturze topnienia 110–111°C.

Następnie do roztworu 10 g (0,0283 mola) 1,1-bis/5-chloroformylo-2-furylo/-2,2-dichloroetyleny w 0,1 dm³ acetonu dodaje się po kropli, w trakcie mieszania, w temperaturze 0–5°C, roztwór 3,9 g (0,06 mola) azydku sodowego w 0,02 dm³ wody. Całość miesza się przez okres 15 minut w temperaturze 0–5°C oraz jeszcze przez 1 godzinę w temperaturze 15–20°C, po czym dodaje się 0,03 dm³ wody i kontynuuje mieszanie przez okres 10 minut. Wytrącony osad odsącza się, przemycywa kilkakrotnie wodą i po wysuszeniu na powietrzu suszy nad pięciotlenkiem fosforu, otrzymując 9,1 g (87,7% wydajności teoretycznej) 1,1-bis/5-azydokarbonylo-2-furylo/-2,2-dichloroetyleny o temperaturze topnienia 125,5–126°C z rozkładem.

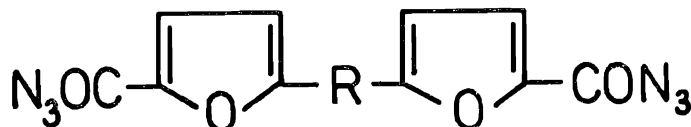
Analiza: IR (fluorolube), cm⁻¹: 3127 (C-H furanu), 2146 (-N₃), 1694 (C=O), 1503 (pierścień furanowy); ¹H NMR (CDCl₃), δ ppm: 6,65 (d, 2H furanu -4,4', J = 4 Hz), 7,23 (d, 2H furanu — 3,3', J = 4 Hz).

Dla wzoru C₁₂H₄Cl₂N₆O₄ (367,11) — obliczono: 39,26% C, 1,10% H, 22,89% N; otrzymano: 39,42% C, 1,27% H, 22,68% N.

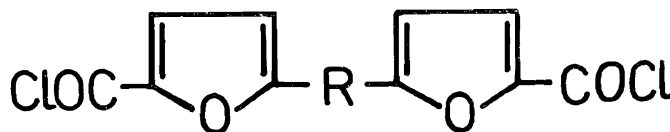
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nowych diazydków acylowych o ogólnym wzorze 1, w którym R oznacza rodnik metylenowy, etylidynowy lub dichlorowinyldenowy, **znamienny tym**, że dichlorki kwasowe o wzorze ogólnym 2, w którym R posiada wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z wodnym roztworem azydku sodowego, w środowisku inertnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnie w środowisku acetonu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się korzystnie w temperaturze 0–5°C.



WZÓR 1



WZÓR 2