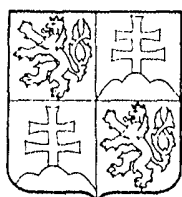


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENIU

271 506

(21) PV 9995-86.Q
(22) Prihlášené 28 12 86

(11)

(13) B1

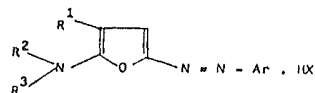
(51) Int. Cl. 5
C 07 D 307/66

(40) Zverejnené 14 03 90
(45) Vydané 02 09 91

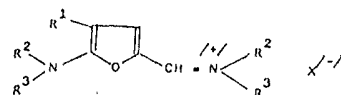
(75) Autor vynálezu GRACZA TIBOR ing. CSc.,
KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) 5-Substituované a 4,5-disubstituované 2-azo-
arénfurán-hydrobromidy resp. hydrogénperchlorá-
táty a spôsob ich prípravy

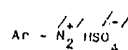
(57) Riešenie sa týka nových 5-substituova-
ných a 4,5-disubstituovaných 2-azoarénfu-
rán-hydrobromidov a hydrogénperchlorátov
vzorca I, kde Ar je nitrofenyl, 4-aceta-
midofenyl, R¹ je vodík, bróm, 1-fenyl-1-
metoxymetyl, NR²R³ je dialkylamino-skupi-
na C₁ až C₃, morfolinoskupina a X je Br
alebo ClO₄. Spôsob ich prípravy spočíva
v tom, že na vinamidíniové soli furánu
vzorca II, kde R¹, NR²R³ a X majú hore-
uvedený význam, sa pôsobí aréndiazónium-
sulfátmi obecného vzorca III, kde Ar má
horeuvedený význam, vo vode pri teplote
10 až 20 °C. Látky sú analógy vinamidí-
niových solí, ktoré sú syntetickým me-
dziproduktom pre prípravu biologicky
účinných pyridarínových derivátov a pre
prípravu syntetických farbív a povrch-
voaktívnych látok.



/I/

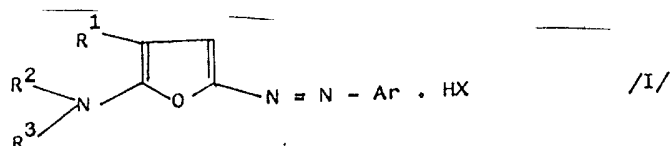


/II/



/III/

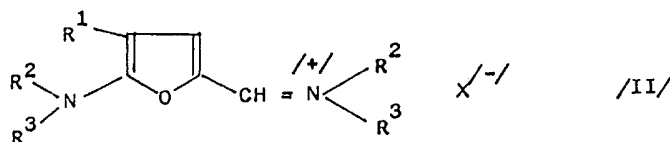
Vynález sa týka 5-substituovaných a 4,5-disubstituovaných 2-azoarénfurán-hydrobromidov resp. -hydrogénperchlorátov všeobecného vzorca I



kde Ar je nitrofenyl, 4-acetamidofenyl,
 R^1 je vodík, bróm, 1-fenyl-1-metoxymetyl,
 NR^2R^3 je dialkylaminoskupina C_1 až C_3 , morfolinoskupina
 a X je Br alebo ClO_4
 a spôsobu ich prípravy.

Z podobných zlúčenín je v literatúre popísaná príprava 5-/N,N-dimetylamino/-2-azoarénfurán-hydrochloridov, kde arén je benzén, 4-metoxybenzén, 4-nitrobenzén, reakciou 5-/N,N-dimetylamino/-2-furaldehydu a aréndiazóniumchloridmi /Chim. Geterosykl. Soedin. 1324/1974// a 4-/N,N-dimetylamino/-azoarénbenzénov, reakciou 4-/N,N-dimetylamino/-benzaldehydu a aréndiazóniovými soľami /Ž. Org. Chim. 24, 1233 /1954//.

