

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ БЕНЗОКСИАМИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ И ГЛИОКСАЛЕМ

нитрил и вода. Некоторые эксперименты проводили в присутствии каталитических количеств муравьиной кислоты. Мольное соотношение бензоксимиин:глиоксаль было равным 2,2:1, которые обычно используются для синтеза каркасных производных. В результате была получена смесь двух продуктов, которые удалось выделить в индивидуальном виде. Во всех опытах наблюдалось преобладание продукта **9**.

Проведение реакции в концентрированном растворе глиоксаля дает аналогичную смесь продуктов, но бензоксидиимин глиоксаля в данных условиях образуется без дополнительного выделения.

Таблица 1 – Зависимость выхода бензоксидиимина глиоксаля от условий реакции

Растворитель	Катализатор	Выход, %
CH ₃ CN	HCOOH	18,28
CH ₃ CN:H ₂ O=10:1	HCOOH	16,79
H ₂ O	HCOOH	16,01
CH ₃ CN	-	21,00
-	-	32,54

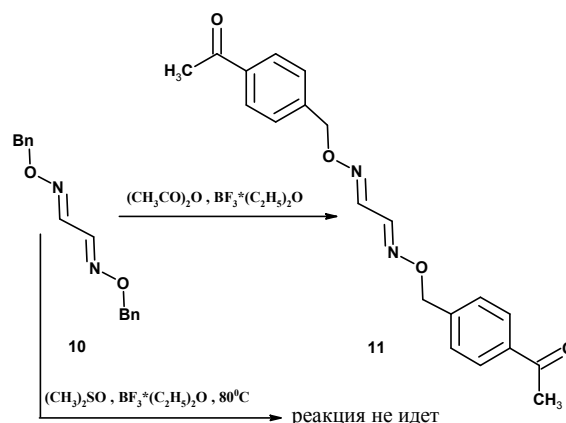
Для определения возможности преобразования полученного бензоксидиимина глиоксаля в каркасные структуры были проведены реакции в уксусном ангидриде и в диметилсульфоксиде в присутствии каталитических количеств эфира трехфтористого бора.

В случае диметилсульфоксида было установлено, что, несмотря на увеличение времени реакции до 5 суток и постепенном повышении температуры до 80°C, в данных условиях исходное вещество не вступает в реакцию.

В случае использования уксусного ангидрида в качестве растворителя было установлено, что происходит ацилирование ароматических групп в пара-положение с выходом 99% в течение 2 часов.

Полученные данные показали, что полученный бензоксидиимин глиоксаля проявляет устойчивость к структурным преобразованиям и разрушению в жестких условиях.

Таким образом, при конденсации исследуемого бензоксимиина с водным раствором формальдегида был получен бензоксидиимин формальдегида с выходом 96%. Бензоксидиимин формальдегида самопроизвольно переходит в 1,3,5-бензоксидиимин-1,3,5-триазадициклогексан, что показывает способность исследуемого оксима к очень легкой тримеризации.



Конденсацией бензоксимиина с глиоксалем в различных условиях была получена смесь бензоксимоимина глиоксаля и бензоксидиимина глиоксаля, которая была успешно разделена простым методом – перекристаллизацией из ацето-нитрила. Тримеризация бензоксидиимина глиоксаля не наблюдается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Температуру плавления определяли на приборе для определения точки плавления фирмы "Stuart", модель SMP 30. ИК-спектры соединений регистрировали на приборе "Инфралюм ФТ-801". Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на приборе "Bruker AM-400" с рабочей частотой 400,13 МГц для ядер ¹H и 100,61 МГц для ядер ¹³C, растворитель – DMSO-d₆.

Получение бензоксимиина (6). Методика получения ранее описана в литературе [13]. К раствору 21,33 г (0,09 моль) N-бензоксифталимида в 400 мл дихлорэтана по каплям прибавляют 29,1 мл водного гидразина. Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре при перемешивании 3 часа, затем отфильтровывают. Фильтрат трижды промывают 2М раствором гидроксида натрия по 400 мл, затем дважды насыщенным раствором хлорида натрия по 400 мл. Органическую фракцию сушат сульфатом натрия и отгоняют растворитель. Продукт – желтое масло с резким запахом. Выход 83%. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3314, 3030, 2908, 1583, 737, 696. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 7,33(м, 5H, Ar); 6,07(с, 2H, NH₂); 4,58(с, 2H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 138,72; 128,61; 127,99; 77,34.

Получение бензоксидиимина формальдегида (7). Водный раствор формальдегида в количестве 2,96 мл по каплям прибавляют к 4,92 г (0,04 моль) бензоксимиина. Реакционную массу выдерживают 4,5 часа при температуре 30°C. После окончания выдержки ор-

ганическую фазу отделяют, водную фазу экстрагируют хлористым метиленом 2 раза по 5 мл. Органические фазы объединяют и упаривают. Получают продукт в виде желтого масла в количестве 5,18 г (96%). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3032, 2928, 1612, 1454, 1361. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,41(м, 5H, Ar); 7,13(д, 1H, CH_2); 6,51(д, 1H, CH_2); 5,18(с, 2H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 137,69, 128,99, 76,07, 75,39.

