

/ Е.В. Демченко [и др.]. – № 98120237/14; заявлено 05.11.1998; опубл. 20.01.2000.

9. Пат. 2343914 РФ, МКИ А 61 К 31/352, А 61 Р 17/00. Способ лечения atopического дерматита / Н.И. Косякова. – № 2007114449/14; заявлено 18.04.2007; опубл. 20.01.10.

10. О.В. Богатський, А.І. Грень, Л.О. Литвинова, Г.В. Лемпарт. Про синтез 2,7-біс-[2(діетиламіно)етокси] флуорен-9-ону. // Доповіді Академії наук Української РСР. Серія Б. – 1976.– №7. – С. 610-612.

11. Ляхов, С.А. / С.А. Ляхов [и др.]. // Химико-фармацевтический журнал. – 2004. – Том 38. – № 3. – С. 13 – 15.

12. Общая органическая химия. Т. 3 / Под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. – М.: Химия, 1982. – 736 с.

13. Allen, J.F. // J. Chem. Soc. – 1960 – P. 1482–1487.

14. Пат. 2317974 РФ, МКИ С 07 С 217/22, С 07 С 213/02. Способ получения дигидрохлорида 2,7-бис-[2-(диэтиламино)этокси]-флуоренона (амиксина) / А.Г.Абуев [и др.]. – № 2006144045; заявлено 13.12.2006; опубл. 27.02.2008.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

С.Г. Ильясов, М.В. Чикина

В работе представлены результаты экспериментальных исследований реакции переиминирования трет-бутилиминной группы на бутилиминную и октилиминную в N,N'-дитрет-бутилэтан-1,2-диимине. Обработка N,N'-дитрет-бутилэтан-1,2-диимина бензиламином или аллиламином приводит к образованию соответствующего гексабензил(аллил)гексаазаизовюрцитана.

Ключевые слова: реакция переиминирования, N,N'-добензилэтан-1,2-диимин, N,N'-дитрет-бутилэтан-1,2-диимин, N,N'-дибутилэтан-1,2-диимин, N,N'-диокилэтан-1,2-диимин, гексабензилгексаазаизовюрцитан (ГБ), гексааллилгексаазаизовюрцитан.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время гексабензилгексаазаизовюрцитан (ГБ) получают взаимодействием бензиламина (1) с глиоксалем (2) в полярных растворителях в присутствии минеральных и органических кислот [1]. В литературе [1] предложен механизм образования ГБ из веществ (1) и (2) через промежуточное соединение, N,N'-добензилэтан-1,2-диимин (дииминбензиламина глиоксала) (3) (схема 1).

Сведений о возможности получения производных гексаазаизовюрцитана из соответствующих дииминов глиоксала в литературе не обнаружено. Целью настоящей работы является получение производных гексаазаизовюрцитана из различных дииминов глиоксала. Для достижения поставленной цели проведены исследования по взаимодействию N,N'-дитрет-бутилэтан-1,2-диимин (дитрет-бутилддиимина глиоксала) со следующими аминами: бензиламином, аллиламином, бутилиамином и диокилдиимином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров проводили на фурье-спектрометре «ФТ-801» с использова-

нием приставки нарушенного полного внутреннего отражения.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе «Bruker AM-400». Химические сдвиги ЯМР ¹³C измеряли относительно ДМСО-d₆.

Элементный состав определяли на элементном С, Н, N, О анализаторе «FlashEATM 1112».

N,N'-дитрет-бутилэтан-1,2-диимин. В трехгорлую колбу помещали 20 мл трет-бутиламина, затем при перемешивании и температуре не выше 25 °С дозировали 12,25 г (0,084 моля) 40 % - ного водного глиоксала. Давали выдержку 30 мин, после чего добавили 100 мл дистиллированной воды, выпавший осадок отфильтровали, перекристаллизовали из воды. Сушили на воздухе при температуре 20 – 25 °С до постоянного веса. Выход 11,24 г (81 %), T_{пл} = 38 – 40 °С (T_{пл} = 38 – 40 °С [3]).

ИК-спектр, см⁻¹: 2968, 2904, 2869 (CH₃); 1631 (C=N); 1400, 1362, 1211 (C(CH₃)₃).

