

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3–4, 2001 Химический журнал Армении

УДК 547.288.2 + 547.576 + 547.867

СИНТЕЗ И АЦИЛИРОВАНИЕ ИМИНОВ НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВОГО
АЛЬДЕГИДА

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

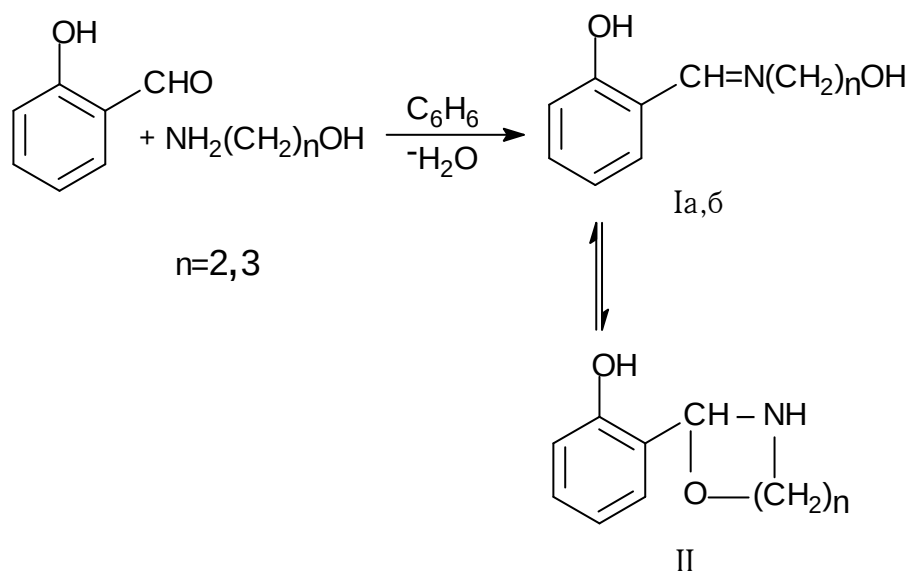
Поступило 8 IX 1999

С целью установления связи между реакционной способностью и строением таутомеров проведен синтез и ацилирование гидроксилсодержащих иминов на основе салицилового альдегида. Показано, что имины, образующиеся при взаимодействии салицилового альдегида с этанол- и пропаноламинами, реагируют с уксусным ангидридом при 20°C с образованием соответствующих оксазациклоалканов, причем гидроксильная группа бензольного кольца остается незатронутой. Аналогичный ход реакции наблюдается и при ацилировании хлористым ацетилом в присутствии пиридина лишь с той разницей, что в данном случае ацилируется и фенольная гидроксильная группа. Однако проведение реакции в присутствии триэтиламина приводит к образованию продукта без участия иминной функции.

Библ. ссылок 10.

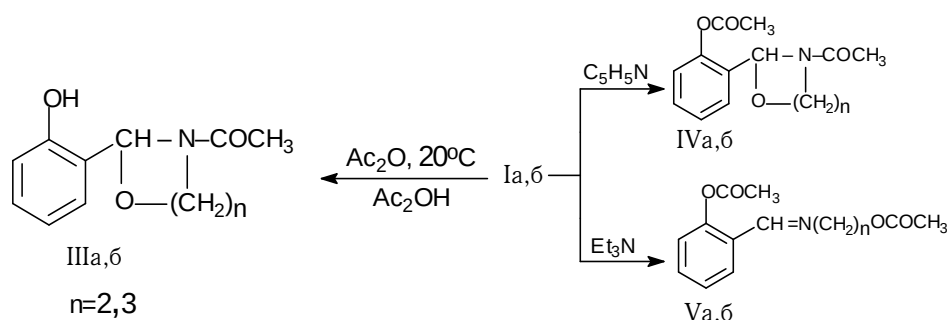
Ранее нами было показано, что региохимия ацилирования гидроксилсодержащих иминов хлорангидридами или ангидридом кислот зависит как от строения субстрата и реагента [1], так и от характера применяемого амина в случае хлорангидридов [2].

