

FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

269 683

(21) PV 6604-88.A
(22) Prihlásené 04 10 88

(11)

(13) B1

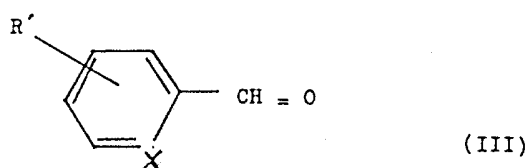
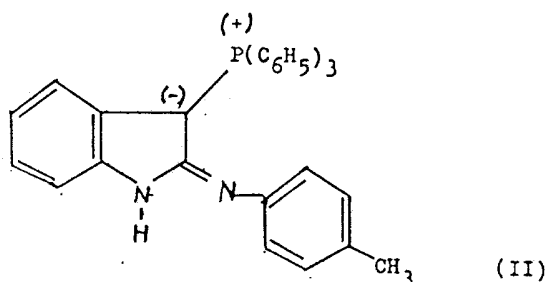
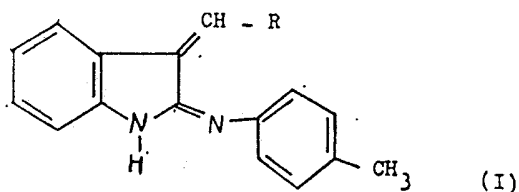
(51) Int. Cl. 4
C 07 D 209/40

(40) Zverejnené 12 09 89
(45) Vydané 29 01 91

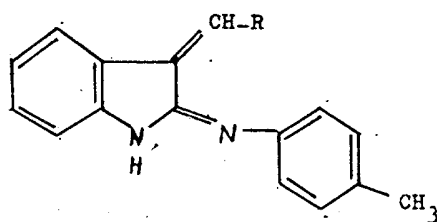
(75) Autor vynálezu GONDA JOZEF, RNDr. CSc.,
KRISTIAN PAVOL prof. ing. DrSc., KOŠICE

(54) 2-(4-Tolylimino)3-alkylidénindoly a spôsob ich
prípravy

(57) Riešenie sa týka prípravy nových látok 2-(4-tolylimino)-3-alkylidén indolov všeobecného vzorca I, kde R znamená 4-Cl-C₆H₄, 4-Br-C₆H₄, 4-NO₂-C₆H₄, 3-NO₂-C₆H₄, 4-CN-C₆H₄, alebo 2-pyridyl. Podstata riešenia spočíva v tom, že na 2-(4-tolylimino)-3-trifenylfosfonium indolát vzorca II sa pôsobí aromatickými aldehydmi všeobecného vzorca III, kde R znamená 4-Cl, 4-Br, 4-NO₂, 3-NO₂ alebo 4-CN a X je CH alebo R znamená H a X je N v prostredí organických rozpúšťadiel v rozmedzí teplôt 0 až 100 °C. Uvedené látky predstavujú nový a reaktívny typ heterocyklického azadienového systému, využiteľného pre syntézu bioorganických zlúčenín indolu.



Vynález sa týka 2-(4-tolylimino)-3-alkylidénindolov všeobecného vzorca I



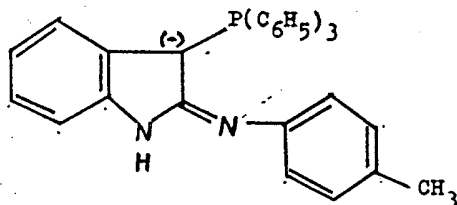
(I)

kde R značí 4-Cl-C₆H₄, 4-Br-C₆H₄, 4-NO₂-C₆H₄, 3-NO₂-C₆H₄, 4-CN-C₆H₄ alebo 2-pyridil a spôsob ich prípravy.

Heterodiény sú dôležitými komponentami Diels-Alderových reakcií výsledkom ktorých sú heterocyklické zlúčeniny.

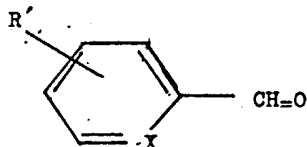
Štúdiom literatúry sa ukázalo, že 2-(4-tolylimino)-3-alkylidén indoly sú novými v literatúre doteraz neopísanými zlúčeninami.

Podstata spôsobu prípravy 2-(4-tolylimino)-3-alkylidénindolov spočíva v tom, že sa na 2-(4-tolylimino)-3-trifenyľfosfénium indolát vzorca II



(II)

pôsobí aromatickými aldehydmi všeobecného vzorca III



(III)

kde R' značí 4-Cl, 4-Br, 4-NO₂, 3-NO₂ alebo 4-CN, a X je CH alebo

kde R' značí H a X je N (t.j. 2-pyridínkarbaldehyd)

v prostredí organických rozpúšťadiel v rozmedzí teplôt 0-100 °C.

