

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 56, №4, 2003 Химический журнал Армении

УДК 547.574+547.371

АЛКИЛИРОВАНИЕ И АЦИЛИРОВАНИЕ ИМИНОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ β - ИЛИ γ -АМИНОСПИРТОВ

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

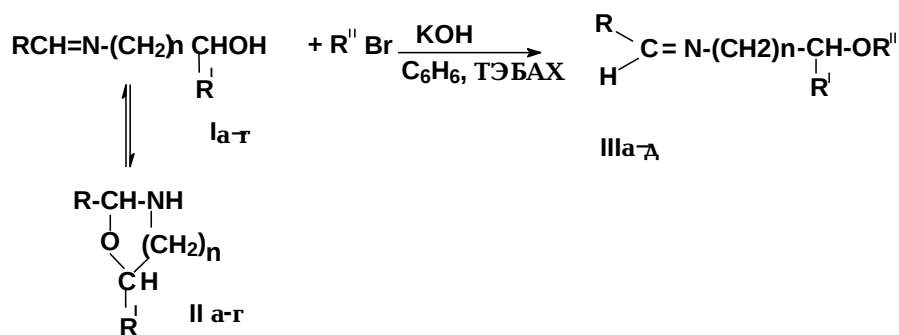
Поступило 24 V 2002

Продолжены исследования в области β - или γ -гидроксилсодержащих иминов с целью выяснения химического поведения кольчато-цепных таутомерных форм в отношении различных реагентов. Показано, что алкилирование β -гидроксиэтил- или γ -гидроксипропилбензальдиминов, способных проявлять кольчато-цепную таутомерию, в основной среде приводит к продуктам линейного таутомера, в то время как ацилирование – к продукту циклического таутомера.

Библ. ссылок 7.

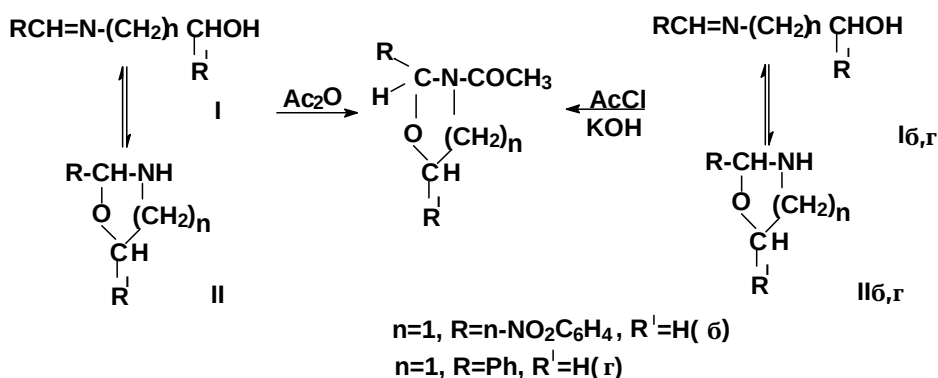
Ранее нами было показано [1], что региоселективность ацилирования β - или γ -гидроксилсодержащих ариальдиминов, способных проявлять кольчато-цепную таутомерию, зависит от их строения и характера ацилирующего агента, а также характера третичного амина, применяемого в качестве катализатора.

В настоящей работе исследовано алкилирование и ацилирование β - или γ -гидроксилсодержащих иминов I в присутствии едкого кали. Проведенные опыты показали, что при взаимодействии иминов I, не содержащих, по данным ЯМР ^1H , циклических таутомеров II, с алкил- и аллилбромидами в присутствии основания в среде абсолютного бензола при 50-60°C образуются только соответствующие простые эфиры III.



- $n=1, \text{R=Ph, R}'=\text{CH}_3, \text{R}''=\text{i-C}_4\text{H}_9 \text{ (a)}$
 $n=1, \text{R=i-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, \text{R}'=\text{H, R}''=\text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \text{ (á)}$
 $n=2, \text{R=Ph, R}'=\text{H, R}''=\text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \text{ (â)}$
 $n=1, \text{R=Ph, R}'=\text{H, R}''=\text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \text{ (ã)}$
 $n=1, \text{R=Ph, R}'=\text{CH}_3, \text{R}''=\text{CH}_2\text{CH=CH}_2 \text{ (ä)}$

Такой ход реакции, как нам кажется, интересен в двух аспектах. Во-первых, алкилируется относительно более слабый нуклеофил (иминоспирт), в то время как с уксусным ангидридом, как ранее нами было показано [2], реагирует сильный нуклеофил – 1,3-оксазациклоалкан II.



