



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlásené 30 12 80

(21) (PV 9511-80)

(40) Zverejnené 26 03 82

(45) Vydané 15 05 84

217 497
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 307/56

C 07 D 333/26

(75)

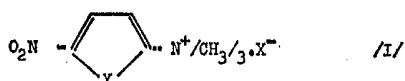
Autor vynálezu

VĚGH DANIEL ing. CSc., KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc., BRATISLAVA

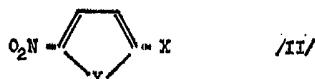
(54) Trimetylamóniové soli 5-nitro-2-furánu alebo 5-nitro-2-tiofénu a spôsob ich prípravy

Vynález sa týka trimetylamóniových soli 5-nitro-2-furánu alebo 5-nitro-2-tiofénu a spôsob ich prípravy.

Zlúčeniny podľa vynálezu všeobecného vzorca I neboli doteraz pripravené. Trimetylamóniové soli 5-nitro-2-furánu a 5-nitro-2-tiofénu všeobecného vzorca (I)



kde Y je O alebo S a X je Cl, Br sa pripravujú spôsobom, ktorého podstatou je reakcia 5-nitro-2-furylchloridu resp. -bromidu vzorca



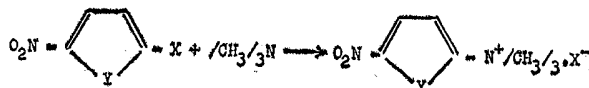
kde X je chlór alebo bróm a Y znamená atóm kyslíka alebo síry s trimetylamínom vzorca

$\text{N}(\text{CH}_3)_3$

(III)

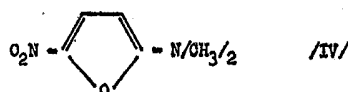
v prostredí organických rozpúšťadiel ako sú aromatické kvapalné uhľovodíky ako benzén, toluén, xylén v éteroch ako dietyléter, dimetoxyetán, tetrahydrofurán, dioxán, furán v esteroch kyselín ako octan metylnatý, octan etylnatý, octan butylnatý, ďalej tiofén, síro-uhlík, acetonitril alebo v ich zmesiach v rozmedzí teplôt -10 až 50°C .

Reakcia prebieha podľa nasledujúcej schémy:

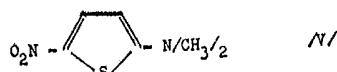


Y = O, S
X = Cl, Br

Podstatou spôsobu prípravy bromidu, toluén-sulfonanu a metoxysulfátu vzorca I spočíva v tom, že 2-N,N-dimetylamínofurán vzorca

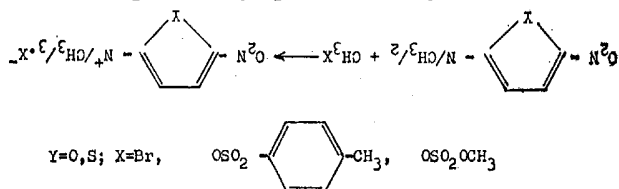


alebo 2-N,N-dimetylamínotiofén vzorca

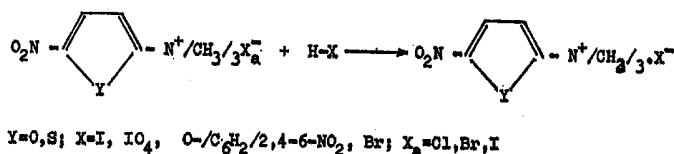


reaguje s metylbromidom resp. metylesterom toluénsulfonovej kyseliny, resp. dimetylsulfátom v rozpúšťadlách ako v predošlom prípade resp. v ich zmesiach v rozmedzí teplôt -10 až 50°C .

