

УДК 54

DOI 10.21661/r-561258

Кажанова Татьяна Владимировна

**РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АМИНОАЦЕТАНИЛИДОВ
И ФТОРИРОВАННЫХ АЛКЕНИЛАНИЛИНОВ
МЕТОДОМ ОЗОНИРОВАНИЯ**

Аннотация: *последовательным превращением различных N-алкениланилинов с метильными и фторированными заместителями в бензольном ядре, через промежуточных стадий – алкенилирования, хлорацетилирования, конденсации и озонирования получены соответствующие аминоспирты, которые могут проявлять биологическую активность.*

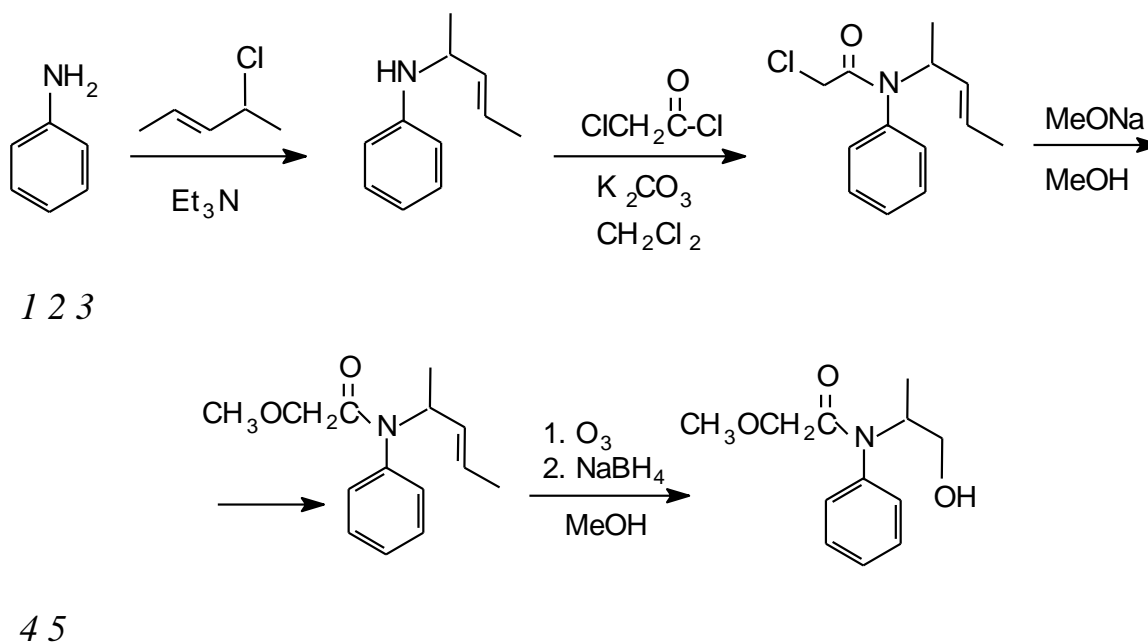
Ключевые слова: *N- и C- алкениланилины, фторзамещенные амины, алкенилирование, хлорацетилирование, конденсация, препарат ридомил, озонирование, аминоспирты.*

Некоторые N- и C- алкениланилины используются как регуляторы роста, эффективные средства борьбы с фитофторозом картофеля [1], ингибиторы биосинтеза хитина млечной огневки [2].

