



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

211179

(11) (B1)

(22) Prihlášené 02 06 80
(21) (PV 3877-80)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 307/66

(40) Zverejnené 30 06 81

(45) Vydané 15 02 84

(75)
Autor vynálezu

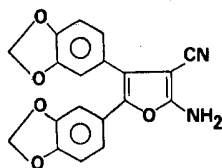
PROUSEK JOZEF ing. CSc., BRATISLAVA

(54) 2-Amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfurán a spôsob jeho prípravy

Vynález rieši spôsob prípravy novej látky 2-amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfuránu, ktorý je možné použiť pre celú radu syntéz nových furopyrimidínov a iných heterocyklov s prikonenzovaným furánovým jadrom.

Pri jeho príprave sa postupuje tým spôsobom, že piperoin reaguje s dinitrilom kyseliny malónovej v prostredí dimetylformamidu v rozmedzí teplôt 0 až 100 °C v prítomnosti zásad ako sú piperidín, a aminorov všeobecného vzorca R_2NH a R_3N , kde R je alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka. Štruktúra pripravenej zlúčeniny bola dokázaná spektroskopicky.

Pripravená zlúčenina má štruktúrny vzorec I.



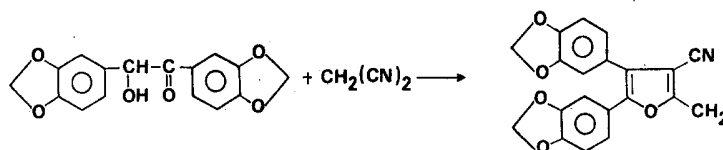
/I/

Vynález sa týka 2-amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfuránu a spôsobu jeho prípravy.

2-Amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfurán, ako nová východzia surovina pre celú radu syntéz nových furopyrimidínov a iných heterocyklov s prikonenzovaným furánovým jadrom nebol doteraz pripravený.

Tieto nedostatky odstraňuje vynález týkajúci sa 2-amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfuránu a spôsobu jeho prípravy, ktorého podstata spočíva v tom, že piperoin reaguje s dinitrilom kyseliny malónovej v prostredí dimetylformamidu v rozmedzí 0 až 100 °C v prítomnosti zásad, ako sú piperidín a aminov obecného vzorca R_2NH a R_3N , kde R je alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka. Uvedený spôsob poskytuje najlepšie výsledky, keď sa reakcia uskutočňuje v dimetylformamide a s použitím dietylaminu, trietylaminu alebo piperidínu ako zásady, za miešania v rozmedzí teplot 0 °C až 80 °C.

Reakcia prebieha podľa schémy:



Výhody spôsobu prípravy 2-amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfuránu podľa vynálezu spočívajú okrem iného v tom, že uvedený spôsob sa dá ľahko uskutočniť a východzie suroviny sú komerčne dostupné.

Predmet vynálezu je ozrejmeneý na príkladoch, bez toho, aby sa iba na tieto vzťahoval.

P r í k l a d 1

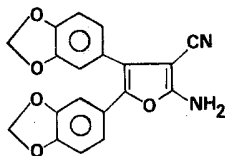
K roztoku 12 g /0,04 mol/ piperoinu a 4,1 g /0,062 mol/ dinitrilu kyseliny malónovej v 25 ml dimetylformamidu sa za miešania a po kvapkách pri 25 °C pridá 2,2 ml dietylaminu a 24 hodín sa nechá reagovať. Potom sa roztok vyleje na drtený ľad a vzniknutá zrazenina sa odsaje. Surový produkt sa čistí kryštalizáciou z etylalkoholu, metylalkoholu alebo dimetylsulfidu. Získa sa 81 g 2-amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfuránu s teplotou tavenia 230 °C, čo predstavuje 58,2%-ný výťažok.

P r í k l a d 2

K roztoku 1,2 g /4 mmol/ piperoinu a 0,41 g /6,2 mmol/ dinitritu kyseliny malónovej v 4 ml dimetylformamidu sa za miešania a po kvapkách pri 40 °C pridá 0,22 ml dietylaminu. Potom sa teplota zvýši na 50 °C a po 12 hodinách reakcie sa reakčná zmes ochladí a vyleje na drtený ľad. Vzniknutá zrazenina sa odsaje a prekryštalizuje z etylalkoholu. Získa sa 0,88 g 2-amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfuránu s teplotou topenia 229 °C až 230 °C v 63,2%-nom výťažku.

