ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.298.2 + 547.78 + 547.867

ХИМИЯ ИМИНОВ

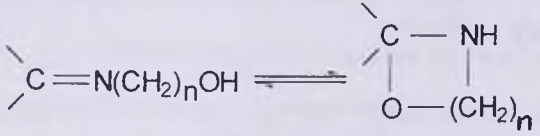
1. АЦИЛИРОВАНИЕ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ИМИНОВ

С. Г. КОНЬКОВА, А. Э. БАДАСЯН, О. С. АТТАРЯН, А. Х. ХАЧАТРЯН, М. С. САРГСЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 XII 1995

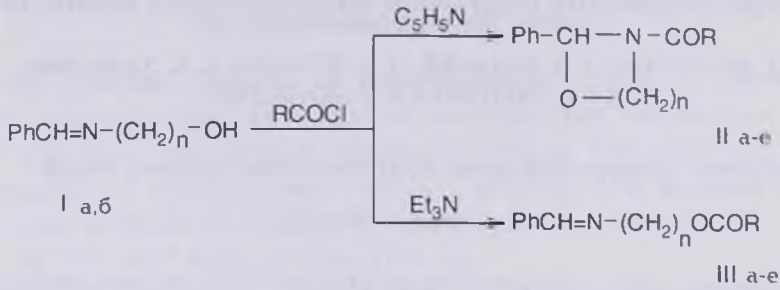
Известно, что взаимодействие иминов с галоидангидридами кислот приводит к образованию равновесной смеси иммониевых солей и продуктов присоединения по C=N двойной связи [1]. Эти реакции нашли применение в синтезе природных соединений, в частности, протоберберина [2]. В иминах, содержащих гидроксильную функцию, прибавляется еще один реакционный центр — атом кислорода. В случае иминов с гидроксильной группой в β- или γ-положении к азоту выяснение региохимии взаимодействия осложняется тем, что они могут существовать в виде равновесной смеси кольчато-цепных таутомеров [3].



n=2,3

Если к сказанному прибавить и то, что некоторые циклические производные указанных соединений — оксазациклоалканы, имеют ряд ценных биологических свойств [4], становится понятным повышенный интерес исследователей к этой области [5,6].

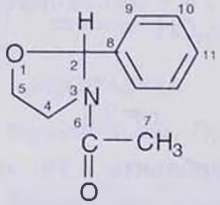
Нами было изучено ацилирование иминов I, полученных из бензальдегида и этанол- и пропаноламинов. Было установлено, что региохимия взаимодействия указанных иминов с хлорангидридами кислот в присутствии аминов, вопреки ожиданию, зависит от природы последних. Так, в присутствии сухого пиридина происходит N-ацилирование с циклизацией (циклизация идет против правила Болдуина, в случае, когда n=2 [7]) с участием гидроксильной группы, приводя к 1,3-оксазациклоалканам II с выходами 70-80%, в то время как в присутствии сухого триэтиламина происходит O-ацилирование с образованием соответствующих сложных эфиров III с выходами 60-70%.



n=2, R=CH_3 (а), C_2H_5 (б), C_6H_5 (в); n=3, R=CH_3 (г), C_2H_5 (д), C_6H_5 (е)

Строение полученных соединений установлено по данным ЯМР спектроскопии. Так, в ПМР спектрах сложных эфиров иминов III имеются сигналы в области 8,1-8,2 м.д., что характерно для азометинового протона CH=N связи, в то время как в случае 1,3-оксазациклоалканов II (для оксазолидина – n=2 и для оксазина – n=3) имеются сигналы в области 6,2-6,7 м.д., характерные для 2-H протона.

В случае N-ацил-2-фенил-1,3-оксазолидина (IIа) строение доказано также ЯМР ^{13}C.

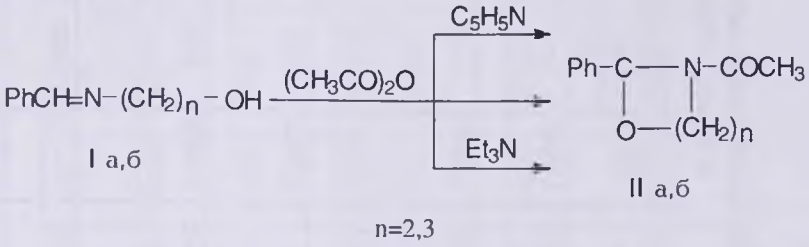


Спектр ЯМР ^{13}C (77,0 *МГц*, $CDCl_3$):21,96 (с $CO\underline{C}H_3$); 44,57 (д N-CH_2); 64,44 (д O-CH_2); 88,45 (д $O-\underline{C}HC_6H_5-N$); 125,8, 127,6, 128,5 (C9, C10, C11); 138,0 (д C8); 167,6 (д $\underline{C}O-CH_3$).

