



(51) МПК
C07C 49/04 (2006.01)
C07C 29/143 (2006.01)
C07B 35/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005137833/04, 06.12.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 06.12.2005

(45) Опубликовано: 20.02.2007 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2104281 C1, 10.02.1998. RU 2104996
 C1, 20.02.1998. RU 2151147 C1, 20.06.2000. RU
 2125875 C1, 10.02.1999.

Адрес для переписки:
 119899, Москва, Ленинские горы, МГУ,
 Химический факультет, комн.215, А.В.Черпакову

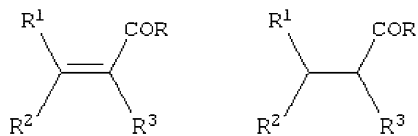
(72) Автор(ы):
 Чепраков Андрей Владимирович (RU),
 Филатов Михаил Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
 ООО "ЭСТЕРКЕМ" (RU)

(54) СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ В НАСЫЩЕННЫЕ КЕТОНЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения насыщенных кетонов из соответствующих ненасыщенных соединений (енонов) с использованием в качестве восстановителя дитионита натрия в водно-органической среде на основе поверхностно-активных веществ. Способ осуществляют восстановлением ненасыщенных кетонов общей формулы (I) в насыщенные кетоны общей формулы (II),
 формула (I) формула (II)



где R - низший алкил или фенил, R¹ - водород, алкил C₃-C₆ или фенил, R² - алкил или циклоалкил C₃-C₆, или алкильные заместители R¹ и R² вместе

могут образовывать 5- или 6-членный карбоцикл, R³ - водород. Восстановление ведут дитионитом натрия в среде водно-органической микроэмульсии, содержащей солюбилизатор - поверхностно-активное вещество, косолюбилизатор - алифатические спирты нормального или разветвленного строения с числом атомов углерода от 3 до 5 и воду при мольном соотношении соответственно 1:4-6:200-400 и в присутствии электролита. Целевой продукт выделяют экстракцией. Предпочтительно в качестве солюбилизатора-детергента используют анионные или катионные поверхностно-активные вещества общей формулы C_nH_{2n+1}X, где X=OSO₃M, SO₃M, COOM, NMe₃Hlg (M - щелочной металл или аммоний, Hlg - галогенид), n=11-16. В качестве электролита используют карбонаты или бикарбонаты щелочных металлов. Технический результат - использование дешевого доступного восстановителя, упрощение процесса, повышение чистоты и выхода конечного продукта. 3 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 49/04 (2006.01)
C07C 29/143 (2006.01)
C07B 35/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 2005137833/04, 06.12.2005

(24) Effective date for property rights: 06.12.2005

(45) Date of publication: 20.02.2007 Bull. 5

Mail address:

119899, Moskva, Leninskie gory, MGU,
Khimicheskij fakul'tet, komn.215, A.V.Cherpakovu

(72) Inventor(s):

Cheprakov Andrej Vladimirovich (RU),
Filatov Mikhail Anatol'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

OOO "EhSTERKEM" (RU)

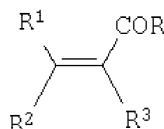
(54) METHOD FOR REDUCTION OF UNSATURATED KETONES TO SATURATED KETONES

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to a method for synthesis of saturated ketones from corresponding unsaturated compounds (enones) using sodium dithionite as a reducing agent in an aqueous-organic medium based on surface-active substances. Method is carried out by reduction of unsaturated ketones of the general formula (I):

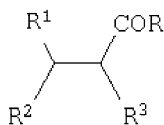
(I) to saturated ketones of the



general formula (II):

(II)

wherein



R means lower alkyl or phenyl; R¹ means hydrogen atom, (C₃-C₆)-alkyl or phenyl; R² means alkyl or

(C₃-C₆)-cycloalkyl, or alkyl substitutes R¹ and R² can form in common 5-6-membered carbocycle; R³ means hydrogen atom. The reduction reaction is carried out with sodium dithionite in an aqueous-organic microemulsion medium containing a surface-active substance as a solubilizing agent, aliphatic alcohols of normal or branched structure with number of carbon atoms from 3 to 5 as a co-solubilizing agent, and water in the mole ratio = 1:(4-6):(200-400), respectively, in the presence of electrolyte. The end substance is isolated by extraction. Method involves using anionic or cationic surface-active substances of the general formula: C_nH_{2n+1}X wherein X means -OSO₃M, -SO₃M, -COOM, -NMe₃Hlg (wherein M means alkaline metal or ammonium; Hlg means halide); n = 11-16. Alkaline metal carbonates or hydrocarbonates are used as an electrolyte. Invention provides using inexpensive available reducing agent, simplifying process, enhancing purity and yield of the end substance.

