

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №1-2, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.491 + 233.435

К ВОПРОСУ О-АЛКИЛИРОВАНИЯ ЭТАНОЛАМИНА

В. В. ДОВАТЯН, Ф. В. АВЕТИСЯН, О. О. АТТАРЯН,
Р. А. ГЕВОРКЯН, Ф. С. КИНОЯН и Дж. А. МЕЦБУРЯН

Армянская сельскохозяйственная академия, Ереван

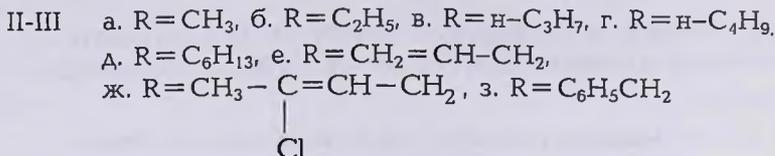
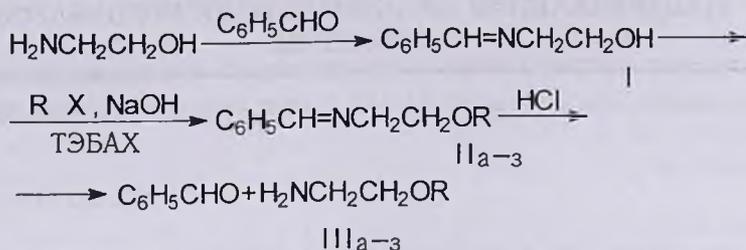
Поступило 15 IX 1997

В условиях межфазного катализа проведено алкилирование N-2-гидроксиэтилбензальдими́на. Полученные при этом N-2-алкоксиэтилбензальдимины гидролизуются до 2-алкоксиэтиламинов. Показано, что при действии *n*-толуолсульфохлорида на N-2-гидроксиэтилбензальдимин в среде пиридина образуется производное оксазолидина.

Табл. 2, библиографических ссылок 4.

Этаноламин и его производные, как известно, входят в состав многих важных природных веществ и лекарственных препаратов. Поэтому в плане поиска новых физиологически потенциально активных соединений определенным интересом могли представлять О-алкилированные этаноламины и продукты, полученные на их основе. Основным способом получения алкоксиэтиламинов можно считать действие спиртов на этиленимин [1]. Они получают также взаимодействием гидробромида 2-бромэтиламина с алкоголями спиртов или алкилированием этаноламина галоидными алкилами в условиях межфазного катализа [2,3]. При этом, однако, выходы низкие. Исходя из целесообразности получения алкоксиэтиламинов из доступного этаноламина нами разработан новый метод его алкилирования, сущность которого заключается в защите аминогруппы бензальдегидом с последующими алкилированием полученного N-2-

гидроксиэтилбензальдимины (I) и гидролизом образующихся N-2-алкоксиэтилбензальдиминов IIa-з.



Взаимодействие соединения I с галогенидами подробно исследовано на примере бензилрования в присутствии межфазного катализатора триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ). Изучением влияния различных факторов на выходы соединения IIз установлены оптимальные условия его образования, оказавшиеся приемлемыми и для остальных соединений II. Нами осуществлено также взаимодействие п-толуолсульфохлаорида с имином I в пиридине. При этом получен 2-фенил-3-п-толуолсульфонил-1,3-оксазолидин (IV), чего можно было ожидать исходя из данных литературы, свидетельствующих об образовании производных 1,3-оксазолидина при взаимодействии хлорангидридов кислот с соединениями типа I.

