



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 116301

(13) U

(51) МПК

C07C 249/10 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2016 12935**

(22) Дата подання заявки: **19.12.2016**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **10.05.2017**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.05.2017, Бюл.№ 9**

(72) Винахідник(и):

**Радь Назар Іванович (UA),
Обушак Микола Дмитрович (UA),
Тесленко Юрій Олегович (UA)**

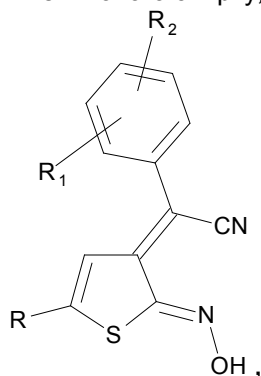
(73) Власник(и):

**ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000
(UA)**

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ (2-ГІДРОКСІІМІНО-5-R-3(2H)-ТІЄНІЛІДЕН)АРИЛАЦЕТОНИТРИЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб одержання (2-гідроксііміно-5-R-3(2H)-тієніліден)арилацетонітрилів ґрунтується на реакції арилацетонітрилів з 2-нітротіофенами у присутності каталізатора. Як 2-нітротіофени використовують або 5-йод-, або 5-арил-2-нітротіофени. Як каталізатор - калію гідроксид у розчині метилового спирту, і одержують сполуки загальної формули:



де R=1, Ar;

R₁, R₂ = H, Alk, OAlk, F, Cl, Br, CF₃.

UA 116301 U

Корисна модель належить до органічної хімії, а саме способів одержання корисних органічних сполук, які можуть бути використані у промисловості як барвники, у фармації як біологічно активні сполуки та прекурсори для їх синтезу.

Відомий спосіб отримання тієноноксиму та його похідних [Bogdanowicz-Szwed Kr., Gil R., Serda P. The Conjugate Addition-Cyclization of 3-Oxoacid Thioanilides to b-Nitrostyrenes. An Efficient Synthesis of Functionalized Thiophenes and their Transformation to Pyrroles // Monatshefte fur Chemie. - 2006. - Vol. 137. - P. 219-229], за яким при взаємодії 3-піридилкарбоніл(тіоацетанлідів) з 2-арил-1-нітроетенами утворюються заміщені 5-гідроксиіміно-2-ариліміно-3-піридилкарбоніл-тетрагідротіофени з виходами 29-86 %.

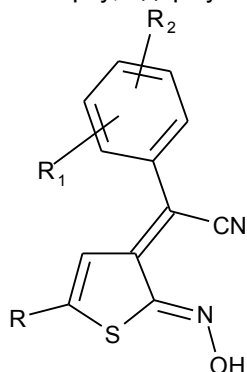
Недоліками способу є незначна варіативність замісників у положенні 5 тіофенового циклу.

Найближчим за технічною суттю - прототипом є спосіб одержання [2-(гідроксиіміно)-3(2H)-тієніліден](феніл)ацетонітрилу [Suwinski J., Swierczek Kr., Wagner P. et al. Oximes as intermediates or Final Products in Reaction of Nitrohetarenes with Nucleophiles in the Presence of Sodium Methoxide-Methanol System // J.Heterocyclic Chem. - 2003. - Vol. 40. - P. 523-528], за яким проводять реакцію між 2-нітротіофеном та фенілацетонітрилом у метанольному розчині за наявності каталізатора метилату натрію.

Недоліком способу є незначна варіативність замісників, використання сухих розчинників та небезпечного в експлуатації натрію.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалити спосіб одержання (2-гідроксиіміно-5-R-3(2H)-тієніліден)арилацетонітрилів шляхом використання реагентів або 5-йод-2-нітротіофену, або 5-арил-2-нітротіофенів в реакції з легкодоступними арилацетонітрилами у спиртовому розчині калій гідроксиду, що дасть змогу одержувати цільові продукти і значно розширити варіативність замісників у тіофеновому циклі.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі одержання (2-гідроксиіміно-5-заміщених-3(2H)-тієніліден)арилацетонітрилів, який ґрунтується на взаємодії 2-нітротіофенів з арилацетонітрилами з використанням як каталізатора калій гідроксиду, як розчинника - метилового спирту, одержують сполуки загальної формули:



де R=1, Ar;

