

Федеральная служба по интеллектуальной
собственности
Федеральное государственное бюджетное
учреждение



«Федеральный институт
промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995
Телефон 8 (499) 240-60-15. Факс 8 (495) 531-63-18

Наш № 41-17-40с

от 24.08.2017

29. 08. 2017

545-2014

119991, Москва,
ГСП-1, Ленинские горы,
1, Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова,
Фонд "Национальное интеллектуальное
развитие"

пат. № 2628612 (заявка № 2016119730/04)

Направляю Вам патент № **2628612** на изобретение

Запись о регистрации изобретения внесена в Государственный реестр
изобретений Российской Федерации

Заведующий сектором
отд. 17

Шувалова О.В.

тел. 8-499-240-30-49

тел. 8-499-240-65-76

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2628612

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ИЛИ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ (ВАРИАНТЫ)

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ) (RU)*

Авторы: *Асаченко Андрей Федорович (RU), Валаева Валентина Николаевна (RU), Воскобойников Александр Зельманович (RU), Кудаккина Вера Андреевна (RU), Уборский Дмитрий Вадимович (RU), Шнайдер Виктория Александровна (RU)*

Заявка № 2016119730

Приоритет изобретения 23 мая 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 21 августа 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 23 мая 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C07C 49/786 (2006.01)
C07C 49/784 (2006.01)
C07C 49/807 (2006.01)
C07C 49/813 (2006.01)
C07C 45/44 (2006.01)
C07C 49/84 (2006.01)
C07C 49/782 (2006.01)
C07C 49/788 (2006.01)
C07D 333/22 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

(12) **ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21)(22) Заявка: 2016119730, 23.05.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.05.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.05.2016

(45) Опубликовано: 21.08.2017 Бюл. № 24

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1,
 Московский государственный университет
 имени М.В. Ломоносова, Фонд "Национальное
 интеллектуальное развитие"

(72) Автор(ы):

Асаченко Андрей Федорович (RU),
 Валаева Валентина Николаевна (RU),
 Воскобойников Александр Зельманович
 (RU),
 Кудаккина Вера Андреевна (RU),
 Уборский Дмитрий Вадимович (RU),
 Шнайдер Виктория Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Московский государственный
 университет имени М.В. Ломоносова" (МГУ)
 (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: В.А.Кудаккина и др.

**"ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ
 КОМПЛЕКСОВ С
 ДИАЗБУТАДИЕНОВЫМИ
 ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
 КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.
 УСПЕХИ СИНТЕЗА И
 КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ".
 "ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ I
 ВСЕРОССИЙСКОЙ МОЛОДЁЖНОЙ
 ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ", Москва,
 РУДН, 25-28 апреля 2016, стр. 45. Pletnev,
 A.A. et al. "Carbopalladation of Nitriles:
 Synthesis of Benzocyclic Ketones and
 Cyclopentenones via Pd-Catalyzed Cyclization
 of w-(2-Iodoaryl)alkanenitriles and related
 compounds" Journal of Organic Chemistry,
 2002, 67, 9428-9438. A. F. Asachenko et al.
 "Coupling of aromatic aldehydes with aryl
 halides in the presence of nickel catalysts
 with diazabutadiene ligands" Russian
 Chemical Bulletin, February 2016, Volume 65,
 Issue 2, pp 456-463. Yi-Chun Huang et al.
 "Nickel-Catalyzed Coupling of Aryl Iodides
 with Aromatic Aldehydes: Chemoselective
 Synthesis of Ketones" J. Org. Chem., 2002, 67
 (5), pp 1682-1684.**

(57) Формула изобретения

1. Способ получения ароматических или жирноароматических кетонов общей формулы $R_1C(O)R_2$, где R_1 - арил или гетарил, а R_2 - арил, или гетарил, или алкил, заключающийся в реакции ароматических галогенидов R_1X , где R_1 - арил или гетарил, а $X=Cl, Br, I$,

с нитрилами R_2CN , где R_2 - арил, или гетарил, или алкил,

которую проводят в присутствии катализатора, включающего атом никеля, координированный с хелатным лигандом, содержащим 1,4-диазабутадиеновый фрагмент ($N=C-C=N$), и восстановителя в среде эфирного растворителя

при мольных соотношениях:

$R_1X : R_2CN$, находящемся в пределах от 2:1 до 1:20,

Ni : (хелатный лиганд), находящемся в пределах от 1:1 до 1:2,

Ni : R_1X , находящемся в пределах от 1:200 до 1:2,

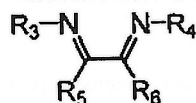
восстановитель: R_1X , находящемся в пределах от 1:2 до 10:1,

а объем растворителя по отношению к количеству галогенида R_1X находится в пределах от 0,5 до 20 мл/ммоль,

при температуре реакции 0-120°C,

и последующий гидролиз первоначально образующегося соединения со связью $C=N$.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что хелатный лиганд, содержащий 1,4-диазабутадиеновый фрагмент, выбирают из соединений вида



где:

- R_3, R_4 - алкильные, и/или алкенильные, и/или алкинильные, и/или арильные радикалы, в том числе циклоалифатические, и/или гетероциклические, и/или ароматические, и/или гетероароматические радикалы; при этом R_3, R_4 могут содержать заместители, такие как алкильная, арильная, гетарильная группа, $AlkO, ArO, NR_2, SiR_3$, галоген и другие заместители;