Reakcie prebiehajú podľa schémy:



Podstatou spôsobu prípravy bromidu, jodidu, perjodátu a pikrátu vzorca (I) je reakcia halogenidov vzorca (I), kde halogén je chlór alebo bróm s bromidom sodným, bromidom draselným, jodidom sodným, jodidom draselným, kyselinou jodistou resp. kyselinou pikrovou v prostredí alkoholov s počtom 1 až 6 uhlíkmi ako sú metylalkohol, etylalkohol, izopropylalkohol a n-butylalkohol v ketónoch ako sú acetón metylketón a vo vode resp. v ich zmesiach s vodou pri teplote -10 až 50°C podľa nasledujúcej schémy:



Výhoda spôsobov prípravy trimetylamóniových solí 5-nitro-2-furánu resp. 5-nitro-2-tiofenu vzorca I podľa vynálezu spočíva okrem iného v tom, že syntézy sú jednostupňové z pomerne dostupných surovín a získané produkty sú vo vysokých výťažkoch a čistote. Štrukturálne látky podľa vynálezu predstavujú skupinu látok s predpokladanou antibakteriálnou aktivitou.

Predmet vynálezu je popísaný v nasledujúcich príkladoch stanovenia bez toho, aby sa iba na tieto príklady obmedzoval.

Príklad 1

K roztoku 15 g 5-nitro-2-bromofuránu v 100 ml dimetoxyetánu sa pridá pri -10°C 5 g trimetylamínu za intenzívneho miešania. Po 30 minútach sa reakčná zmes ohreje na teplotu miestnosti a vylúčená zlúčenina sa odfiltruje. Získa sa 17 g (90 % výťažok) 5-nitro-2-furyltrimetylamóniumbromidu o t. t. $151-157^\circ\text{C}$ (rozklad) po prekryštalizovaní zo zmesi metylalkoholu a dietyléteru.

Pre $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_3$ (mol. hmotnosť 251,06) bolo

	% C	% H	% Br
vypočítané	33,48	4,41	31,82
nájdene	33,72	4,55	31,99

a infračervené spektrum (merané KBr technikou) malo tieto charakteristické maximá:

1305, 1325, 1360, 1400, 1455, 1490, 1505, 1540, 1590, 3010, 3030, 3050 cm^{-1} .

Príklad 2

K roztoku 15 g 5-nitro-2-bromtiofenu v 100 ml benzénu sa pridáva pri 5°C 5 g trimetylamínu za intenzívneho miešania. Po 30 minútach sa reakčná zmes ohreje na teplotu miestnosti a vylúčená kryštalická zlúčenina sa odfiltruje. Získa sa 17 g (90 % výťažok) 5-nitro-2-tienyltrimetylamóniumbromidu o t. t. $168-170^\circ\text{C}$ po prekryštalizovaní zo zmesi metylalkoholu a dietyléteru.

Pre $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrN}_2\text{O}_2\text{S}$ o molekulovej hmotnosti 267,06 bolo zistené:

	% C	% H	% Br
vypočítané	31,46	4,20	30,0
nájdene	31,06	4,06	31,0

a infračervené spektrum zhotovené KBr technikou malo tieto charakteristické maximá: 1345, 1367, 1415, 1475, 1490, 1525, 1540, 3005, 3020 cm^{-1} .

Príklad 3

15,6 g N,N-Dimetylamino-5-nitrofuránu a 20 g CH_3Br sa rozpustí v 100 ml toluénu v zatavenej trubici sa zahrieva 10 hodín pri $40-80^\circ\text{C}$. Po odfiltrovaní nerozpustnej amóniovej soli sa získa 18 g (70 % výťažok) 5-nitro-2-furyltrimetylamóniumbromidu o t. t. $151-157^\circ\text{C}$ (rozklad).

Príklad 4

17 g 2-N,N-dimetylamino-5-nitrotiofenu a 15 g dimetylsulfátu sa v 50 ml benzénu zahrieva k teplote varu počas 10 hodín. Po ochladení reakčnej zmesi sa vylúčená amóniová soľ odsala a premyla s éterom. Získalo sa 20 g (60 % výťažok) 5-nitro-2-tienyltrimetylamóniummetoxysulfátu o t. t. 150°C (rozklad). Pre $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ o molekulovej hmotnosti 282,34 bolo elementárnou analýzou stanovená síra a dusík:

	% N	% S
vypočítané	9,92	22,71
nájdene	10,05	22,11

Príklad 5

2,51 g 5-nitro-2-furyltrimetylamóniumbromidu sa rozpustilo v 20 ml vody a 20 ml metanolu a za miešania sa pridalo k roztoku k 0,6 g kyseliny pikrovej v 20 ml vody. Vylúčená kryštalická zlúčenina sa odsala a vysušila. Získalo sa 3,2 g (80 % výťažok) pikrátu 5-nitro-2-trimetylamínofuránu o t. t. $172-177^\circ\text{C}$.

