

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.298.2 + 547.78 + 547.867

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ  
2-ГИДРОКСИПРОПИЛБЕНЗАЛЬМИНА

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 2 VI 1998

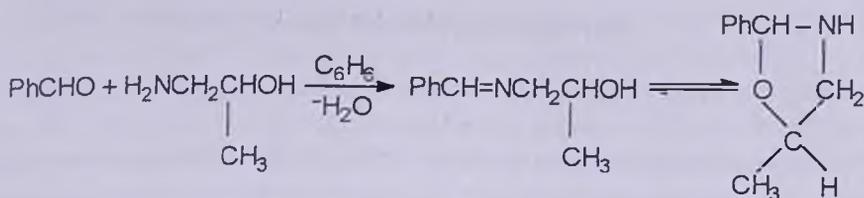
Показано, что имин, образующийся при взаимодействии бензальдегида с 1-амино-2-пропанолом, хотя и по данным ПМР спектроскопии не содержит циклического таутомера, в реакциях ацилирования в присутствии аминов образует продукты, соответствующие либо линейному, либо циклическому таутомеру в зависимости от применяемого амина.

Библ. ссылок 4.

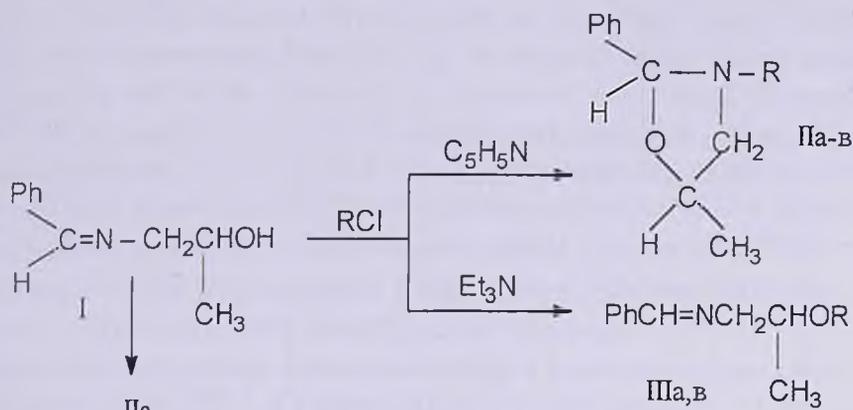
Ранее нами было показано, что при взаимодействии карбонильных соединений с 2-аминоэтанолом и 3-амино-1-пропанолом в зависимости от строения первых образуются либо смеси таутомеров, либо отдельные таутомеры [1].

В продолжение этих исследований в настоящем сообщении изучена реакция бензальдегида с 1-амино-2-пропанолом с целью выяснения влияния строения аминспирта на количественное соотношение кольчато-цепных таутомеров, а также их поведение в реакциях ацилирования.

Исследования показали, что при нагревании компонентов в бензоле до полного выделения воды, по данным ПМР спектроскопии, образуется только 2-гидроксипропилбензальмин (I), о чем свидетельствует отсутствие сигнала протона группировки -ОСН- в области 6,0-6,5 м.д., характерной для циклического таутомера Ia [2].



Изучено взаимодействие полученного шиффового основания с уксусным ангидридом и хлорангидами кислот. Показано, что с ацетилхлоридом в присутствии пиридина при 0-5°С в бензоле образуется 5-метил-2-фенил-3-ацетилксазолидин-1,3 (IIa), в присутствии же триэтиламина — N-(2-ацетокси)пропилбензальмин (IIIa) с выходами 85 и 80%, соответственно. В присутствии пиридина аналогично реагируют бензоилхлорид и бензолсульфохлорид, приводя к оксазолидинам IIб, IIв, а в присутствии триэтиламина бензолсульфохлорид образует смесь продуктов IIв и IIIв.



R=CH<sub>3</sub>CO (a), PhCO (б), PhSO<sub>2</sub> (в).

В отличие от хлорангидридов кислот, уксусный ангидрид с иминем I, независимо от того, применяется амин или нет, образует только оксазолидин IIa.

