

О НЕПРИМЕНИМОСТИ ПРАВИЛА БОЛДУИНА ДЛЯ ЦИКЛИЗАЦИИ
НЕКОТОРЫХ β -ИМИНОСПИРТОВ

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

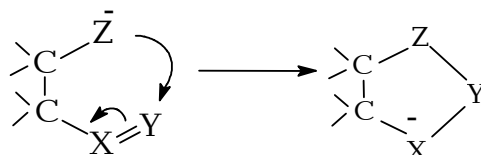
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 VI 2002

Обсуждаются данные, получающиеся при ацилировании иминов указанного строения, с целью выяснения причины неприменимости правила Болдуина для 5-эндо-тригональной циклизации некоторых β -иминоспиртов. Высказано предположение, согласно которому, циклизация не является одностадийной, и поэтому правило Болдуина не соблюдается. На отдельных модельных соединениях показана правильность этих соображений.

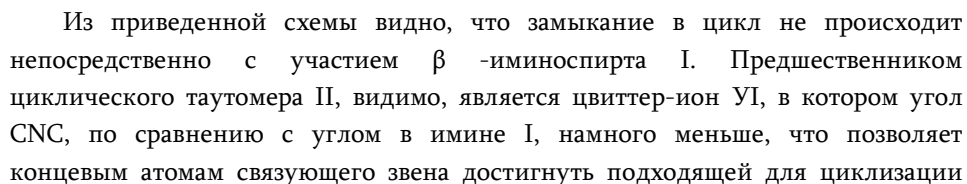
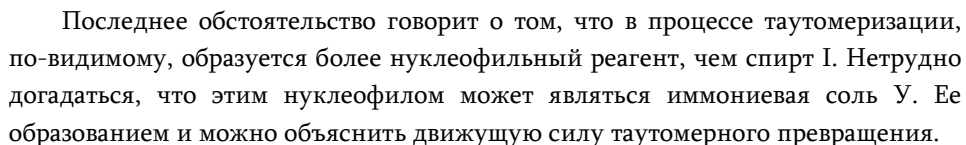
Библ. ссылок 6.

Согласно правилу Болдуина, 5-эндо-циклизация тригональных систем считается невыгодной [1]:



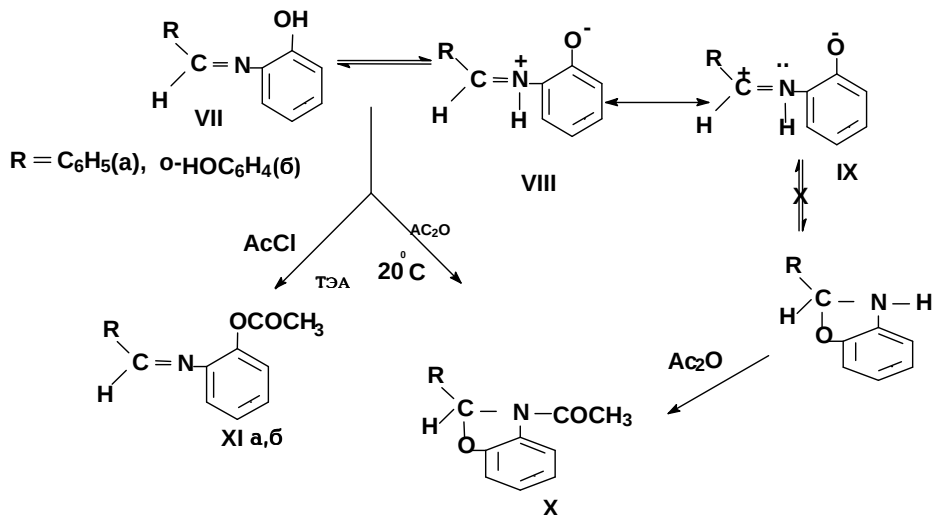
Это означает, что если в жестких условиях такой процесс все-таки протекает, то это связано с некоторым нарушением обычных валентных углов и межатомных расстояний. В отличие от сказанного, Астудилло с сотр. [2] показали, что аналогичная циклизация (таутомеризация) наблюдается даже при комнатной температуре в случае некоторых β -иминоспиртов I [$Z=OH$; $X=Y=N=C$]. Это дало авторам повод утверждать, что указанный пункт правила Болдуина не соответствует действительности. Забегая вперед, отметим, что для любого правила важны нахождение области его применения и, конечно, те соображения, которые выявляют причины, из-за чего оно не действует.

В настоящей работе обсуждаются данные, полученные при ацилировании β -иминоспиртов. Они освещают некоторые детали механизма по затронутому вопросу. Так, ранее [3] нами было показано, что при ацилировании β -иминоспиртов, представляющих собой смесь кольчато-цепных таутомерных форм, можно создать такие условия, при которых реагирует только один таутомер, причем интересно, что с уксусным ангидридом соответствующие сложные эфиры III образуются при комнатной температуре.



