

УДК 547.582.5

## НЕНАСИЧЕНІ ТРЕТИННІ СПИРТИ. IV. СИНТЕЗ І КОНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ 6-ДІАЛКІЛАМІНО- 4,5-ДИМЕТИЛ(БЕНЗЕНІЛ)-4-ГІДРОКСИ-1-ГЕКСЕН

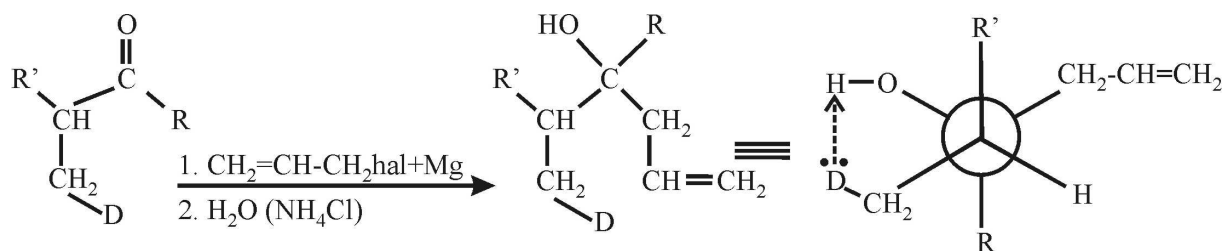
Цмур Ю. Ю.

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород, вул.Підгірна 46.

В наших публікаціях [1-6] приведені синтези та використання ненасичених амінокарбінолів. В запропонованій роботі вивчена можливість розширення методу синтезу автора статті [1, 2] для одержання  $\beta$ -

діалкіламіноалільвміщуючих карбінолів Па-ІІІ за допомогою магнійорганічного синтезу в одну стадію з використанням галогеналілу і  $\beta$ -діалкіламінокетонів.

Схема 1.



| Ia-h   |                                   |                          |
|--|-----------------------------------|--------------------------|
| D=N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,             | R=CH <sub>3</sub> ,               | R'=H (IIa)               |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,               | R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , | R'=H (IIb)               |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,               | R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , | R'=CH <sub>3</sub> (IIc) |
| N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , | R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , | R'=H (IId)               |

| IIa-h  |                      | III        |
|--|----------------------|------------|
| N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , | R=R'=CH <sub>3</sub> | (IIe)      |
| N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> , | R=CH <sub>3</sub> ,  | R'=H (IIf) |
|  | R=CH <sub>3</sub> ,  | R'=H (IIg) |
|  | R=CH <sub>3</sub> ,  | R'=H (IIh) |

В літературі [7] приведено, що в багатьох випадках при реакції Грин'єра з  $\beta$ -діалкіламінокетонами вихід нормальних продуктів реакції невисокий, внаслідок енолізації амінокетонів. Наші дослідження показали [8], що з підвищенням концентрації реактива Грин'єра в реакції з кетонами процес енолізації кетонів збільшується. Енолізацію кетонів можна зменшити і збільшити вихід амінокарбінолів, використовуючи метод синтезу Цмура [1, 2].

Амінокарбіноли Па-ІІІ є вихідними речовинами для синтезу похідних 4-

піперидолів[6] і являють інтерес для вивчення теоретичної органічної хімії [5] та біологічної активності [3, 4].

Амінокарбіноли виділені у вигляді рідин зі специфічним грибним або рибним запахом, які перспективні для дослідження антимікробної та феромонної дії в боротьбі з лісовими короїдами аналогічно до вже нами описаних [2] подібних структур. Вивчення ІЧ-спектрів амінокарбінолів Па-ІІІ показало на утворення внутримолекулярного водневого зв'язку ОН...D (конформація ІІІ, схема 1). Водневий зв'язок є причиною зсуву частот ІЧ-спектрів в короткохвильову

область  $\Delta\nu$  90-250  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 1). Спеціальне дослідження ІЧ-спектрів сполук Па-ІІh в  $\text{CCl}_4$  з розбавленням підтвердило, що положення смуг поглинання ОН груп не

змінюється. Такий конформаційний стан молекул амінокарбінолів сприятливий для утворення з високими виходами похідних 4-піперидолів [6].

