

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011111804/04, 29.03.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.03.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 29.03.2011

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2012 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 27.12.2012 Бюл. № 36

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2006/062563 A1, 15.06.2006.

A.M.Martinez et al., "Chromic Acid Oxidation of Cyclopropanols", JACS, vol.97, p.6502-6510, 1975. SU 644780 A1, 30.01.1979. Mohammad Ali Zolfigol, "An Efficient and Chemoselective Method for Oximation of beta-Diketones Under Mild and Heterogeneous Conditions", Molecules 2001, 6, 694-698. WO 02/39954, 23.05.2002. (см. прод.)

Адрес для переписки:

660049, г.Красноярск, пр. Мира, 82, СибГТУ,
начальнику отдела интеллектуальной
собственности И.П. Куличковой

(72) Автор(ы):

Субоч Георгий Анатольевич (RU),
Семиченко Елена Сергеевна (RU),
Гаврилова Наталья Алексеевна (RU),
Косицина Анна Сергеевна (RU)

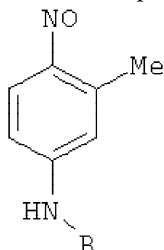
(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Сибирский государственный
технологический университет" (СибГТУ)
(RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N-АЛКИЛ-3-МЕТИЛ-4-НИТРОЗОАНИЛИНОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу
получения ранее неизвестных N-алкил-3-
метил-4-нитрозоанилинов формулы



где R=i-Pr, циклогексил. Соединения могут
найти применение, как модификаторы и
стабилизаторы резиновых смесей, а также в
качестве исходных соединений для синтеза N-
замещенных п-фенилендиаминов, которые
используются для получения широкого
диапазона азокрасителей и в цветной
фотографии. Способ заключается в
циклоконденсации ацетона и соответствующего
амина с продуктом нитрозирования 4,4-
диметоксибутана-2-она, предварительно
выдержанного в водном растворе соляной
кислоты. 2 пр.

(56) (продолжение):

БЕЛЯЕВ Е.Ю. и др. Новая реакция образования п-нитрозоанилинов конденсацией енаминов с
изонитрозо-beta-дикарбонильными соединениями. - ЖОРХ, 1978, т.XIV, №7, с.1506-1511. БЕЛЯЕВ

Е.Ю. и др. Структура и свойства нитрозо-соединений. Реакция первичных и вторичных аминов с нитрозофенолами. - ЖОРХ, 1973, т.9, №3, с.585-587. RU 2105753 С1, 27.02.1998.

RU 2470911 C2

RU 2470911 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 470 911** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C07C 211/52 (2006.01)
C07C 209/60 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011111804/04, 29.03.2011

(24) Effective date for property rights:
29.03.2011

Priority:

(22) Date of filing: 29.03.2011

(43) Application published: 10.10.2012 Bull. 28

(45) Date of publication: 27.12.2012 Bull. 36

Mail address:

660049, g.Krasnojarsk, pr. Mira, 82, SibGTU,
nachal'niku otdela intellektual'noj sobstvennosti
I.P. Kulichkovej

(72) Inventor(s):

**Suboch Georgij Anatol'evich (RU),
Semichenko Elena Sergeevna (RU),
Gavrilova Natal'ja Alekseevna (RU),
Kositsina Anna Sergeevna (RU)**

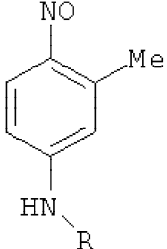
(73) Proprietor(s):

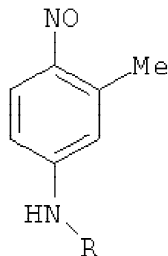
**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovaniya "Sibirskij
gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet"
(SibGTU) (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING N-ALKYL-3-METHYL-4-NITROSOANILINES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of
producing novel N-alkyl-3-methyl-4-nitrosoanilines
of formula  where R=i-Pr,



cyclohexyl. The compounds can be used as modifiers and stabilisers of rubber mixtures and as starting compounds for synthesis of N-substituted n-phenylene diamines, which are used to produce a wide range of azo dyes and in colour photography. The method involves cyclocondensation of acetone and the corresponding amine with a product of nitrosation of 4,4-dimethoxybutan-2-one, which is first held in aqueous hydrochloric acid solution.