Образование производных оксазолидина II в реакциях ацилирования можно было бы объяснить непосредственным реагированием по атому азота с последующей циклизацией [3]. Однако тот факт, что простые и сложные эфиры аналогично построенных аминов не дают соответствующих оксазолидинов [4], свидетельствует, по всей вероятности, о том, что этот путь мало вероятен. На наш взгляд, образование оксазолидинов II обусловлено тем, что имин I содержит некоторое количество циклического таутомера, которое спектрально не обнаруживается. Наблюдаемая же региоселективность в зависимости от природы применяемого амина, вероятно, является следствием того, что различные амины, образуя комплексы с хлорангидами, по разному меняют их жесткость [4].

## Экспериментальная часть

ПМР спектры ( $\delta$ , м.д.) сняты на приборе "Perkin-Elmer R12B" (60 МГц). В качестве стандарта использован ТМС.

**2-Гидроксипропилбензальмин (I).** Смесь 21,2 г (0,2 моля) бензальдегида, 15 г (0,2 моля) 1-амино-2-пропанола и 50 мл бензола нагревают до полного выделения воды. После удаления растворителя и перегонки остатка получают 25 г (77%) I с т.кип. 148°C/2 мм, т.пл. 63-65°C (из  $\text{CCl}_4$ ). ПМР спектр ( $\text{CCl}_3\text{D}$ ),  $\delta$ , м.д.: 1,15 д (3H,  $\text{CH}_3$ , J=4 Гц); 3,50-3,65 м (2H,  $\text{CH}_2\text{N}=\text{}$ ); 3,95-4,2 м (2H,  $\text{CHOH}$ ); 7,25-7,9 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8,2 с (1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ).

**Взаимодействие имида I с ацетилхлоридом в присутствии пиридина.** К смеси 4,9 г (0,03 моля) имида I, 15 мл сухого пиридина и 15 мл бензола при температуре 0-5°C и непрерывном перемешивании по каплям прибавляют 2,85 мл (0,04 моля) ацетилхлорида, после чего перемешивание при этой же температуре продолжают еще 2 ч и реакционную смесь оставляют при комнатной температуре. На следующий день смесь выливают в холодную воду, экстрагируют хлороформом, экстракт промывают водой, сушат над сульфатом магния и после удаления растворителя и перегонки остатка получают 4,5 г (75%) 5-метил-2-фенил-3-ацетилоксазолидина-1,3 (IIa) с т.кип. 135°C/1,5 мм,  $n_{\text{D}}^{20}$  1,5322, т.пл. 51°C. ПМР спектр,  $\text{CCl}_4$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,3 д (3H,  $\text{CH}_3$ , J=4 Гц); 1,5-2,2 м (3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 3-4 м (2H,  $\text{CH}_2$ ); 4-4,6 м (1H,  $\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3$ ); 5,9-6,45 м (1H,  $\text{OCHC}_6\text{H}_5$ ); 7,35 с (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Взаимодействие имида I с бензоилхлоридом в присутствии пиридина.** Аналогичным образом при взаимодействии 4,9 г (0,03 моля) имида I и 5,6 г (0,04 моля) бензоилхлорида в присутствии 15 мл пиридина получают 6,2 г (77%) 5-метил-2-фенил-3-бензоилоксазолидина-1,3 (IIб) с т.кип. 187-190°C/1 мм,  $n_{\text{D}}^{20}$  1,5800. ПМР спектр,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,2-1,35 м (3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,2-4,45 м (3H,  $\text{NCH}_2\text{CHO}$ ); 6,6 д (1H,  $\text{OCHC}_6\text{H}_5$ ); 7,2-7,9 м (10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Взаимодействие имида I с бензолсульфохлоридом в присутствии пиридина.** Аналогичным образом при взаимодействии 4,1 г (0,025 моля) имида I и 4,5 г (0,04 моля) бензолсульфохлорида в присутствии 10 мл пиридина получают 4,5 г (60%) 5-метил-2-фенил-3-бензолсульфооксазолидина-1,3 (IIв) с т.кип. 205-206°C/2 мм,  $n_{\text{D}}^{20}$  1,5688. ПМР спектр,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1,02 д. (3H,  $\text{CH}_3$ ); 3,33-4,22 м (3H,  $\text{NCH}_2\text{CHO}$ ); 6,15 д (1H,  $\text{OCHN}$ ); 7,24-8,13 м (10H,  $2\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Взаимодействие имида I с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина.** К смеси 4,9 г (0,03 моля) имида I, 15 мл сухого триэтиламина и 15 мл бензола при температуре 0-5°C и непрерывном перемешивании по каплям прибавляют 2,85 мл (0,04 моля) ацетилхлорида, после

