



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209012

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/24

(22) Přihlášeno 19 10 79

(21) (PV 7110-79)

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 01 02 84

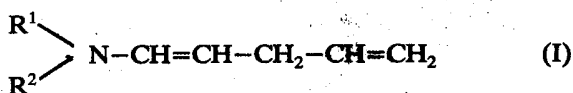
(75)

Autor vynálezu

HÁJÍČEK JOSEF inž., BORO VANY a
TROJÁNEK JAN dr. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby nových enaminů 4-pentenalu

Enaminy 4-pentenalu obecného vzorce I,



ve kterém R^1 i R^2 značí stejné nebo různé alkyly se 3 až 5 atomy uhlíku, nebo R^1 a R^2 dohromady značí pentamethylenový řetězec nebo zbytek $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, jsou meziprodukty ve výrobě léčiv. Lze je připravovat kondensací 4-pentenalu vzorce II

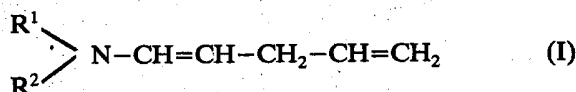


s organickou basí obecného vzorce III,



ve kterém R^1 i R^2 značí stejné nebo různé alkyly se 3 až 5 atomy uhlíku, nebo R^1 a R^2 dohromady značí pentamethylenový řetězec nebo zbytek $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, v přítomnosti činidla odnímajícího vodu v rozmezí teplot od -15 až $+30^\circ\text{C}$, a štěpením reakční směsi zahříváním k varu za přiměřeně sníženého tlaku.

Vynález se týká způsobu výroby nových enaminů 4-pentenalů obecného vzorce I,

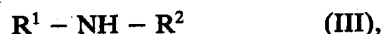


ve kterém R^1 a R^2 značí stejné nebo různé alkyly se 3 až 5 atomy uhlíku, nebo R^1 a R^2 spolu dohromady značí pentamethylenový řetězec nebo zbytek $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$.

Sloučeniny obecného vzorce I, dosud nepopsané, představují meziprodukty při výrobě léčiv. Vyrábějí se způsobem podle vynálezu, jehož podstatou je, že se 4-pentenal vzorce II



kondenzuje v přítomnosti činidla odnímajícího vodu s organickouází obecného vzorce III,



ve kterém R^1 a R^2 značí totéž, co ve vzorci I, v rozmezí teplot od -15°C až do $+30^\circ\text{C}$, s výhodou při 0°C , načež se získaná směs podrobí štepné reakci zahříváním k varu za sníženého tlaku 1,25 až 3,60 kPa.

Jako činidel odnímajících vodu lze použít řady látek, např. kyslíčků kovů alkalických zemin, s výhodou však uhličitánů alkalických kovů nebo molekulárních sít.

Při vlastním provedení způsobu podle vynálezu se k reakci použije přebytku, velmi výhodně však stechiometrického množství (tj. dvou ekvivalentů) organické báze obecného vzorce III.

Enaminy obecného vzorce I se mohou vyrábět alternativně tak, že se 4-pentenal vzorce II zahřívá k varu s minimálně stechiometrickým množstvím organické zásady obecného vzorce III. Ve srovnání se způsobem podle vynálezu je tato metoda méně obecná a lze jí užít pouze uází obecního vzorce III, ve kterém R^1 nebo R^2 je rozvětvený alkyl.

Následující příklady pouze ilustrují avšak nikterak neomezují obecnost způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Ke směsi 255 g (3 mol) piperidinu (III, $R^1 + R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$) a 125 g uhličitánu draselného se přikape během 45 minut za míchání a chlazení ledem 126,3 g (1,5 mol) 4-pentenalů (II). Reakční směs se míchá dále 3 h za chlazení a ponechá se stát 14 h při laboratorní teplotě. Kapalná fáze se oddělí a pevný podíl se na fritě promyje 4×100 ml toluenu. Spojené organické fáze se zahustí na rotační vakuové odparce a zbytek se destiluje na 30 cm dlouhé vpichové koloně v atmosféře dusíku. Jímá se frakce o teplotě varu 83 až $85^\circ\text{C}/1250$ Pa. Získá se 181,4 g 1-(1,4-pentadienyl)piperidinu (I, $R^1 + R^2 = \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), což odpovídá 80,1 % teorie.

Příklad 2

K míchané směsi 84 g (1 mol) 4-pentenalů (II) a 25 g molekulárního síta se za chlazení na 5°C přikape 230 g (2 mol) propylisobutylaminu (III, $R^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$) a směs se ponechá za míchání ohřát na laboratorní teplotu. Kapalná fáze se oddělí a molekulární síto se promyje 2×100 ml chloroformu. Spojené kapalně fáze se zahustí ve vakuu na odparce a zbytek se destiluje na 25 cm dlouhé vpichové koloně v redukovaném vakuu vodní vývěvy. Získá se 119,1 g (65,8 %) N-isobutyl-N-propyl-(1,4-pentadien-1-yl)aminu (I, $R^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$, $R^2 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$), který má teplotu varu 107 až $110,5^\circ\text{C}$ při 3,6 kPa.

Příklad 3

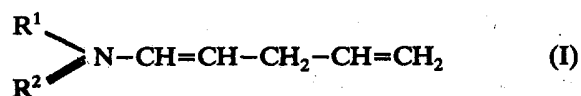
K míchané směsi 78,5 g (0,5 mol) dipentylaminu (III), $R^1 = R^2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ a 29 g uhličitánu draselného se při teplotě 0°C přidá během 30 minut 21 g (0,25 mol) 4-pentenalů (II). Směs se míchá bez chlazení ještě 4 h a ponechá se stát 24 h za laboratorní teploty. Kapalně produkt se oddělí a pevný podíl se promyje 100 ml benzenu ve třech částech. Kapalně fáze se spojí a benzen se odpaří za sníženého tlaku. Odparek se pak destiluje ve vakuu vodní vývěvy. Získá se 37,9 g N,N-dipentyl-(1,4-pentadien-1-yl)aminu (I, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), což odpovídá 68,1 % teorie. Teplota varu leží v rozmezí $96,5$ až $99,5^\circ\text{C}$ při 1350 Pa.

Příklad 4

K roztoku 10,73 g (75 mmol) isobutylpentylaminu (III, $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$, $R^2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$) v 50 ml benzenu se přidá 6,3 g (75 mmol) 4-pentenalů (II) a směs se zahřívá pod odlučovačem vody k varu po dobu 7 h. Reakční směs se zahustí na rotační vakuové odparce. Zbytek se předestiluje ve vakuu vodní vývěvy a získá se 13,4 g N-isobutyl-N-pentyl-(1,4-pentadien-1-yl)aminu (I, $R^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$, $R^2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$), což odpovídá 85,3 % teorie. Látká vše při 91 až $94^\circ\text{C}/1450$ Pa.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby nových enaminů 4-pentenalů obecného vzorce I,



ve kterém R^1 a R^2 značí stejné nebo různé alkyly se 3 až 5 atomy uhlíku nebo R^1 a R^2 spolu dohromady značí pentamethylenový řetězec nebo zbytek $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$, vyznačující se tím, že se 4-pentenal vzorce II



kondenzuje v přítomnosti činidla odnímajícího vodu, s organickouází obecného vzorce III,



ve kterém R^1 a R^2 značí totéž, co ve vzorci I, v rozmezí teplot od -15 až do $+30$ °C, s výhodou při 0 °C, načež se získaná směs podrobí štěpné reakci zahříváním k varu za sníženého tlaku $1,25$ až $3,60$ kPa.