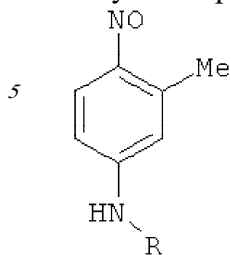
EFFECT: improved method.

2 ex

RU 2 470 911 C2

RU 2 470 911 C2

Изобретение относится к области органической химии, а именно к способам получения ранее неизвестных N-алкил-3-метил-4-нитроанилинов формулы



где R=i-Pr, циклогексил,

которые могут найти применение, как модификаторы резиновых смесей.

Аналогов веществ нет. До настоящего времени такие вещества не известны.

Аналогов способов получения нет.

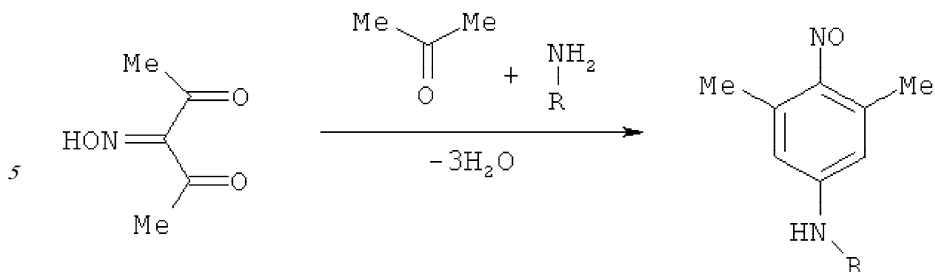
15 В настоящее время известно несколько способов получения N-алкил-4-нитроанилинов.

Наиболее распространенным способом является прямое нитрозирование вторичного жирноароматического амина нитритом натрия. Известно нитрозирование N-алкиланилинов нитритом натрия в среде метанола, насыщенного HCl [D'Amigo J.J., Tung C.C., Walker L.A. // J. Am. Chem. Soc. 1959. V.81, N 22. P.5957-5963]. Описано нитрозирование вторичных ариламинов в среде органического заместителя, содержащего бензолсульфоокислоту [a.c. №483395]. Нитрозированием были получены n-нитрозоанилины строения 4-NO-C₆H₄NHR (где R= 25 C₁-C₁₈-алкил, C₅-C₈-циклоалкил, C₇-C₉-арилалкил), которые использовали для синтеза n-фенилендиаминов (пат. 2734368 ФРГ). Известно C-нитрозирование вторичных ариламинов нитритом натрия в присутствии соляной кислоты в среде моноалкиловых эфиров этиленгликоля (a.c. №891640 СССР).

30 Недостатком этих методов является образование в качестве побочных продуктов N-нитрозосоединений, которые обладают канцерогенными свойствами (Helms C.T., Slgman C.C., Pava P.A. // Chem. Toxic Test. Boston, 1984. P.15-29. Плисс Г.Б., Власов Н.Н., Забежинский М.А. // Мат. 1-го Всес. симп.: Канцерогенные N-нитрозосоединения - действие, синтез, определение. Таллин, 1973. С.49), а также 35 снижение выхода при наличии объемного заместителя в 3-ем положении N-алкиланилина.

