

Селективность реакции халконов с производными анилина

© **Быков Ярослав Валерьянович, Пак Викентий Данилович**и **Яганова Надежда Николаевна***Кафедра общей химии. ФГБОУ ВПО «Пермская ГСХА» им. академика Д.Н. Прянишникова.**Ул. Петропавловская, 23. г. Пермь, 614000. Пермский край. Россия.**Тел.: (3422) 12-95-68. E-mail: VykovJaV@mail.ru*

*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

Ключевые слова: халконы, бензилиденацетофеноны, основания Шиффа, анилы халкона, *N*-(1,3-дифенилаллилиден)анилины β-ариламинокетоны, 1,3-дифенил-3-(фениламино)пропан-1-оны.

Аннотация

Взаимодействие халконов с 4-замещенными анилинами в безводном этаноле в присутствии гидрохлорида соответствующего амина приводит к образованию продуктов координации по этиленовой связи или карбонильной группе. Образование синтетически труднодоступных *N*-(1,3-дифенилаллилиден)анилинов зависит от характера заместителей в халконе и ариламине.

Введение

Непредельные кетоны общей формулы $Ar-CH=CH-C(O)-Ar$ являются амбидентными электрофилами и, следовательно, с азотистыми нуклеофильными реагентами (ариламинами) могут вступать в реакцию по двум реакционным центрам ($C=C$ и $C=O$), что обуславливает в определенных условиях возможность образования β-ариламинокетонов или анилов халкона.

В ряде работ указывается на легкое образование аминокетонов [1-3]. Так, S. Patai приводит данные, указывающие на невозможность протекания прямой координации ненасыщенных кетонов с аминами, приводящей к образованию азометинов. Такая реакция, по его мнению, приводит лишь к образованию продукта присоединения по кратной C–C связи. [1]

Аналогичные результаты были получены американскими учеными J. Eich и другие при попытке получения анила халкона взаимодействием бензальацетофенона и анилина в присутствии катализатора $(PhNH_2)_2 \cdot ZnCl_2$ в среде азота при нагревании до 175-180 °C или при катализе безводным ацетатом натрия [2].

Согласно исследованиям японских ученых взаимодействие α,β-непредельных кетонов с аминами приводит к образованию β-ариламинокетонов вместо ожидаемых кетиминов. Азометины халкона им удалось получить только при использовании фосфорорганических производных – имидоилтрифосфонийметилдов в реакции с бензальдегидами (аналог реакции Виттига) [3].

J. Eich и другие описали получение незамещенного анила бензальацетофенона конденсацией халкона с металлорганическим производным анилина – бис(дихлоралюминий)фенилимидом в толуоле [2].