Podstata spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva v tom, že na vinamidíniové soli furánu všeobecného vzorca II



kde R^1 , NR^2R^3 a X majú horeuvedený význam, sa pôsobí aréndiazónium-sulfátmi vo vode pri teplote 10 až 20 °C.

Aréndiazónium-sulfáty sa pripravujú in situ diazotáciou príslušného anilínu v kyseline sírovej a vode dusitanom sodným pri teplote 0 až 5 °C.

Výhodou spôsobu prípravy látok podľa vynálezu je jednostupňová syntéza vychádzajúca z vinamidíniových solí furánu, ktoré sú medziproduktami pri príprave príslušných 5-/N,N-dialkylamino/-2-furaldehydov /Chim. Geterosykl. Soedin. 586 /1969/, Collect. Czech. Chem. Commun. 49, 1600 /1984// a 4-substituovaných 5-/N,N-dialkylamino/-2-furánkarbaledehydov /Collect. Czech. Chem. Commun. 50, 675 /1985// a možnosť prípravy širokej palety 5-substituovaných a 4,5-disubstituovaných-2-azoarénfurán-hydrobromidov resp. -hydrogénperchlorátov. Látky podľa vynálezu sú aza analógy vinamidíniových solí, ktoré sú vďaka zvýšenej reaktivite voči nukleofilným činidlám v polohe 5 furánového jadra syntetickým medziproduktom pre prípravu biologicky účinných pyridazínových derivátov a pre prípravu syntetických farbív a povrchovoaktívnych látok furánového typu.

Príklad 1

5-/N,N-Dimetylamino/-2-azo-/4-acetaminobenzén/furán-hydrobromid

K roztoku 5-/N,N-dimetylamino/-2-furfurylidén-N,N-dimetylamónium-bromidu /1,6 g/ v 10 ml vody sa za miešania v priebehu 10 min v rozmedzí teplôt 0 až 5 °C pridá roztok 4-acetaminobenzéndiazónium-sulfátu vo vode, ktorý sa pripravil in situ diazotáciou /1,1 g/ 4-aminoacetanilidu v roztoku /0,84 ml/ koncentrovanej kyseliny sírovej a /6 ml/

vody dusitanom sodným /0,5 g/ v 3 ml vody pri 0 °C. Reakčná zmes sa nechá stáť cez noc v chladničke. Vylúči sa pevná fialová látka, ktorá sa odsaje a premyje vodou. Kryštalizuje sa v zmesi kyselina octová-voda /95:5/. Výťažok 55 %. T. t. 240-246 °C. Pre $C_{14}H_{17}BrN_4O_2$ vypočítané: 17 % N, 24,29 % Br, nájdené: 16,85 % N, 24,32 % Br. 1H NMR spektrum /merané v DMSO- d_6 /: 11,52 /s, 1H, NH/, 9,98 /s, 1H, NH/, 7,95 /d, J = 5, 2 Hz, 1H, $H_{3\text{furán}}$ /. 7,57 /d, J = 9 Hz, 2H, $H_{\text{benzén}}$ /. 7,48 /d, J = 5, 2 Hz, 1H, $H_{4\text{furán}}$ /. 7,28 /d, J = 9 Hz, 2H, $H_{\text{benzén}}$ /. 3,52 /s, 3H, CH_3 /. 3,45 /s, 3H, CH_3 /. 1,97 /s, 3H, CH_3 /. UV spektrum /merané v acetóne/: 483 nm/ λ_{max} /. 3,44 /log ϵ /.