Известно получение вторичных N-алкил-n-нитрозоанилинов перегруппировкой Фишера-Хеппа. По этому способу на первой стадии осуществляется N- 40 нитрозирование вторичного ароматического амина, а на второй - перегруппировка образовавшегося N-нитрозосоединения в C-нитрозосоединение. Реакцию обычно проводят в эфирном или спиртовом растворе, который при охлаждении насыщается хлороводородом [Fisher O., Nepp E. // Ber. 1886. Bd.19. S.2991-2995; Губен И. Методы органической химии: Т.4, вып.1, кн.1. М. Л.: Госхимиздат, 1949, 770 с.]. Недостатком 45 этого метода является, то что объемные N-алкил- и 3-алкил- заместители препятствуют перегруппировке, а также канцерогенность N-нитрозосоединений.

Наиболее близким к предлагаемому способу получения N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилинов является метод синтеза 3,5-диметил-4-нитрозоанилинов [Беляев 50 Е.Ю., Субоч Г.А., Ельцов А.В. ЖОрХ, 1978, Т.14, вып.7, С.1506-1511]:



10 R=алкил, циклоалкил.

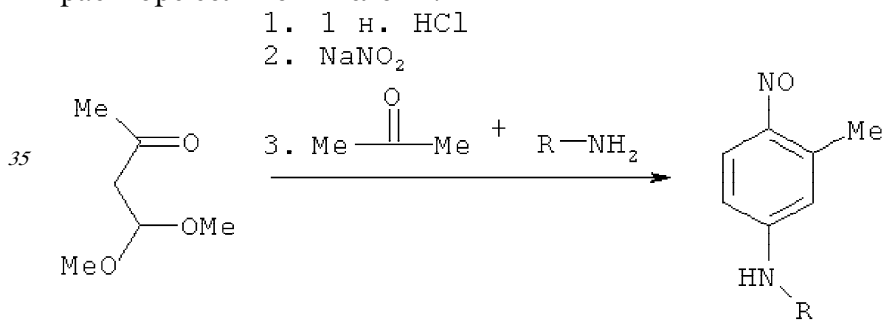
15 3,5-Диметил-4-нитрозоанилины синтезируют циклоконденсацией 3-гидроксимино-2,4-пентандиона с кетонами и первичными или вторичными аминами. В этом способе синтеза 3-гидроксимино-2,4-пентандион и первичный или вторичный амин растворяют в ацетоне при комнатной температуре и выдерживают реакционную смесь некоторое время. Образовавшийся нитрозоанилин отфильтровывают или выделяют из реакционной смеси экстрагированием диэтиловым эфиром.

20 Недостатком данного метода является использование в циклоконденсации только 1,3-дикетона, а именно, 3-гидроксимино-2,4-пентандиона, из-за чего этот способ пригоден только для получения 3,5-диметильных производных 4-нитрозоанилина.

Изобретение решает задачу создания способа получения N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилинов.

25 Техническим эффектом предлагаемого способа получения является разработка способа получения ранее не описанных N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилинов.

30 Указанный технический результат при осуществлении изобретения достигается тем, что N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилины, согласно изобретению, получают циклоконденсацией ацетона и соответствующего амина с продуктом нитрозирования 4,4-диметоксибутана-2-она, предварительно выдержанного в водном растворе соляной кислоты.



R=алкил, циклоалкил.

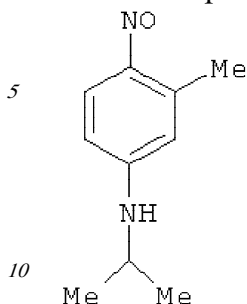
Способ получения N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилинов осуществляют следующим образом.

45 4,4-Диметоксибутан-2-он 30 минут перемешивают в 1 н. соляной кислоте при 20°C, затем охлаждают до 0°C и по каплям, в течение 30 минут добавляют водный раствор нитрита натрия. Под вакуумом отдувают окислы азота, затем смесь экстрагируют диэтиловым эфиром, органический слой упаривают, к остатку прибавляют смесь ацетона и соответствующего амина. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре некоторое время, затем экстрагируют диэтиловым эфиром. Экстракт промывают 1%-ным раствором минеральной кислоты и 1%-ным раствором щелочи, а затем водой. Экстракт упаривают, маслянистый остаток промывают гексаном до выделения конечного продукта.

