

2-ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻՍԱԿՍԱՐԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Ա. ՇԿՈՒԼՅՈՎ, Է. Հ. ԷՄԵՔՋՅԱՆ և Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ

Սինթեզված են 2-կարբալկօքսի-5-ալկօքսիսախարիններ: 2-Կարբալկօքսիսախարինի օրինակի վրա ուսումնասիրված է նրանց փոխազդեցությունը անիլինի և բուտիլամինի հետ: Ապացուցված է, որ 2-էթօքսիսախարինը ցուցաբերում է ացիլացնող հատկություն, որը որոշակի ձևով կապված է միջավայրի բևեռության հետ:

SYNTHESIS OF 2-CARBALKOXYSACCHARINES AND THEIR
INTERACTION WITH AMINES

V. A. SHKULYOV, E. H. EKMEKJIAN and H. L. MNJOYAN

2-Carbalkoxy-5-alkoxysacharines have been synthesized. Their interaction with aniline and butylamine has been studied on the example of 2-carbalkoxysacharine. It has been demonstrated that 2-carbethoxysacharine displays acylating properties which are distinctly connected with the polarity of the reaction medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Яп. пат. 49—20779; РЖХ, 20325П (1975).
2. Пат. ФРГ 1953422; С. А., 73, 25448Х (1973).
3. В. А. Шкулев, О. Л. Мнджоян, Хим.-фарм. ж., 10, 82 (1977).
4. G. Hamor, J. Pharm. Sci., 50, 672 (1961).
5. С. Finzi, M. Collona, Gazz. chim. Ital., 68, 132 (1938), С. А., 32, 6638 (1938).
6. F. Micheel, M. Lorenz, Ann., 608, 242 (1966).

Армянский химический журнал, т. 38, № 11, стр. 701—704 (1985 г.)

УДК 547.752+547.756

РЕАКЦИИ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ ИНДОЛАЛЬДЕГИДА
И β -АНИЛОВ ИЗАТИНА С ТРИГАЛОИДУКСУСНЫМИ
КИСЛОТАМИ

К. К. ЛУЛУКЯН, Н. Д. МКРТЧЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 X 1984

Взаимодействием некоторых шиффовых оснований индолальдегида и β -анилов изатина с трихлор- и трифторуксусными кислотами выделены либо тригаловдуксуснокислые соли шиффовых оснований, либо соли сложных эфиров гем-аминоспиртов.

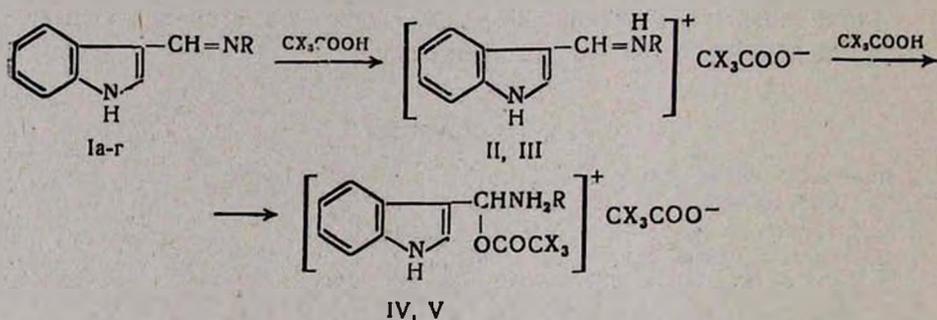
Табл. 2, библи. ссылок 2.

Ранее нами было показано, что шиффовы основания бензальдегида при взаимодействии с трихлоруксусной кислотой образуют трихлор-

уксуснокислые соли аминобензиловых эфиров трихлоруксусной кислоты [1]. Установлено, что альдимины, полученные из бензальдегида и фурфурола, с трифторуксусной кислотой образуют трифторуксуснокислые соли сложных эфиров гем-аминоспиртов, либо трифторуксуснокислые соли аминов [2].