EFFECT: improved method of synthesis.

3 cl, 9 ex

RU 2 293 720 C1

RU 2 293 720 C1

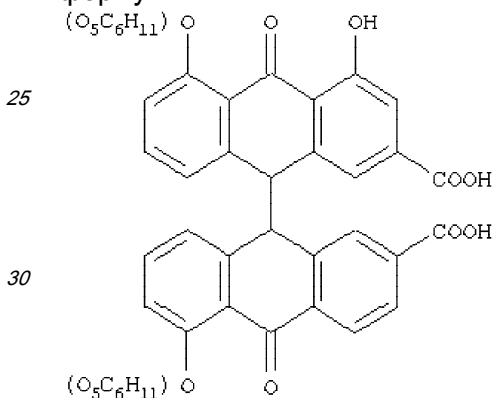
Изобретение относится к синтезу органических соединений, конкретно к получению насыщенных кетонов реакцией восстановления ненасыщенных кетонов, и может найти широкое применение в химической промышленности, в частности в производстве душистых веществ, а также в агрохимии и фармацевтической промышленности.

5 Известны способы восстановления различных органических соединений, в том числе ненасыщенных кетонов с помощью дитионита натрия. Так, из RU 2167661, 27.05.2001 известно получение 7-дезоксидигидро-14(N-морфолино)дауномицинона восстановлением 13-дигидро-14(N-морфолино)дауномицинона.

10 К раствору 13-дигидро-14(N-морфолино)дауномицинона (0,240 г, 0,494 ммоль) в диметилформамиде (16 мл) при перемешивании добавляют при комнатной температуре в атмосфере аргона по каплям раствор дитионита натрия (2,15 г, 1,23 ммоль) в воде (8 мл). После перемешивания в течение 1 часа при комнатной температуре реакционную смесь выливают в воду (250 мл) и экстрагируют этилацетатом (6×25 мл).

15 Слои разделяют, органический слой промывают водой, сушат над сульфатом натрия и выпаривают с получением 300 мг сырого продукта, который далее чистят с применением колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: хлороформ/метанол 96:4 по объему). Указанное в заголовке соединение (116 мг, 50%) выделяют в виде красного порошка и затем переводят его в соответствующий гидрохлорид путем добавления стехиометрического количества хлористого водорода в метаноле с последующим
20 высаживанием диэтиловым эфиром.

Из RU 2104281, 10.02.1998 известен способ получения смеси сеннозидов А, В и А₁ формулы



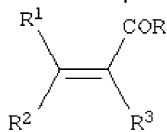
35 содержащей менее 100 млн⁻¹ сеннозидов С, D и D₁ и компонентов алоэ-эмодина, в котором смесь сеннозидов, выделенную экстракцией из лекарственного растительного сырья, подвергают восстановлению дитионитом щелочного металла с получением продукта восстановления, содержащего реин-9-антрон-8-глюкозид. Продукт восстановления экстрагируют с помощью двухфазного растворителя, содержащего водную фазу и фазу 2-бутанола при объемном соотношении фаз 1:5:40 соответственно,
40 перешедший в водную фазу в результате экстракции реин-9-антрон-8-глюкозид окисляют кислородом при pH 6-7 или солью железа(III) при pH 8,0-8,5 до соответствующих сеннозидов с их последующим выделением. Дитионит натрия Na₂S₂O₄ (техническое название гидросульфит натрия) - легкодоступный дешевый восстановитель. Давно известно использование этого реагента для восстановления карбонильных соединений до
45 спиртов^{1, 2}, бензила в бензоин в водно-спиртовой среде³, галогена в гем-дибромпроизводных⁴, азобензолов до гидразобензолов⁵, нитросоединений до анилинов и гидроксиламинов^{6, 7}, в том числе иммобилизованных на полимерных подложках⁸. Широкое использование этого мощного восстановителя сдерживается его полной нерастворимостью
50 в органических растворителях, как полярных, так и неполярных (см., например,⁸). Реакции с органическими веществами, обладающими хотя бы частичной растворимостью в воде, проводят в водно-органических средах. Для подавляющего большинства органических соединений, полностью нерастворимых в воде и водных средах, применение этого

