

COZd 85/28



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44829

Kl. 12 q, 13

Instytut Farmaceutyczny*)

Warszawa, Polska

Sposób otrzymywania zasad Schiffa pochodnych 5-nitrofurfuralu i 3-aminooksazolidonów

Patent trwa od dnia 21 grudnia 1959 r.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania zasad Schiffa pochodnych 5-nitrofurfuralu i 3-aminooksazolidonów podstawionych.

Znany sposób otrzymywania 5-nitrofurfurylowych pochodnych podstawionych oksazolidonów polega według patentu Stanów Zjednoczonych A. P. nr 2.802.002 na kondensacji 5-nitrofurfuralu z aminooksazolidonem w środowisku alkoholowo-wodnym w obecności kwasu solnego. Inny sposób (Ind. Eng. Chem. 47, 358, 1955) polega na stosowaniu do tej samej kondensacji dwuocetanu 5-nitrofurfuralu, przy czym reakcję prowadzi się w środowisku alkoholu izopropylowego.

5-nitrofurfural otrzymuje się z furfuralu drogą nitracji, przy której grupa aldehydowa musi być ochroniona. W tym celu działa się na furfural bezwodnikiem octowym, przy czym pow-

staje dwuocetan. Ewentualnie przeprowadza się nitrację w środowisku, które stanowią kwas octowy i bezwodnik octowy. Otrzymany dwuocetan 5-nitrofurfuralu zmydla się. Wobec tego drugi spośród wymienionych powyżej sposobów kondensacji z aminooksazolidonem różni się głównie od pierwszego tym, że omija proces zmydlenia i wyodrębniania 5-nitrofurfuralu. Wysoki koszt produktów kondensacji z oksazolidonem polega nie tylko na koszcie oksazolidonu, ale w wysokim stopniu pochodzi z dużego zużycia bezwodnika i kwasu octowego przy wytwarzaniu nitrofurfuralu, przy czym sam furfural jest produktem tanim. Zagadnienie otrzymania tych samych kondensatów w sposób bardziej ekonomiczny polega na ominięciu stosowania kosztownych związków octowych, które do produktu końcowego nie wchodzi.

W opisie patentowym nr 42189 omówiono sposób otrzymywania pochodnych 5-nitrofurfu-

*) Właściciel patentu oświadczył, iż twórcą wynalazku jest mgr Alicja Świrska.

ralu i 1-aminohydantoin mający również zastosowanie do otrzymywania pochodnych kwasu N - (5-nitro — 2-furfurylideno) — 2-semikarbazodocowego (Acta Poloniae Pharmaceutica 16, 1(1959)). Stwierdzono, że podobną drogą można łatwo otrzymywać pochodne 3-amino-oksazolidonu.

W sposobie według wynalazku przeprowadza się najpierw syntezę aminooksazolidonu, a mianowicie reakcję między hydrazynoalkoholami i węglanem dwuetylu w obecności alkoholu sodowego. Po przeprowadzeniu tej syntezy, która jest reakcją znaną, nie wyosabnia się czystego aminooksazolidonu, ponieważ okazało się, że dalsza reakcja z 5-nitrofurfuraldoksymem tego nie wymaga. Do mieszaniny poreakcyjnej, w której utworzony aminooksazolidon znajduje się w roztworze alkoholowym, wprowadza się wodę i kwas siarkowy oraz 5-nitrofurfuraldoksym. W czasie ogrzewania mieszaniny powstaje odpowiednia zasada Schiffa będąca produktem kondensacji 5-nitrofurfuralu z aminooksazolidonem. Produkt ten wytrąca się w stanie dość czystym. Po jednorazowym przekrystalizowaniu otrzymanego surowego produktu np. z wodnego roztworu acetonu, otrzymuje się czysty produkt kondensacji z wydajnością około 90% w stosunku do zastosowanego 5-nitrofurfuraldoksymu.

Przykład I. Do alkoholu otrzymanego z 3 g sodu metalicznego i 150 ml alkoholu metylowego dodano uprzednio przygotowaną mieszaninę 76 g jednoetanolahydrazyny, 130 g węglanu dwuetylu i 150 ml alkoholu metylowego, po czym ogrzewano w temperaturze wrzenia 1 godzinę. Następnie dodano 500 ml wody, roztwór 100 ml kwasu siarkowego w 500 ml wody i 86 g 5-nitrofurfuraldoksymu. Za-

wartość kolby ogrzewano w temperaturze wrzenia w ciągu 1 godziny. Po oziębieniu odsączono osad, przemyto wodą i metanolem. Otrzymano 112 g N - (5-nitro — 2-furfurylideno) — 3-amino — 2-oksazolidonu, co stanowi około 90% wydajności obliczonej w stosunku do 5-nitroufurfuralodoksymu.

Przykład II. Do 120 g surowego 5-morfolinometylo — 3-amino — 2-oksazolidonu o refrakcji $n_{20} = 1,510$ dodano alkohol sodowy przygotowany z 2 g sodu metalicznego i 100 ml alkoholu metylowego oraz 59 g węglanu dwuetylu. Ogrzewano dwie godziny. Po oziębieniu wylano roztwór do uprzednio przygotowanej mieszaniny 1000 ml wody i 75 ml kwasu siarkowego, dodano 35 g 5-nitrofurfuraldoksymu, ogrzewano przy mieszaniu w ciągu jednej godziny, dodano węgiel aktywny i po oziębieniu do temperatury 20°C odsączono od węgla. Przesącz zalkalizowano wodą amoniakalną, wytrącony osad odsączono i przemyto wodą. Otrzymano 60 g surowego 5-morfolinometylo - 3-(5-nitrofurfurylidenoamino) 2-oksazolidonu, który oczyszczono przez krystalizację z 50%-owej mieszaniny acetonu i wody. Wydajność w stosunku do 5-nitrofurfuraldoksymu wyniosła około 90%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania zasad Schiffa pochodnych 5-nitrofurfuralu i 3-amino-oksazolidonów, znamienny tym, że działa się 5-nitrofurfuraldoksymem w obecności kwasu siarkowego na roztwór 3-amino-oksazolidonu w środowisku alkoholowym.

Instytut Farmaceutyczny
Zastępca: mgr inż. Witold Hennel
rzecznik patentowy