Кроме того они успешно используются в получении ценных алкалоидов [3; 4]. Реакцией алкенилирования анилина (1) хлорпентеном в триэтиламинe с высоким выходом получено соединение N-(1-метилбутен-2-ил-1)анилин (2) [5], хлорацетилированием которого в толуоле в присутствии K_2CO_3 синтезировали N-ацетил-N-(1-метилбутен-2-ил-1)анилин (3) с выходом 92%. Конденсация соединения 3 с метоксидом натрия в метаноле [1] приводит к N-метоксиацетил-N-(1-метилбутен-2-ил-1)анилину (4) с выходом 68%. Окисление соединения 4 изучалось с целью разработки более удобного способа получения аналога известного антифитофторозного препарата ридомила. Озонирование вещества 4 и последующая обработка $NaBH_4$ приводит к N-(2-метоксиацетил)-N-(1-гидроксипропил-2)анилину (5) с выходом 35–45% [1]. При пропускании эквивалентного количества озона через раствор в смеси циклогексана и метанола

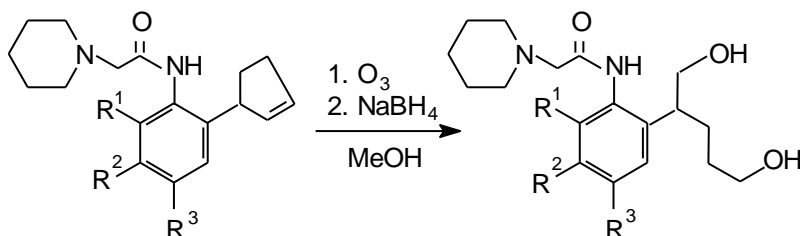
вещества 4 не удалось достичь полного исчезновения олефина 4. Соотношение исходного амина 4 к продукту 5 составляло 1.5:1. При проведении же реакции в метаноле соотношение в 3-х опытах варьировало в пределах 1:1–1:0.7 (по данным ЯМР¹H -анализа).

Структура полученных соединений однозначно установлена спектрами ИК-, ЯМР ¹H, ¹³C и данных элементного анализа. Так, в ИК-спектрах всех соединений представлена характерная полоса поглощения ОН-группы при $\nu = 3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. В спектре ЯМР ¹H амина 5 метильные протоны пропанольного фрагмента резонируют при $\delta=0.96$ м.д. в виде дублета с КССВ 6.99 Гц. Протоны при углеродном атоме С-1' резонируют в виде мультиплетного сигнала в области $\delta=3.40$ м.д [2].



Метиновый протон претерпел сдвиг в более сильное поле ($\delta=4.81$ м.д.) по сравнению с тем же протоном исходного вещества 4 ($\delta=5.25$ м.д.). Расположение остальных сигналов протонов соединения 5 существенно не отличается от сигналов олефина 4. В спектре ЯМР ¹³C сигнал метильного углеродного атома пропанолового фрагмента сместился в более сильное поле ($\delta=14.73$ м.д.). Сигнал углеродного атома С-1' в пропанол 5 прослеживается в области $\delta=64.45$ м.д., а сигнал углеродного атома С-2'наблюдается при $\delta=53.62$ м.д [11].

Озонирование [7,7] 2-алкениланилинов 6, 7 и 8 в метаноле с последующей обработкой NaBH_4 легко приводят к N-{2-[2-(1,5-дигидроксипентил- (9), N-{2-[2-метил-6-(1,5-дигидроксипентил- (10) и N-{2-[2-(1,5-дигидроксипентил-2)-(11) фениламино]-4,5-дифторфениламино]-2-оксоэтил}пиперидинам с выходами 66, 63 и 59%, соответственно [8–11].

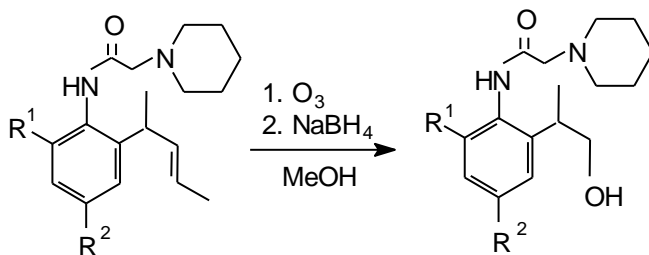


6–8 9–11

$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ (6, 9); $\text{R}^1=\text{Me}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ (7, 10); $\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{F}$ (8, 11).

