



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

225 513

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 28 07 82

(21) PV 5683 - 82

(51) Int. Cl. C 07 D 405/04,
(C 07 D 405/04, 211/06,
307/66)

(40) Zverejnené 24 06 83

(45) Vydané 01 12 84

(75)

Autor vynálezu

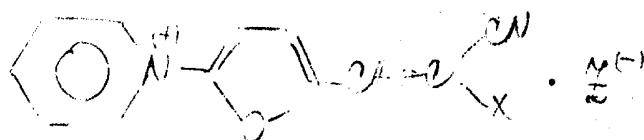
KRÍŽ MIROSLAV ing.,
KOVÁČ JAROSLAV prof. ing. DrSc.,
VÉGH DANIEL ing. CSc., BRATISLAVA

(54)

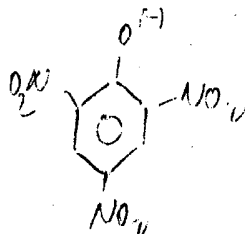
α-substituované-5-pyridíniové soli-3-/2-furyl/-akrylonitrilu a
spôsob ich prípravy

225 513

Vynález sa týka α -substituovaných-5-pyridíniových solí-
-3-/2-furyl/-akrylonitrilu všeobecného vzorca I



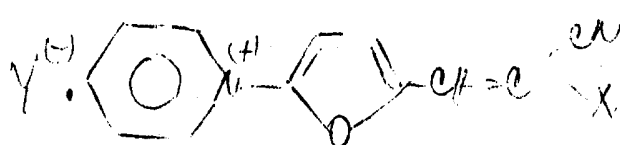
kde X je CN, CONH₂, COOCH₃ a
Z⁽⁻⁾ je ClO₄⁽⁻⁾, JO₄⁽⁻⁾³ a



a spôsobu ich prípravy.

Látky a spôsob ich prípravy podľa vynálezu nie sú dopo-
sial' v literatúre popísané.

Podstatu spôsobu prípravy látok podľa vynálezu spočíva
v tom, že pyridíniové soli všeobecného vzorca II



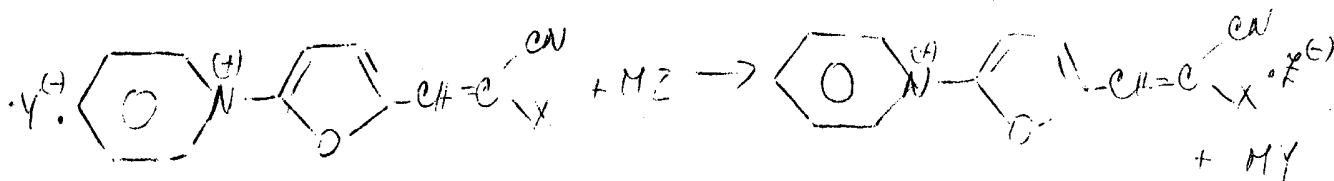
II

kde $Y^{(-)}$ je $Cl^{(-)}$, $Br^{(-)}$, $J^{(-)}$ a

X znamená to isté ako vo vzorci I,

225 513

reagujú s kyselinou obecného vzorca MZ, kde Z má význam vo vzorci I a M značí H, K, Na vo vodnom, vodnoalkoholickom, alebo alkoholickom prostredí s počtom 1 až 3 uhlíkových atómov v rozmedzí teplôt 0 až 35 °C. Reakcia prebieha podľa rovnice:



kde X, Y, Z a M je hore uvedené.

Výhoda spôsobu prípravy pyridínových solí podľa vynálezu spočíva v tom, že syntézy sú jednoduché, nenáročné a získajú sa produkty vo vysokých výťažkoch a čistote. Oproti halogenidom pyridínových solí sú uvedené látky menej rozpustné vo vode, lepšie rozpustné v aprotických rozpúšťadlách ako acetón, éter, dioxán, dimetylsulfoxid.

Predmet vynálezu ilustrujú ale neobmedzujú nasledovné príklady prevedenia. Látky podľa vynálezu môžu slúžiť ako meziprodukty pri príprave 1,2 alebo 1,4 N-substituovaných dihydropyridínov alebo 5-amino-furánových derivátov.

