

3. Греков А. П., Веселов В. Я. — Усп. хим., 1978, т. 47, № 7, с. 1200.
4. Lay J. B., Vernon C. A. — J. Chem. Soc., 1957, p. 2989.
5. Lay J. B., Vernon C. A. — J. Chem. Soc., 1957, p. 3256.
6. Green M. B., Hickmotton W. J. — J. Chem. Soc., 1957, p. 2270.
7. Косян С. М. — Новые данные по проявлению р-эффекта соседней группы в элиминировании протона и некоторые пути их использования для синтеза гемоаллиловых спиртов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, 1985.
8. Ингольд К. — Теоретические основы органической химии. М., Мир, 1973, с. 542.
9. Мамкина З. П. — Галогенирование алкенов. Направление элиминирования водорода и характеристики термодинамических соотношений. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Горький, 1983.
10. Olsen S., Bredoch R. — Chem. Ber., 1958, v. 91, p. 1539.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 131—135 (1988 г.)

УДК 547.464+547.571

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ о-, м- и п-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ С ТРИГАЛОИДУКСУСНЫМИ КИСЛОТАМИ

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

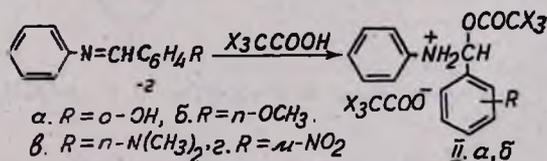
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VII 1986

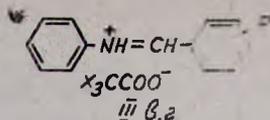
Показано, что шиффовы основания, полученные из о-, м- и п-замещенных бензальдегидов, взаимодействуют с тригалондуксусными кислотами с образованием тригалондуксуснокислых солей тригалондуксусных эфиров гем-аминоспиртов или тригалондуксуснокислых солей шиффовых оснований.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

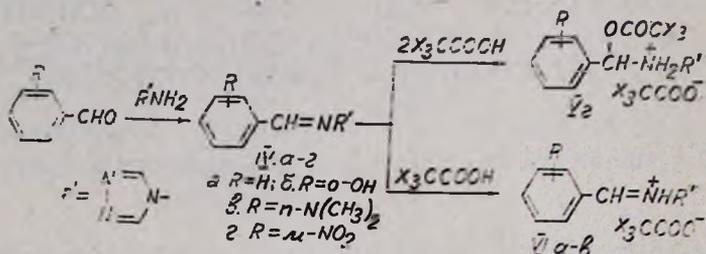
Ранее нами были изучены реакции шиффовых оснований бензальдегида с тригалондуксусными кислотами [1, 2]. С целью установления закономерностей реакция распространена на шиффовы основания, полученные из о-, м- и п-замещенных бензальдегидов. Установлено, что с шиффовыми основаниями, полученными из анилина, реакция идет с образованием сложных эфиров гем-аминоспиртов II лишь в ряде случаев, при определенном значении и положении заместителя в ядре бензальдегида (табл. 1).



При взаимодействии I в, г с трифторуксусной кислотой получены трифторуксуснокислые соли шиффовых оснований III (табл. 2). Необходимо отметить, что возможность образования тригалондуксусных солей шиффовых оснований показана в работе [3], а также нами на примере шиффовых оснований индолальдегида и изатина [4].

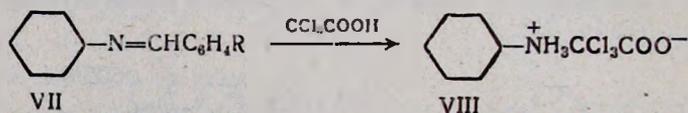


На основании анализа экспериментального материала удалось установить, что только некоторые шиффовы основания IV, полученные из *o*- и *m*-замещенных бензальдегидов и 4-амино-1,2,4-триазола, взаимодействуют с трихлор- и трифторуксусными кислотами с образованием тригалондуксуснокислых солей тригалондуксусных эфиров гем-аминспиртов V (табл. 1). Необходимо отметить, что реакция с трихлоруксусной кислотой идет при нагревании, а с трифторуксусной кислотой—уже при комнатной температуре. В ряде случаев как при комнатной температуре, так и при кипячении в бензоле образуются тригалондуксуснокислые соли шиффовых оснований VI, не описанные в литературе (табл. 2).