В настоящем сообщении нами изучено взаимодействие салицилового альдегида с 3-аминопропанолом с целью выяснения влияния гидроксильной группы ароматического кольца на таутомеризацию ($I \rightleftharpoons II$) ожидаемого шиффового основания I. ПМР спектральные исследования показали, что в результате указанной реакции образуется только линейный таутомер I, т.е. гидроксильная группа стабилизирует иминную форму. Следует отметить, что аналогичный результат, по данным УФ спектроскопии, был зафиксирован Гудсоном и Христофером [3] при взаимодействии салицилового альдегида с этаноламином.

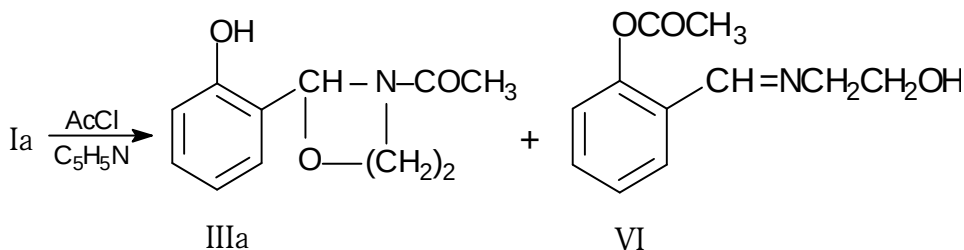


Исходя из этих результатов, а также из данных, полученных нами ранее [1], и литературных данных [4-6] можно сделать вывод, что альдимины, содержащие β - или γ -гидроксильную группу со стороны азота, в отличие от кетиминов аналогичного строения [7-9] в основном не склонны к циклизации.

В настоящем сообщении исследовано также ацилирование иминов I. Они интересны тем, что содержат три реакционных центра, не говоря еще и о возможности содержания нефиксируемого количества циклического таутомера. Проведенные опыты показали, что при взаимодействии I с уксусным ангидридом при 20°C в бензоле гидроксильная группа бензольного кольца не затрагивается, а в результате реакции с 60% выходом получают соответствующие оксазациклоалканы III. В отличие от этого при ацилировании хлористым ацетилем в присутствии пиридина ацилируется и фенольная гидроксильная группа (IV). Проведение реакции в присутствии триэтиламина приводит к образованию продукта без участия иминной функции (V).



Надо добавить, что при равномольном соотношении реагент-субстрат в случае пиридина получается смесь продуктов N-(III) и O-ацилирования-(VI) с преобладанием первого. Этот факт также говорит о том, что реакционная способность фенольного гидроксила меньше, чем иминной группы.



Экспериментальная часть

ЯМР ^1H спектры сняты на приборе "Perkin Elmer R12B"(60 МГц) и "Mercury-300" (300 МГц). В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе "Specord UR-75".

N-((-Гидроксиэтил)-салицилальдимин (Ia). 12,2 г (0,1 моля) салицилового альдегида и 6,1 г (0,1 моля) этаноламина в 30 мл бензола нагревают до полного выделения воды. После отгонки бензола перегонкой получают 12 г (72,5%) Ia, т.кип. 152-153°C/1мм, n_D^{20} 1.6094 [3]. ЯМР ^1H спектр, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.: 3,2-3,92 м (5H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 6,76 м и 7,14 м (4H, C_6H_4); 8,29 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$); 13 ш (1H, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3500-3200 (OH), 1615 ($\text{C}=\text{N}$).

N-((-Гидроксипропил)-салицилальдимин (Iб). Аналогично из 12,2 г (0,1 моля) салицилового альдегида и 7,5 г (0,1 моля) 3-аминопропанола получают 15,8 г (81%) Iб, т. кип. 178-180°C/3 мм. n_D^{20} 1,5850. ЯМР ^1H спектр $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м.д.: 1,83 м (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3,60 д.т (4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 4,16 ш (1H, CH_2OH); 6,77 м и 7,22 м (4H, C_6H_4); 8,41 с (1H, $\text{CH}=\text{N}$), 13,2 ш (1H, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3500-3200 (OH), 1610 ($\text{C}=\text{N}$).