Pre $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_{10}$ (399,27) bolo elementárnou analýzou stanovené

	% C	% H	% N
vypočítané	39,1	3,28	17,54
nájdene	38,85	3,05	17,75

Príklad 6

2,7 g 5-nitro-2-tienyltrimetylamóniumbromidu sa rozpustilo v 20 ml vody a 20 ml metylalkoholu a za miešania sa pridalo k roztoku 0,6 g kyseliny pikrovej v 20 ml vody. Vylúčená kryštalická zlúčenina sa odsala a vysušila. Získalo sa 3,1 g (77 % -ný výťažok) pikrátu 5-nitro-2-trimetylamíniofenu o t. t. 158–162 °C.

Príklad 7

1,7 g N,N-dimetylamino-5-nitrotiofenu a 15 ml CH_3Br ochladeného na -5°C sa zmieša v tlakovej ampule objemu 50 ml a zahrieva sa 5 až 10 hodín pri teplote $35-70^\circ\text{C}$. Po odparení metylbromidu (t. v. cca $3-4^\circ\text{C}$) zvyšok sa rozmiešal v éteri a vylúčená amóniová soľ sa odsala a premyla s éterom. Získalo sa 2,4 g (90 % -ný výťažok) 5-nitro-2-tienyltrimetylamóniumbromidu o t. t. $168-173^\circ\text{C}$ (rozklad).

Príklad 8

K 2,51 g 5-nitro-2-furyltrimetylamóniumbromidu rozpusteného v 20 ml vody sa pridáva 2,5 g HJO_4 v 10 ml vody. Po 30 minútach vylúčená oranžová kryštalická látka sa odfiltrovala. Získalo sa 2,5 g (70 % -ný výťažok) 5-nitro-2-furyltrimetylamóniumperjodátu o t. t. $112-115^\circ\text{C}$.

Príklad 9

K 2,51 g 5-nitro-2-furyltrimetylamóniumbromidu rozpusteného v 10 ml vody sa pridáva

va 3 g jodidu sodného v 5 ml vody. Po oddestilovaní rozpúšťadla zvyšok sa rozpustil v 10 ml metanolu a po pridaní éteru sa získal 1 g (33 % -ný výťažok) 5-nitro-2-furyltrimetylamóniumjodidu o t. t. $126-130^\circ\text{C}$.

Príklad 10

K roztoku 1,47 g 5-nitro-2-chlórfuránu v 100 ml benzénu sa pridáva pri 10°C 1 g trimetylamínu za intenzívneho miešania. Po 10 minútach vylúčená zrazenina sa odfiltrovala. Získalo sa 2 g 5-nitro-2-furyltrimetylamóniumchloridu o t. t. $165-167^\circ\text{C}$ (rozklad). Pre $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_3$ o molekulovej hmotnosti 206,6 bolo elementárnou analýzou stanovený C, H, Cl a N:

	% C	% H	% Cl	% N
vypočítané	40,69	5,36	17,16	13,56
nájdene	40,20	5,10	17,50	13,85

Príklad 11

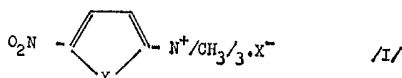
3,2 g 5-nitro-2-chlórtiofenu v 50 ml benzénu sa pridalo k 3 g trimetylamínu v 50 ml 1,2-dimetoxyetánu za intenzívneho miešania. Po 30 minútach vylúčená zrazenina sa odfiltrovala. Získalo sa 4 g (90 %) 5-nitro-2-tienyltrimetylamóniumchloridu o t. t. $177-180^\circ\text{C}$ (rozklad).