Таким образом, в отличие от реакций шиффовых оснований бензальдегида [1, 2] реакции шиффовых оснований *o*-, *m*- и *p*-замещенных бензальдегидов не приводят к однозначному результату. В зависимости от природы заместителя образуются эфиры II, V, либо тригалондуксуснокислые соли шиффовых оснований III, VI.

Несомненное влияние оказывает характер амина. Так, азометины, полученные из тех же ароматических альдегидов и циклогексиламина, уже при комнатной температуре при взаимодействии с трихлоруксусной кислотой образуют трихлоруксуснокислую соль циклогексиламина VIII.



а. R=*p*-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, б. R=*m*-NO<sub>2</sub>, в. R=*p*-OCH<sub>3</sub>.

### Экспериментальная часть

Чистота и индивидуальность синтезированных соединений подтверждены методом ТСХ. ТСХ проводили на силуфоле UV-254 в системах: ацетон—бензол, 1:1 (А), хлороформ—бензол, 1:1 (Б), ацетон—бензол—метанол, 1:1:1 (В), проявление—в парах йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

R	R <sub>1</sub>	X	Выход, %	Т. пл., °С (сухой бензол)	R <sub>f</sub>	Найдено, %		
						C	H	N
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{N}-*$	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	Cl	96	100	0,84 (A)	28,97	2,05	13,60
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{N}-**$	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	F	77	132—133	0,81 (A)	35,50	2,30	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	<i>o</i> -OH	Cl	90	129	0,77 (A)	38,77	2,39	3,00
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	<i>o</i> -OH	F	82	113—114	0,53 (B)	48,35	3,00	3,20
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	F	94	127—128	0,56 (B)	48,79	3,47	3,38

\* Кипятили 6 ч.    \*\* При комнатной температуре.

Таблица 1

Вычислено, %			ИК спектр, $\nu_{max}$ , $\text{см}^{-1}$ [5]
C	H	N	
28,68	1,66	12,86	3070, 1600, 1460, 810, 690 (аром.), 1535 (C=N), 1660 ( $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ ), 2400—2800 ( $\text{NH}_2^+$ ), 1750 (C=O, сложн. эфир)
35,06	2,03	—	3110, 1610, 1460, 820, 750, 680 (аром.); 1535 (C=N), 1680 ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ), 2400—2800 ( $\text{NH}_2^+$ ), 1730 (C=O, сложн. эфир.)
38,94	2,50	2,77	3000, 1570, 1450, 770 (аром.), 1660 ( $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ ), 2400—2800 ( $\text{NH}_2^+$ ), 1730 (C=O, сложн. эфир)
48,00	3,08	3,29	3070, 1570, 1460, 770 (аром.), 1660 ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ), 2400—2800 ( $\text{NH}_2^+$ ), 1770 (C=O, сложн. эфир)
49,11	3,44	3,18	3060, 1600, 1590, 850, 830 (аром.), 1660 ( $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ), 2300—2800 ( $\text{NH}_2^+$ ), 1770 (C=N, сложн. эфир)