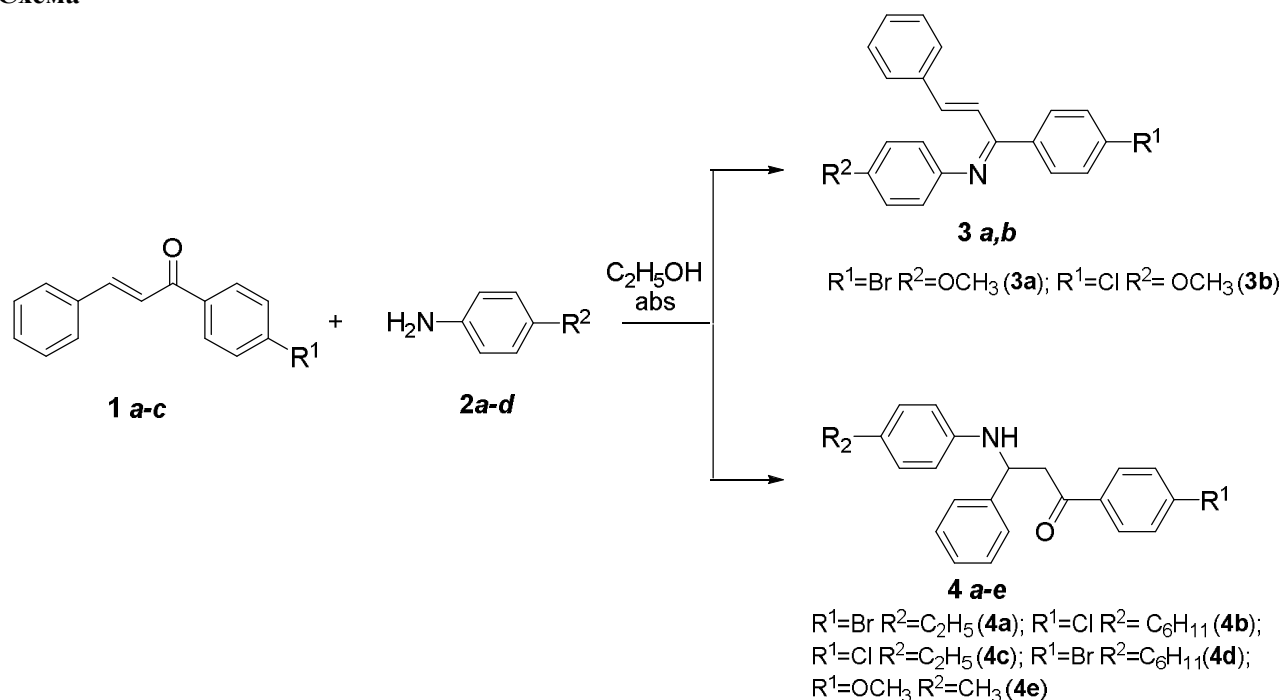
Приведенные выше сведения говорят о незначительном количестве синтетических методов получения азометинов халкона и отсутствии прямых способов иминирования бензальацетофенонов, которые могут быть использованы как синтоны в получении азаароматических гетероциклов [4]. Ликвидацию этого пробела синтетической органической химии и ставит целью данная работа.

Результаты и их обсуждение

Анализ приведенных выше данных показывает, что реакция анилина и его производных с бензальацетофенонами региоспецифична и приводит только к образованию β-ариламинокетонов – продуктов присоединения по двойной углерод-углеродной связи халконов. Нами

впервые установлено, что эта реакция может протекать по второму направлению с участием карбонильной группы амбидентных халконов, приводящему к образованию оснований Шиффа.

Схема



Образование оснований Шиффа (**3a,b**) возможно только при следующих условиях: 1) в *para*-положении ацетофенонового фрагмента молекулы халкона должен находиться электроноакцепторный заместитель; 2) в *para*-положении производного анилина должен находиться электронодонорный заместитель. Предполагаемое пороговое значение константы Гаммета для заместителей в амине $\sigma = -0.268$, выше которого даже при использовании указанной комбинации заместителей в кетоне и амине исключительно происходит образование β-ариламинокетонов (**4a-e**). Эти условия указывают на важную роль электронного фактора заместителей в осуществлении синтеза анилов халкона.

Экспериментальная часть

Строение всех полученных соединений доказано с помощью методов масс- и ЯМР ¹H спектров.

Спектры ЯМР ¹H сняты на приборе Mercury 300BB (300Мгц), внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры сняты на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 6890N/5975B, колонка HP – 5ms (30м x 0.25мм, 0.25μм), газ-носитель – гелий, ионизация электронным ударом.

Общая методика синтеза соединений 3 a,b и 4 a-e: смесь эквимолекулярных количеств (по 0.006 моль) халкона 1 и амина 2 в присутствии катализатора – гидрохлорида соответствующего амина (0.0006 моль) нагревали в 3 мл абсолютного этанола в запаянной ампуле при 100 °C в течение двух часов. Ампулу охлаждали и выдерживали при комнатной температуре до окончания кристаллизации. Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси этанол-бензол в объемном соотношении 1:1.

