

О РЕАКЦИИ АЛЬДИМИНОВ С ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Н. Д. МКРТЧЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

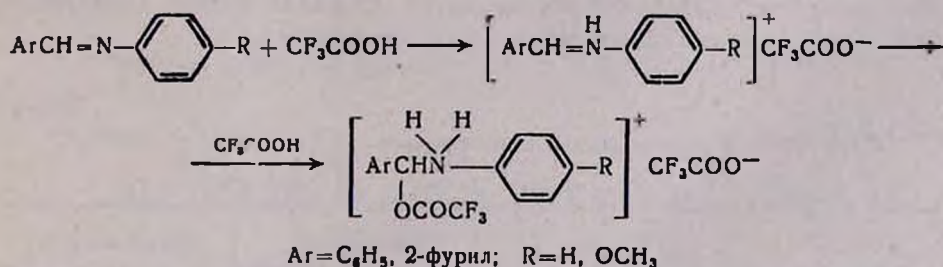
Поступило 4 VIII 1982

Показано, что альдимины в зависимости от строения, реагируя с трифторуксусной кислотой, образуют трифторуксуснокислые соли сложных эфиров гем-аминоспиртов либо трифторуксуснокислые соли аминов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами было показано, что шиффовы основания при взаимодействии с трихлоруксусной кислотой образуют трихлоруксуснокислые соли аминокбензиловых эфиров трихлоруксусной кислоты [1]. Однако, судя по литературным данным, ход реакции зависит от строения азометина. Так, алифатические азометины реагируют с трихлор- и трибромуксусными кислотами с выделением углекислого газа и образуют амины, содержащие тригалометильную группу [2]. Сведений о реакциях азометинов с трифторуксусной кислотой в литературе не имеется.

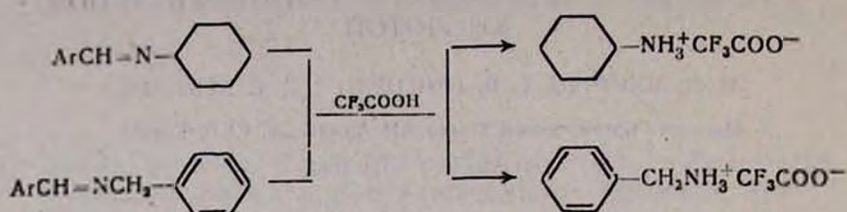
В настоящей работе представлены результаты исследования реакции альдиминов, полученных из бензальдегида и фурфурола, с трифторуксусной кислотой в сухом бензоле. Оказалось, что шиффовы основания, полученные конденсацией бензальдегида или фурфурола с ароматическими аминами, входят в реакцию с трифторуксусной кислотой как с трихлоруксусной, образуя трифторуксуснокислые соли сложных эфиров гем-аминоспиртов по следующей схеме:



В ИК спектрах синтезированных соединений отсутствует полоса поглощения $\text{C}=\text{N}$ связи исходных шиффовых оснований. Данные ИК спектров свидетельствуют о наличии в них сложноэфирного и карбоксильного карбониллов, NH группы в соли амина. УФ спектры существенно отличаются от спектров исходных альдиминов отсутствием полосы поглощения при 302 (ϵ 10000) ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}=\text{H}$) или 340 nm (ϵ 16000) ($\text{Ar}=2\text{-фурил}$, $\text{R}=\text{OCH}_3$).

Реакция иминов, полученных конденсацией бензальдегида и фурфурола с неароматическими аминами (циклогексиламином и бензил-

амином), привела к иным результатам: образованию трифторуксуснокислых солей циклогексил- и бензиламинов. Необходимо отметить, что для разложения имина трифторуксусной кислотой, по-видимому, оказалась достаточной влага, содержащаяся в воздухе.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, УФ спектры—на спектрофотометре «Spectord W-vis» в этаноле.

