

УДК 547.582.5

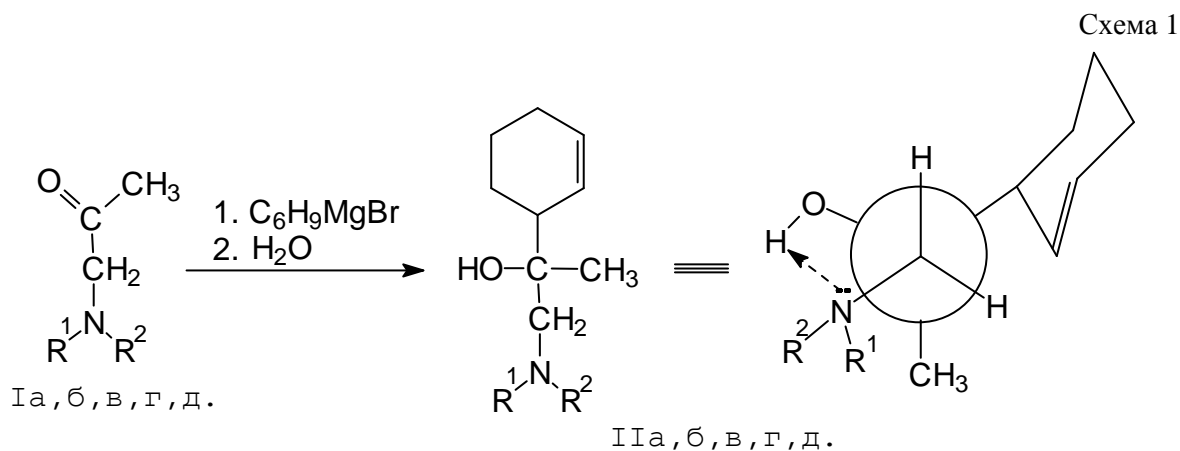
НЕНАСИЧЕНІ ТРЕТИННІ СПИРТИ. III. СИНТЕЗ І КОНФОРМАЦІЙНИЙ АНАЛІЗ 1,1-ДІАЛКІЛАМІНО-2-(2'-ЦИКЛОГЕКСЕН)-ІЛ-2-ПРОПАНОЛІВ

Цмур Ю.Ю.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. О. Фединця 53/1

Ненасичені третинні спирти є реакційнодатними речовинами, широко використовуються в органічному синтезі для одержання цінних похідних гетероциклів [2-8], ненасичених кетонів ізопренового ряду [9], які є напівпродуктами для одержання душистих речовин, вітамінів і стероїдів, одержання нового типу анестетиків [1, 10] та інших біологічно активних речовин [11, 13].

Автор даної статті розробив ефективний метод одержання алілвміщуючих аміноспиртів [12, 13, 14] за допомогою магнійорганічного синтезу в одну стадію. В запропонованій роботі вивчена можливість розширення даного методу для одержання 1,1-діалкіламіно-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанолів II (схема 1) за допомогою магнійорганічного синтезу в одну стадію з використанням 3-галогенциклогексену і діалкіламіноацетону I.



$R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ (а), C_2H_5 (б).

$R^1 + R^2 = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$ (в), $(\text{CH}_2)_5$ (г), $(\text{CH}_2)_6$ (д), .

Такі ненасичені аміноспирти II синтезували двома методами: в дві стадії по методу Гільмана [15] (метод А [14]); в одну стадію по методу Цмура [12] (метод В [14]). При цьому, синтез амінокарбінолів в одну стадію порівняно з синтезом в дві стадії дає вихід на 14-26 відсотків вище, а час проведення синтезу скорочується в 3-4 рази

(табл. 1,2). Аміноспирти II є вихідними речовинами для синтезу похідних 3-оксипергідроліній галогенідів і являють інтерес для вивчення проблем теоретичної органічної хімії та біологічної активності [2, 6].

Таблиця 1. Вихід, константи, ІЧ спектри 1,1-діалкіламіно-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанолів (Па-д).

Аміно-карбінол	R_f^*	Метод синтезу, вихід, %		$T_{\text{топл.}}, ^\circ\text{C}$ (p в мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		ІЧ спектри, ν , cm^{-1}
		Метод А	Метод В				Знай-дено	Обчис-лено	
Па	0.70	43	61	71-2(2)	0.9660	1.5004	55.,75	55.80	ν_{OH} 3380; ν_{OH} 1460(трет.); ν_{CH} 3015; $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$ 1650; ν_{CH_3} 2960 і 1465; ν_{CH_2} 2890; $\nu_{\text{N}(\text{CH}_3)_2}$ 2780, 1410
Пб	0.65	38	59	98-9(2)	0.9254	1.4815	64.93	65.03	ν_{OH} 3350; ν_{OH} 1410(трет); ν_{CH} 3020; $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$ 1668; ν_{CH_3} 2960; ν_{CH_2} 2840
Пв	0.72	31	53	134-5(2)	1.034	1.5038	64.39	64.91	ν_{OH} 3320; ν_{OH} 1480(трет.); ν_{CH} 3010; $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$ 1640; ν_{CH_3} 2950 і 1460; ν_{CH_2} 2860
Пг	0,55	34	48	120-1(2)	0,9854	1,5012	66,89	67,45	ν_{OH} 3310; ν_{OH} 1400(трет.); ν_{CH} 3000; $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$ 1630; ν_{CH_3} 2945 і 1460; ν_{CH_2} 2870
Пд	0.60	36	62	135-7(3)	0.9780	1.5061	71.97	72.07	ν_{OH} 3340; ν_{OH} 1450(трет.); ν_{CH} 3020; $\nu_{\text{CH}=\text{CH}}$ 1660; ν_{CH_3} 2960 і 1450; ν_{CH_2} 2850 і 1410

