



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 891663

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 15.04.80 (21) 2911121/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 23.12.81. Бюллетень № 47

Дата опубликования описания 26.12.81

(51) М. Кл.³

C 07 D 233/28
C 09 K 15/00

(53) УДК 547.

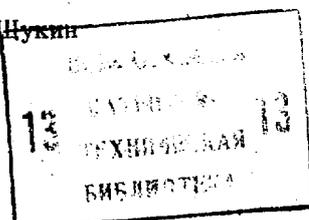
.784.2
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Л. Б. Володарский, И. А. Григорьев и Г. И. Щукин

(71) Заявитель

Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ,
ПРОИЗВОДНЫХ 3-ИМИДАЗОЛИН-3-ОКСИДА,
СОДЕРЖАЩИХ НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ

1

Изобретение относится к способам получения карбоновых кислот, производных 3-имидазолин-3-оксида, содержащих нитроксильный радикал, которые могут найти применение в молекулярной биологии, а также в качестве ингибиторов полимеризации, антиоксидантов липидов.

Известен способ получения 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил-4-карбоновой кислоты. Синтез известного соединения осуществляют путем взаимодействия 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил-4-трибромметильного производного в водно-спиртовой среде с едкой щелочью, с последующим подкислением соляной кислотой, с выходом 50% [1].

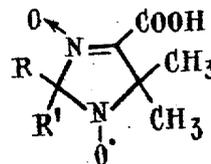
Однако известный способ не позволяет получать кислоты с отличными от метильных групп заместителями в положении 2 гетероцикла из-за недоступности соответствующих 4-трибромметильных производных. Кроме того 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксил-4-

2

-трибромметильное производное неустойчиво, не подлежит хранению и требует немедленной переработки в кислоту, что затрудняет наработку больших количеств целевого продукта.

Цель изобретения - повышение выхода и расширение ассортимента целевых продуктов.

Поставленная цель достигается способом получения карбоновых кислот, производных 3-имидазолин-3-оксида, содержащих нитроксильный радикал, общей формулы:

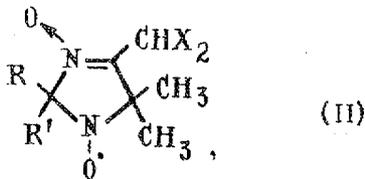


(1)

где R и R' - алкил (C₁-C₇);

R + R' - циклоалкил;

закрывающийся в том, что 4-дигалоидметил-2,2,5,5-диметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксиды общей формулы

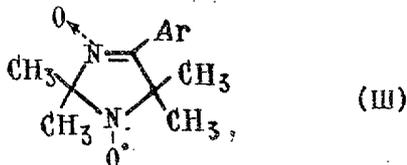


где X - хлор, бром;

R и R' - алкил (C₁-C₇);

R + R' - циклоалкил,

подвергают действию щелочи в присутствии нитроксильного радикала общей формулы



где N → O означает наличие или отсутствие N-оксидного атома кислорода;

Ar означает фенил, n-толил, n-фторфенил, стирил.

Предлагаемый способ позволяет получать как новые карбоновые кислоты, производные 3-имидазолин-3-оксида, содержащие нитроксильные радикалы, так и известное 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксид-4-карбоновую кислоту, причем известное соединение получают с выходом 70%.

Пример 1. 2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксид-4-карбоновая кислота (Ia).

К раствору 0,3 г (0,0075M) NaOH в 2 мл воды и 15 мл спирта прибавляют 1,17 г (0,005M) 4-фенил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксида (III, Ar=Ph), после его полного растворения присыпают при перемешивании при комнатной температуре 0,6 г (0,0025M) 4-дихлорметил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксида. После полного растворения смесь перемешивают еще 30 мин, выпавший осадок NaCl отфильтровывают, спирт упаривают, промывают хлороформом. Водный раствор подкисляют до pH 1-2 10% HCl и кислоту (Ia) экстрагируют хлороформом. Экстракт высушивают над сульфатом магния, отфильтровывают, хлороформ упаривают, получают 0,42 г (84%) кислоты (Ia) т.пл. равна 106-7 С (из спирта).

Аналогично из 4-дибромметил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксида также получают кислоту (Ia) с выходом 70%.

Пример 2. 2-Гептил-2,5,5-триметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксид-4-карбоновая кислота (Iб).

В условиях примера 1 из 4-дихлорметил-2-гептил-2,5,5-триметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксида с выходом 68% получают кислоту (Iб) в виде масла.

Кислота (Iб) характеризуется через ее метиловый эфир, полученный обработкой кислоты (Iб) диазометаном. Метиловый эфир 2-гептил-2,5,5-триметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксид-4-карбоновой кислоты представляет собой масло, масс-спектр: M⁺285, ИК-спектр 1720 см⁻¹ (νC=O).

Пример 3. 5,5-Диметил-2-спиропентан-3-имидазолин-3-оксид-1-оксид-4-карбоновая кислота (Iв).

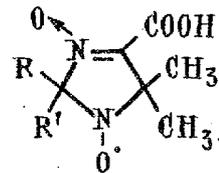
В условиях примера 1 из 4-дихлорметил-5,5-диметил-2-спиропентан-3-имидазолин-3-оксид-1-оксида с выходом 70% получают кислоту (Iв). После пересаживания из щелочного раствора 7% HCl т.пл. 78-81°С.

Вычислено, %: С 52,86; Н 6,61; N 12,33.

C₁₀H₁₅N₂O₄.

Найдено, %: С 52,81; Н 6,67; N 12,02.

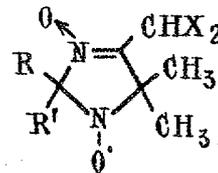
Формула изобретения
Способ получения карбоновых кислот, производных 3-имидазолин-3-оксида, содержащих нитроксильный радикал, общей формулы I



где R и R' - алкил (C₁-C₇);

R + R' - циклоалкил,

отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода и расширения ассортимента целевых продуктов 4-дигалогидметил-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-3-оксид-1-оксида общей формулы II

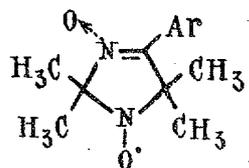


где X - хлор, бром;

R - R' - алкил (C₁-C₇);

R + R' - циклоалкил,

подвергают действию щелочи в присутствии нитроксильного радикала общей формулы III



где N → O означает наличие или отсутствие N-оксидного атома кислорода; Ar означает фенил, п-толил, п-фторфенил, стирил.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе

1. Володарский Л. Б., Григорьев И. А., Кутикова Г. А. Взаимодействие 1-окси-2,2,4,5,5-пентаметил-Δ³-имидазолин-3-оксида с альдегидами, бромом, амилнитрилом и нитробензолом в присутствии оснований. "Журнал органической химии", 1974, 1X, № 9 (прототип).

Составитель В. Волкова
Редактор Р. Цирика Техред Е. Харитончик Корректор Н. Швыдкая

Заказ 11141/33 Тираж 446 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4