1,3,5-бензоксидиимин

Бензоксидиимин формальдегида в течение суток кристаллизуется в плотно закрытой таре в виде белых игольчатых кристаллов с $T_{\text{пл}} = 107,5-109^\circ\text{C}$. Аналитические данные подтверждают структуру 1,3,5-бензоксидиимина: ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3025, 2914, 2839, 1960-1760 – серия уширенных полос, 1452, 1359, 1169. Спектр ЯМР ^1H (при 50°C), δ , м.д.: 7,32 (м, 15H, Ar), 4,63(с, 6H, CH_2), 3,90(с, 6H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C (при 50°C), δ , м.д.: 137,57(C), 127,79(Ar), 73,86 (O- CH_2), 72,34 (N- CH_2).

Получение бензоксидиимина (10). К 2,70 г (0,022 моль) бензоксидиимина прибавляют 1,20 мл водного глиоксаля. Реакционную массу выдерживают при комнатной температуре 7,5 часов. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Выход 0,87 г (32,5%). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3032, 2918, 1451, 729, 689. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,84(с, 2H, $\text{CH}=\text{N}$); 7,39(м, 10H, Ar); 5,19(с, 4H, CH_2). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 145,56; 136,84; 128,53; 77,39.

Ацетилирование бензоксидиимина.

0,37 г (0,0013 моль) бензоксидиимина растворяют в 3 мл уксусного ангидрида. Раствор выдерживают 2 часа при комнатной температуре, затем прибавляют 1 каплю эфира трифторида бора и выдерживают при комнатной температуре еще 25 часов. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 3 раза по 10 мл дистиллированной водой, а затем перекристаллизовывают из метанола. Полученный белый мелкокристаллический осадок имеет температуру плавления $164-166^\circ\text{C}$. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3032, 2938, 1768, 1694, 1458. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7,43(м, 8H, Ar); 7,29 (с, 2H, $\text{CH}=\text{N}$); 5,01 (с, 4H, CH_2); 2,12 (д, 6H, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 173,38; 168,45; 134,90; 129,01; 79,74; 76,05; 21,01.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Currie A.C. Base-catalysed Reactions of Glyoxal. Part I. 1,4-Diformyl- and 1,4-Bismethylsulphonyl- De-

rivatives of 2,3,5,6-tetrahydropiperazines / A.C. Currie, A.H. Dinwoodie, G. Fort, J.M.C. Thompson // J. Chem. Soc. – 1967. – Vol. – P.491-496.

2. Dinwoodie A.H. Base-catalysed Reactions of Glyoxal. Part II. 2,3,5,6-Tetrahydropiperazine-1,4-disulphonic Acid Derivatives / A.H. Dinwoodie, J.A. Gibson, J.B. Parker // J. Chem. Soc. – 1967. – Vol. – P.496-497.

3. Kliegman J.M. Glyoxal Derivatives – I. Conjugated valiphatic diimines from glyoxal and aliphatic primary amines / J.M. Kliegman, R.K. Barnes // Tetrahedron. – 1970. – Vol. 26. – P. 2555-2560.

4. Kliegman J.M. Glyoxal Derivatives II. Reaction of Glyoxal and Aromatic Primary Amines / J.M. Kliegman, R.K. Barnes // J. Org. Chem. – 1970. – Vol. 35. – P. 3140-3143.

5. Whitfield G.F. Clarification of Acid-Catalyzed Reaction of Glyoxal with Carbamate Esters / G.F. Whitfield, R. Johnson, D. Swern // J. Org. Chem. – 1972. – Vol. 37. – P.95-99.

6. Nielsen A.T. Poliazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzil-2,4,6,8,10,12-hexaazatertacyclo [5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]dodecanes from Glyoxal and Benzilamines // J. Org. Chem. – 1990. – Vol. 55. – P.1459-1466.

7. Respondek J. Reaction Product of Formaldehyd and O-Benzylhydroxylamine: A Schiff Base? / Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie. – 1984. – Vol. 39. – №8. – P. 1154-1155.

8. Martinez-Aguilera L. N-BH₃ Adducts of Trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes with Stable Stereogenic Nitrogen Atoms, Stereochemical Study / L. Martinez-Aguilera, G. Cadenas-Pliego, R. Contreras, A. Flores-Parra // Tetrahedron: Asymmetry. – 1995. - Vol. 6. – № 7. – P. 1585-1592.

9. Parker D.D. Synthesis and Polymerization Studies of Formaldehyde Oxime and its Derivatives / D.D. Parker, A.B. Padias, H.K. Hall // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2000. – Vol. 38. – P. 1866-1872.

10. Pang Li-Ling. Synthesis of N-substituted 1,3,5-triazacyclohexanes catalyzed by starch sulfuric acid / Li-LingPang and all // Asian Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 22. – № 2. – P. 1097-1102.

11. Zimmermann B. Preparation of Methine Homologues of Aldehydes and Carboxylic Acids / B. Zimmermann, H. Lerche, T. Severin // Chem. Ber. – 1986. – Vol. 119. – № 9. – P. 2848-2858.

12. Alexakis A. Chiral Amino Templates: Diastereoselective Addition to Hydrazones; An Asymmetric Synthesis of α -Amino Aldehydes / A. Alexakis, N. Lensen, J. Tranchier, P. Mangeney // Synthesis. – 1995. – № 8. – P. 1038-1050.

13. Zengquan Wei. Synthesis, in Vitro Antimicrobial and Antibacterial Evaluation of IMB-070593 Derivatives Containing a Substituted Benzyloxime Moiety / Wei Zengquan and all // Molecules. – 2013. – Vol. 18. – № 4. – P. 3872-3893.