**Таблиця 1.** Вихід, константи і ІЧ спектри 6-діалкіламіно-4,5-диметил(бензеніл)-4-гідрокси-1-гексену

| Амінокарбінол | $R_f$ * | $T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$<br>( $p$ в мм) ** | Вихід,<br>% | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | MR <sub>D</sub> |                | ІЧ-спектри, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ ,<br>в $\text{CCl}_4$  |
|---------------|---------|---|-------------|------------|------------|-----------------|----------------|---|
|               |         |   |             |            |            | Знай-<br>дено   | Обчис-<br>лено |   |
| Па            | 0,65    | 95-96 (4)   | 60          | 0,8924     | 1,4548     | 47,71           | 48,76          | 3410 (ОН), 1170 (ОН тр.),<br>2950 і 1415 ( $\text{CH}_3$ ),<br>1660 ( $\text{CH}=\text{CH}$ )                                   |
| Пб            | 0,55    | 148-149 (10)  | 54          | 1,0588     | 1,5136     | 63,55           | 63,05          | 3150 (ОН), 1140 (ОН тр.),<br>2780 і 1410 ( $\text{CH}_3$ ),<br>1680 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1610 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )  |
| Пс            | 0,48    | 144-145 (7)   | 72          | 1,0394     | 1,5188     | 68,02           | 67,67          | 3350 (ОН), 1115 (ОН тр.),<br>29680 і 1455 ( $\text{CH}_3$ ),<br>1655 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 1620 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) |
| Пд            | 0,35    | 115-116 (14)  | 68          | 0,9061     | 1,4715     | 57,12           | 57,99          | 3360 (ОН), 1160 (ОН тр.),<br>2945 і 1460 ( $\text{CH}_3$ ),<br>1660 ( $\text{CH}=\text{CH}$ )                                   |
| Пе            | 0,36    | 105-106 (2)   | 67          | 0,8759     | 1,4623     | 62,49           | 62,61          | 3370 (ОН), 1160 (ОН тр.),<br>2945 і 1455 ( $\text{CH}_3$ ),<br>1660 ( $\text{CH}=\text{CH}$ )                                   |
| Пф            | 0,42    | 99-100 (2)  | 62          | 0,8594     | 1,4560     | 76,00           | 76,47          | 3455 (ОН), 1165 (ОН тр.),<br>2960 і 1465 ( $\text{CH}_3$ ),<br>2875 і 1450 ( $\text{CH}_2$ ),<br>1660 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ) |
| Пг            | 0,38    | 113-115 (6)   | 81          | 0,9286     | 1,4752     | 59,75           | 60,41          | 3410 (ОН), 1170 (ОН тр.),<br>2960 і 1450 ( $\text{CH}_3$ ),<br>2850 і 1410 ( $\text{CH}_2$ ),<br>1650 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ) |
| Пh            | 0,35    | 131-132 (11)  | 62          | 0,9832     | 1,4770     | 57,19           | 57,44          | 3370 (ОН), 1155 (ОН тр.),<br>2955 і 1460 ( $\text{CH}_3$ ),<br>1670 ( $\text{CH}=\text{CH}$ )                                   |

\* ТШХ на пластинках "Silufol-254" в системі: метанол-етер-ізопропіловий спирт = 5:3:2

\*\* Безбарвні рідини, які інколи з часом жовтіють, зі специфічним грибним, інколи рибним або трав'яним запахом

Таблиця 2. Аналіз 6-діалкіламіно-4,5-диметил(бензеніл) -4-гідрокси-1-гексену

| Речовина | Знайдено, % |       |      | Формула   | Розраховано, % |       |      |
|----------|-------------|-------|------|---|----------------|-------|------|
|          | С           | Н     | N    |   | С              | Н     | N    |
| IIa      | 68,72       | 12,31 | 8,89 | C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO               | 68,79          | 12,10 | 8,92 |
| IIb      | 76,42       | 9,60  | 6,42 | C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO              | 76,71          | 9,59  | 6,39 |
| IIc      | 77,11       | 9,95  | 6,21 | C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO              | 77,25          | 9,87  | 6,01 |
| IId      | 71,02       | 12,64 | 7,53 | C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NO              | 71,35          | 12,43 | 7,57 |
| IIe      | 72,25       | 12,62 | 7,15 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NO              | 72,36          | 12,56 | 7,04 |
| IIf      | 74,58       | 12,92 | 5,76 | C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> NO              | 74,69          | 12,86 | 5,81 |
| IIg      | 72,98       | 11,74 | 7,22 | C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO              | 73,10          | 11,68 | 7,11 |
| IIh      | 66,22       | 10,68 | 6,87 | C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub> | 66,33          | 10,55 | 7,04 |