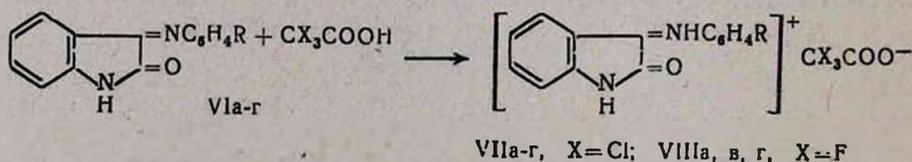
Поскольку трихлоруксуснокислые соли аминобензиловых эфиров трихлоруксусной кислоты проявили выраженную гербицидную активность, целесообразно было исследовать реакции азометиннов индолинового ряда с тригалондуксусными кислотами.

Изучены реакции шиффовых оснований индолальдегида и β -анилов изатина с трихлор- и трифторуксусными кислотами. Установлено, что некоторые азометины I а-в, полученные из ароматических и арилаллифатических аминов и индолальдегида, взаимодействуют с трихлор- и трифторуксусными кислотами с образованием солей сложных эфиров гем-аминоспиртов IV и V в сухом бензоле уже при комнатной температуре. В ряде случаев при 70° образуются те же соли IVа, в. Лишь из Iг в качестве продуктов реакции были выделены трихлор- и трифторуксуснокислые соли шиффовых оснований IIг и IIIг.



IIг. X=Cl, IIIг. X=F IVа-в, X=Cl; Va, б. X=F
 R=C₆H₅ (а), CH₂C₆H₅ (б), *n*-CH₂C₆H₄ (в), *n*-CH₂OC₆H₄ (г)

Образование тригалондуксуснокислых солей шиффовых оснований, согласно данным элементного анализа и ИК спектроскопии, имело место и при взаимодействии β -анилов изатина с тригалондуксусными кислотами.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20. Чистота синтезированных соединений проверена хроматографированием на силуфоле UV-254 в системе метанол—бензол—хлороформ, 3:1:1.

Трихлоруксуснокислые соли 3-индолиламинокарбиноловых эфиров трихлоруксусной кислоты IV. а) К раствору 0,01 моля шиффова основания Iа-в в 20 мл сухого бензола добавили 3,26 г (0,02 моля) перег-

нанной трихлоруксусной кислоты при перемешивании. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 4 дня. Выпавшую в осадок трихлоруксуснокислую соль 3-индолиламинокарбинолового эфира трихлоруксусной кислоты IVa-в отфильтровали, тщательно промыли сухим бензолом, а затем перекристаллизовали из сухого бензола (табл. 1). ИК спектры, $см^{-1}$: 1740—1750, 1650—1660 (C=O), 1150—1160, 1230—1240 (COC), 1580—1590, 840—850, 760, 720 (C=C аром.), 2300—2860 (H_2N^+).

б) К раствору 0,01 моля Ia и Ib в 20 мл сухого бензола добавили 3,26 г (0,02 моля) трихлоруксусной кислоты. Реакционную смесь нагревали при 70—75° 2 ч. Затем в вакууме отогнали растворитель, соли IVa и IVb перекристаллизовали из сухого бензола (табл. 1).

Таблица I

Соли IV и V

Соединение	R	X	Выход, %	Т. пл., °C (сухой бензол)	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	X	C	H	N	X
IVa	C_8H_5	Cl	80	143	41,50	2,22	5,47	38,55	41,68	3,56	5,12	38,9
IVб	$CH_2C_6H_5$	Cl	45	122—123	42,70	2,74	5,17		42,86	2,50	5,0	
IVв	<i>n</i> - $CH_2C_6H_4$	Cl	77	130—131	42,70	2,74	5,55		42,85	2,86	5,0	
Va	C_8H_5	F	60	159—160	50,55	4,59	6,47		50,89	4,46	6,28	
Vб	$CH_2C_6H_5$	F	88	101—102	51,72	3,60	6,28		51,94	3,50	6,05	
IVa*	C_8H_5	Cl	90	143	41,40	2,33	5,40					
IVв*	<i>n</i> - $CH_2C_6H_4$	Cl	91	130	42,59	3,10	5,13					

* Реакции проводились при 70—75°.

Аналогично получили в условиях опыта (а) трифторуксуснокислые соли 3-индолиламинокарбиноловых эфиров трифторуксусной кислоты Va, б (табл. 1). ИК спектры, $см^{-1}$: 1760—1770, 1650—1660 (C=O), 1150, 1200 (COC), 1570—1590, 810—840, 760—780, 720 (C=C аром.), 2300—2800 (H_2N^+).