Príklad 1

1 g /3,31 m mólu/ látky všeobecného vzorca II, kde Y je Br a X je CN sa rozpustí vo vodnom etanole /1:1/ a do takto pripraveného roztoku sa pridá 0,5 g 70 %-nej kyseliny chloristej. Vylúčia sa žltohnedé kryštálky látky všeobecného vzorca I, kde X je CN a $Z^{(-)}$ je $ClO_4^{(-)}$. Výťažok je 0,9 g, t. j. 84,5 %.

Túto látku možno pripraviť aj obdobným spôsobom z látky všeobecného vzorca II, kde Y je Cl, J.

Príklad 2

225 513

1 g /3,88 m mólu/ látky všeobecného vzorca II, kde Y je Cl a X je COOCH_3 sa rozpustí vo vodnom etanole /1:2/ a do takto pripraveného roztoku sa pridá 0,5 g 70 %-nej HClO_4 . Vylúčia sa žltohnedé kryštáliky látky I, kde X je COOCH_3 a Z je ClO_4 . Výťažok je 0,9 g, t. j. 74 %.

¹H NMR spektrum merané na prístroji Tesla BS-487 C, hexadent-eriodimetylsulfoxid, 25 °C:

$\delta_{\text{H}_{\text{O}1}} = 8,32 \text{ ppm /s/}$	$\delta_{\text{H}_X} = 9,38 \text{ ppm /d/}$	$^3J_{\text{H}_X\text{H}_3} = 7,0 \text{ Hz}$
$\delta_{\text{H}_3} = 7,68 \text{ ppm /s/}$	$\delta_{\text{H}_B} = 8,37 \text{ ppm /dd/}$	$^3J_{\text{H}_X\text{H}_B} = 8,0 \text{ Hz}$
$\delta_{\text{H}_4} = 7,78 \text{ ppm}$	$\delta_{\text{H}_Z} = 8,80 \text{ ppm /t/}$	$^4J_{\text{H}_X\text{H}_Z} = 1,5 \text{ Hz}$
		$^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 4,0 \text{ Hz}$

Príklad 3

1 g /2,72 m mólu/ látky všeobecného vzorca II, kde Y je J a X je CONH_2 sa rozpustí v etanole a pridá sa 0,5 g 70 %-nej HClO_4 . Vylúčia sa žlté kryštáliky látky I, kde X je CONH_2 a Z je ClO_4 . Výťažok je 0,85 g, t. j. 92 %.

Príklad 4

1 g /3,31 m mólu/ látky všeobecného vzorca II, kde Y je Br a X je CN sa rozpustí v etanole a pridá sa 0,5 g kyseliny jodistej. Vylúčia sa žltohnedé kryštáliky látky I, kde X je CN a Z je JO_4 . Výťažok je 1,15 g, t. j. 84 %

Príklad 5

1 g /2,98 m mólu/ látky všeobecného vzorca II, kde Y je Br a X je COOCH_3 sa rozpustí v zmesi propanol : voda 1:1 a pridá sa 0,6 g kyseliny jodistej. Vylúči sa hnedastá práškovitá látka I, kde X je COOCH_3 a Z je JO_4 . Výťažok je 1,1 g, t. j. 82,5 %.

Príklad 6

225 513

1 g /3,63 m mólu/ látky II, kde Y je Cl a X je CONH_2 sa rozpustí v CH_3OH a pridá sa 0,5 g kyseliny jodistej. Vylúči sa žltá prášková látka I, kde X je CONH_2 a Z je JO_4 . Výťažok je 1,3 g, t. j. 84 %.