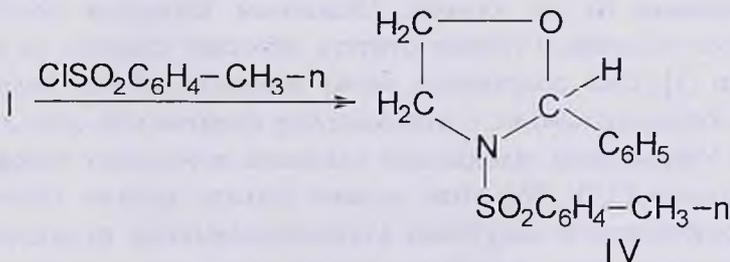


Таблица 1

N-2-Алкоксиэтилбензальдимины Па-ж

Соединение	R	Выход, %	Т.кип., °С	n_D^{20}	ИК спектры, γ , $см^{-1}$
П а	CH ₃	70,5	120-23/10 мм	1,5360	1645(C=N), 1580, 1500 (аром), 1110, 1070 (C-O-C)
П б	C ₂ H ₅	81,3	128-30/10 мм	1,5240	1650 (C=N), 1585, 1500 (аром), 1120-1110 (C-O-C)
П в	n-C ₃ H ₇	81	128-32/6 мм	1,5210	1650 (C=N), 1580, 1505 (аром), 1110, 1070 (C-O-C)
П г	n-C ₄ H ₉	80,4	133-37/10 мм	1,5250	1645 (C=N), 1580, 1500 (аром), 1110, 1070 (C-O-C)
П д	n-C ₆ H ₁₃	75,4	118-20/1 мм	1,5110	1645 (C=N), 1580, 1500 (аром), 1110, 1070 (C-O-C)
П е	C ₃ H ₅	76,7	87-92/1 мм	1,5380	3100, 3030, 1640 (-CH=CH ₂), 1650 (C=N), 1580, 1500 (аром), 1110, 1070 (C-O-C)
П ж	C ₄ H ₆ Cl	79,3	145-55/1 мм	1,5460	1660 (C=C), 1650 (C=N), 1580, 1505 (аром), 1110, 1070 (C-O-C)

N-2-Алкоксиэтилбензальдимины IIIа-ж

Соединение	R	Выход, %	Т.кип., °С	n_D^{20}	ИК спектры, γ , cm^{-1}	ПМР, (CCl ₄), σ , м.д.
III а	CH ₃	71,6	94-96	1,4230		
III б	C ₂ H ₅	80	100-108	1,4110		
III в	п-C ₃ H ₇	73	127-29	1,4180		
III г	п-C ₄ H ₉	71	150-52	1,4200		
III д	C ₆ H ₁₃	70	102-103/43 мм	—	3380, 3300 (NH ₂), 1110, 1070 (C—O—C)	1,2с (2H, NH ₂), 0,93т (3H, CH ₃), 1,37м (8H, CH ₂) ₄ , 2т (2H, NCH ₂), 8,3м (4H, CH ₂ OCH ₂)
III е	C ₃ H ₅	80	40-45/25 мм	1,1440	3400, 3300 (NH ₂), 3100, 3030, 1640, 990, 920. (—CH=CH ₂)	1,33с (2H, NH ₂), 2,5т (2H, NCH ₂), 3,63м (4H, CH ₂ OCH ₂), 5,4м (3H, CH=CH ₂)
III ж	C ₄ H ₅ Cl	73,5	45-48/1 мм	1,4700	3380, 3320 (NH ₂), 1660 (C=C), 1130 (C—O—C)	1,2с (2H, NH ₂), 1,75д (3H, CH ₃), 2,75т (2H, NCH ₂), 3,50т (2H, OCH ₂), 4,1м (2H, OCH ₂ CH=), 5,65 м (1H, CH=CCl)

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре "Spercord UR-75" в вазелиновом масле и в тонком слое, масс-спектры — на приборе "MX-1303" с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизации 50 эВ; спектры ПМР — на спектрометре "Mercury-300". ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", элюент — ацетон-гептан, 1:1 или 1:2, проявление 2% $\text{AgNO}_3 + 0,4\%$ ВФС + 4% лимонной кислоты.

Соединение I получено по прописи [4].

2-N-Бензилоксиэтилбензальдимин (II₃). Смесь 14,9 г (0,1 моля) N-гидроксиэтилбензальдимина (I), 18,9 г (0,15 моля) бензилхлорида, 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ, 8,4 г (0,15 моля) КОН в 50 мл ацетонитрила энергично перемешивают при 70°C 3 ч. Реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают, удаляют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 18,4 г (76,9%) соединения II₃ с т.кип. 155-160°C/1 мм рт ст, n_D^{20} 1,5740. Найдено, %: С 80,28; Н 7,12; N 5,75. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$. Вычислено, %: С 80,30; Н 7,15; N 5,58. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=N), 1580 (аром), 1110, 1070 (C-O-C).

Аналогично получены остальные соединения II.