Надо отметить, что, согласно литературным данным [8], β-гидроксиэтилбензалимин находится в линейной форме, и как показали наши исследования (ПМР), эта форма не меняется в зависимости от природы используемого амина. Очевидно, что амбидентность иминов I объяснить таутомерией невозможно. На наш взгляд, полученные данные объясняются тем, что комплексы, образующиеся при взаимодействии пиридина (относительно слабого основания) с хлорангидридами являются, по-видимому, мягкой кислотой и поэтому должны реагировать с атомом азота, являющимся более мягким основанием по сравнению с атомом кислорода. В случае же относительно сильного основания – триэтиламина, образуется жесткая кислота и она должна реагировать с жестким основанием – атомом кислорода.

При справедливости наших предположений при взаимодействии иминов I с уксусным ангидридом должно происходить N-ацилирование, поскольку ангидрид является мягкой кислотой.

Проведенные исследования показали, что, действительно, в результате взаимодействия указанных иминов с уксусным ангидридом получаются продукты только N-ацилирования. Более того, в присутствии и пиридина, и триэтиламина, не образующих устойчивых комплексов с ангидридами, получаются те же продукты.



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе "Perkin-Elmer R 12B" (60 *МГц*) в CCl_4, в качестве стандарта использован ТМС, а также на приборе "Bruker" AC-200 в $CDCl_3$.

Взаимодействие иминов Iа,б с хлорангидридами в присутствии пиридина. К смеси 0,05 *моля* шиффового основания Iа,б в 30 *мл* бензола и 25 *мл* сухого пиридина при температуре 0-5°С и непрерывном перемешивании прибавляют в течение 1,5 *ч*

Таблица 1

Выходы, физико-химические константы и данные ПМР спектров N-ацил-2-фенил-1,3-оксазолидинов (II а-в) и N-ацил-2-фенил-1,3-оксазинов (II г-е)

Соединение	II	R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	Найдено, %	Вычислено, %	Данные ПМР спектров, δ, м.д.
						N	N	
II а	2	CH_3	74	143-145/1	1,5400	–	–	1,58 с и 1,87 с (3H, CH_3), 3,41 м и 3,78 м (2H, CH_2–N) и (2H, CH_2–O), 5,84 с и 6,13 с (1H, CHC_6H_5), 7,09-7,19 м (5H, C_6H_5)
II б	2	C_2H_5	51	142-143/0,5	1,5370	6,42	6,85	1,11 д.т. (3H, CH_3, J=4 *Гц*), 2,15 д.кв. (2H, CH_2–CH_3, J=4 *Гц*), 3,33-4,31 м (4H, CH_2–CH_2), 6,26ш (1H, CHC_6H_5), 7,33 м (5H, C_6H_5)
II в	2	C_6H_5	75	193-195/1	1,5860	5,92	6,38	3,31-4 м (4H, –CH_2–CH_2), 6,26 с (1H, CHC_6H_5), 7,22 м (10H, $2C_6H_5$)
II г	3	CH_3	80	140/1	1,5442	6,71	6,85	1,75-2,13 м (2H, –CH_2–CH_2–), 2,0 с (3H, CH_3), 2,44-3,4м и 3,77-4,13 м (2H, O–CH_2), 3,5-4,1 д.д. (2H, CH_2–N), 6,55 ш (1H, CHC_6H_5), 7,22 м (5H, C_6H_5)
II д	3	C_2H_5	67	158-160/2	1,5382	5,92	6,38	1,29 т (3H, CH_3, J=4 *Гц*), 1,52-2,17 м (2H, CH_2–CH_2–CH_2), 2,4 кв. (2H, CH_2CH_3, J= 4 *Гц*), 2,88-3,51 м и 4,04-4,48 м (2H, CH_2–O), 3,73-4,04 д.д. (2H, CH_2–N), 6,71 ш (1H, CHC_6H_5), 7,37 м (5H, C_6H_5)
II е	3	C_6H_5	61	т. пл. 121	–	5,82	5,24	1,09-2,41 м (2H, CH_2–CH_2–CH_2), 2,78-3,36 д.т. и 4,11-4,55д.м. (2H, CH_2–O), 6,56ш.с. (1H, CHC_6H_5), 3,58-3,83д.д. (2H, CH_2–N), 7,11-7,45 м (10H, $2C_6H_5$)

Таблица 2

Выходы, физико-химические константы и данные ПМР спектров сложных эфиров (III а-е)