Тригалондуксуснокислые соли шиффовых оснований (IIг, IIIг). Из 2,5 г (0,01 моля) I г и 0,02 моля тригалондуксусной кислоты в условиях предыдущего опыта получили 3,2 г (81%) II г с т. пл. 130—131°. Найдено %: C 51,94; H 3,42; N 6,52; Cl 26,16. $C_{18}H_{15}N_2O_3Cl_3$. Вычислено %: C 52,34; H 3,66; N 6,77; Cl 25,78 и 3,2 г (88%) IIIг с т. пл. 118°. Найдено %: C 59,56; H 4,01; N 7,32. $C_{18}H_{15}N_2O_3F_3$. Вычислено %: C 59,32; H 4,14; N 7,68. ИК спектры, $см^{-1}$: 1660 (C=O, C=N), 1510, 840, 750 (C=C аром.), 2400—2800 ($=N^+$).

Трихлоруксуснокислые соли β-анилов изатина (VII а, г). К раствору 0,01 моля VI а, г в 20 мл сухого бензола добавили 3,26 г (0,02 моля) трихлоруксусной кислоты. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 5 дней. Выпавшие в осадок соли VII а, г отфильт-

тровали, тщательно промыли сухим бензолом, а затем очищали из растворителей, указанных в табл. 2. ИК спектры, cm^{-1} : 1720—1725, 1700—1710, 1620, 1640—1670 ($C=O$, $C=N$), 1510, 840, 740, 710 ($C=C$ аром.).

Таблица 2

Соли VII—VIII

Соединение	R	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
VIIa	H	Cl	85	93—95 (хлороформ—петр. эфир)	49,43	2,95	7,50	49,75	2,87	7,24
VIIг	<i>n</i> -OCH ₃	Cl	47	104—105 (хлороформ)	48,70	3,03	6,70	49,04	3,14	6,72
VIIIa	H	F	66	188 (ацетон—петр. эфир)	57,68	3,48	8,40	57,25	3,30	8,34
VIIIг	<i>n</i> -OCH ₃	F	50	118—119 (хлороформ)	55,54	3,45	7,60	55,82	3,58	7,65
VIIIв	<i>n</i> -CH ₃	F	55	130—122 (сухой бензол)	58,00	4,01	8,43	58,38	3,74	8,00

Трифторуксуснокислые соли β-анилов изатина (VIII а, в г). Из 0,01 моля VI а, в, г и 2,28 г (0,02 моля) трифторуксусной кислоты в условиях предыдущего опыта получили соли VIII а, в, г, (табл. 2). ИК спектры, cm^{-1} : 1720—1725, 1700—1710, 1620, 1640—1670 ($C=O$, $C=N$), 1510, 1590, 730, 780 ($C=C$ аром.).

ԻՆԴՈԼԱԼԴԵԶԻՆԻ ՇԻՖԻ ՀԻՄՔԵՐԻ ԵՎ ԻԶԱՏԻՆԻ β-ԱՆԻԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԸ ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՔԱՑԱԽԱՔՔՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ն. Դ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԲԱԼԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ինդոլալդեհիդի շիֆի հիմքերը և իզատինի β-անիլները արիլլոր- և արիֆտորքացախաթթոնների հետ գոյացնում են շիֆի հիմքերի արիհալոգենքացախաթթոնների աղեր, որը հաստատում է շիֆի հիմքերից և արիհալոգենքացախաթթոններից գեմ-ամինոսպիրտների էսթերների առաջացման նախկինում առաջարկված սխեման:

REACTIONS OF SCHIFF BASES OF INDOLEALDEHYDES AND β-ANILS OF IZATINES WITH TRIHALOGENACETIC ACIDS

K. K. LULUKIAN, N. D. MKRTCHIAN and S. G. AGHBALIAN

It has been shown that Schiff bases of indolealdehydes and β-anils of isatines form trihalogenacetic acid salts of Schiff bases with trichloro and trifluoroacetic acids. This confirms the formation of gem-aminoalcohol compound ethers from Schiff bases and trihalogenacetic acids by a scheme proposed earlier.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалиян, А. О. Нишанян, Арм. хим. ж., 24, 289 (1971).
2. Н. Д. Мкртчян, Г. В. Григорян, С. Г. Агбалиян, Арм. хим. ж., 36, 711 (1983).