Príklad 2

5-/N,N-Dimetylamino/-2-azo-/3-nitrobenzén/furán-hydrobromid

K roztoku 5-/N,N-dimetylamino/-2-furfurylidén-N,N-dimetylimónium-bromidu /1,6 g/ v 10 ml vody sa za miešania v priebehu 5 min v rozmedzí teplôt 10 - 15 °C pridá roztok 3-nitrobenzén-diazónium-sulfátu vo vode, ktorý sa pripravil in situ diazotáciou /1 g/ 3-nitroanilínu v roztoku /0,84 ml/ koncentrovanej kyseliny sírovej a 6 ml vody /0,5 g/ dusitanom sodným v 3 ml vody pri 0 °C. Reakčná zmes sa mieša ešte 2 h pri laboratórnej teplote. Vylúčená pevná látka sa odsaje a premyje vodou. Kryštalizuje sa zo zmesi kyselina octová - voda /95:5/. Výťažok 93 %. T. t. 241 - 245 °C. Pre $C_{12}H_{13}BrN_4O_3$ vypočítané: 16,42 % N, 23,44 % Br, nájdené: 16,02 % N, 23,31 % Br. 1H NMR spektrum /merané v DMSO- d_6 /: 11,81 /s, 1H, NH/, 8,05 /d, J = 5,2 Hz, 1H, $H_{3\text{furán}}$ /. 7,88 /m, 4H, $H_{\text{benzén}}$ /. 7,65 /d, J = 5,2 Hz, 1H, $H_{4\text{furán}}$ /. 3,6 /s, 3H, CH_3 /. 3,5 /s, 3H, CH_3 /. UV spektrum /merané v acetóne/: 432 nm/ λ_{max} /. 3,05 /log ϵ /.

Príklad 3

5-Morfolino-2-azo-/4-nitrobenzén/furán-hydrobromid

K roztoku /2,09 g/ 5-morfolino-2-furfurylidén-N-morfolinium-bromidu v 15 ml vody sa za miešania v priebehu 20 min v rozmedzí teplôt 0 až 5 °C pridá roztok 4-nitrobenzéndiazónium-sulfátu vo vode, ktorý sa pripravil in situ diazotáciou /1 g/ 4-nitroanilínu v roztoku /0,84 ml/ koncentrovanej kyseliny sírovej a 6 ml vody /0,5 g/ dusitanom sodným v 3 ml vody pri 0 °C. Reakčná zmes sa mieša ešte 2 h pri laboratórnej teplote. Státim v chladničke cez noc sa vylúči pevná látka, ktorá sa odsaje a premyje vodou. Kryštalizuje sa zo zmesi kyselina octová - voda /95:5/. Výťažok 66 %. T. t. 205 - 209 °C. Pre $C_{14}H_{15}BrN_4O_4$ vypočítané: 14,62 % N, 20,86 % Br, nájdené: 14,43 % N, 19,30 % Br. 1H NMR spektrum /merané v DMSO- d_6 /: 11,27 /s, 1H, NH/, 7,83 /d, J = 9 Hz, 2H, $H_{\text{benzén}}$ /. 7,66 /d, J = 5,4 Hz, 1H, $H_{3\text{furán}}$ /. 7,40 /d, J = 9 Hz, 2H, $H_{\text{benzén}}$ /. 6,68 /d, J = 5,4 Hz, 1H, $H_{4\text{furán}}$ /. 4,07 /m, 8H $H_{\text{morfolín}}$ /.

Príklad 4

4-/1-Fenyl-1-metoxymetyl-5-/N,N-dimetylamino/-2-azo-/4-nitrobenzén/furán-hydrogénperchlorát

K suspenzii /2,2 g/ 4-/1-fenyl-1-metoxymetyl-5-/N,N-dimetylamino/-2-furfurylidén-N,N-dimetylimónium-perchlorátu v 10 ml vody sa za miešania v priebehu 20 min v rozmedzí teplôt 0 - 10 °C pridá roztok 4-nitrobenzéndiazónium sulfátu vo vode, ktorý sa pripravil in situ diazotáciou /0,5 g/ 4-nitroanilínu v roztoku /0,42 ml/ koncentrovanej kyseliny sírovej a 6 ml vody dusitanom sodným /0,25 g/ v 3 ml vody pri teplote 0 °C. Reakčná zmes sa mieša 3 h pri laboratórnej teplote. Vylúčená pevná látka sa odsaje a premyje vodou. Kryštalizuje sa ze zmesi kyselina octová - voda /95:5/. Výťažok 87 %. T. t. 140 - 145 °C. 1H NMR spektrum /merané v DMSO- d_6 /: 11,34 /s, 1H, NH/, 7,89 /d, J = 9 Hz, 2H, $H_{\text{benzén}}$ /.