восстановителя ранее было практически невозможно, хотя известно несколько приемов, позволяющих частично решить эту проблему. В ряде случаев показано, что можно использовать дополнительные переносчики электрона типа виологенов^{5, 7, 9, 10} или аналогичных полимерных катализаторов¹¹, причем без переносчиков реакции практически не происходят. Также используются межфазные катализаторы типа триалкилметиламмонийхлоридов (коммерческие названия Aliquat 336 и Adogen 464)¹²⁻¹⁶, причем для эффективного восстановления водонерастворимых соединений требуется использование до 20-30-кратного избытка переносчика, что не всегда дает положительный результат из-за неполного восстановления¹⁷, низкой скорости реакции¹⁸, необходимости применения больших избытков восстановителя¹⁹. Другой прием - использование циклодекстринов в качестве катализаторов межфазного переноса²⁰⁻²⁴, не может быть использован для препаративных целей по причине низкой эффективности переноса и высокой стоимости циклодекстринов.

Все эти приемы практически невозможно использовать в технологии тонкого органического синтеза, так как применяемые добавки чрезвычайно дороги, что полностью уничтожает экономический эффект от использования дешевого восстановителя.

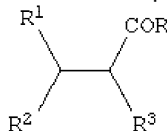
Известен, в частности, способ восстановления ненасыщенных кетонов (енонов) дитионитом натрия в водно-органической среде в присутствии межфазных переносчиков^{12-14, 25}. Данному известному способу присущи все недостатки, перечисленные выше. Технической задачей заявленного в качестве изобретения способа является упрощение его (исключение дорогостоящих межфазных переносчиков, легкость выделения продукта реакции), улучшение экологической безопасности при достижении высокого выхода целевого продукта.

Поставленная техническая задача достигается тем, что в способе восстановления ненасыщенных кетонов общей формулы



(I)

в насыщенные кетоны общей формулы



(2)

где R - низший алкил или фенил

R¹ - водород, алкил C₃-C₆ или фенил,

R² - алкил или циклоалкил C₃-C₆, или алкильные заместители R¹ и R² вместе могут образовывать 5- или 6-членный карбоцикл;

R³ - водород;

дитионитом натрия в водно-органической среде с последующим выделением целевого продукта экстракцией, восстановление дитионитом натрия осуществляют в среде водно-органической микроэмульсии, состоящей из солюбилизатора (детергента) - поверхностно-активного вещества, косолюбилизатора - алифатических спиртов нормального и разветвленного строения с числом атомов углерода от 3 до 5, воды при мольном соотношении соответственно 1:4-6:200-400 и в присутствии электролита - карбоната или бикарбоната щелочных металлов или аммония.

Итак, согласно изобретению реакцию восстановления ненасыщенных кетонов дитионитом натрия ведут в водно-органической микроэмульсии - специальной среде, обладающей высокой солюбилизирующей способностью по отношению к гидрофобным водонерастворимым органическим веществам. Для получения таких сред используется

смесь поверхностно-активного солибилизатора, косолибилизатора, воды и электролита в соотношении, обеспечивающем достижение оптимального гидрофильно-липофильного баланса системы. Полученные среды термодинамически стабильны, обладают визуальной гомогенностью (прозрачны и не расслаиваются при произвольно долгом выдерживании в

5 диапазоне температур от комнатной до 100°C), способны солибилизировать без внешних признаков образования новой фазы значительные количества гидрофобных водонерастворимых органических соединений (например, углеводородов, стероидов) до молярных концентраций. В качестве детергента используются одноцепочечные катионные или анионные детергенты из ряда $C_nH_{2n+1}X$, где $X=OSO_3M, SO_3M, COOM, NMe_3Hg$ (M - щелочной металл или аммоний, Hg - галогенид), $n=11-16$.