P r í k l a d 3

2-amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfurán je zlúčenina štruktúrneho vzorca I



/I/

ktorej sumárny vzorec je $C_{19}H_{12}N_2O_5$ a molekulová hmotnosť 348,31.

Elementárna analýza poskytla tieto výsledky:

	% C	% H	% N
vypočítané	65,51	3,47	8,04
najdené	65,29	3,41	8,12

Štruktúra 2-amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfuránu bola dokázaná spektrálnymi metódami, a to IČ, UV, 1H -NMR a hmotnostnou spektroskopiou.

UV spektrá boli namerané na ultrafialovom spektrofotometri /Specord UV-Vis Zeiss, Jena/. Ako rozpúšťadlo bol použitý metylalkohol. Látka vykazuje nasledujúce absorbné pásy λ_{max} /nm/

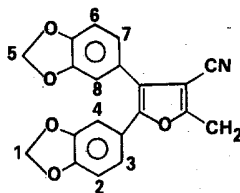
$\lambda_{max} = 207$	$\log \epsilon = 4,69$
$\lambda_{max} = 256$	$\log \epsilon = 4,21$
$\lambda_{max} = 293$	$\log \epsilon = 4,17$
$\lambda_{max} = 333$	$\log \epsilon = 4,23$

IČ spektrá boli namerané na infračervenom spektrometri /prístroj UR-20 Zeiss, Jena/ KBr technikou.

IČ spektrum vykazuje tieto charakteristické pásy:

$3\,420\text{ cm}^{-1}$, $3\,324\text{ cm}^{-1}$, $3\,258\text{ cm}^{-1}$, $3\,208\text{ cm}^{-1}$, $2\,905\text{ cm}^{-1}$, $2\,220\text{ cm}^{-1}$, $1\,160\text{ cm}^{-1}$,
 $1\,591\text{ cm}^{-1}$, $1\,505\text{ cm}^{-1}$, $1\,243\text{ cm}^{-1}$, $1\,048\text{ cm}^{-1}$.

1H -NMR spektra boli namerané na prístroji pre stanovenie jadrovej magnetickej rezonancie /TESLA BS 487 C - 80 MZ/. NMR spektrum bolo získané meraním látky v hexadeuteredimetylsulfoxidu pri 25°C za použitia hexametyldisiloxánu ako interného štandardu.



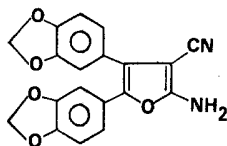
Rezonačný signál protonu H_x :

H_x	
1	= 6,02 s /-CH ₂ -2H/
2	= 6,89 - 6,76 m /2H/
3	
4	= 6,66 s /1H/
5	= 5,92 s /-CH ₂ -2H/
6	= 6,89 - 6,76 m /2H/
7	
8	= 6,65 s /1H/
-NH ₂	= 7,49 s /2H/

Hmotnostné spektrá boli namerané na hmotnostnom spektrometri /AEI MS 902 S/. Pre $C_{19}H_{12}N_2O_5$ vykazuje hmotnostné spektrum fragment $m/e = 348 /M^+$.

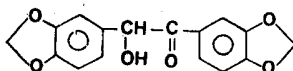
P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. 2-Amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfurán vzorca I



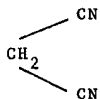
/I/

2. Spôsob prípravy 2-amino-3-kyano-4,5-dipiperonylfuránu podľa bodu 1 vyznačený tým, že piperoin vzorca II



/II/

reaguje s dinitrilom kyseliny malonovej vzorca III



/III/

v prostredí dimetylformamidu v rozmedzí teplôt 0 až 100 °C v prítomnosti zásad ako sú piperidín a aminorov všeobecného vzorca R_2NH a R_3N , kde R je alkyl s 1 až 4 atómami uhlíka.