Во-вторых, продукты алкилирования III являются удобными синтонами для получения аминоэфиров[3], некоторые из которых имеют широкое применение в народном хозяйстве [4,5], причем реализация их синтеза через этанол- и пропаноламины связана с определенными трудностями [6].

При ацилировании иминоспиртов I ацетилхлоридом в условиях, аналогичных применяемым при алкилировании, образуются соответствующие амиды ряда 1,3-оксазациклоалканов IV. Образование при алкилировании только O-производных гидроксиалкиларальдиминов, по-видимому, можно объяснить тем, что, поскольку алкилгалогениды в основном являются слабыми электрофилами, то при взаимодействии с ними направление реакции определяется силой основания V, а при использовании сильных электрофилов,

$$\begin{array}{c}
 \text{RCH=N-(CH}_2\text{)}_n\underset{\text{I}}{\underset{|}{\text{CHOH}}} + ^-\text{OH} \rightleftharpoons \text{R-CH=N-(CH}_2\text{)}_n\underset{\text{V}}{\underset{|}{\text{CHO}^-}} + \text{H}_2\text{O} \\
 \downarrow \\
 \text{R-CH-NH} \\
 | \quad | \\
 \text{O} \quad (\text{CH}_2)_n \\
 | \\
 \text{CH} \\
 | \\
 \text{R} \qquad \text{II}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{RCOCl}}
 \begin{array}{c}
 \text{R-CH-N-COR} \\
 | \quad | \\
 \text{O} \quad (\text{CH}_2)_n \\
 | \\
 \text{CH} \\
 | \\
 \text{R}' \qquad \text{IV}
 \end{array}$$

$\searrow$
 R''Br
 $\swarrow$
 -Br^-
 $\text{RCH=N-(CH}_2\text{)}_n\underset{\text{III}}{\underset{|}{\text{CH-OR''}}}$
 R'

ЯМР ^1H спектры сняты на приборе “Mercury-300, Varian”(300 МГц). В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе “UR-20” и “Specord 75-R”.

Взаимодействие **β -гидроксиэтил-*p*-нитробензальдими́на** **(Iб)** **с**
аллилбромидом. Аналогично из 5,28 г (0,03 моля) имина Iб, 2 г (0,035 моля)
едкого кали, 0,4 г (0,0017 моля) ТЭБАХ и 5,41 г (0,045 моля) аллилбромида в 30
мл бензола получают 4,7 г (67%) N-(β -аллилокси)этил-*p*-нитробензальдими́на
(IIIб) с т.кип. 175-176°C/2 мм, n_D^{20} 1.5698. Найдено, %: N 11,65. C₁₂H₁₄N₂O₃.
Вычислено, %: N 11,96. Спектр ЯМР ¹H, б, м.д., (CD₃)₂CO: 3,51-4,13 м (6H,
NCH₂CH₂OCH₂); 5,15 д.д. (2H, CH₂=); 5,77 м (1H, CH=); 7,68 д (2H, C₆H₄); 8,08 д
(2H, C₆H₄); 8,31 с (CH=N). ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (C=C), 1630 (C=N).

82

CH₂=); 5,68 м (1H, CH=); 7,1-7,86 м (5H, C₆H₅); 8,13 с (1H, CH=N). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1630, 990, 920 (C=C), 1620(C=N).

Взаимодействие β-гидроксипропилбензальдимина (Ia) с аллилбромидом.

Аналогично из 2,85 г (0,017 моля) имина Ia, 1,2 г (0,01 моля) едкого кали, 0,3 г (0,0012 моля) ТЭБАХ и 3,6 г (0,03 моля) аллилбромида получают 66% N-((-аллилокси)пропилбензальдимина (IIIд) с т.кип. 115°C/2 мм, n_D²⁰ 1,5250. Найдено, %: N 6,55. C₁₃H₁₇NO. Вычислено, %: N 6,89. Спектр ЯМР ¹H, б, м.д. (CCl₄): 1,08 д.д. (3H, CH₃); 3,64-4,06 м (5H, NCH₂CHOCH₂); 5,02 м (2H, CH₂=); 5,73 м (1H, CH=); 7,07-7,77 м (5H, C₆H₅); 8,22 с (1 H, CH=N). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1640, 990, 910 (C=C); 1630 (C=N).

Взаимодействие β-гидроксиэтилбензальдимина (Iг) с аллилбромидом.

