



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 85971

(13) C2

(51) МПК (2009)

C07C 221/00

C07C 225/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АЛКІЛ(АЛІЛ)ПРОПІЛЕНІЛ-БЕТА-ДІАЛКІЛ(АЛКІЛ)АМІНОКЕТОНІВ

1

2

(21) a200711911

(22) 29.10.2007

(24) 10.03.2009

(46) 10.03.2009, Бюл.№ 5, 2009 р.

(72) ЦМУР ЮРІЙ ЮРІЙОВИЧ, UA, ШЕРШУН ВІКТОРІЯ ЮРІЇВНА, UA, ШЕРШУН ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ, UA

(73) ЦМУР ЮРІЙ ЮРІЙОВИЧ, UA

(56) US 2976285 A, 21.03.1961

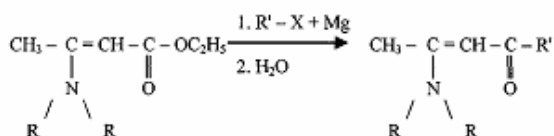
Gash V. W. Convenient synthesis of metal chelates // Canadian Journal of Chemistry. - 1967. - Vol. 45. No.18. - P. 2109-2112

(57) Спосіб одержання алкіл(аліл)пропіленіл-бета-діалкіл(алкіл)амінокетонів, який відрізняється тим, що проводять взаємодію магнію, галогеналкілу(алілу) і етеру бета-діалкіл(алкіл)амінокротонової кислоти в середовищі абсолютного етеру або тетрагідрофурану при кипінні реакційної суміші з послідовним виділенням цільового продукту відомими прийомами.

Винахід відноситься до області одержання нових алкіл(аліл)пропіленіл-бета-діалкіл(алкіл)амінокетонів, які можуть знайти використання в органічному синтезі, наприклад, в реакції циклізації з азотними основами [Н.К. Кочетков. Известия АН СССР, ОХН, - 1954, - С.47; А.Погоржелская, И.А.Маретина, А.А.Петров. ЖОрХ т.5, п.2, - 1969, С.223 -225], перспективні для самостійного використання як місцеві анестетики, антиаритміки, спазмолітики, психостимулятори [А.Н.Кудрин, В.Г.Воробьев. Аминокетоны (экспериментальное и клиническое изучение). Изд-во «Медицина», - Москва -1970,-327 с].

Запропонований спосіб одержання алкіл(аліл)пропіленіл бетадіалкіл(алкіл)амінокетонів, який відрізняється тим, що проводить взаємодію магнію, галогеналкілу(алілу) і етеру бетадіалкіл(алкіл)амінокротонової кислоти в середовищі абсолютного етеру (тетрагідрофурану) при кипінні реакційної суміші з послідовним виділенням цільового продукту відомими прийомами.

Процес проходить за схемою:



R' = алкіл, аліл; NR₂ = залишок діалкіл(алкіл)аміну; X = Cl, Br

Будова амінокетонів та їх похідних 2,4-динітрофенілгідразонів підтверджена елементним аналізом, дослідженням УФ-спектрів. Індивідуальність вивчена методом тонкошарової хроматографії (ТШХ) на пластинках "Silufol-254".

Приклад1. 5-Метіл-2-(N,N діетиламіно)-2-гексен-4-он. В чотиригорлу колбу, яка обладнана ефективнодіючою мішалкою, зворотнім холодильником і двома краплинними лійками, поміщують 14.6г (0.6г-атом) магнієвих стружок і додають 150мл абсолютного етеру. Початок реакції ініціюють додаванням 2-3мл ізопропілу хлористого. Після чого, при перемішуванні одночасно із двох лійок, з однаковою швидкістю додають відповідні етерні розчини 47.4г (0.6г-мол) ізопропілу хлористого в 150мл абсолютного етеру і 92.5г (0.5г-мол) етилового етеру бета-діетиламінокротонової кислоти в 150мл абсолютного етеру. Етерні розчини відповідних компонентів додають з такою швидкістю, щоби слабо кипів етер протягом всього часу проходження реакції. Замість етеру в якості розчинника можна використовувати тетрагідрофуран (ТГФ). Після завершення додавання розчинів, реакційну суміш нагрівають на водяній бані 1.5 години і обробляють звичайними прийомами. Після першої вакуум-розгонки, виділену фракцію амінокетону хроматографують на окису алюмінію ІІ ступені активності, з використанням як елюату суміші етеру і гексану (4:5). Після повторної вакуум-розгонки виділяють продукт з т.кип. 116°C (5мм рт.ст.). Вихід 48г (52%). Рідина жовтого кольору зі

(13) C2

(11) 85971

(19) UA

специфічним змінним запахом, розчинна в спирті та інших органічних розчинниках. Індивідуальність перевірена ТШХ на пластинках "Silufol-254" R_f 0.72 (вода-етанол-н-бутиловий спирт = 1:3:4).

Знайдено, %: С 71.98, Н 8.62, N 7.60; n_D^{20}

1.5149, d_4^{20} 0.9719, MR_D 56.48;

УФ-спектри: $\lambda_{\text{макс}}$ 285 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 38333.

$C_{11}H_{21}NO$

Вираховано, %: С 72.13, Н 11.48, N 7.67; MR_D 56.58.

2,4-Дінітрофенілгідрозон 5-метил-2-(N,N-діетиламіно)-2-гексен-4-ону. Вихід 93%, т.пл. 89°C (етанол); оранжеві голчасті кристали; УФ-спектри:

$\lambda_{\text{макс}}$ 367 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 21072.