1 HNMR spektrum IIIb /merané na prístroji Tesla BS-487c, hexadenteriodimetylsulfoxid, 25 °C/

$$\begin{array}{lll} \delta_{\text{H}_0} = 7,89 \text{ ppm /s/} & \delta_{\text{H}_\alpha} = 9,38 \text{ ppm /d/} & {}^3J_{\text{H}_\alpha\text{H}_\beta} = 7,0 \text{ Hz} \\ \delta_{\text{H}_3} = 7,65 \text{ ppm /s/} & \delta_{\text{H}_\beta} = 8,39 \text{ ppm /dd/} & {}^3J_{\text{H}_\beta\text{H}_\gamma} = 8,0 \text{ Hz} \\ \delta_{\text{H}_4} = 7,65 \text{ ppm /s/} & \delta_{\text{H}_\gamma} = 8,80 \text{ ppm /t/} & {}^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 0 \\ & & {}^4J_{\text{H}_\alpha\text{H}_\gamma} = 1,5 \text{ Hz} \end{array}$$

Príklad 7

1,5 g /4,96 m mólu/ látky II, kde Y je Br, X je CN sa rozpustí vo vode a pridá 1,26 g /5,5 m mólu/ kyseliny pikrovej. Vylúči sa zelenožltá látka I, kde X je CN a Z je pikrát. Výťažok je 2,0 g, t. j. 89,5 %.

1 HNMR spektrum /merané na prístroji Tesla BS-487c, hexadenteriodimetylsulfoxid, 25 °C/

$$\begin{array}{lll} \delta_{\text{H}_{01}} = 8,49 \text{ ppm /s/} & \delta_{\text{H}_\alpha} = 9,40 \text{ ppm /d/} & {}^3J_{\text{H}_\alpha\text{H}_\beta} = 7,2 \text{ Hz} \\ \delta_{\text{H}_3} = 7,53 \text{ ppm /s/} & \delta_{\text{H}_\beta} = 8,43 \text{ ppm /dd/} & {}^3J_{\text{H}_\beta\text{H}_\gamma} = 8,0 \text{ Hz} \\ \delta_{\text{H}_4} = 7,53 \text{ ppm /s/} & \delta_{\text{H}_\gamma} = 8,61 \text{ ppm /t/} & {}^3J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 0 \\ \delta_{\text{H}_m} = 8,57 \text{ ppm /s/} & & {}^4J_{\text{H}_\alpha\text{H}_\gamma} = 1,5 \text{ Hz} \end{array}$$

Dubleťové signály furánových vodíkov H_3H_4 splynuli do jedného singlet. signálu.

Príklad 8

1 g /3,44 m mólu/ látky II, kde Y je Cl, X je COOCH_3 sa rozpustí v metanole a pridá sa 0,87 g /3,78 m mólu/ kyseliny pikrovej. Vylúči sa zelenožltá látka I, kde X je COOCH_3 , Z je pikrát, vo výťažku 1,5 g, t. j. 90,2 %.

Príklad 9

225 513

1 g /2,72 m mólu/ látky II, kde Y je J, X je CONH_2 sa rozpusti v propanole a vode v pomere 1:1 a pridá sa 0,75 g /3,26 m mólu/ kyseliny pikrovej. Vylúči sa žltohnedá látka I, kde je CONH_2 a Z je pikrát, vo výťažku 1,05 g, t. j. 84,5 %. Obdobne sa pripravuje uvedená zlúčenina aj z látky II, kde X je CONH_2 a Y je Cl, Br.

Príklad 10

1 g /3,31 m mólu/ látky II, kde Y je Br, X je CN sa rozpustí v 25 ml destilovanej vody, roztok sa prefiltruje a do takto pripraveného roztoku sa pridá 10 ml 10 %-ného vodného roztoku NaClO_4 . Vylúči sa látka I, kde X je CN, Z je ClO_4 , vo výťažku 0,83 g, t. j. 77,9 %. Obdobne sa pripravuje i látka II, kde Z je ClO_4 a X je COOCH_3 a CONH_2 .

Príklad 11

1 g /3,44 m mólu/ látky II, kde X je , Y je sa rozpustí v 20 ml destilovanej vody a do takto pripraveného roztoku sa pridá 13 ml 10 %-ného vodného roztoku KJO_4 . Vylúči sa žltohnedá látka I, kde X je COOCH_3 a Z je JO_4 . Obdobne sa pripraví aj látka I, kde CN, CONH_2 je X a Z je JO_4 .