Взаимодействие шиффовых оснований с трифторуксусной кислотой. К раствору 0,01 моля шиффова основания в 20 мл сухого бензола добавили 0,02 моля трифторуксусной кислоты при перемешивании в течение 5—10 мин. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на 2—4 дня. Выпавшую в осадок трифторуксусную соль соответствующего аминобензилового эфира трифторуксусной кислоты отфильтровали, тщательно промыли сухим бензолом, а затем дважды перекристаллизовали из сухого бензола (табл.). ИК спектры, см^{-1} : 1750—1780, 1700, 1640—1650 (C=O), 1150, 1200 (COC), 1580—1600, 810—840 и 730, 770 (C=C аром.), 3160—3180 (NH), 2300—2700 ($\text{H}_2\text{N}^{\angle}$).

Взаимодействие альдиминов с трифторуксусной кислотой. К раствору 0,01 моля альдимина в 20 мл сухого бензола прикапали 0,02 моля перегнанной трифторуксусной кислоты. Реакционную смесь оставили на несколько дней в закрытой посуде, затем отогнали бензол, а выпавшие кристаллы перекристаллизовали из сухого бензола.

Таблица

Трифторуксуснокислые соли сложных эфиров $\left[\begin{array}{c} \text{ArCHNH}_2\text{R}' \\ | \\ \text{OCOCF}_3 \end{array} \right]^+ \text{OCOCF}_3^-$

Ar	R'	Выход, %	Т. пл., °C (бензол)	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
	C_6H_5	33	85	45,3	2,8	3,2	45,1	2,7	3,5
	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	78	69	44,8	3,3	3,4	44,8	3,0	3,3
C_6H_5	C_6H_5	72	114—115	49,5	3,3	3,8	49,9	3,2	3,4
C_6H_5	$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	63	102—104	48,8	4,0	3,4	49,2	3,4	3,2

Из циклогексилмина фурфурола получили трифторуксуснокислую соль циклогексилamina. Выход 0,79 г (18,2%), т. пл. 133°. Из бензилминов бензальдегида и фурфурола получили трифторуксуснокислую соль бензиламина с выходами 1,1 г (25,7%) и 0,6 г (15,6%), т. пл. 110—112°. Для идентификации ранее не известные трифторуксуснокислые соли циклогексилamina и бензиламина синтезированы взаимодействием эквимольных количеств трифторуксусной кислоты с циклогексилмином и бензиламином, т. пл. 130—133° и 112—113°, соответственно.

ԱՆԻՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՏՐԻՖՏՈՐՔԱՑԱԽԱԹՔԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ն. Դ. ՄԿՐՏՋՅԱՆ, Դ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալդիմինները, կախված կառուցվածքից, տրիֆտորքացախաթթվի հետ ռեակցելով առաջացնում են գեմ-ամինոպիրտների բարդ եթերների տրիֆտորքացախաթթվային աղեր կամ ամինների տրիֆտորքացախաթթվային աղեր:

ABOUT THE REACTION OF ALDIMINES WITH TRIFLUOROACETIC ACID

N. D. MKRTCHIAN, G. V. GRIGORIAN and S. G. AGBALIAN

It has been shown that aldimines reacting with trifluoroacetic acid form trifluoroacetates of gem-aminoalcohols or trifluoroacetates of amines, depending upon their structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, А. О. Нишанян, Арм. хим. ж., 24, 289 (1971).
2. A. Lukaszewicz, H. Czarnodala, Roczn. Chem., 46, 2321 (1972).

Армянский химический журнал, т. 36, № 11, стр. 713—717 (1983 г.)

УДК 547,724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXXII. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-АЦЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДОВ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. С. МЕЛИҚЯН и Б. Қ. КАСПАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 VII 1982

Взаимодействием 2 ацетил-2-бутен-4-олидов с цианистым водородом или цианистым аммонием получены соответствующие окси- и аминонитрилы, а с солянокислым аммонием—амидоксимы. Оксинитрилы синтезированы также из 2-ацетилбутанолидов. Они идентичны с полученными гидрированием непредельных аналогов.

Табл. 1, библи. ссылок 3.