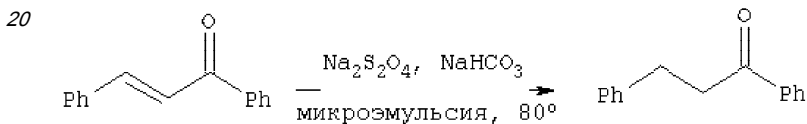
В качестве косолибилизатора используются алифатические спирты нормального или разветвленного строения с числом атомов углерода от 3 до 5.

Состав солибилизирующей среды - солибилизатор-косолибилизатор-вода в мольном соотношении 1:4-6:200-400. Компоненты смешиваются до получения однородного

15 раствора, используемого далее в качестве среды реакции. Количество электролита может находиться в пределах 2-15-кратного по молям относительно содержания детергента-солибилизатора.

Нижеследующие примеры иллюстрируют изобретение, но не ограничивают его.

Пример 1. Восстановление халкона в 1,3-дифенилпропанон-1



В трехгорлую колбу на 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и

25 капельной воронкой, поместили микроэмульсию, приготовленную из 20 мл изо-бутанола, 20 г гексадецилтриметиламмонийбромида и 30 мл воды (мольное соотношение 4:1:300). Смесь перемешивали при комнатной температуре до тех пор, пока не образовался прозрачный гомогенный раствор (около 5 мин). К полученному раствору при перемешивании добавили 20.8 г (0.1 моль) халкона и добавляли 45 г карбоната натрия.

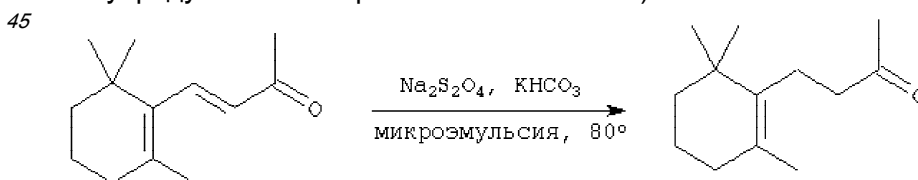
30 Смесь нагрели в токе азота до кипения и добавили 34.8 г (0.2 моль) дитионита натрия. Полученный раствор нагревали при кипении, добавляя порциями еще 34.8 г (0.1 моль) дитионита натрия. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, добавляли 200 мл хлористого метилена и 300 мл насыщенного раствора NaCl. После 10 мин перемешивания и разделения фаз отделили органический слой, промыли его водой (2×200

35 мл), насыщенным раствором NaCl (1×200 мл) и сушили над Na_2SO_4 . Раствор упарили на роторном испарителе в вакууме, твердый остаток растворили в 100 мл диэтилового эфира и фильтровали через слой силикагеля, раствор упарили в вакууме и перекристаллизовали из этанола. Получили 19 г (90% от теор.) желтоватых кристаллов с т.пл. 71-73°C.

ПМР (м.д., $CDCl_3$, 500 МГц): 3.02 (2H, м), 3.27 (2H, м), 7.1-7.5 (10H, м)

40 Пример 2. Как пример 1, но микроэмульсию составляли из 19 мл изо-амилового спирта, 13 г пальмитата калия ($C_{15}H_{31}COOK$) и 200 мл воды (мольное соотношение 4:1:250). Получили 18.5 г (88% от теор.) белых кристаллов с т.пл. 72-73°C.

Пример 3. Восстановление бета-иона в дигидро-бета-ион (душистое вещество, полупродукт тонкого органического синтеза).