Príklad 12

1 g /2,72 m mólu/ látky II, kde sa rozpustí v 40 ml H_2O a potom sa pridá 20 ml 10 %-ného vodného roztoku sodnej soli kyseliny pikrovej. Vylúči sa žltohnedá látka vo výťažku 1 g, t. j. 84 %.

Fyzikálno-chemické vlastnosti látok podľa vynálezu a výsledky elementárnej analýzy sú uvedené v tabuľke č. 1.

Zlúčeniny všeobecného vzorca I syntetizované podľa vynálezu

X	Z	Sumárny vzorec	M. h.	t _d f ^c /	Výťažok	% C	% N	Vypočítané/zistené		% J
								% N	% Cl	
CN	ClO ₄	C ₁₃ H ₈ N ₃ ClO ₅	321,679	167-170°	rozkl.	48,54 48,38	2,53 2,70	13,06 12,97	11,02 11,13	
COOMe	ClO ₄	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ ClO ₇	354,707	207-210°	rozkl.	47,41 47,39	3,13 3,21	7,90 7,81	9,99 10,09	
CONH ₂	ClO ₄	C ₁₃ H ₁₀ N ₃ ClO ₆	339,695	300	rozkl.	45,97 45,86	2,97 2,99	12,37 12,49	10,40 10,67	
CN	JO ₄	C ₁₃ H ₆ N ₃ JO ₅	413,130	133-136	rozkl.	37,79 37,61	1,95 2,03	10,17 10,47		30,72 31,02
COOMe	JO ₄	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ JO ₇	447,445	174-178	rozkl.	37,58 37,63	2,48 2,51	6,26 6,37		28,36 28,04
CONH ₂	JO ₄	C ₁₃ H ₁₀ N ₃ JO ₆	431,146	190-195	rozkl.	36,22 36,11	2,34 2,30	9,75 10,03		29,43 29,51
CN	pikrát	C ₁₉ H ₁₀ N ₆ O ₈	450,328	155-8°		50,68 50,72	2,24 2,36	18,66 18,21		
COOMe	pikrát	C ₂₀ H ₁₃ N ₅ O ₁₀	483,355	205-207		49,70 49,73	2,71 2,63	14,49 14,11		
CONH ₂	pikrát	C ₁₉ H ₁₂ N ₆ O ₈	452,344	218-219		50,45 50,12	2,67 2,74	18,58 18,37		

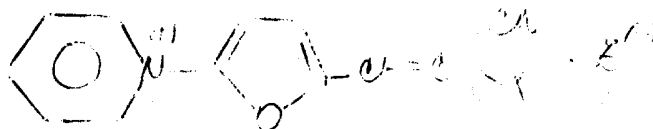
225 513

! ! !

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

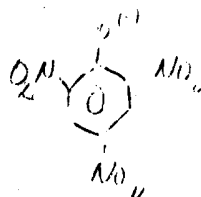
225 513

1. α -substituované 5-pyridíniové soli-3-/2-furyl/akrylonitrilu všeobecného vzorca I

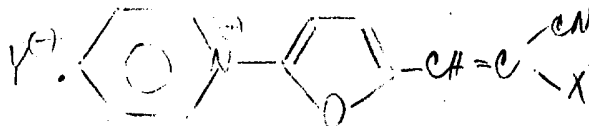


I

kde X je CN, CONH₂, COOCH₃
Z⁽⁻⁾ je ClO₄⁽⁻⁾, JO₄⁽⁻⁾



2. Spôsob prípravy látok všeobecného vzorca I podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že pyridíniové soli všeobecného vzorca II



II

kde Y⁽⁻⁾ je Cl⁽⁻⁾, Br⁽⁻⁾, J⁽⁻⁾ a X znamená to isté ako vo vzorci I, reagujú s kyselinou obecného vzorca MZ, kde Z má význam vo vzorci I a M je H, K, Na vo vodnom, vodno-alkoholickom alebo alkoholickom prostredí s počtom 1 až 3 uhlíkových atómov v rozmedzí teplôt 0 až 35 °C.