Взаимодействие Ia с уксусным ангидридом. К 3,3 г (0,02 моля) Ia в 10 мл абс. бензола при 0-5°C и перемешивании по каплям добавляют 4,08 г (0,04 моля) уксусного ангидрида. Перемешивание при этой температуре продолжают еще 2 ч и оставляют при комнатной температуре. На следующий день после отгонки растворителя из твердого остатка выделяют 2,5 г (60,3 %) 3-ацетил-2-(2-гидроксифенил)оксазолидина-1,3 (IIIa), т. пл. 135°C (из бензола) [10]. ЯМР ^1H спектр (CDCl_3) , δ , м.д.: 2,16 с (3H, CH_3CON); 3,40-4,52 м (4H, $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}$); 6,56 с (1H, OCHN); 6,88 – 7,40 м (4H, C_6H_4); 9,46 с (1H, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4$). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3600-3150 (OH), 1620 ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{N}$).

Взаимодействие Iб с уксусным ангидридом. Аналогично из 3,6 г (0,02 моля) Iб и 4,08 г (0,04 моля) уксусного ангидрида получают 2,7 г (61%) 3-ацетил-2-(2-гидроксифенил)оксазина-1,3 (IIIб), т.кип. 190°C/1мм, n_D^{20} 1.5350. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3600-3200 (OH), 1630 ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{N}$).

Взаимодействие Ia с ацетилхлоридом в пиридине. К смеси 2,97 г (0,018 моля) Ia, 10 мл абс. бензола и 15 мл пиридина при температуре 0-5°C и перемешивании по каплям добавляют 4,23 г (0,054 моля) ацетилхлорида. Затем при той же температуре перемешивают еще 2 ч и оставляют при комнатной температуре. На следующий день реакционную смесь вливают в воду, экстрагируют хлороформом и высушивают $MgSO_4$. После удаления растворителя из остатка перегонкой получают 3,4 г (85%) 3-ацетил-2-(2-ацетоксифенил)оксазолидина-1,3 (IVa), т. пл. 81°C (из бензола). ЯМР 1H спектр ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1,75 с и 2,00 с (3H, CH_3CO-N); 2,20 с (3H, CH_3COO); 3,45-4,00 м (4H, OCH_2CH_2N), 6,13 с и 6,37 с (1H, $NCHO$); 6,91-7,33 м (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 (CH_3COO), 1630 (CH_3CO-N).

Взаимодействие Ib с ацетилхлоридом в пиридине. Аналогично из 3,2 г (0,018 моля) Ib и 4,23 г (0,054 моля) ацетилхлорида получают 2,87 г (60,7%) 3-ацетил-2-(2-ацетоксифенил)оксазина-1,3 (IVб), т. пл. 115-116°C (из этил. сп.). ЯМР 1H , $(CD_3)_2SO$, δ , м.д.: 1,59 д (2H, $CH_2CH_2CH_2$) 1,85 с и 2,1 с (3H, CH_3CON); 2,20 с (3H, CH_3COO); 3,08-3,92 м (4H, $CH_2CH_2CH_2$); 6,40 с и 6,66 с (1H, $NCHO$); 7,08-7,45 м (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 (CH_3COO), 1630 (CH_3CO-N).

Взаимодействие Ia с ацетилхлоридом в триэтиламине. К смеси 3,3 г (0,02 моля) Ia, 10 мл абс. бензола и 15 мл триэтиламина при 0-5°C и перемешивании по каплям добавляют 3,2 г (0,04 моля) ацетилхлорида. Перемешивание при этой температуре продолжают еще 2 ч и оставляют при комнатной температуре. На следующий день отфильтровывают выпавшую соль, промывают ее на фильтре абс. эфиром. После удаления растворителей из остатка перегонкой получают 2,9 г (73%) N-(2-ацетоксиэтил)-2-(ацетокси)-бензальдимины (Va), т. кип. 178-180°C/1 мм, n_D^{20} 1,5440. ЯМР 1H спектр, $(CD_3)_2CO$, δ , м.д.: 1,95 с (3H, CH_3COOCH_2-); 2,05 с (3H, $CH_3COOC_6H_4$); 3,24-3,59 м (2H, CH_2N); 3,83-4,39 м (2H, CH_2O); 6,89-7,42 м (4H, C_6H_4); 8,49 с (1H, $CH=N$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740 (CH_3COO), 1630 ($C=N$).