R₁, R₂ = H, Alk, OAlk, F, Cl, Br, CF₃

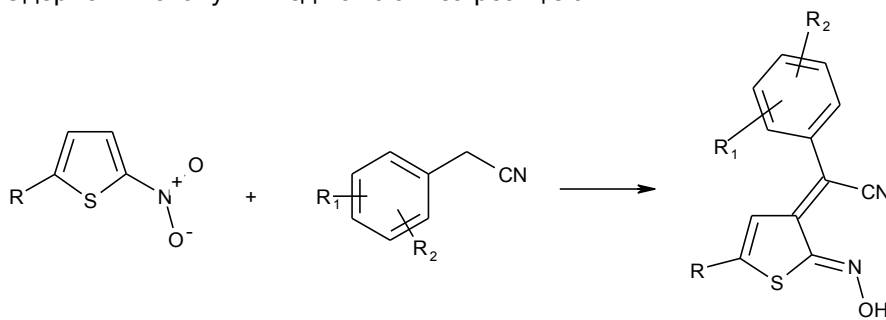
Автори запропонували використати як вихідні сполуки 5-заміщені 2-нітротіофени з широким спектром замісників. Вони реагують з арилацетонітрилами у метанольному розчині калій гідроксиду з утворенням відповідних (2-гідроксиіміно-5-заміщених-3(2H)-тієніліден)арилацетонітрилів.

Спосіб можна проілюструвати прикладами, результати яких зведено у таблиці, де виходи наведені після перекристалізації. Склад і будову цих сполук підтверджено даними спектроскопії ЯМР ¹H і ¹³C та елементним аналізом.

5-Заміщені 2-гідроксиіміно-3(2H)-тієніліден)арилацетонітрили

| № сполуки | R ₁ | R ₂ | R | Вихід, % | Т.пл, °C |
|-----------|----------------|----------------|------------------------------------|----------|----------|
| 1 | H | H | H | 67 | 175-178 |
| 2 | 4-Me | H | H | 53 | 187-190 |
| 3 | 4-F | H | H | 63 | 163-167 |
| 4 | 4-Cl | H | H | 66 | 198-202 |
| 5 | 4-Br | H | H | 61 | 221-222 |
| 6 | H | H | Ph | 55 | 180-183 |
| 7 | H | H | 2-EtOC ₆ H ₄ | 49 | 225-227 |

Одержання сполук 1-7 здійснюють за реакцією:

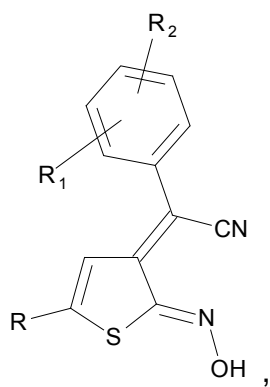


5 Приклад. У 40 мл метанолу розчиняють 3.36 г (0,06 моль) КОН, додають 0,01 моль
 6 фенілацетонітрилу. Готують розчин 0,01 моля 5-феніл-2-нітротіофену в метанолі при нагріванні
 7 і теплий розчин доливають до попереднього. Розчин перемішують при кімнатній температурі.
 8 Після появи осаду суспензію перемішують ще 20 хв., нейтралізують крижаною оцтовою
 9 кислотою. Осад відфільтровують і перекристалізують з суміші етанол-ДМФА. Вихід сполуки 6-
 10 55 %. Т.пл. 180-183 °C; ІЧ-спектр: 3296 OH, 2193 CN, 1652 NO см⁻¹; Спектр ¹H ЯМР (400 МГц,
 11 DMSO-d₆): 7.01 (1H, с, 4-Н тіофен), 7.42-7.47 (4H, м, C₆H₅), 7.50-7.54 (2H, м, C₆H₅), 7.55-7.60 (4H,
 12 м, C₆H₅), 13.11 (1H, с, =N-OH); Спектр ¹³C ЯМР (100 МГц, Ацетон-d₆): 149.23, 146.78, 135.73,
 13 132.32, 131.16, 129.64, 129.42, 126.89, 119.25, 117.93; MS: m/z 304 (M⁺), 287 (M⁺-OH), 227 (M⁺-
 14 Ph), 121 (PhCS⁺), 77. Знайдено, %: С 70.82; Н 3.87; N 9.33. C₁₈H₁₂N₂OS. Обчислено, %: С 71.03;
 15 Н 3.97; N 9.20.

Запропонований спосіб дає змогу одержувати цільові продукти - (2-гідроксиіміно-5-R-3(2H)-тієніліден)арилацетонітрили, використовуючи дешеві та легкодоступні вихідні реагенти, значно розширити варіативність замісників у положенні 5 тіофенового циклу, що підтверджує одержання передбачуваного технічного результату.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання (2-гідроксиіміно-5-R-3(2H)-тієніліден)арилацетонітрилів, який ґрунтується на реакції арилацетонітрилів з 2-нітротіофенами у присутності каталізатора, який **відрізняється** тим, що як 2-нітротіофени використовують або 5-йод-, або 5-арил-2-нітротіофени, як каталізатор - калію гідроксид у розчині метилового спирту, і одержують сполуки загальної формули:



де R=1, Ar;

R₁, R₂ = H, Alk, OAlk, F, Cl, Br, CF₃.

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601