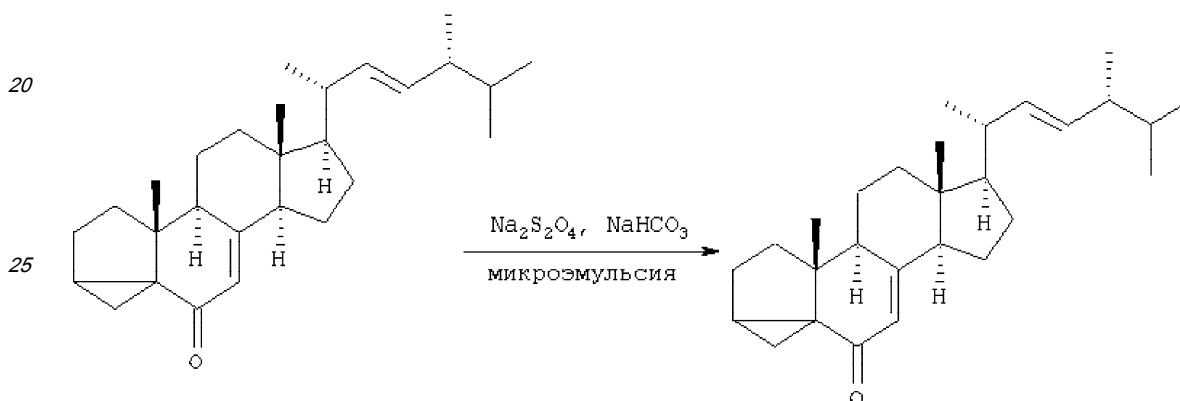
50 В трехгорлую колбу на 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, поместили микроэмульсию, приготовленную из 2 мл изо-бутанола, 2 г гексадецилтриметиламмонийбромида и 30 мл воды (мольное соотношение 4:1:300). Смесь перемешивали при комнатной температуре до тех пор, пока не образовался прозрачный

гомогенный раствор (около 5 мин). К полученному раствору при перемешивании добавили 1.92 г (0.01 моль) бета-иона и 4.5 г гидрокарбоната калия. Смесь нагрели в токе азота до кипения и добавили 3.48 г (0.02 моль) дитионита натрия. Полученный раствор нагревали при кипении, добавляя порциями еще 3.48 г (0.02 моль) дитионита натрия.

5 Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, добавляли 25 мл хлористого метилена и 20 мл насыщенного раствора NaCl. После 10 мин перемешивания и разделения фаз отделили органический слой, промыли его водой (3×50 мл), насыщенным раствором NaCl (1×50 мл) и сушили над Na₂SO₄. Раствор упарили на ротаторном испарителе в вакууме, твердый остаток растворили в 100 мл диэтилового эфира и фильтровали через слой
10 силикагеля, раствор упарили в вакууме и очищали флэш-хроматографией. Выход 1.76 г (91% от теории) желтоватого масла. ПМР (CDCl₃, 500 МГц): 2.45 (2H, м), 2.20 (2H, м), 2.07 (3H, с), 1.87 (2H, м), 1.30-1.55 (7H, м), 0.93 (6H, с).

Пример 4. Как в примере 3, но микроэмульсию составляли из 3 мл изоамилового спирта, 1.3 г калиевой соли лауриновой кислоты (C₁₁H₂₃COOK) и 30 мл воды (мольное
15 соотношение 5:1:300). Выход 1.6 г (82% от теории) б-цв. масла. ПМР СПЕКТР, как в примере 5.

Пример 5: Получение 7,8-дигидроизоэргостерона восстановлением изоэргостерона



В трехгорлую колбу на 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и
капельной воронкой, поместили микроэмульсию, приготовленную из 16 мл н-бутанола, 16 г
гексадецилтриметиламмонийбромида и 260 мл воды (мольное соотношение 4:1:330).
Смесь перемешивали при комнатной температуре до тех пор, пока не образовался
прозрачный гомогенный раствор (около 5 мин). К полученному раствору при
35 перемешивании прилили раствор 19.7 г (0.05 моль) 7,8-дигидроизоэргостерона в 70 мл
толуола и добавляли 40 г гидрокарбоната натрия. Смесь нагрели в токе азота до кипения
и добавили 17.4 г (0.1 моль) дитионита натрия. Полученный раствор нагревали при
кипении, добавляя порциями еще 17.4 г (0.1 моль) дитионита натрия. Реакционную смесь
охладили до комнатной температуры, добавляли 200 мл хлористого метилена и 300 мл
40 насыщенного раствора NaCl. После 10 мин перемешивания и разделения фаз отделили
органический слой, промыли его водой (2×200 мл), насыщенным раствором NaCl (1×200
мл) и сушили над Na₂SO₄. Раствор упарили на ротаторном испарителе в вакууме, твердый
остаток растворили в 100 мл диэтилового эфира и фильтровали через слой силикагеля,
раствор упарили в вакууме и перекристаллизовали из метанола. Получили 18.2 г (92% от
45 теор.) белых кристаллов с т.пл. 110-111°C. ПМР СПЕКТР (CDCl₃, 500 МГц): 0,70 (3H), 0,81
(6H), 0,92 (3H), 1,02 (6H), 1,1-2,1 (сложный мультиплет), 5,2 (2H).