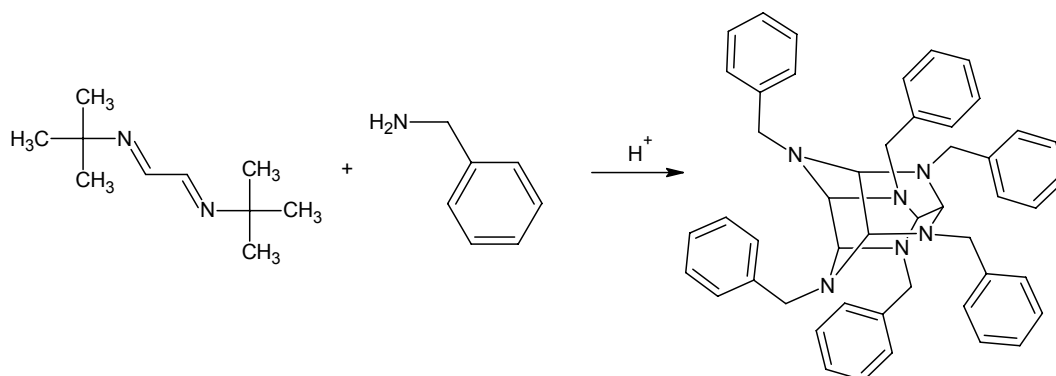
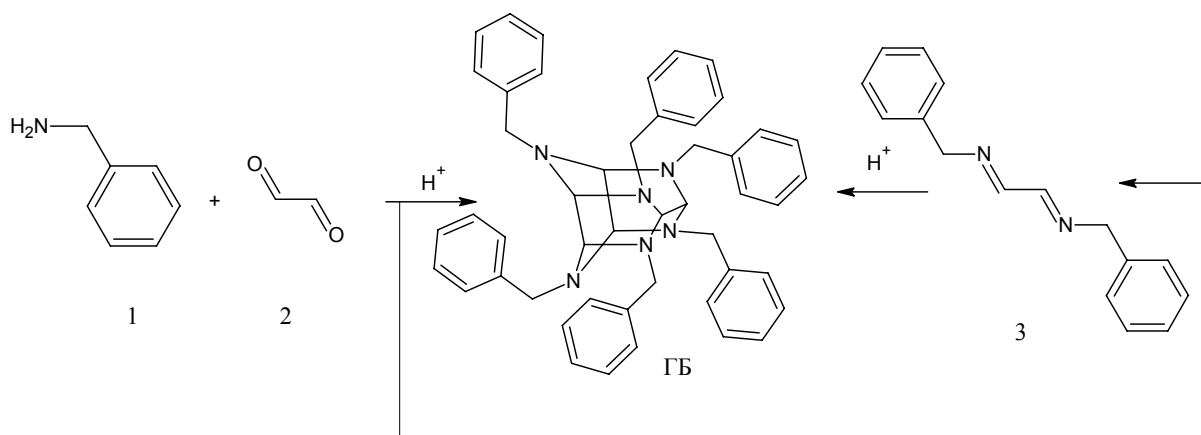
Гексабензилгексаазаизовюрцитан из N,N'-дитрет-бутилэтан-1,2-диимина. В трехгорлую колбу помещали 32 мл ацетонитрила, 6,25 мл дистиллированной воды, 3,74 г (0,035 моля) бензиламина и каталитическое количество муравьиной кислоты. Затем при

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

перемешивании и температуре 30 °С дозировали 2 г (0,012 моля) N,N'-дипрет-бутилэтан-1,2-диимина. Выдержали 3 часа, после чего образовавшийся осадок отфильтровали и промыли на фильтре холодным ацетонитрилом (5 мл). Сушили на воздухе при температуре 20 – 25 °С до постоянного веса. Выход 0,92 г (33 %), $T_{пл} = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка N,N'-дипрет-бутилэтан-1,2-диимина 4 молями бензиламина в водном ацетонитриле приводит к образованию ГБ (Схема 2).



Выход продукта составляет 53,85 % за 24 ч, если в качестве катализатора использовать муравьиную кислоту. Проведенные исследования показали, что максимальный выход за 3 часа достигается при 30 °С в реакции конденсации дипрет-бутилдиимина глиоксала с бензиламином (таблица 1).