## Соли III и VI

Таблица 2

R	R'	X	Выход, %	Т. пл., °C (сухой бензол)	R <sub>F</sub>	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр. $\nu_{\max}$ , см <sup>-1</sup> [5]
						C	H	N	C	H	N	
	H	Cl	68	160	0,52 (Б)	39,15	2,64	16,32	39,29	2,69	16,65	3120, 1580, 1470, 720, 680 (аром.), 1535 (C=N), 1660 (CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2300—2800 (NH <sup>+</sup> )
	o-OH	Cl	83	132	0,51 (А)	37,84	2,30	16,41	37,50	2,57	15,92	3120, 1600, 1580, 760, 730 (аром.), 1535 (C=N), 1660 (CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2400—2800 (NH=)
	<i>п</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	62	175	0,56 (Б)	40,97	3,73	19,00	41,16	3,72	18,45	3090, 1580, 1450, 820 (аром.), 1535 (C=N), 1660 (CCl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2200— 2700 (NH=)
	o-OH	F	55	146	0,53 (Б)	43,83	3,31	18,34	43,71	3,00	18,53	3090, 1610, 1570, 770, 730 (аром.), 1535 (C=N), 1660 (CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2400—2700 (NH=)
	<i>п</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	88	173	0,66 (А)	47,53	3,94	20,81	47,41	4,28	21,25	3080, 1580, 1460, 830 (аром.), 1535 (C=N), 1670 (CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2400—2700 (NH=)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> **	<i>п</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	F	35	170	—	—	—	8,50	—	—	8,27	3050, 1620, 1540, 1470, 810 (аром.), 1670 (CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ), 2400—2800 (NH=)

\* Испытаны в ч. \*\* При комнатной температуре.

Тригалондуксуснокислые соли тригалондуксусных эфиров гем-аминоспиртов II и V. К раствору 0,01 моля соответствующего шиффова основания I а, б, IV г в 20 мл сухого бензола добавили 0,02 моля тригалондуксусной кислоты при перемешивании в течение 5—10 мин. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 2—4 дня или кипятили 2—6 ч. Выпавшую в осадок тригалондуксуснокислую соль отфильтровали, тщательно промыли сухим бензолом, а затем дважды перекристаллизовали из сухого бензола (табл. 1).

Тригалондуксуснокислые соли шиффовых оснований III в, г и VI а, б, в получили по вышеописанной методике (табл. 2).

Трихлоруксуснокислая соль циклогексиламина VIII. По вышеописанной методике получили из шиффовых оснований VII а, б, в трихлоруксуснокислую соль циклогексиламина с т. пл. 152—153° (бензол) с выходами 81, 40 и 45%. Для идентификации та же соль синтезирована взаимодействием эквимольных количеств трихлоруксусной кислоты и циклогексиламина, т. пл. 152° (бензол).

ՏՐԻՀԱԼՈՂԳԵՆՔԱՑԱԽԱՔՔՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ օ-, մ- ԵՎ պ-ՏԵՂԱԿԱԼԿԱՄ  
ԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻՆԵՐԻ ՇԻՖԻ ՀԻՄՔԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ:

Կ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ե. Գ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ Ե Ս. Գ. ԱԳԲԱԼՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ օ-, մ- և պ-տեղակալված բենզալդեհիդներից ստացված շիֆի հիմքերը փոխազդելով տրիհալոգենքացախաթթուների հետ գոյացնում են կամ գեմ-ամինոսպիրտների էսթերներ, կամ շիֆի հիմքերի տրիհալոգենքացախաթթվական աղեր:

## INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF SCHIFF BASES OF o-, m- AND p-SUBSTITUTED BENZALDEHYDES WITH TRIHALOGENACETIC ACIDS

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

It has been shown that interaction of Schiff bases obtained from o-, m- and p-substituted benzaldehydes with trihalogenacetic acids leads to the formation of either gem-aminoalcohols' trihalogenacetic acids esters or trihalogenacetic acids salts of Schiff bases.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агбалиян С. Г., Нишанян А. О. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 3, с. 289.
2. Мкртчян Н. Д., Григорян Г. В., Агбалиян С. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 11, с. 711.
3. Швехгейлор Г. А., Зволинский В. И., Кобраков К. И., Кражевин А. Л., Балабанова Л. В. — ДАН СССР, 1984, т. 276, № 2, с. 386.
4. Лулукиан К. К., Мкртчян Н. Д., Агбалиян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № III, с. 701.
5. Гордоч А., Форд Р. — Спутник химика. М., Мир, 1976, с. 206, 218.