* ТШХ на пластинках "Silufol-254"; метанол : діетиловий етер = 5:2.

Таблиця 2. Елементний аналіз 1,1-діалкіламіно-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанолів (Па-д).

Аміно-карбінол	Знайдено, %				Формула	Обчислено, %			
	С	Н	N	ОН		С	Н	N	ОН
Па	72.20	11.56	7.86	9.05	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$	72.13	11.48	7.65	9.29
Пб	74.02	11.73	6.71	7.99	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}$	73.93	11.85	6.64	8.06
Пв	69.84	10.54	6.14	7.42	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_2$	69.33	10.22	6.22	7.56
Пг	75.58	11.29	6.32	7.48	$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{NO}$	75.34	11.21	6.28	7.62
Пд	76.12	11.74	5.87	7.35	$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}$	75.95	11.39	5.91	7.17

Амінокарбіноли II виділені у вигляді рідин зі специфічним грибним або рибним запахом, які можуть проявляти антимікробну і феромонну дію в боротьбі з лісовими короїдами, аналогічно до вже описаних [11,13] подібних структур. Виділення II проводили за розробленою раніше нами методикою [11, 13]. Вивчення ІЧ спектрів амінокарбінолів II показало на утворення внутримолекулярного водневого зв'язку ОН...N (конформація II, схема I). Він є також причиною зсуву частот ІЧ спектрів в коротко-хвильову область $\Delta\nu_{\text{ОН}} 220-290 \text{ cm}^{-1}$ (табл. 1). Спеціальним дослідженням ІЧ спектрів сполук II в CCl_4 з розбавленням підтвердило, що положення смуг поглинання ОН груп не змінюється.

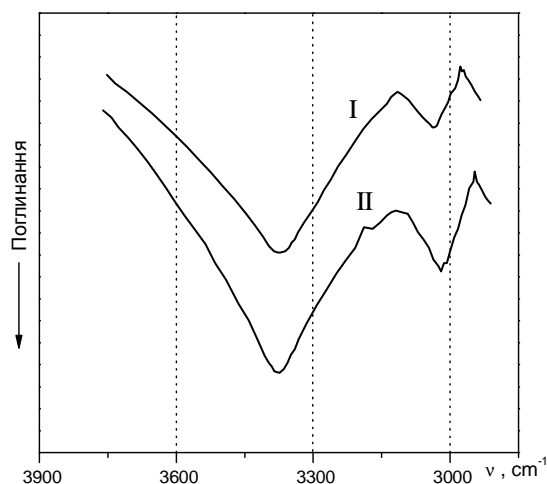


Рис. 1. ІЧ спектри 1,1-диметиламіно-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанолу:

I – велике розведення;

II – нормальне розведення в CCl_4

Так, наприклад, для 1,1-диметиламіно-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанолу (IIa) смуга поглинання ОН групи знаходиться в області 3380 cm^{-1} (рис. 1). Такий конформаційний стан молекул III (схема 1) сприяє в реакціях йодгетероциклізації з майже кількісними виходами утворювати похідні 1,1-діалкіл-3-метил-3-окси-7-йодпергідроіндоліній йодидів [2, 6].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

ІЧ спектри записані на приладі UR-20 в CCl_4 . Синтез амінокарбінолів II проводили

двома методами приведеними в літературі: в дві стадії (метод А) [15], в одну стадію (метод В) [14].

Індивідуальність сполук II а, б, в, г, д перевірено ТШХ на пластинках "Silufol-254". Результати роботи приведені в табл.1, 2.

ВИСНОВКИ

1. Підтверджена можливість використання ефективного методу одержання 1-діалкіламіно-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанолів за допомогою магнійорганічного синтезу в одну стадію з використанням діалкіламіноацетону і 3-бромциклогексену. При цьому, вихід амінокарбінолів при проведенні синтезу в одну стадію в порівнянні з проведенням синтезу в дві стадії на 14-26 відсотків вище і час проведення синтезу скорочується в 3-4 рази

2. Синтезовано ряд неописаних в літературі амінокарбінолів: 1-диметиламіно-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанол, 1-діетиламіно-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанол, 1-N-морфоліно-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанол, 1-N-пента-метилен-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанол, 1-N-гексаметилен-2-(2'-циклогексен)-іл-2-пропанол.