Также удалось установить, что при температуре 30 °С максимальный выход за 3 часа достигается при мольном соотношении 1:2,7 (таблица 2).

Таблица 1

Влияние температуры на выход ГБ при мольном соотношении дипрет-бутилдиимин : бензиламин – 1:2

Температура реакции, °С	Выход, %
0	3,9

10	10,6
20	18,0
30	25,0
40	24,3

Таблица 2

Зависимость выхода ГБ от мольного количества

Молярное количество бензиламина	Выход, %
2,0	25,0
2,5	29,2
2,7	31,0
2,9	32,4
3,0	30,3
3,5	27,1

Таким образом, это свидетельствует о возможности образования производных гексаазаизовюрцитана путем взаимодействия

аминов с N,N'-диалкилэтан-1,2-дииминами. Так, при взаимодействии аллиламина с N,N'-дипрет-бутилэтан-1,2-диимином образуется гексааллилгексаазаизовюрцитан. Переамини-

рование происходит и при использовании в качестве амина - октиламина или бутиламина: получают соответствующие диимины:

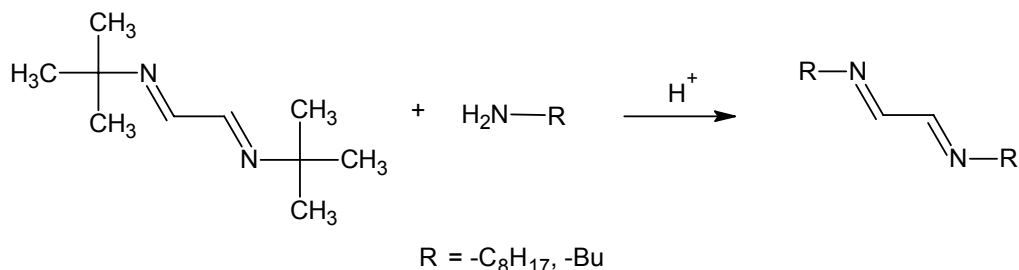


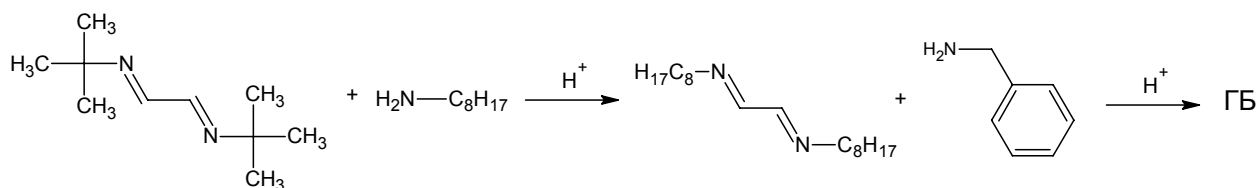
Таблица 3

Данные ИК-спектроскопии

Соединение	Полосы поглощения в ИК-спектре, см ⁻¹
Диоктилдиимин глиоксаля	2955, 2924, 2853 (CH ₃ , CH ₂); 1629 (C=N)
Дибутилдиимин глиоксаля	2968, 2927, 2862 (CH ₃ , CH ₂); 1632 (C=N)
Гексааллилгексаазаизовюрцитан	1640 (C=C), полосы на 3500 – 3000 отсутствуют

В таблице 3 представлены спектральные характеристики полученных соединений. Диоктилдиимин глиоксаля представляет собой кристаллический продукт с $T_{\text{пл}} = 38^\circ\text{C}$, выход 44 %, в то время как дибутилдиимин глиоксаля – жидкость.

При взаимодействии диоктилдиимина глиоксаля, полученного из дипрет-бутилдиимина глиоксаля, с бензиламином также образуется ГБ с выходом 4,8 %:



Таким образом, обнаружена реакция переиминирования N,N'-дипрет-бутилэтан-1,2-диимина бутил-, или октиламином. В случае взаимодействия дипрет-бутилдиимина глиоксаля с бензил- или аллиламином реакция протекает с образованием гексабензил- или гексааллилгексаазаизовюрцитана, соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nielsen A.T., Nissan R.A., Vanderah D.J. // J.Org. Chem. – 1990. – V. 55. – P. 1459 – 1466.
2. Kliegman; Barnes // Tetrahedron. – 1970. – V. 26. – P.2555 – 2558.