Пример 6. Как в примере 5, но микроэмульсию составляли из 1.5 г
тетрадецилтриметиламмонийбромида, 1.6 мл н-бутанола и 30 мл воды (мольное
соотношение 4:1:380). Получили 1.8 г (90% от теор.) белых кристаллов с т.пл. 109-111°C.
50 ПМР СПЕКТР, как в примере 5.

Пример 7. Как в примере 5, но микроэмульсию составляли из 1.5 г
тетрадецилтриметиламмонийбромида, 2 мл н-пропанола и 25 мл воды (мольное
соотношение 6:1:380). Получили 1.6 г (82% от теор.) белых кристаллов с т.пл. 107-108°C.

ПМР СПЕКТР, как в примере 5.

Пример 8. Как в примере 5, но микроэмульсию составляли из 1.35 г додецилтриметиламмонийбромида, 2 мл н-бутанола и 20 мл воды (мольное соотношение 5:1:250). Получили 1.5 г (76% от теор.) белых кристаллов с т.пл. 107-109°C. ПМР СПЕКТР, как в примере 5.

Пример 9. Как в примере 5, но микроэмульсию составляли из 1.26 г додецилсульфата натрия, 2 мл изо-бутанола и 24 мл воды (мольное соотношение 5:1:300). Получили 1.5 г (76% от теор) белых кристаллов с т.пл. 106-109°C. ПМР СПЕКТР, как в примере 5.

Таким образом, заявленный способ касается восстановления ненасыщенных кетонов с использованием технического дитионита натрия для восстановления водонерастворимых органических соединений без использования дорогостоящих добавок и катализаторов. Предложенный метод впервые открывает возможности применения этого легкодоступного дешевого восстановителя в тонком органическом синтезе - производстве душистых веществ, фармацевтических и агрохимических препаратов стероидного ряда и др. преимущества метода -

а) использование экологически и технологически безопасной среды реакции - микроэмульсии, основным компонентом которой является вода, а не органический растворитель;

б) исключение дорогостоящих импортных межфазных переносчиков, используемых в методе-прототипе в больших количествах (до 20-30-кратного по отношению к субстрату реакции), что дополнительно создает труднопреодолимые проблемы при выделении продуктов реакции (образование устойчивых нерасщлаивающихся эмульсий при экстракции продукта);

в) достижение высоких выходов целевых продуктов и отсутствие побочных продуктов исчерпывающего восстановления - спиртов;

г) легкость выделения продукта реакции из реакционной смеси.

Источники информации

[1] Giordano, C.; Perdoncin, G.; Castaldi, G. *Angewandte Chemie-International Edition In English* 1985, 24, 499-500.

[2] Castaldi, G.; Perdoncin, G.; Giordano, C.; Minisci, F. *Tetrahedron Letters* 1983, 24, 2487-2490.

[3] Heilmann, S.M.; Rasmussen, J.K.; Smith, H.K. *Journal Of Organic Chemistry* 1983, 48, 987-992.

[4] Khurana, J.M.; Sehgal, A. *Synthetic Communications* 1996, 26, 3791-3798.

[5] Park, K.K.; Han, S.Y. *Tetrahedron Letters* 1996, 37, 6721-6724.

[6] Khurana, J.M.; Singh, S. *Journal of the Indian Chemical Society* 1996, 73, 487-488.