Аналогично из 7,45 г (0,05 моля) имина Iг, 4,2 г (0,075 моля) едкого кали и 9 г (0,075 моля) аллилбромида получают 6 г (63,4%) N-(β-аллилокси)этилбензальдимина (IIIг) с т.кип. 123-125°C/3 мм, n_D²⁰ 1,5336 [3]. Спектр ЯМР ¹H, б, м.д., (CD₃)₂CO: 3,77 м (4H, NCH₂OCH₂); 4д (2H, OCH₂); 5,14 д.д. (2H, CH₂=); 5,88м (1H, CH=); 7,34 м и 7,77 м (5H, C₆H₅); 8,34 с (1H, CH=N). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1650, 990, 910 (C=C), 1620 (C=N).

Взаимодействие β-гидроксиэтил-п-нитробензальдимина (Iб) с ацетилхлоридом. К смеси 3,88 г (0,02 моля)имина Iб, 1,4 г (0,025 моля) едкого кали в 30 мл при 0–5°C добавляют по каплям 2,35 г (0,03 моля) ацетилхлорида, после чего смесь перемешивают при этой температуре 2 ч. На следующий день отфильтровывают выпавшую соль, удаляют растворитель и из остатка получают 4 г (84,7%) 3-ацетил-2-(п-нитрофенил)-1,3-оксазолидина (IVб) с т.пл. 87°[7].

Взаимодействие β-гидроксиэтилбензальдимина (Iг) с ацетилхлоридом. К смеси 6 г (0,04 моля)имина Id, 2,24 г (0,04 моля) едкого кали в 30 мл при 0–5°C добавляют по каплям 3,5 г (0,044 моля) ацетилхлорида, после чего смесь перемешивают еще 2 ч при этой температуре. На следующий день смесь выливают в холодную воду, экстрагируют хлороформом, экстракт промывают водой, сушат сульфатом магния. После удаления растворителей перегонкой получают 4,55 г (60%) 3-ацетил-2-фенил-1,3-оксазолидина (IVг), с т.кип. 142°C/2мм, n_D²⁰ 1,5440 [1].

β- ԿԱՄ Գ-ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻՑ ՍՏԱՅՎԱԾ ԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԵՎ ԱՑԻԼՈՒՄԸ

Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Է. ԲԱՂԱՍՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Նպատակ ունենալով պարզելու օդակա-գծային տաուտոմերների վարքը տարբեր ռեագենտների նկատմամբ շարունակվել են աշխատանքները β- կամ γ-հիդրօքսիլ խումբ պարունակող հիմինների բնագավառում: Ցույց է տրվել, որ հիմնային միջավայրում β- կամ γ-հիդրօքսիլհիմինների, որոնք կարող են առաջացնել օդակա-գծային տաուտոմերիա, ալկիլմանր մասնակցում է գծային տաուտոմերը, առաջացնելով համապատասխան արգասիքներ:

THE ALKYLATION OF THE β - HYDROXYETHYL- AND γ -HIDROXYPROPYL- BENZALDIMINES

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

It has been continued investigations in the region of β - and γ -hydroxycontenenting imines with the aim to ascertain of the chemical behavior of ring-chain tautomer forms in relation to different reactants. It has been shown, that the alkylation of β -hydroxyethyl-and γ -hydroxypropylbenzaldimines, which have the ability to develop of ring chain tautomerism, is carry out to linear products in the basic medium, at the same time the acylation by acetyl chloride – to ring product. It has been given the explanation about of change of the direction of the reaction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Аттарян О.С., 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, 1999, т. 52, №4, с. 19.
- [3] Довлатян В.В., Аветисян Ф.В. Аттарян О.С., Геворгян Р. А., Киноян Ф. С., Мецбурян Дж. А. // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №1-2, с. 113.
- [4] Hayashi Y., Shirai F., Shimizu T., Nayano T., Teramura K. // J.Amer. Oil Chem.Soc., 1985, v. 62, №3, p. 555.
- [5] Chatuzvedi A.K., Sastry B.V.R. // Arch.Int.Pharmacodyn Ther., 1985 v.277 (I), p.15. C.A. 1985, 103, 205567g.
- [6] Торосян Г.О., Назаретян А.Х., Маилян Н.Ш., Бабаян А.Т. // Арм.хим.ж., 1987, т. 40, №10, с. 661.
- [7] Дашкевич Л. Б., Шепель Ф. Г. // ХГС, 1965, №5, с. 654.