

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №1, 1998 Химический журнал Армении

УДК 547.415.3 + 547.435

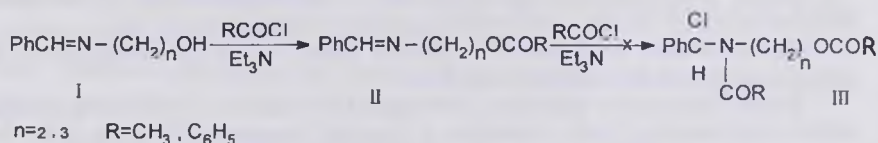
ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ АЦИЛИРОВАНИЯ БЕНЗАЛЬМИНОВ

С. Г. КОНЬКОВА, А. Э. БАДАСЯН, А. Х. ХАЧАТРЯН и М. С. САРГСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

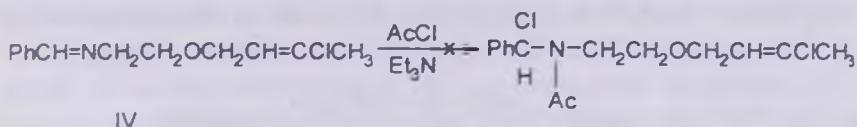
Поступило 21 X 1996

Ранее нами было показано, что варьированием условий ацилирования гидроксилсодержащих шиффовых оснований можно направить реакцию в сторону О-, либо N-ацилирования [1]. Однако оставался непонятным тот факт, что после О-ацилирования иминов I в присутствии триэтиламина не происходит дальнейшего взаимодействия между шиффовым основанием II и ацилирующим агентом, хотя общеизвестно, что шиффовые основания легко реагируют с хлорангидридами или ангидридами кислот [2].

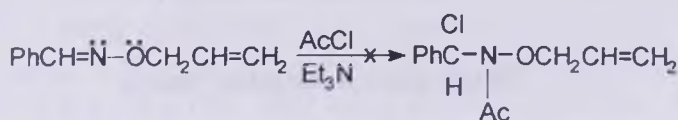


Можно предположить, что причиной этого является действие либо электронного фактора, либо пространственного эффекта сложноэфирной группы.

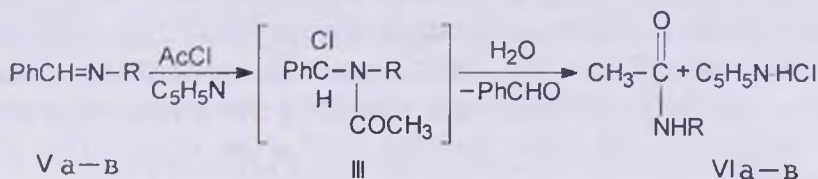
Для проверки этой версии в указанную реакцию было вовлечено шиффовое основание IV, содержащее простую эфирную группировку. Оказалось, что в этом случае ацилирование также не происходит.



Аналогичный результат был получен и для бензальанилина. Попытки повысить нуклеофильность атома азота в иминной группировке с помощью α -эффекта соседней функции [3] также не увенчались успехом. Так, при перемешивании смеси О-замещенного оксима, ацетилхлорида и триэтиламина в бензоле при 5-20°C оксим остается без изменения.



Дальнейшие исследования в этом направлении показали, что при замене триэтиламина пиридином присоединение к C=N двойной связи происходит с образованием аддуктов III, которые далее без выделения были гидролизованы до соответствующих амидов уксусной кислоты VI.

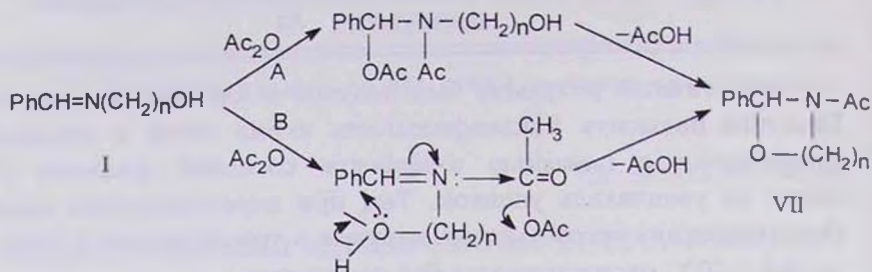


$\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ (a); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ (б); $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH=CClCH}_3$ (в)

Надо добавить, что взаимодействие ионов V с ацетилхлоридом в отсутствие аминов также протекает с образованием смеси продуктов.

Следует отметить, что при взаимодействии иминов II с уксусным ангидридом ацилирование не происходит как в отсутствие, так и в присутствии аминов. Между тем, ранее нами было установлено [1], что гидроксилсодержащие шиффовые основания I взаимодействуют с уксусным ангидридом как в присутствии, так и в отсутствие аминов. Это обстоятельство, на наш взгляд, объясняется тем, что гидроксильная группа

способствует протеканию реакции не через присоединение – внутримолекулярное замещение (путь А), а по синхронному механизму (путь В) с образованием оксазациклоалканов VII.



Экспериментальная часть

ПМР спектры (CCl_4 , δ , м.д.) сняты на приборе "Perkin-Elmer R-12B" (60 МГц) и "Varian" (250 МГц).