Взаимодействие Ib с ацетилхлоридом в триэтиламине. Аналогично из 3,2 г (0,018 моля) Ib и 4,2 г (0,054 моля) ацетилхлорида получают 2,95 г (62,36%) N-(3-ацетоксипропил)-2-(ацетокси)-бензальдимины (Vб), т. кип. 185-187°C/1 мм, n_D^{20} 1,5390. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750 (CH_3COO), 1630 ($C=N$).

Взаимодействие Ia с ацетилхлоридом в пиридине при мольном соотношении 1:1. К смеси 3,3 г (0,02 моля) Ia, 10 мл абс. бензола и 15 мл пиридина при 0-5°C по каплям при перемешивании добавляют 1,57 г (0,02 моля) ацетилхлорида в 5 мл бензола. При этой температуре перемешивают еще 2 ч, после чего оставляют при комнатной температуре. На следующий день вливают реакционную смесь в воду, экстрагируют хлороформом, высушивают экстракт $MgSO_4$ и после удаления растворителя получают 2,5 г смеси III и VI, перегоняющейся при 200-204°C/1 мм. ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 6,2 с и 6,3 с (1H, $OCHN$); 8,35 с (1H, $CH=N$). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3500-3200 (OH), 1750 (CH_3COO), 1635 (CH_3CO-N), 1615 ($C=N$).

ՄԱԼԻՑԻԼԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵՁԸ ԵՎ ԱՑԻԼԱՑՈՒՄԸ

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

Ցույց է տրվել, որ ագիլալդեհիդի և էթանոլ-, պրոպանոլամինների փոխազդեցություններից ստացված իմինները 20°C ռեակցում են քացախաթթվի անհիդրիդի հետ առաջացնելով համապատասխան օքսազացիկլոալկաններ, ընդ որում արոմատիկ օղակի հիդրօքսիլ խումբը չի մասնակցում ագիլմանը: Փոխազդեցության նման ընթացք նկատվում է, եթե ագիլումը տարվում է ագետիլքլորիդով պիրիդինում, միայն այն տարբերությամբ, որ այս դեպքում ֆենոլային հիդրօքսիլ խումբը նույնպես մասնակցում է ռեակցիային, մինչդեռ նույն փոխազդեցությունը տրիէթիլամինում բերում է համապատասխան իմինտէթերների առաջացմանը:

SYNTHESIS AND ACYLATION OF IMINES ON THE BASIS OF THE SALICYLALDEHYDE

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

It is shown, that imines, obtained by interaction of salicylaldehyde with ethanol- and propanolamines react with acetic anhydride at 20°C result in formation of the corresponding oxazacycloalkanes and hydroxyl group of the benzene ring remains invariable. Analogous reaction is observed during acylation with acetyl chloride in the presence of pyridine, but with the only difference that in this case hydroxyl group of phenol is also acylated. However when carry out the reaction at the product without of participation the function of imines. However, carrying out of the reaction in the presence of triethylamine results in formation of a product without involving imine function.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Агтарян А.О., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С., Довлатян В.В.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.161.
- [2] *Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.96.
- [3] *Goodson L.H., Christopher H.* // J. Am. Chem. Soc., 1949, v.71, 14, p. 1117.
- [4] *Vaughan W.R., Klenowski R.S.* // J. Org. Chem., 1961, v.26, №1, p.145.
- [5] *Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С., Караханов Р.А.* // ХГС, 1982, №4, с.435.
- [6] *Алимухамедов М.Г., Тасанбаева Н.Е., Магруппов Ф.А., Абдурашидов Т.Р.* // Изв. АН Каз.ССР, 1990, 12, с.62.
- [7] *Cope A.C., Hancock E.M.* // J. Am. Chem. Soc., 1942, v.64, №7, p.1503.
- [8] *Bergmann E.D., Gil-Av E., Pinchas S.* // J. Am. Chem. Soc., 1953, v.75, №2, p.358.
- [9] *Vainiotolo P.* // Ann. Acad. Sci. fenn., 1990, №227, p.105. РЖХим., 1991,4Б1194.
- [10] *Дашкевич Л.Б., Шепель Ф.Г.* // ХГС, 1965, №5, с.654.