чего перемешивание реакционной смеси при этой температуре продолжают еще 2 ч и оставляют при комнатной температуре. На следующий день отфильтровывают выделившуюся соль, промывают ее абс. эфиром. Из фильтрата удаляют растворитель и перегонкой остатка получают 2,8 г (47%) N-(2-ацетокси)пропилбензальмина (IIIa) с т.кип. 130-134°C/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5232. ПМР спектр, CCl<sub>4</sub>, δ, м.д.: 1.15 д (3H, CH<sub>3</sub>, J=4 Гц); 1,9 с (3H, CH<sub>3</sub>CO); 3,65 д (2H, CH<sub>2</sub>N); 3,8-4,2 м (1H, OCHCH<sub>3</sub>); 7,2-7,8 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8,2 с (1H, CH=N).

**Взаимодействие ими́на I с бензолсульфохлоридом в присутствии триэтиламина.** Аналогичным образом при взаимодействии 4,1 г (0,02 моля) ими́на I и 4,5 г (0,04 моля) бензолсульфохлорида в присутствии 10 мл триэтиламина получают 2 г (26,6%) N-(2-бензолсульфоокси)пропилбензальмина (IIIв) с т.кип. 165-167°C/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5404. ПМР спектр, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO, δ, м.д.: 2,15 д (3H, CH<sub>3</sub>, J=4 Гц); 3,63 д (2H, CH<sub>2</sub>N); 3,85-4,25 м (1H, OCHCH<sub>3</sub>); 7,2-8 м (10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 8,4 с (1H, CH=N), и получают 2,6 г (34,6%) IIв с т.кип. 195-200°C/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5675.

**Взаимодействие ими́на I с уксусным ангидридом.** К 4,9 г (0,03 моля) ими́на I в 15 мл бензола при охлаждении холодной водой добавляют по каплям 4,1 г (0,04 моля) уксусного ангидрида, после чего перемешивают реакционную смесь при комнатной температуре еще 2 ч. После отгонки растворителя и перегонки остатка получают 4,9 г (80%) IIa с т.кип. 155°C/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5320.

## 2-ՀԻԳՐՕՔՍԻԼՊՐՈՊԻԼԲԵՆԶԱԼԻՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

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

*Յույց է տրված, որ բենզալդեհիդի եւ 1-ամինո-2-պրոպանոլի փոխազդեցութիւնից տալիս իմինը, չնայած նրան, որ ըստ ՊՄՆ սպեկտրոսկոպիայի տվյալների չի պարունակում օդակային տաուտոմեր, ացիլացման ռեակցիաներում կախված կիրառվող ամինի բնույթից առաջացնում է համապատասխան արգասիքը:*

## SYNTHESIS AND SOME REACTION OF THE 2-HYDROXYPROPYLBENZALIMINE

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

Earlier it has been shown, that the interaction of carbonyl compounds with ethanol- and propanolamines depending on their structure results is either the mixture of the tautomers, or the individual tautomer formation.

In this report it has been shown, that the interaction of the benzaldehyde and 1-amino-2-propanol leads only to the chain tautomer-2-hydroxypropylbenzalimine. The

interaction of the latter with anhydride and acyl halides has been studied. It has been shown, that with acetyl chloride in the presence of the pyridine 5-methyl-2-phenyl-3-acetyl-oxazolidine-1,3 is formed (85%), however in the presence of triethylamine-N-(2-acetoxy)-propylbenzalimine (80%) is formed. In the presence of pyridine benzoyl chloride and benzosulfochloride react similarly. In distinction from acyl halides, acetic anhydride in the analogous conditions forms only product of N-acylation irrespective of whether the amine is used or not.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1999, т.52, №4, с.16.*
- [2] *Astudillo Mario E. Alva, Chokotho Norris C.J., Jarvis Terence C., Johnson C. David, Levis Colin C., McDonnell Peter D. // Tetrahedron, 1985, v.41, №24, p.5919.*
- [3] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Атарян О.С., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.161.*
- [4] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.96.*