Получение β -/3-хлор-2-бутенил-1/оксиэтилбензальмина (IV). 21,1 г (0,02 моля) бензальдегида и 30 г (0,02 моля) β -/3-хлор-2-бутенил-1/оксиэтиламина в 50 мл бензола нагревают с насадкой Дина-Старка до полного выделения воды. Затем отгоняют бензол и остаток перегоняют под вакуумом. Получают 40 г (84,2%) имина IV с т.кип. $136^\circ\text{C}/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5466. ПМР спектр: 1,86 с (3H, CH_3); 3,51 уш. с (4H, $\text{CH}_2\text{-CH=}$); 3,91 д (2H, $\text{CH}_2\text{-CH=}$, $J=5 \text{ Гц}$); 5,37 т (1H, CH= , $J=5 \text{ Гц}$); 7-7,7 м (5H, C_6H_5); 8,08 с (1H, CH=N).

Взаимодействие β -ацетоксиэтилбензальмина (Va) с ацетилхлоридом в пиридине. К 3,82 г (0,02 моля) соединения Va в 10 мл пиридина при $0-5^\circ\text{C}$ добавляют по каплям 2,13 г (0,028 моля) хлористого ацетила, затем перемешивают при той же температуре 2 ч и еще 2 при $25-30^\circ\text{C}$, после чего реакционную смесь вливают в воду, отделяют органический слой, водный слой экстрагируют хлороформом. Объединенный экстракт сушат MgSO_4 и после отгонки растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Получают 2,3 г (79,3%) β -ацетаминоэтил-/ацетата (VIa), т.кип. $117-118^\circ\text{C}/2 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4720. ПМР спектр: 1,84 с (3H, $\text{CH}_3\text{CO-N}$); 1,95 с (3H, $\text{CH}_3\text{CO-O}$); 3,37 т (2H, $\text{CH}_2\text{-O}$, $J=4,5 \text{ Гц}$); 4,03 т (2H, $\text{CH}_2\text{-N}$, $J=4,5 \text{ Гц}$); 5,95 ш (1H, NH) [4].

Взаимодействие γ -ацетоксипропилбензальмина (Vб) с ацетилхлоридом в присутствии пиридина. Аналогичным образом при взаимодействии 4,1 г (0,02 моля) соединения Vб с 0,028 моля ацетилхлорида в 10 мл пиридина получают 2,5 г (80,1%) γ -ацетаминопропил/ацетата (VIб), с т.кип. 148-150°C/2-3 мм. n_D^{20} 1,5082. ПМР спектр: 1,83 с (3H, CH₃CO-N); 2,06 с (3H, CH₃CO-O); 1,5-1,96 м (2H, CH₂-CH₂-CH₂); 3,96 т (2H, CH₂-O, J=6 Гц); 3,1 т (2H, CH₂-N, J=6 Гц); 6,5 ш (1H, NH).

Взаимодействие β -3-хлор-2-бутенил-1/оксизтилбензальмина (Vв) с ацетилхлоридом в присутствии пиридина. Аналогичным образом при взаимодействии 7,12 г (0,03 моля) соединения Vв с 3,2 г (0,04 моля) ацетилхлорида в 15 мл пиридина получают 3,7 г (60%) соединения VIв, т.кип. 136°C/1 мм, n_D^{20} 1,5034. ПМР спектр: 1,95 с (3H, CH₃-C=); 2,2 с (3H, CH₃CO); 3,3-3,6 м (4H, CH₂-CH₂); 3,9 с (1H, NH); 4,15 д (2H, O-CH₂-CH=, J=4 Гц); 5,7 т (1H, CH=, J=4 Гц).

ՔԵՆՁԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՅԻԼԱՅԻՄԱՆ ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄԸ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Յույց է արվել, որ տրիէթիլամինի ներկայությամբ բնդիլամինների ացիլման ռեակցիան անսպասելիորեն տեղի չի ունենում: Ստացված արդյունքների վրա եզրակացություն է արվել, համաձայն որի հիդրօքսիլ խումբ պարունակող բնդիլամինների և քաղախանհիդրիդի փոխազդեցությունը ընթանում է սինխրոն մեխանիզմով, առաջացնելով համապատասխան օքսազոցիկլոալկաներ:

THE IMPEDANCE FOR ACYLATION OF BENZALIMINES

S. G. KONKOVA, A. E. BADASYAN,
A. Kh. KHACHATRYAN and M. S. SARGSYAN

It has been shown that acylation of benzalimines is hindered in the presence of triethylamine. On the basis of the results obtained the conclusion has been made that the reaction of the hydroxyl group, containing imines with acetic anhydride, proceeds according to mechanism resulting in the formation of the corresponding oxazacycloalkanes.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Атнарян О.С., Довлатян В.В., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.162.
- [2] Layer R.W. // Chem. Rev., 1963, v.63, №5, p.489.
- [3] Греков А.П., Весслов В.Я. // Усп. хим., 1978, вып.7, с.1200.
- [4] Frankel, Cornelius // Chem. Ber., 1918, v.51, s.1657.