[7] Park, K.K.; Oh, C.H.; Sim, W.J. *Journal of ORGANIC Chemistry* 1995, 60, 6202-6204.

[8] Scheuerman, R.A.; Tumelty, D. *Tetrahedron Letters* 2000, 41, 6531-6535.

[9] Park, K.K.; Oh, C.H.; Joung, W.K. *Tetrahedron Letters* 1993, 34, 7445-7446.

[10] Yang, D.L.; Fokas, D.; Li, J.Z.; Yu, L.B.; Baldino, C.M. *Synthesis-Stuttgart* 2005, 47-56.

[11] Noguchi, H.; Tsutsum, H.; Komiyama, M. *Chemical Communications* 2000, 2455-2456.

[12] Camps, F.; Coll, J.; Guitart, J. *Tetrahedron* 1986, 42, 4603-4609.

[13] Camps, F.; Coll, J.; Guitart, J. *Tetrahedron* 1987, 43, 2329-2334.

[14] Camps, F.; Coll, J.; Guitart, J. *Journal of Chemical Research-S* 1990, 38-38.

[15] Gabriels, S.; Van Haver, D.; Vandewalle, M.; De Clercq, P.; Verstuyl, A.; Bouillon, R. *Chemistry-a European Journal* 2001, 7, 520-532.

[16] Farrera, J.A.; Anglada, M.C.; Ribo, J.M. *Monatshefte für Chemie* 1995, 126, 355-360.

[17] Pommier, A.; Stepanenko, V.; Jarowicki, K.; Kocienski, P. J. *Journal of Organic Chemistry* 2003, 68, 4008-4013.

[18] Chakraborty, A.; Kar, G.K.; Ray, J.K. *Tetrahedron* 1997, 53, 8513-8518.

[19] Toyota, M.; Nishikawa, Y.; Fukumoto, K. *Tetrahedron* 1996, 52, 10347-10362.

[20] Ravi, P.; Divakar, S. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 2003, 45, 191-194.

[21] Ravichandran, R.; Divakar, S. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 1994, 18, 369-375.

[22] Ravichandran, R.; Divakar, S. Journal of Molecular Catalysis 1994, 93, L247-L251.

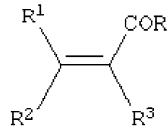
[23] Fornasier, R.; Marcuzzi, F.; Parmagnani, M.; Tonellato, U. Carbohydrate Research 1991, 217, 245-249.

[24] Fornasier, R.; Marcuzzi, F.; Tonellato, U. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 1994, 18, 81-92.

[25] Brosa, C.; Rodriguez-Santamarta, C. Tetrahedron 1999, 55, 1793-1798.

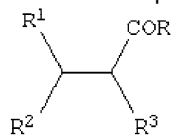
Формула изобретения

1. Способ восстановления ненасыщенных кетонов общей формулы (1)



(1)

в насыщенные кетоны общей формулы (2)



(2)

где R - низший алкил или фенил;

R¹ - водород, алкил C₃-C₆, или фенил;

R² - алкил или циклоалкил C₃-C₆, или алкильные заместители R¹ и R² вместе могут образовывать 5- или 6-членный карбоцикл;

R³ - водород,

дितिонитом натрия в среде водно-органической микроэмульсии, содержащей солюбилизатор - поверхностно-активное вещество, косолюбилизатор - алифатические спирты нормального или разветвленного строения с числом атомов углерода от 3 до 5, и воду при мольном соотношении соответственно 1:4-6:200-400 и в присутствии электролита, с последующим выделением целевого продукта экстракцией.

2. Способ по п.1, в котором в качестве солюбилизатора-детергента используют анионные или катионные поверхностно-активные вещества общей формулы C_nH_{2n+1}X, где X=OSO₃M, SO₃M, COOM, NMe₃Hlg (M -щелочной металл или аммоний, Hlg - галогенид), n= 11-16.

3. Способ по п.1, в котором в качестве косолюбилизатора используют жирные спирты нормального или изоостроения с числом атомов углерода от 3 до 5 (н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, вторбутанол, третбутанол, изоамиловый спирт).

4. Способ по п.1, в котором в качестве электролита используют карбонаты или бикарбонаты щелочных металлов.