### Експериментальна частина

ІЧ-спектри записані на приладі UR-20 в CCl<sub>4</sub>. Синтез амінокарбінолів IIa-IIh проводили по методу Цмура [1, 2], по методиці, описаній в нашій попередній публікації [2]. Після першої вакуум-розгонки виділену фракцію амінокарбінолу II хроматографували на окису алюмінію II ступені активності з використанням як елюату суміш етеру і гексану (1:2 - 3:5). Спочатку вимивався аміноацетон Ia-IIh (сліди за фенолфталеїном), а після амінокарбінол II (схема 1, таблиця 1), який повторно розгоняли під вакуумом. Індивідуальність сполук Ia-IIh перевірено ТШХ на пластиках "Silufol-254". Результати роботи приведені в табл.1,2.

### Висновки

1. Підтверджена можливість використання ефективного методу Цмура одержання похідних 6-діалкіламіно-4-гідрокси-1-гексену за допомогою магнійорганічного синтезу в одну стадію з використанням похідних β-діалкіламіноацетону і бромистого алілу.
2. Синтезовано ряд неописаних в літературі амінокарбінолів: 6-диметиламіно-4-метил-4-гідрокси-1-гексен, 6-диметиламіно-4-бензеніл-4-гідрокси-1-гексен, 6-диметиламіно-5-метил-4-бензеніл-4-гідрокси-1-гексен, 6-діетиламіно-4-метил-4-гідрокси-1-гексен, 6-діетиламіно-4,5-диметил-4-гідрокси-1-гексен, 6-дибутиламіно-4-метил-4-

гідрокси-1-гексен, 6-N-піперидіно-4-метил-4-гідрокси-1-гексен, 6-N-морфоліно-4-метил-4-гідрокси-1-гексен.

3.

#### Література

1. А.С. 267639 СССР. Способ получения диалкиламинометилдиаллил (аллил) карбинолов. Цмур Ю.Ю. // Б.И. №13. - 1970.
2. Цмур Ю.Ю. Ненасичені третинні спирти. III. Синтез і конформаційний аналіз 1-діалкіламіно-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанолів. // Вісник Ужгородського університету. - Серія хімія. - 2003. - Вип.10. - С.71-74.
3. Цмур Ю.Ю., Шило В.А. Непредельные третичные аминоспирты. II. Соединения с потенциально-местноанестезирующими свойствами. // ЖОрХ. - 1965. - т.1. - С.1959-1963.
4. Цмур Ю.Ю., Шершун В.Ю., Шершун О.І. Дослідження токсичності і анестезуючих властивостей нових похідних новокаїну, анастезину, ефірів бензойної кислоти і ненасичених амінокарбінолів. // Вісник Ужгородського університету. - Серія хімія. - 1998. - Випуск 3. - С.123-127.
5. Цмур Ю.Ю., Іваник В.І., Кост О.М. Насичені азотвміщуючі гетероцикли. III. Стереохімія похідних За-оксипергідроіндолу. // Вісник Ужгородського університету. - Серія хімія. - 1999. - Випуск 4. - С.116-120.
6. Цмур Ю.Ю., Шершун В.Ю. Насичені азотвміщуючі гетероцикли. X. Синтез, конформаційний аналіз та антимікробна дія похідних 4-піперидолу. // Вісник Ужгородського університету. - Серія хімія. - 2007. - Випуск 17-18. - С. 142-145.
7. Baltzly Richard, Billingham John W. On the reaction of Grinard reagents with  $\beta$ -tertiary aminoketones. // J. Organ. Chem. - 1965, - 30, № 12, p. 4330-32.
8. Цмур Ю.Ю. Конденсация ацетона в окись мезитила и форон под влиянием броммагнийалкоголятов. // ЖПХ. - 1961. - Т. XXXIV. - С.1628-1630.

## SYNTHESIS AND CONFORMATION ANALYSIS OF 6-DIALKILAMINO-4,5-DIMETHYL(BENZENYL)-4-HYDROXY-1-HEXEN

Tsmour Yu.Yu.

The reaction between alylmagnesiumhaloides and  $\beta$ -dialkilaminoacetone in one stage is stereospecific and results in formation of 6-dialkilamino-4,5-dimethyl(benzonyl)-4-hydroxy-1-hexens that can be explained by action of intermolecular H-bond OH  $\cdots$  N.