- R_5, R_6 - атом(ы) водорода, и/или алкильные, и/или алкенильные, алкинильные, и/или арильные радикалы, в том числе циклоалифатические, и/или гетероциклические, и/или ароматические, и/или гетероароматические радикалы; при этом R_5, R_6 могут содержать заместители, такие как алкильная, арильная, гетарильная группа, $AlkO, ArO, NR_2, SiR_3$, галоген и другие заместители;

при этом любая пара из радикалов R_3, R_4, R_5 и R_6 может быть связана между собой с образованием карбоцикла или гетероцикла.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что катализатор получают *in situ* из исходного соединения никеля и хелатного лиганда, содержащего 1,4-диазабутадиеновый фрагмент.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что в качестве соединения никеля используют $NiBr_2(ДМЭ)$ или $NiCl_2(ДМЭ)$.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют предварительно полученный комплекс галогенида никеля с хелатным лигандом, содержащим 1,4-диазабутадиеновый фрагмент при мольном отношении Ni : (хелатный

лиганд), равном 1:1.

6. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве хелатного лиганда используют N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диаза-1,3-бутадиен, или бис(2,6-диизопропилфенил)аценафтенхиондиимин, или бис(2,6-бис(1-этилпропил)фенил)аценафтенхиондиимин.

7. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве восстановителя используют металлический цинк.

8. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве растворителей используют тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран или 1,4-диоксан.

9. Способ по п. 1, отличающийся тем, что реакцию ведут при температуре 20-70°C.

10. Способ получения ароматических или жирноароматических циклических кетонов общей формулы $R_1C(O)R_2$, где R_1 - арил или гетарил, а R_2 - арил, или гетарил, или алкил, при этом R_1 и R_2 связаны между собой, образуя карбоцикл или гетероцикл,

закрывающийся во внутримолекулярной реакции ароматических соединений вида XR_1-R_2CN , где R_1 - арил или гетарил, $X=Cl, Br, I$, R_2 - алкил, или арил, или гетарил, при этом содержащая в качестве заместителя нитрильная группа находится в положении, допускающем замыкание нового цикла посредством образования связи между атомом углерода нитрильной группы и атомом углерода, связанным с атомом галогена,

которую проводят в присутствии катализатора, включающего атом никеля, координированный с хелатным лигандом, содержащим 1,4-диазабутадиеновый фрагмент ($N=C-C=N$), и восстановителя в среде эфирного растворителя

при мольных соотношениях:

Ni : (хелатный лиганд), находящемся в пределах от 1:1 до 1:2,

Ni : XR_1-R_2CN , находящемся в пределах от 1:200 до 1:2,

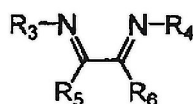
восстановитель: XR_1-R_2CN , находящемся в пределах от 1:2 до 10:1,

а объем растворителя по отношению к количеству соединения XR_1-R_2CN в пределах от 0,5 до 20 мл/ммоль,

при температуре реакции 0-120°C,

и последующий гидролиз первоначально образующегося соединения со связью $C=N$.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что хелатный лиганд, содержащий 1,4-диазабутадиеновый фрагмент, выбирают из соединений вида



где:

- R_3, R_4 - алкильные, и/или алкенильные, и/или алкинильные, и/или арильные радикалы, в том числе циклоалифатические, и/или гетероциклические, и/или ароматические, и/или гетероароматические радикалы; при этом R_3, R_4 могут содержать заместители, такие как алкильная, арильная, гетарильная группа, $AlkO, ArO, NR_2, SiR_3$, галоген и другие заместители;

- R_5, R_6 - атом(ы) водорода, и/или алкильные, и/или алкенильные, и/или алкинильные, и/или арильные радикалы, в том числе циклоалифатические, и/или гетероциклические, и/или ароматические, и/или гетероароматические радикалы; при этом R_5, R_6 могут содержать заместители, такие как алкильная, арильная, гетарильная группа, $AlkO, ArO, NR_2, SiR_3$, галоген и другие заместители;

при этом любая пара из радикалов R_3, R_4, R_5 и R_6 может быть связана между собой с образованием карбоцикла или гетероцикла.

12. Способ по п. 10, отличающийся тем, что катализатор получают *in situ* из исходного соединения никеля и хелатного лиганда, содержащего 1,4-диазабутадиеновый фрагмент.

13. Способ по п. 12, отличающийся тем, что в качестве соединения никеля используют $\text{NiBr}_2(\text{DMЭ})$ или $\text{NiCl}_2(\text{DMЭ})$.

14. Способ по п. 10, отличающийся тем, что в качестве катализатора используют предварительно полученный комплекс галогенида никеля с хелатным лигандом, содержащим 1,4-диазабутадиеновый фрагмент при мольном отношении Ni : (хелатный лиганд), равном 1:1.

15. Способ по п. 10, отличающийся тем, что в качестве хелатного лиганда используют N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,4-диазабутадиен, или бис(2,6-диизопропилфенил)аценафтенхинондиимин или бис(2,6-бис(1-этилпропил)фенил)аценафтенхинондиимин.

16. Способ по п. 10, отличающийся тем, что в качестве восстановителя используют металлический цинк.

17. Способ по п. 10, отличающийся тем, что в качестве растворителей используют тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран или 1,4-диоксан.

18. Способ по п. 10, отличающийся тем, что реакцию ведут при температуре 20-70°C.

С 1

2 6 2 8 6 1 2

RU