2-Бензилоксиэтиламин (III₃). К 23,9 г (0,1 моля) N-2-бензилоксиэтилбензальдимина добавляют 12 мл 36% соляной кислоты в 30 мл воды и реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 1 ч. Охлажденную смесь экстрагируют 50 мл эфира. Водный слой нейтрализуют водным раствором щелочи (8 г NaOH в 10 мл воды) и экстрагируют 50 мл хлороформа. После удаления хлороформа остаток перегоняют в вакууме. Получают 11,4 г (75,8%) 2-бензилоксиэтиламина с т.кип. 70°C/1 мм рт ст, n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,0108. Найдено, %: С 71,52; Н 8,60; N 9,25. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено, %: С 71,49; Н 8,65; N 9,26. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3380, 3320 (NH_2), 1585, 1500 (аром), 1120, 1110, 1070 (C-O-C). ПМР спектр (CCl_4), σ , м.д.: 1,25 с (2H, NH_2), 2,79 т. (2H, NCH_2 , $j = 5,7$ Гц), 3,38 т (2H, CH_2O), 4,48 с (2H, $\text{O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$), 7,30 с (5H, C_6H_5).

Аналогично получены остальные соединения III.

Взаимодействие соединения I с *p*-толуолсульфохлоридом в среде пиридина. К 3,16 г (0,04 моля) сухого пиридина при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляют незначи-

ми порциями 1,9 г (0,01 моля) *p*-толуолсульфохлорида. Смесь перемешивают при этой температуре 1 ч, затем 3 ч при комнатной температуре и добавляют 1,5 г (0,01 моля) *N*-2-гидроксиэтилбензальдимины (I). На следующий день смесь выливают в холодную воду, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Получают 2,4 г (80%) соединения IV. Т.пл. 134-135°. Найдено, %: N 4,4; S 10,8. C₁₆H₁₇NO₃S. Вычислено, %: N 4,6; S 10,5. Спектр ПМР, δ, м.д. (ацетон-*D*₆), 2,4 с (3H, CH₃); 3,4-3,8 м (4H, CH₂-CH₂), 6,2 с (1H, CH), 7,2-7,85 м (Ar). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1600, 1500 (Ar), 1210, 1180 (C-O-C), масс-спектр, M⁺ 300 (100%).

ԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ Օ-ԱԼԿԻԼՍԱՆ ՇՈՒՐՁ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Ֆ. Վ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Հ. Հ. ԱԹԱՐՅԱՆ, Ռ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ,
Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ջ. Հ. ՄԵՏԲՐՈՒՅԱՆ

N-2-Հիդրօքսիէթիլբենզալդիմինը միջֆազ կատալիզի պայմաններում ալկիլզեւ է և ստացված *N*-2-ալկօքսիէթիլբենզալդիմինները Հիդրոլիզվել են մինչև 2-ալկօքսիէթիլամիններ: Ցույց է տրված, որ պիրիդինի միջավայրում պ-սոլուոլսուլֆօքսիդիդի և *N*-2-Հիդրօքսիէթիլբենզալդիմինի փոխադրումից ստացվում է օքսիզոլիդինի ածանցյալը:

ABOUT O-ALKYLATION OF ETHANOLAMINE

V. V. DOVLATYAN, F. V. AVETISYAN, H. H. ATARYAN, R. A. GEVORGYAN,
F. S. KINOYAN and J. H. METSBURYAN

Alkylation of ethanolamine by alkylhalogens in the conditions of interphase catalysis gives rise to alkoxyethylamines with low yields. We worked out a new method of synthesis of these amines.

The essence of this method is protection of aminogroup in ethanolamine by menzaldehyde, then to carry out alkylation of *N*-2-hydroxyethylbenzaldimine it have been formed *N*-2-alkoxybenzaldimines, which were hydrolysed. Under these condition the alkoxyethylamines have been obtained with good yields.

The reaction of this imine with the halogen compounds has been investigated on example of benzylation reaction in the presence of interphase catalyst-triethylbenzylammonium chloride.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ulrich Harger, Emanuel Pfeil und Karl-Friedrich Zanner // Ber., 1964, Bd.97(2), p.510.
- [2] Max Bergman, Reinhold Ulpts und Francico Camacho // Bez., 1922, Bd.55, p.2796.
- [3] Торосян Г.О., Авакян С.С. // Арм.хим.ж., 1987, т.40, №4, с.221.
- [4] Derme R., Hampe P., Viel C. // C.R.Acad Sch, 1967, v.265, №25, p.1952. // C.A. 1968, v.68, p.58639k.