N-(1-(4-Бромфенил)-3-фенилаллилиден)-4-метоксианилин (3a) Выход 61% Вещество плавится при 93 °C. Спектр ЯМР ¹H, (CDCl₃), δ, м.д.: 3.83 (3H, с, OCH₃), 6.60 (1H, д, CH-Ar), 6.67 (1H, д, CH-C=N) 6.75-7.02 (13H, м, Ar). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 391.06 (99.7), 392.06 (24), 393.06 (100), 394.06 (23.4), 395.06 (3)

N-(1-(4-Хлорфенил)-3-фенилаллилиден)-4-метоксианилин (3b) Выход 65% Вещество плавится при 157 °C. Спектр ЯМР ¹H, (CDCl₃), δ, м.д.: 3.83 (3H, с, OCH₃), 6.60 (1H, д, CH-Ar), 6.68 (1H, д, CH-C=N) 6.72-7.48 (13H, м, Ar). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 347.11 (100), 348.11 (24), 349.1 (32), 350.11 (7.7), 349.11 (3)

1-(4-Бромфенил)-3-(4-этилфениламино)-3-фенилпропан-1-он (4a) Выход 89% Вещество плавится при 131 °C. Спектр ЯМР ¹H, (CDCl₃), δ, м.д.: 1.10 (3H, т, CH₃(Et)), 2.46 (2H, кв, CH₂(Et)), 3.38 (2H, д, CH₂), 4.89 (1H, т, CH), 6.39-7.68 (13H, м, Ar).

1-(4-Хлорфенил)-3-(4-циклогексилфениламино)-3-фенилпропан-1-он (4b) Выход 70% Вещество плавится при 129 °С. Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3), δ , м.д.: 1.26-1.77 (11H, м, C_6H_{11}), 3.37 (2H, д, CH_2), 4.84 (1H, т, CH), 6.38-7.44 (13H, м, Ar).

1-(4-Хлорфенил)-3-(4-этилфениламино)-3-фенилпропан-1-он (4c) Выход 73% Вещество плавится при 112 °С. Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3), δ , м.д.: 1.10 (3H, т, $\text{CH}_3(\text{Et})$), 2.44 (2H, кв, $\text{CH}_2(\text{Et})$), 3.38 (2H, д, CH_2), 4.89 (1H, т, CH), 6.38-7.75 (13H, м, Ar).

1-(4-Бромфенил)-3-(4-циклогексилфениламино)-3-фенилпропан-1-он (4d) Выход 75% Вещество плавится при 134 °С. Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3), δ , м.д.: 1.21-1.77 (11H, м, C_6H_{11}), 3.43 (2H, д, CH_2), 4.88 (1H, т, CH), 6.43-7.67 (13H, м, Ar).

1-(4-Метоксифенил)-3-(4-метилфениламино)-3-фенилпропан-1-он (4e) Выход 69% Вещество плавится при 106 °С. Спектр ЯМР ^1H , (CDCl_3), δ , м.д.: 2.11 (3H, с, CH_3), 3.39 (2H, д, CH_2), 3.85 (3H, с, OCH_3), 4.92 (1H, т, CH), 6.42-7.90 (13H, м, Ar).

Выводы

1. Исследование реакции амбидентных халконов с ариламинами позволило установить селективность процесса, приводящего к образованию β -ариламинокетонов или азометинов халкона. Установлено, что направление реакции связано с электронными эффектами заместителей ариламинов и ацетофеноновых фрагментах халконов.
2. Разработан простой препаративный метод получения синтетически труднодоступных азометинов халкона прямым иминированием бензальацетофенонов по карбонильной группе.

Благодарность

Работа выполнена Международной исследовательской группой ученых (РФ, США) при финансовой поддержке Министерства образования Пермского края (2012-2014).

Литература

- [1] S. Patai. The chemistry of carbon-nitrogen double bond. *London-New York-Sydney-Toronto: Interscience Publisher*. 1970. P.66.
- [2] J. Eisch, R. Sanches. Selective oxophilic imination of ketons with bis(dichloroaluminium)phenylimide. *J. Org. Chem.* 1986. Vol.51. P.1848-1851.
- [3] H. Yoshida, T. Ogata, S. Inokawa. The structure and reactions of imidoyl triphenylphosphonium methylides. *Bull. of the chemical soc. Of Japan*. 1977. Vol.50 (12). P.3315-3319.
- [4] Онищенко А.С. Диеновый синтез. М.: АН СССР. 1963. С.528-530.