

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.435 + 547.78+547.464

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β - ИЛИ γ -ГИДРОКСИАЛКИЛАРАЛЬДИМИНОВ С
ЯНТАРНЫМ АНГИДРИДОМ. СИНТЕЗ N-/2-ИЛИ 3-
ГИДРОКСИ/АЛКИЛСУКЦИНИМИДОВ

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 IV 2003

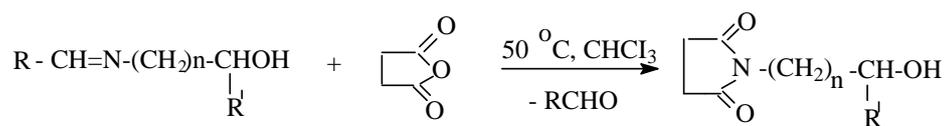
Найдено, что при взаимодействии β - или γ -гидроксиалкиларальдиминов с янтарным ангидридом образуются N-/2-или 3-гидрокси/алкилсукциними́ды. Показано, что такой ход взаимодействия обусловлен, во-первых, тем, что указанные ими́ны способны проявлять свойства кольчато-цепной таутомерии, и во-вторых, образование продукта происходит не через присоединение к C=N связи линейного таутомера, а через замещение с участием циклического таутомера.

Библ. ссылок 6.

Известно, что ими́ны взаимодействуют с ангидридами двухосновных кислот, образуя промежуточные аддукты, которые в зависимости от условий проведения реакции превращаются либо в моноами́ды соответствующих двухосновных кислот, либо в лактамы (1-3). В отличие от сказанного недавно нами было показано, что при взаимодействии янтарного ангидрида с аральдими́нами, полученными из β -аминоспиртов, образуются N-(2-гидрокси) алкилсукциними́ды (4).

В продолжение этих исследований изучено взаимодействие β - или γ -гидроксиалкиларальдиминов I с янтарным ангидридом с целью выяснения общности найденной реакции и ее химизма. Поставленная цель интересна и тем, что по этому пути синтез указанных сукциними́дов, в отличие от известного метода (5), происходит в более мягких условиях. Опыты показали, что исследуемая реакция

имеет общий характер. При 50°C в абсолютном хлороформе с выходами 60-80% образуются соответствующие сукцинимиды II.

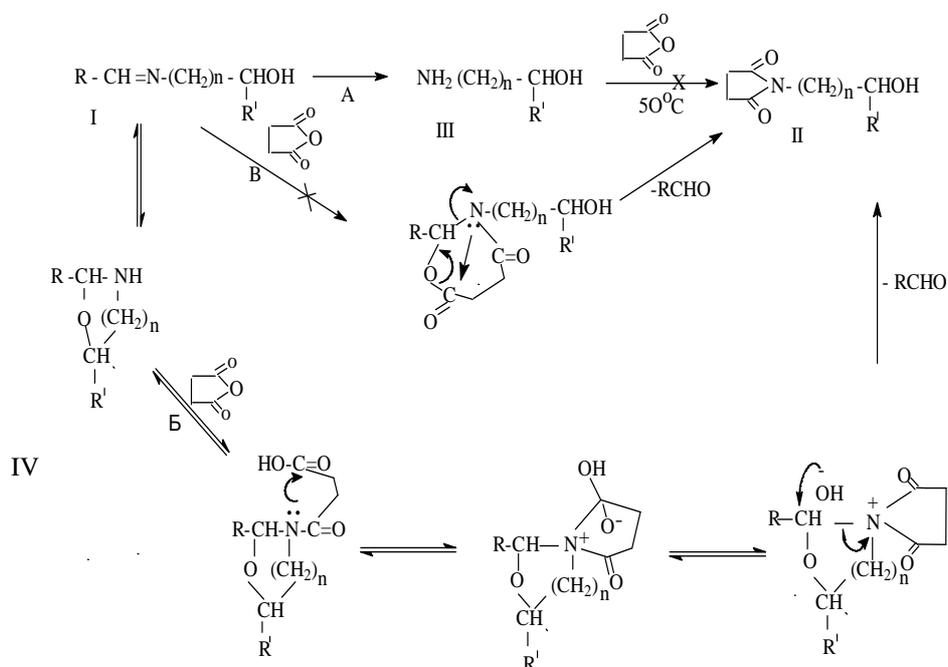


I а-г

II а-г

а) $R=C_6H_5$, $n=1$, $R'=H$; б) $R=C_6H_5$, $n=1$, $R'=CH_3$; в) $R=C_6H_5$, $n=2$, $R'=H$; г) $R=n-NO_2C_6H_4$, $n=1$, $R'=H$.

Надо отметить, что образование сукцинимидов II происходит не через генерирование аминспиртов III, как можно было предположить (путь А), поскольку, как известно, в этом случае должен был получиться моноамид янтарной кислоты (6). На наш взгляд, образование сукцинимидов II, по-видимому, обусловлено способностью иминов I давать циклические таутомеры IV, которые и выступают в роли относительно сильных нуклеофилов (путь Б).



Следует отметить, что такой ход реакции подтверждается тем, что если гидроксильную функцию в имине I защитить ацетатной группой, то в отмеченных условиях соединение V с янтарным ангидридом не реагирует. Последнее

Экспериментальная часть

ЯМР ^1H спектры сняты на приборе “Perkin-Elmer R-12B” (60 МГц) и “Mercury 300 Varian” (300 МГц) с внутренним стандартом ТМС. ИК спектры сняты на приборе “Specord 75-IR”.