ЛІТЕРАТУРА

1. Цмур Ю.Ю., Шило В.А. Непредельные третичные аминоспирты. II. Соединения с потенциально-местноанестезирующими свойствами // ЖОрХ. – 1965. – т.1. – в. II. – С.1959-1963.
2. А.С. 482450 СССР. Способ получения 1,1-диалкил-3-метил-3-окси-7-йодпергідроіндоліній йодидов. Цмур Ю.Ю., Іванік В.Й. // Б.И. № 32. – 1976.
3. А.С. 513031 СССР. Способ получения 1,1-диалкил-2-галогенметил-3-а-оксипергідроіндоліній галоидов. Цмур Ю.Ю., Іванік В.И. // Б. И. № 17. – 1976.
4. Tsmour Yu. Yu. Synthesis and Stereochemistry of 3a-oxyperhydroindole. // X-th Symposium on the Chemistry of Heterocyclic compounds. – Košice. Czechoslovakia. – August 13-17. – 1990. – p.175.
5. Цмур Ю.Ю. Насичені азотвміщуючі гетероцикли. I. Синтез 1,1-діалкіл-2-галогенметил-3-а-оксипергідроіндоліній галогенідів. // Вісник Ужгородського університету. – Серія хімія. – 1998.-Випуск 3.-С.106-108.
6. Цмур Ю.Ю. Насичені азотвміщуючі

- гетероцикли. IV. Синтез 1,1-діалкіл-3-метил-3-окси-7-йодпергідроіндоліній йодидів. // Вісник Ужгородського університету. – Серія хімія. – 1999. – Випуск 4. – С.121-123.
7. Цмур Ю.Ю. Насичені азотвміщуючі гетероцикли. VI. Синтез 2,2-діалкіл-3-галоген-метил-4а-оксипергідрозохіноліній галогенідів. // Вісник Ужгородського університету. – Серія хімія. – 2000. – Випуск 5. – С.103-106.
8. Цмур Ю.Ю., Шершун В.Ю. Насичені азотвміщуючі гетероцикли. VIII. Синтез, стереохімія та антимікробна дія 1,1-діалкіл-4-метил-4-окси-8-галогендекагідрохіноліній галогенідів. // Вісник Ужгородського університету. – Серія хімія. – 2002. – Випуск 7. – С.56-58.
9. Яновская Л.А. Синтез непредельных кетонв конденсацией β, γ -ненасыщенных спиртов с эфирами β -кетокислот или пиролизом ацетоацетатов β, γ -ненасыщенных спиртов (Реакция Кэррола-Каймела). // Реакции й методы исследования органических соединений. – Москва. – 1963. – Книга 12. – С.259-308.
10. Цмур Ю.Ю., Шершун В.Ю., Шершун О.І. Дослідження токсичності і анестезуючих властивостей нових похідних новокаїну, анастезину, ефірів бензойної кислоти і ненасичених аліфатичних амінокарбінолів. // Вісник Ужгородського університету. – Серія хімія. – 1997. – Випуск 2. – С.123-127.
11. Цмур Ю.Ю. Синтез і конформаційний аналіз 1-аліл-2-діалкіламіноциклогексанолів. // Вісник Ужгородського університету. – Серія хімія. – 1998. – Випуск 3. – С.109-111.
12. А.С. 267639 СССР. Способ получения диалкиламинометилдиаллил-/аллил/карбинолов. Цмур Ю.Ю. // Б. И. № 13. – 1970.
13. Цмур Ю.Ю. Синтез і конформаційний аналіз 1-аліл-2-діалкіламіноциклогексанолів. // Наукова конференція присвячена 50-річчю хімічного факультету Ужгородського державного університету. – Тези доповідей. – Ужгород. – 1996. – С.9-11.
14. Цмур Ю.Ю., Якубець В.И., Ершова И.И. Метод синтеза аллилсодержащих аминакарбинолов. // Науковий Вісник Ужгородського університету. – Серія хімія. – 1996. – Випуск 1. – С.58-61.
15. Gilman H. The conditions of receiving allylmagnesiumbromide with high yeild. // J. Am. Chem. Soc. – 1929. – 51. – P.1577.

SYNTHESIS AND CONFORMATION ANALYSIS OF 1-DIALKILAMINO-2-(2'-CYCLOHEXEN)-IL-2-PROPANOLS

Tsmour Yu. Yu.

The reaction between 3-cyclohexenylmagnesiumhaloides and dialkylaminoacetone in one stage is stereospecific and results in formation of 1-dialkylamino-2-(2'-cyclohexen)-il-2-propanols that can be explained by action of intermolecular H-bond OH...N. The possible conformation are discussed. In comparison with Gilman's method the yield of aminocarbinols is 14-26 % higher and the synthesis duration is 3-4 times reduced.