Знайдено, %: N 19.02.

$C_{17}H_{25}N_5O_4$

Вираховано, %: N 19.28

Приклад 2. 6-(N,N-Діетиламіно)-1,5-гептадієн-4-он.

Синтез проводять аналогічно прикладу 1. До 14.6г (0.6г-атом) магнієвих стружок в 100мл абсолютного етеру, одночасно додають етерні розчини 73г (0.6г-мол) алілу бромистого в 150мл абсолютного етеру і 92.5г (0.5г-мол) етилового етеру бета-діетиламінокротонової кислоти в 150мл етеру. Хроматографують на окису алюмінію II ступені активності (етер-гексан = 3:5) та повторно вакуум-розгонкою виділяють продукт з т.кип. 94°C (11мм рт.ст.). Вихід 51г (55%). Амінокетон жовто-забарвлена рідина, з часом набуває червоного відтінку, зі специфічним запахом, нерозчинна у воді, розчинна в спирті та органічних розчинниках. ТШХ на пластинках "Silufol-254" R_f 0.45 (вода-етанол-н-бутиловий спирт=2:3:4).

Знайдено, %: С 70.65, Н 10.74, N 7.73; n_D^{20}

1.5010, d_4^{20} 0.9720, MR_D 54.83; УФ-спектри: $\lambda_{\text{макс}}$ 272 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 19351;

$C_{11}H_{19}NO$

Вираховано, %: С 70.59, Н 10.16, N 7.49; MR_D 52.84.

2,4-Дінітрофенілгідрозон 6-(N,N-діетиламіно)-1,5-гептадієн-4-ону. Вихід 95%, т.пл. 93°C (етанол), голчасті оранжеві кристали;

УФ-спектри: $\lambda_{\text{макс}}$ 362 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 20666

Знайдено, %: N 18.90

$C_{17}H_{23}N_5O_4$

Вираховано, %: N 19.39

Приклад 3. 5-Метил-2-(N-етиламіно)-2-гексен-4-он. Синтез проводять аналогічно прикладу 1. До 14.6г (0.6г-атом) магнієвих стружок в 100мл абсолютного етеру одночасно додають етерні розчини 47.4г (0.6г-мол) ізопропілу хлористого в 150мл абсолютного етеру і 92.5г (0.5г-мол) етилового

етеру бета-етиламінокротонової кислоти в 150мл абсолютного етеру. Хроматографують на окису алюмінію II ступені активності (етер-гексан=3:5). Повторною вакуум-розгонкою виділяють продукт з т.кип. 97°C (5мм рт. ст.). Вихід 107г (69%). Амінокетон жовтозабарвлена рідина зі специфічним запахом, нерозчинна у воді, розчинна в спирті та органічних розчинниках. ТШХ на пластинках "Silufol-254" R_f 0.64 (вода-етанол-н-бутиловий спирт = 1:3:4).

Знайдено, %: С 69.52, Н 11.02, N 9.10; n_D^{20}

1.4940, d_4^{20} 0.9856, MR_D 45.78; УФ-спектри: $\lambda_{\text{макс}}$ 300 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 10015.

$C_9H_{17}NO$

Вираховано, %: С 69.68, Н 10.97, N 9.03; MR_D 44.80

2,4-Дінітрофенілгідрозон 5-метил-2-(N-етиламіно)-2-гексен-4-ону. Вихід 93%, т.пл. 87°C (етанол), голчасті оранжеві кристали; УФ-спектри: $\lambda_{\text{макс}}$ 360 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 24500.

Знайдено, %: N 20.60.

$C_{15}H_{21}N_5O_4$

Вираховано, %: N 20.90.

Приклад 4. 5-Феніл-2-(N-етиламіно)-2-пентен-4-он. Синтез проводять аналогічно прикладу 1. До 14.6г (0.6г-атом) магнієвих стружок в 100мл абсолютного етеру одночасно додають етерні розчини 36г (0.6г-мол) бензилу хлористого в 150мл абсолютного етеру і 92.5г (0.5г-мол) етилового етеру бета-етиламінокротонової кислоти в 150мл абсолютного етеру. Хроматографують на окису алюмінію II ступені активності (етер-гексан=2:3). Повторною вакуум-розгонкою виділяють продукт з т.кип.93°C (2мм рт.ст.). Вихід 150г (75%). Жовто-забарвлена рідина зі специфічним запахом, нерозчинна у воді, розчинна в спирті та інших органічних розчинниках. ТШХ на пластинках "Silufol-254" R_f 0.55 (вода-етанол-н-бутиловий спирт=1:3:4).

Знайдено, %:С 78.58, Н 8.62, N 6.89; n_D^{20}

1.5011, d_4^{20} 0.953, MR_D 61.20;

УФ-спектри: $\lambda_{\text{макс}}$ 295 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 17250

$C_{13}H_{17}NO$

Вираховано, %: С 78.00, Н 8.50, N 7.00; MR_D 56.57

2,4-Дінітрофенілгідрозон 5-феніл-2-(N-етиламіно)-2-пентен-4-ону. Вихід 96%, т.пл. 91°C (етанол), голчасті оранжеві кристали;

УФ-спектри: $\lambda_{\text{макс}}$ 355 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 27000.

Знайдено, %:N 18.57.

$C_{19}H_{21}N_5O_4$

Вираховано, %: N 18.28