Взаимодействие β -гидроксиалкиларальдимины (Ia) с янтарным ангидридом. Смесь 3 г (0,02 моля) ими́на Ia, 15 мл сухого хлороформа и 3 г (0,03 моля) янтарного ангидрида нагревают при 50°C в течение 4 ч. После охлаждения и отгонки растворителя перегонкой из остатка получают 1,5 г бензальдегида с т.кип. 50-55°C/7-8 мм, n_D^{20} 1,5418 и 2,7 г (94%) N /2-гидрокси/ этилсукцинимида (IIa) с т.кип. 170°C/4 мм, т.пл. 57° С [5].

Взаимодействие β -гидроксиалкиларальдимины (Iб) с янтарным ангидридом. Аналогично из смеси 2,45 г (0,015 моля) ими́на Iб, 1,6 г (0,016 моля) янтарного ангидрида и 15 мл хлороформа получают 1 г бензальдегида и 1,8 г (75%) N-(2-гидрокси)пропилсукцинимида (IIб) с т.кип. 165° С/4 мм, n_D^{20} 1.5082. Спектр ЯМР ^1H , б, м.д. (DMSO- d_6): 1,0 д (3H, CH₃); 2.57 с (4H, COCH₂CH₂CO); 3.18-3.4 м (2H, CH₂N); 3,8 м. (1H, CH); 4.4 ш (1H, OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3600–3100 (OH), 1710 (CON). Найдено, %: N 8.53. C₇H₁₁NO₃. Вычислено, %: N 8,91.

Взаимодействие β -гидроксиэтил-п-нитробензальдимины (Iг) с янтарным ангидридом. Аналогично из смеси 3 г (0,015 моля) ими́на Iг и 1,7 г (0,017 моля) янтарного ангидрида получают 0,9 г пара-нитробензальдегида с т.пл. 105-106° С и 1,5 г (70%) N (2-гидрокси) этилсукцинимида (IIa) с т.пл. 57°С.

Взаимодействие γ -гидроксипропилбензальдимины (Iв) с янтарным ангидридом. Аналогично из 3.3 г (0,02 моля) ими́на Iв и 2.4 г (0.024 моля) янтарного ангидрида получают 0.95 г бензальдегида и 1.9 г (60.5%) N (3-гидрокси)пропилсукцинимида (IIв) с т.кип. 183° С/2-3 мм, n_D^{20} 1.4990. Спектр ЯМР ^1H , б, м.д. (CCl₄): 1,55 м (2H, CH₂CH₂CH₂): 2.57 с (4H, COCH₂CH₂CO); 3.2-3.85 м (4H, CH₂N и CH₂O); 5.15 ш (1H, OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3600-3100 (OH), 1750 (CON). Найдено, %: N 8.47. C₇H₁₁NO₃. Вычислено, %: N 8,91.

Взаимодействие бензальданилина с янтарным ангидридом в присутствии янтарной кислоты и воды. Смесь 3,62 г (0,02 моля) бензальданилина, 2,5 г (0,025 моля) янтарного ангидрида, 0,3 г (0,0025 моля) янтарной кислоты и 0,4 мл воды в 30 мл бензола нагревают с обратным холодильником в течение 30 ч. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы фильтруют и после перекристаллизации из ацетона получают 2,8 г (79%) сукцинаниловой кислоты (VI) с т.пл. 143-144°С [I].

β- ԿԱՍ Կ-ՀԻԴՐՕԲՍԻԱԼ ԿԻԼԱԴԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՍԱԹԱԹՎԻ ԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՀԵՏ: N-(2-ԿԱՍ 3-ՀԻԴՐՕԲՍԻ) ԱԼԿԻԼՍՈՒԿՑԻՆԻՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

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

Ցույց է տրվել, որ β-կամ Կ-հիդրօսիալկիլարալդիմինների եւ սաթաթթվի անհիդրիդի փոխազդեցությունից առաջանում են N-(2-կամ 3-հիդրօսի)ալկիլսուկցինիմիդներ: Պարզվել է, որ փոխազդեցության այդպիսի ընթացքը պայմանավորված է նրանով, որ նշված իմինները կարող են ցուցաբերել օղակազծային տաուտոմերիա, իսկ նշված արգասիքի առաջացումը ընթանում է ոչ թե զծային տաուտոմերի C=N կապին ռեագենտի միացմամբ, այլ օղակային տաուտոմերի մասնակցությամբ ընթացող տեղակալմամբ:

**THE INTERACTION OF β -OR Կ-HYDROXYALKYLARALDIMINES
WITH SUCCINIC ANHYDRIDE. SYNTHESIS OF N -(2-OR 3-HYDROXY)
ALKYLSUCCINIMIDES**

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

It has been shown, that such unexpected run of the interaction is stipulated, first of all, by the fact that the indicated imines have the ability to exhibit properties of ring-chain tautomerism, and secondly, the formation of the product is not the result of addition of a linear tautomer to C=N bond, but is the result of substitution with participation of ring form tautomer.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Castagnoli N.* // J Org. Chem., 1969, v. 34, №10, p. 3187.
- [2] *Cushman M., Gentry J., Dekow F.W.* // J. Org. chem., 1977, v. 42, №7, p. 111.
- [3] *Haimova M.A., Mollow N.M., Jvanova S.C., Dimitrova A.J., Ognyanov V.J.* // Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 331.
- [4] *Конькова С.Г., Абовян Г.М., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян М.С.* // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №3-4, с. 133.
- [5] *Николаев А.Ф., Ушаков С.Н.* // Изв. АН СССР, ОХН, 1957, с. 1235.
- [6] *Chiron R., Groff J.* // Bull. Soc. Chim France, 1967, p. 1904.