геометрии. Из сказанного следует, что если тригональная система в 5-эндо-циклизации непосредственно не участвует, тогда правило Болдуина может и не действовать.

Если сказанное верно, то можно было ожидать, что при создании дополнительных геометрических затруднений в связующем звене (-иминоспиртов указанное правило будет сохранять свою силу. И действительно, смешение при 20°C уксусного ангидрида с ариальдимином о-аминофенола УП, где образование соответствующей иммониевой соли VIII и ее цвиттер-иона IX облегчено, а его циклизация затруднена, не привело к образованию продуктов ацилирования, а при взаимодействии с ацетилхлоридом образовался лишь продукт О- ацилирования XI.



R=C₆H₅(a); o-CH₃ COO-C₆H₄(б).

Экспериментальная часть

ЯМР ¹H спектры сняты на приборе “Mercury – 300” (300 МГц). В качестве стандарта использован ТМС. ИК спектры сняты на приборе “Specord 75-R”.

Взаимодействие N-(о-гидрокси)фенилбензальдими́на (VIIa) с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина. К смеси 4 г (0,02 моля) имина VIIa [4] в 10 мл бензола и 7 мл триэтиламина при температуре 5°C и постоянном перемешивании добавляют по каплям 2,3 г (0,03 моля) ацетилхлорида. Затем при этой температуре продолжают перемешивание еще 3 ч. На следующий день отфильтровывают выпавшую органическую соль, промывают абсолютным эфиром и после отгонки растворителей получают 3,5 г (73%) N-(о-ацетокси)фенилбензальдими́на (XIa) [5] с т. кип. 180°C/2 мм, n_D²⁰ 1,6202, т. пл. 93°C (из этил. сирта). ЯМР ¹H спектр, б, м.д. (ДМСО): 2,14 с (3H, CH₃CO); 6,85-8,0 м (9H, C₆H₅ и C₆H₄); 8,40 с (1H, CH=N). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1750-1760 (COO), 1630 (C=N).

Взаимодействие N-(о-гидроксифенилсалицилальдими́на (VIIб) с ацетилхлоридом в присутствии триэтиламина. Аналогично из 2,13 г (0,01 моля) имина VIIб [6], 7 мл бензола, 5 мл триэтиламина и 2,3 г (0,03 моля) ацетилхлорида получают 2 г (65,6%) N-(о-ацетокси)фенил-(о-ацетокси)бензальдими́на (XIб) с т. пл. 70° (из этил. спирта). ЯМР ¹H спектр, б, м.д. (СДCl₃): 2,17 ш (6H, 2CH₃CO); 6, 84-7, 51 м (8H, 2C₆H₄); 8,44ш (1H, CH=N). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1760 (COO), 1625 (C=N). Найдено, %: C 67,95; H 4,82; N 5,60. C₁₇H₁₅NO₄. Вычислено, %: C 68,68; H 5,05; N 4,71.

ՈՐՈՇ β -ԻՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՑԻԿԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԲՈԼԴՈՒՆԻ ԿԱՆՈՆԻ ԱՆԳՈՐԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

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

Նպատակ ունենալով պարզելու Բոլդուինի կանոնի անգործելիությունը որոշ β -իմինասպիրտների 5-էնդո-տրիգոնալ ցիկլման ռեակցիայում քննարկվել են նշված կառուցվածքի իմինների ացիլման ժամանակ ստացված տվյալները: Ելնելով վերջիններից, առաջ են քաշվել որոշակի դատողություններ, համաձայն որոնց ցիկլացումը հանդիսանում է ոչ միափուլ, որով էլ հասկանալի է դառնում Բոլդուինի կանոնի անգործելիության պատճառը: Առանձին մոդելային միացությունների վրա ցույց է տրվել այդ դատողությունների ճշտությունը:

ABOUT THE INAPPLICABILITY OF BALDWIN'S RULE FOR CYCLIZATION OF SOME β -IMINOALCOHOLS

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

It has been discussed of date the resulting by the acylation of imines of indicated structure with aim to ascertain of inapplicability of Baldwin's rule for 5-endo-trigonal cyclization of some β -iminoalcohols. Are expressed on opinion, that if cyclization is not singlstage process, is formally disallowed. On individual model compounds it has been shown, what these considerations is correct.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Baldwin J.E. // Chem. Communs, 1976, p. 734.
- [2] Astudillo M.E.A., Chokotho N.C.J., Jarvis T.C., Jonson C.D., Levis CC, McDonnell P.D. // Tetrahedron, 1985, v.41, №24, p. 5919.
- [3] Конькова С.Г., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №4, с. 16.
- [4] Jane T.J. Kandathil A.J. // J. Am. Chem. Soc., 1961, v. 83, №18, p. 3782.
- [5] Bell F., Kenyon J.W. // J. Chem. Soc., 1926, p. 1893.
- [6] Ledbetter J. W. // J. Phys. Chem., 1967, v. 71. p. 2351.