Соединение	II	R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	Найдено, %	Вычислено, %	Данные ПМР спектров, δ, м.д.
						N	N	
III а	2	CH_3	75	118-120/1,5	1,5265	6,92	7,38	1,96 с (3H, CH_3); 3,77 т (2H, CH_2–N, J=5,2 *Гц*); 4,24 т (2H, CH_2–O, J=5,2 *Гц*); 7,24-7,82 д.м. (5H, C_6H_5); 8,13 с (1H, CH=N)
III б	2	C_2H_5	53	125-128/1,5	1,5260	6,37	6,85	1,02 т (3H,CH_3, J=6 *Гц*); 2,2 кв (2H, CH_2 – CH_3 ,J=6*Гц*), 3,69 т (2H, N–CH_2, J=4 *Гц*); 4,31 т (2H, O–CH_2, J=4*Гц*); 7,2-7,73 д.м. (5H, C_6H_5); 8,17 с (1H, CH=N)
III в	2	C_6H_5	84	180-182/1,5	1,5750	5,12	5,53	3,77т (2H,CH_2–N,J=5,2 *Гц*); 4,49т (2H,CH_2–O,J=5,2*Гц*); 7,04-8 м (10H, $2C_6H_5$); 8,17 с (1H, CH=N)
III г	3	CH_3	62	139/3	1,5270	6,40	6,85	1,93 с (3H, CH_3); 1,62-2,08 м (2H, CH_2 – $\underline{CH_2}$ – CH_2); 3,66 т (2H, N – CH_2 , J=5,3 *Гц*); 4,06 т (2H, O – CH_2 , J=5,3 *Гц*); 7,08-7,84 д.м. (5H, C_6H_5), 8,13 с (1H, CH=N)
III д	3	C_2H_5	77	136-140/2	1,5256	5,92	6,38	1,15т (3H,CH_3,J=6 *Гц*); 2,26кв (2H, $\underline{CH_2}$ – CH_3 ,J=6 *Гц*); 1,91м (2H, CH_2 – $\underline{CH_2}$ – CH_2); 3,69т (2H,CH_2–N, J=4 *Гц*); 4,17 т (2H, CH_2–O, J=4 *Гц*); 7,22-7,8 д.м. (5H, C_6H_5); 8,22 с (1H, CH=N)
III е	3	C_6H_5	70	194/1,5-2	1,5736	6,32	5,24	1,93-2,35 к (2H, CH_2 – $\underline{CH_2}$ – CH_2, J=6,6 *Гц*); 3,71 т (2H, N–CH_2, J=6,6 *Гц*); 4,4 (2H,CH_2–O, J=6,6 *Гц*); 7,13-8,15м (10H, $2C_6H_5$); 8,26 с (1H, CH=N)

0,07 *моля* хлорангидрида, после чего перемешивание при той же температуре продолжают еще 2 *ч*. На следующий день смесь выливают в холодную воду, экстрагируют хлороформом, экстракт промывают водой, сушат $MgSO_4$ и после удаления растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Физико-химические данные и выходы продуктов указаны в табл.1.

Взаимодействие иминов Iа,б с хлорангидридами в присутствии триэтиламина. К 0,05 *моля* имина Iа,б в 30 *мл* бензола с 25 *мл* сухого триэтиламина прибавляют при 0-5°С при перемешивании 0,07 *моля* хлорангидрида в течение 1,5 *ч*, после чего перемешивание при той же температуре продолжают еще 2 *ч*. На следующий день отфильтровывают выделившуюся соль, промывают ее абсолютным эфиром. Из фильтрата удаляют растворители, остаток перегоняют под вакуумом. Физико-химические данные и выходы продуктов приведены в табл.2.

Взаимодействие β-гидроксиэтилбензалимина (Iа) с уксусным ангидридом. К 0,03 *моля* имина Iа в 15 *мл* бензола при охлаждении холодной водой добавляют по каплям 4,1 *г* (0,04 *моля*) уксусного ангидрида, после чего смесь перемешивают при комнатной температуре еще 2 *ч*. После отгонки растворителя и перегонки получают 4,88 *г* (85%) оксазолидина IIа с т.кип. 141-142°С/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,5385 [9].

Взаимодействие γ-гидроксипропилбензалимина (Iб) с уксусным ангидридом. Аналогичным образом из имина Iб получают 4,92 *г* (80%) N-ацил-2-фенил-1,3-оксазина (IIб) с т.кип. 140°С/1 *мм*, n_D^{20} 1,5442.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Uray Y., Ziegler E.* — Z. Naturforsch, 1975, v.30 b(2), p.245.
2. *Cusman M., Gentry J. and Dekow F.W.* — J. Org. Chem., 1977, v.42, p.1111.
3. *Astudillo M.E. Alva, Chokotho N.C., Jarvis T.C., Jonson C.D., Lewis C.C. and McDonnell D.* — Tetrah. 1985, v.41, №24, p.5919. РЖХ, 1986, 14 ж 2.
4. *Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Караханов Р.А.* — ХГС, 1982, №4, с.435.
5. *Konosu Toshiyuki, Tajima Yawara, Takeda Noriko, Miyaoka Tokeo, Kasahara Mayumi, Yaouda Hiras* — Oida Sadao-Chem. and Pharm. Bull., 1990, v.38, №9, p.2476.
6. Pat. 655931 (1986), Swiss / *Alig Leo, Muller Mareel* — РЖХ, 1986, 24 О 86.
7. *Baldwin D.E.* — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, p.734.
8. *Zen-inchi Horii, Tareshi Inoi* — Chem. Pharm. Bull., 1965, v.13, p.1151.
9. *Дашкевич А.Б., Шепель Ф.Г.* — ХГС, 1965, №5, с.654.