Pre $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{S}$ o molekulovej hmotnosti 222,69 bolo elementárnou analýzou zistený C, H, Cl a N:

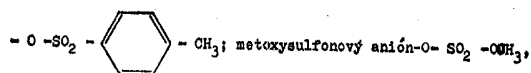
	% C	% H	% Cl	% N
vypočítané	37,75	4,97	15,92	12,57
nájdene	37,45	4,80	16,10	12,70

PREDMET VYNÁLEZU

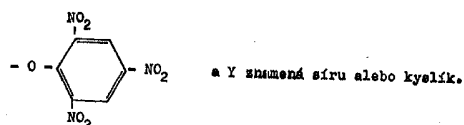
1. Trimetylamóniové soli 5-nitro-2-furánu alebo 5-nitro-2-tiofenu všeobecného vzorca I



kde X znamená chlór, bróm, jód, p-toluénsulfonový anión

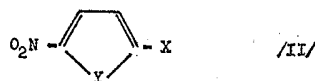


perjodidový anión JO_4^- alebo pikrátový anión



2. Spôsob pre prípravu halogenidov všeobecného vzorca I podľa bodu 1, kde X je chlór

a bróm vyznačený tým, že 5-nitro-2-furylchlorid alebo – bromid obecného vzorca II



kde X znamená chlór alebo bróm a Y znamená atóm kyslíka alebo síry reagujú s trimetylamínom vzorca III

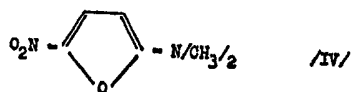
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$

(III)

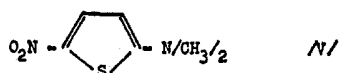
v prostredí organických rozpúšťadiel ako sú aromatické kvapalné uhľovodíky ako benzén, toluén, xylén, v éteroch ako dietyléter, dimetoxyetán, tetrahydrofuran, dioxán, furán, v esteroch kyselín ako octan metylový, octan etylový, octan butylový, ďalej tiofén, sírouhlík, acetonitril alebo v ich zmesiach v rozmedzí teplôt -10 až 50°C .

3. Spôsob prípravy bromidu, toluénsulfonanu a metoxysulfátu všeobecného vzorca I po-

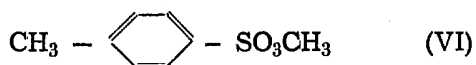
dľa bodu 1, ak X je bróm, anión p-toluénsulfonovej kyseliny $O - SO_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - CH_3$, metoxysulfonový anión $O - SO_2 - OCH_3$, vyznačený tým, že 2-N,N-dimetylamino-5-nitrofurán vzorca IV



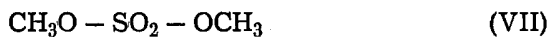
resp. tiofén vzorca V



reagujú s metylbromidom CH_3Br alebo dimetylsulfátom vzorca VI

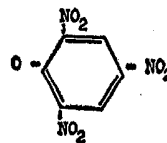


alebo dimetylsulfátom vzorca VII

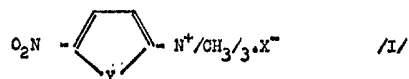


v rozpúšťadlách resp. v ich zmesiach ako v spôsobe podľa bodu 2 a to v rozmedzí teplôt -10 až 50°C .

4. Spôsob pre prípravu bromidov, jodidov, perjodidov a pikrátov všeobecného vzorca I podľa bodu 1, kde X je bróm, jód, perjodidový anión JO_4 alebo pikrátový anión



vyznačený tým, že halogenidy obecného vzorca I,



kde X znamená chlór, bróm, jód a Y znamená atóm kyslíka alebo síry reagujú s bromidom sodným, alebo draselným, jodidom sodným alebo draselným, kyselinou jodistou, kyselinou pikrovou v prostredí alkoholov s 1 až 6 atómami uhlíka napríklad v metylalkohole, etylalkohole, izopropylalkohole, n-butylalkohole, v ketónoch ako sú acetón, metyletylketón a voda alebo v ich zmesiach s vodou pri teplote -10 až 50°C .