2-(4-Tolylimino)-3-alkylidénindoly podľa vynálezu predstavujú nový a reaktívny typ heterocyklického azadiénového systému, využiteľného pre syntézu bioorganických zlúčenín indolu.

Predmet vynálezu ilustrujú ale neobmedzujú nasledovné príklady:

Príklad 1

K 4,85 g (0,01 mol) 2-(4-tolylimino)-3-trifenyľfosfénium indolátu suspendovaného v 100 ml metanolu sa pridá pri 50 °C 1,4 g (0,01 mol) 4-chlórbenzaldehydu. Zmes sa zahrieva do úplného rozpustenia východzej látky. Po ukončení reakcie sa roztok zahusť na polovičný objem. Ochladením vykrištalizuje 2-(4-tolylimino)-3-(4-chlórbenzylidén)indol vo forme červených ihličiek. Výťažok 2,86 g čistej látky (83 %). Fyz.-chemické vlastnosti sú uvedené v tabuľke.

Príklad 2

K 4,85 g (0,01 mol) 2-(4-tolylimino)-3-trifenyfosfónium indolátu suspendovaného v 50 ml etanolu sa pridá 1,4 g (0,01 mol) 4-kyanobenzaldehydu. Zmes sa mieša a bahrieva k varu pod spätným chladičom do úplného vyčistenia roztoku. Po zahustení a ochladení reakčnej zmesi kryštalizuje 2-(4-tolylimino)-3-(4-kyanobenzylidén)indol vo forme tmavočervených ihl. Výťažok 86 %. Fyz.-chem. vlastnosti sú uvedené v tabuľke.

Príklad 3

K 4,85 g (0,01 mol) 2-(4-tolylimino)-3-trifenyfosfónium indolátu suspendovaného v 100 ml metylénchloridu sa pridá 1,07 g (0,01 mol) 2-pyridínkarbaldehydu a zmes sa zahrieva k varu pod spätným chladičom až do úplného rozpustenia východzej zlúčeniny. Po obhladení a odparení metylénchloridu sa zvyšok kryštalizuje z malého množstva etanolu. Výťažok 78 % fialovočervených kryštálov.

Získané 2-(4-tolylimino)-3-alkylidénindoly sú červené až fialové kryštalické zlúčeniny dobre rozpustné v organických rozpúšťadlách (fyz.-chemické vlastnosti sú uvedené v tabuľke).

Spektrálne merania

IČ spektrá sa namerali na spektrofotometri IR 75 (Carl Zeiss Jena). ^1H NMR spektrá boli namerané na 100 MHz spektrometri (Tesla BS 567). Hmotnostné spektrá boli snímané na spektrometri MS 902S (AEI Manchester) pri 70 eV.

Tab. Fyzikálno-chemické vlastnosti 2-(4-tolylimino)-3-alkylidén indolov

Zlúčenina R	Vzorec (mol.h.)	Výťažok % (t.t., °C)	Vypočítané/zistené % C % H % N		
Ia	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ClN}_2$	83	76,55	4,92	8,11
4-Cl- C_6H_4	(344,85)	(180)	76,53	4,90	8,13
Ib	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BrN}_2$	86	67,81	4,36	7,19
4-Br- C_6H_4	(389,30)	(173)	67,83	4,34	7,21
Ic	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	98	74,34	4,82	11,82
4- NO_2 - C_6H_4	(355,37)	(215)	74,31	4,81	11,86
Id	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$	72	74,34	4,82	11,82
3- NO_2 - C_6H_4	(355,37)	(182)	74,30	4,79	11,79
Ie	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3$	86	82,36	5,11	12,53
4-CN- C_6H_4	(335,38)	(223)	82,33	5,10	12,55
If	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3$	78	81,00	5,50	13,49
2-pyridyl	(311,36)	(154)	81,03	5,48	13,52

2-(4-Tolylimino)-3-(4-chlórbenzylidén)-indol

Ia

IČ spektrum (KBr) : 3240 (st), 3050(sl), 2930(sl), 1640(sl), 1600(st), 1598(s), 1524(s), 1445(st), 1400(st), 1326(st), 1308(st), 1242(st), 1200(st), 1081(sl), 1008(s), 815(st), ^1H NMR spektrum ($\text{DMSO}-d_6$) : 2,50 s (CH_3), 6,78-8,27 m (H-arom.), 9,25 d (NH). Hmotnostné spektrum (m/z, % rel. int.) 343(M^+ , 100), 330(6), 307(19), 292(13), 233(32), 218(22), 147(28).