7,66 /s, 1H, H₃furán/, 7,20 /s, 5H, H_{benzén}/, 6,61 /d, J = 9 Hz, 2H, H_{benzén}/, 5,20 /s, 1H, CH/, 3,19 /s, 3H, CH₃/, 2,56 /s, 3H, CH₃/, 2,45 /s, 3H, CH₃/. UV spektrum /merané v acetóne/: 456 nm / $\lambda_{\max}$ /, 3,40 /log ϵ /. Pre C₂₀H₂₁ClN₄O₈ vypočítané: 11,5 % N, 7,57 % Cl, nájdené: 11,3 % N, 7,62 % Cl.

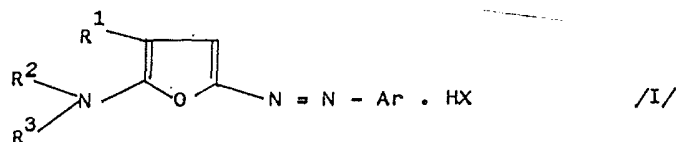
Príklad 5

4-Bróm-5-/N,N-dimetylamino/-2-azo-/3-nitrobenzén/furán-hydrogénperchlorát

K roztoku /1 g/ 4-bróm-5-/N,N-dimetylamino/-2-furfurylidén-N,N-dimetylimónium-perchlorátu v 15 ml vody sa za miešania v priebehu 10 min v rozmedzí teplôt 0 - 10 °C pridá roztok 3-nitrobenzéndiazónium sulfátu vo vode, ktorý sa pripravil in situ diazotáciou /0,5 g/ 3-nitroanilínu v roztoku /0,42 ml/ koncentrovanej kyseliny sírovej a 6 ml vody dusitanom sodným /0,25 g/ v 3 ml vody pri teplote 0 °C. Po 2 h miešania sa vylúčena pevná látka odsaje a premyje vodou. Kryštalizuje sa zo zmesi kyselina octová - voda /95:5/. Výťažok 76 %. T. t. 170 - 178 °C. ¹H NMR spektrum /merané v DMSO-d₆/ : 11,76 /s, 1H, NH/, 7,56 /m, 4H, H_{benzén}/, 7,02 /s, 1H H_{furán}/, 2,62 /s, 3H, CH₃/, 2,45 /s, 3H, CH₃/, 2,45 /s, 3H, CH₃/. UV spektrum /merané v acetóne/: 450 nm / $\lambda_{\max}$ /, 3,65 /log ϵ /. Pre C₁₂H₁₂ClBrN₄O₇ vypočítané 12,75 % N, 18,2 % Br, 7,9 % Cl, nájdené: 13,02 % N, 26,4 % Hal.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. 5-Substituované a 4,5 disubstituované 2-azoarénfuránhydrobromidy resp. -hydrogénperchloráty všeobecného vzorca I

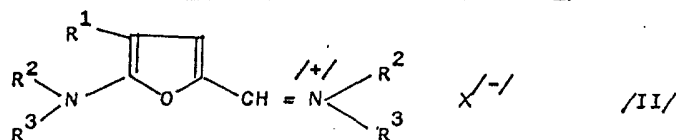


kde Ar je nitrofenyl, 4-acetamidofenyl,

R¹ je vodík, bróm, 1-fenyl-1-metoxymetyl,

NR²R³ je dialkylamino-skupina C₁ až C₃, morfolinoskupina a X je Br alebo ClO₄.

2. Spôsob prípravy látok všeobecného vzorca I podľa bodu I, vyznačujúci sa tým, že na vinamidínové soli furánu všeobecného vzorca II



kde R¹, NR²R³ a N majú horeuvedený význam, sa pôsobí aréndiazóniumsulfátmi obecného vzorca III



kde Ar má horeuvedený význam, vo vode pri teplote 10 až 20 °C.