50

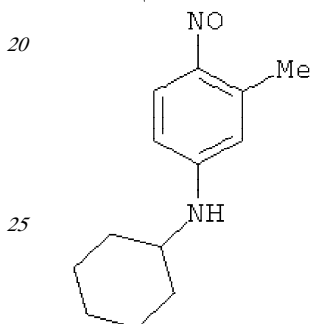
Этим способом получены ранее не описанные вещества:

N-изо-пропил-3-метил-4-нитрозоанилин.



Темно-зеленые кристаллы; растворим в хлороформе, спирте, диэтиловом эфире, этилацетате; т.пл. 120°C. Найдено, %: С 67.39; Н 7.92; N 15.72. $C_{10}H_{14}N_2O$. Вычислено, 15 %: С 67.45; Н 7.97; N 15.67. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.32 д (6H, CH_3 $_{i-Pr}$), 3.12 с (3H, CH_3), 3.85 м (H, CH $_{i-Pr}$), 4.86 ушир. с (H, NH), 6.26 м (H, H_{arom}), 6.46 м (H, H_{arom}), 6.70 с ушир. (H, H_{arom}).

N-циклогексил-3-метил-4-нитрозоанилин.



Темно-зеленые кристаллы; растворим в хлороформе, спирте, диэтиловом эфире, этилацетате, гексане; т.пл. 107°C. Найдено, %: С 71.53; Н 8.31; N 12.83. $C_{13}H_{18}N_2O$. Вычислено, %: С 71.59; Н 8.40; N 12.75. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.27-2.1 м (11H, CH_2 циклогексил), 3.10 с (3H, CH_3), 3.48 м (1H, CH $_{C-циклогексил}$), 4.97 ушир. с (1H, NH), 6.27 м (1H, CH_{arom}), 6.46 м (1H, CH_{arom}), 6.7 с ушир. (1H, CH_{arom}). 35

Пример 1. Получение 3-метил-N-изо-пропил-4-нитрозоанилина.

4,4-Диметоксибутан-2-он (1.32 г, 10 ммоль) растворяют в 1 н. соляной кислоте (10 мл), в течение 30 минут перемешивают при 20°C, охлаждают до 0°C и по каплям, в течение 30 минут добавляют раствор нитрита натрия (0.76 г, 11 ммоль) в 4 мл воды. 40 Под вакуумом отдувают окислы азота, затем смесь экстрагируют диэтиловым эфиром, органический слой упаривают на 1/2 объема, к остатку прибавляют 60 ммоль ацетона и 8.5 ммоль изопропиламина. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре необходимое время, затем экстрагируют диэтиловым эфиром (2x15 мл). Экстракт промывают 1%-ным раствором HCl и 1%-ным 45 раствором NaOH, а затем водой. Экстракт упаривают, маслянистый остаток промывают гексаном до образования темно-зеленого осадка, который перекристаллизовывают из смеси этилацетат-диэтиловый эфир. Выход 0.30 г, 20%, т.пл. 120°C. Найдено, %: С 67.39; Н 7.92; N 15.72. $C_{10}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 67.45; 50 Н 7.97; N 15.67. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.32 д (6H, CH_3 $_{i-Pr}$), 3.12 с (3H, CH_3), 3.85 м (H, CH $_{i-Pr}$), 4.86 ушир. с (H, NH), 6.26 м (H, H_{arom}), 6.46 м (H, H_{arom}), 6.70 с ушир. (H, H_{arom}).

Пример 2. Получение 3-триметил-N-циклогексил-4-нитрозоанилина.