2-(4-Tolylimino)-3-(4-brómbenzylidén)-indol

Ib

IČ spektrum (KBr) : 3250(st), 3040(sl), 2905(sl), 1641(st), 1602(sl), 1599(s), 1546(sl), 1529(s), 1448(st), 1436(st), 1329(sl), 1307(st), 1246(sl), 1200(sl), 1120(st), 1000(sl), 801(sl), 752(st). ^1H NMR spektrum (d_6 -DMSO) : 2,49 s (CH_3), 6,72-8,14 m (H-arom.), 9,73 s (NH). Hmotnostné spektrum (m/z, % rel. int.) : 389(M^+ , 100), 387(90), 308(16), 283(6), 278(14), 235(20), 221(16), 218(5), 155(21), 106(22).

2-(4-Tolylimino)-3-(4-kyanobenzylidén)-indol

Ia

IČ spektrum (KBr) : 3380(st), 3020(sl), 2920(sl), 2221(CN,st), 1640(s), 1595(s), 1499(st), 1458(s), 1318(sl), 1251(sl), 1225(st), 1197(st), 1130(sl), 1100(sl), 900(st), 820(st), 748(st). ^1H NMR spektrum (d_6 -DMSO) : 2,49 s (CH_3), 6,95-8,05 m (H-arom.), 9,78 s (NH). Hmotnostné spektrum (m/z, % rel. int.) 335(M^+ , 100), 318(12), 278(10), 233(14), 221(7), 181(8), 131(12), 130(13), 102(6).

2-(4-Tolylimino)-3-(4-nitrobenzylidén)-indol

Ic

IČ spektrum (KBr) : 3400(st), 2920(sl), 2850(sl), 1651(st), 1600(s), 1598(s), 1500(s), 1460(st), 1331(st), 1250(sl), 1225(sl), 1200(sl), 1140(sl), 1100(sl), 825(sl), 749(sl). ^1H NMR spektrum (d_6 -DMSO) : 2,48 s (CH_3), 6,85-8,75 m (H-arom.), 9,80 s (NH).

2-(4-Tolylimino)-3-(3-nitrobenzylidén)-indol

Id

IČ spektrum (KBr) : 3245(st), 2905(sl), 2840(sl), 1630(st), 1600(st), 1548(s), 1526(s), 1430(s), 1350(s), 1325(sl), 1330(sl), 1240(sl), 1200(s), 900(s), 805(s). ^1H NMR spektrum (d_6 -DMSO) : 2,48 s (CH_3), 6,98-8,55 m (H-arom.), 9,82 s (NH).

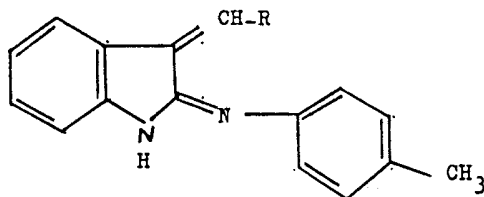
2-(4-Tolylimino)-3-(2-pyridylmetylidén)-indol

If

IČ spektrum (KBr) : 2925(sl), 2850(sl), 1650(st), 1584(s), 1530(s), 1500(sl), 1440(sl), 1320(sl), 1280(sl), 1200(s), 900(sl), 748(s). ^1H NMR spektrum (d_6 -DMSO) : 2,49 s (CH_3), 7,08-8,15 m (H-arom.), 9,08 s (NH). Hmotnostné spektrum (m/z, % rel. int.) : 311(M^+ , 100), 233(82), 205(21), 156(23), 147(24).

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

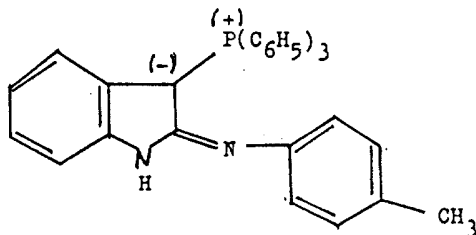
1. 2-(4-Tolylimino)-3-alkylidénindoly všeobecného vzorca I



(I)

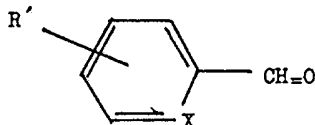
kde R značí 4- $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4$, 4- $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4$, 4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 4- $\text{CN}-\text{C}_6\text{H}_4$ alebo 2-pyridyl.

2. Spôsob prípravy 2-(4-tolylimino)-3-alkylidénindolov všeobecného vzorca I podľa bodu 1, vyznačený tým, že sa na 2-(4-tolylimino)-3-trifenylfosfónium indolát vzorca II



(II)

pôsobí aromatickými aldehydmi všeobecného vzorca III



(III)

kde R' značí 4- Cl , 4- Br , 4- NO_2 , 3- NO_2 alebo 4- CN a X je CH alebo kde R' značí H a X je N v prostredí organických rozpúšťadiel v rozmedzí teplôt 0-100 °C.