4,4-Диметоксибутан-2-он (1.32 г, 10 ммоль) растворяют в 1 н. соляной кислоте (10 мл), в течение 30 минут перемешивают при 20°C, охлаждают до 0°C и по каплям, в течение 30 минут добавляют раствор нитрита натрия (0.76 г, 11 ммоль) в 4 мл воды. Под вакуумом отдувают окислы азота, затем смесь экстрагируют диэтиловым эфиром, органический слой упаривают на 1/2 объема, к остатку прибавляют 60 ммоль ацетона и 8.5 ммоль циклогексиламина. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре необходимое время, затем экстрагируют диэтиловым эфиром (2×15 мл). Экстракт промывают 1%-ным раствором HCl и 1%-ным раствором NaOH, а затем водой. Экстракт упаривают, маслянистый остаток промывают гексаном до образования темно-зеленых кристаллов. Для получения аналитически чистого образца N-циклогексил-3-метил-4-нитрозоанилин был очищен на хроматографической колонке с силикагелем Silicagel L 100/400 с подвижной фазой этилацетат-гексан 1:5. Выход 0.56 г, 30%. Т. пл. 107°C. Найдено, %: C 71.53; H 8.31; N 12.83. C₁₃H₁₈N₂O. Вычислено, %: C 71.59; H 8.40; N 12.75. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д., 1.27-2.1 м (11H, CH₂ циклогексил), 3.10 с (3H, CH₃), 3.48 м (1H, CH_{С-циклогексил}), 4.97 ушир. с (1H, NH), 6.27 м (1H, CH_{аром}), 6.46 м (1H, CH_{аром}), 6.7 с ушир. (1H, CH_{аром}).

Полученные N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилины могут найти применение, как модификаторы резиновых смесей.

Испытание соединений N-изо-пропил-3-метил-4-нитрозоанилин, N-циклогексил-3-метил-4-нитрозоанилин осуществлялось в составе ненаполненных полимерных композиций - на основе бутадиен-нитрильных каучуков по ТУ 38.33308-2008 (композиция 1) и неполярного 1,4-дис-полибутадиенового каучука СКД по ГОСТ 14924-75 (композиция 2):

Состав композиции 1:

Каучук БНСК-28АМН - 100,0 масс.ч.

Сера - 1,5 м.ч.

Сульфенамид Ц - 0,7 масс.ч.

Стеарин - 1,0 масс.ч.

Оксид цинка - 3,0 масс.ч.

Количество вводимых N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилинов - до 2 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Состав композиции 2:

Каучук СКД - 100,0 масс.ч.

Сера - 1,5 м.ч.

Сульфенамид Ц - 0,9 масс.ч.

Стеарин - 2,0 масс.ч.

Оксид цинка - 3,0 масс.ч.

Количество вводимых N-алкил-3-метил-4-нитрозоанилинов - до 2 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Изготовление композиций 1 и 2 осуществлялось на валковом смесителе См 320 160/160 Л по режиму, рекомендованному техническими условиями.

Испытание резиновых смесей в обоих случаях осуществлялось на безроторном вибрационном реометре РВС-5 (амплитуда деформации 1-3°; температура испытания 145°C). Время испытания 30 мин.

Установлено, что представленные соединения являются модификаторами резиновых смесей.

При испытании композиции 1 сокращается индукционный период в 2,5-3,3 раза по

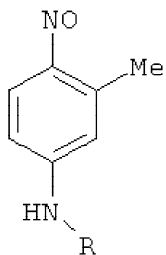
сравнению с контрольным образцом. В процессе вулканизации формируется более густая сетка вулканизационных связей (степень структурирования опытных композиций на 15-21% выше, чем у контрольных).

5

Формула изобретения

Способ получения N-алкил-3-метил-4-нитроанилинов формулы

10



15

где R=i-Pr, циклогексил,
циклоконденсацией ацетона и соответствующего амина с продуктом
нитрозиования 4,4-диметоксибутана-2-она, предварительно выдержанного в водном
растворе соляной кислоты.

20

25

30

35

40

45

50