В спектрах ЯМР ^1H диолов 9–11 протоны Н-1'' и Н-5'' резонируют в области $\delta=3.70$ м.д. и 3.45 м.д., соответственно. В области $\delta=4.80$ м.д. проявляются сигналы протонов гидроксильных групп. В спектре ЯМР ^{13}C соединений 9–11 углеродные атомы С-1'' и С-5'' резонируют в области 67 и 62 м.д., соответственно. Сигналы углеродных атомов С-2'', С-3'' и С-4'' прослеживаются в области $\delta=28.29$ и 41 м.д., соответственно. Сигналы ароматических углеродных атомов в спектре ЯМР ^{13}C соединения 11 расщепляются на ядрах фтора и прослеживаются в виде дублетов (С-1', С-2', С-3', С-6') с КССВ 17–20 Гц. КССВ сигналов углеродных атомов С-4' и С-5,' непосредственно связанных с атомом фтора, составляют 216–223 Гц.

Окисление соединений 12 и 13 в тех же условиях приводит к N-{2-[2,4-диметил-6-(1-гидроксипропил- (14) и N-{2-[4-метил-2-(1-гидрокси-пропил-2)-(15) фениламино]-2-оксоэтил}пиперидинам с выходами 60%.



12, 13 14, 15

$R^1=H$, $R^2=Me$ (12, 14), $R^1=R^2=Me$ (13, 15).

В спектрах ЯМР 1H аминоспиртов 14, 15 метильные протоны пропанолового фрагмента резонируют в области $\delta=1.16$ м.д. в виде дублета с КССВ 7.07 Гц. Метиновый протон Н-2'' резонирует при 4.33 м.д., а метиленовые протоны Н-1'' при $\delta=3.64$ м.д. в виде мультиплетных сигналов. Сигналы протонов остальных групп соединений 14, 15 не претерпели существенных изменений по сравнению с исходными веществами 96, 102.

В спектрах ЯМР ^{13}C аминоспиртов 14, 15 пропаноловые углеродные атомы С-1'', С-2'' и С-3'' резонируют в области $\delta=68$, $35\div 37$ и $17\div 18$ м.д., соответственно [2; 11].

Список литературы

1. Абдрахманов И.Б. N-(1-метил-2-бутенил)-N-(2-этоксиацетил)анилин в качестве регулятора роста картофеля, проявляющего фунгицидную активность против фитофтороза картофеля / И.Б. Абдрахманов, Г.А. Толстиков, И.А. Сагитдинов [и др.]. // АС СССР. – №1489133.
2. Казицина Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масспектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина, Н.Б. Куплецкая. – М.: МГУ, 1979. – С. 77.
3. Danishefsky S., Phillips G.B. A rapid route to ergot precursor via aza-claisen rearrangement // Tetrahedron Lett. – 1984. – V. 25. – P. 3159–3162. DOI 10.1016/S0040-4039(01)90997-9. EDN XQWINP
4. Мустафин А.Г. Ароматическая аминоперегруппировка Кляйзена в синтезе эллиптицина / А.Г. Мустафин, И.Н. Халилов, И.Б. Абдрахманов [и др.] // ХПС. – 1989. – Т. 6. – С. 816.
5. Власенко Э.В. Оценка обезболивающего действия фенаридина при его комбинировании со средствами, применяемыми в анестезиологической практике / Э.В. Власенко, Л.К. Дургаян, А.С. Азливян [и др.]. // Фарм. и токс. – 1991. – Т. 54. №3. – С. 17–20.
6. Геворгян Г.А. Синтез и биологическая активность гидрохлоридов (-фенил-(-амино-[3-фтор-4-метокси] пропиофенонов и продуктов их восстано-

ления / Г.А. Геворгян, С.А. Габриелян, Э.В. Власенко [и др.] // Хим. фарм. журн. – 1987. – №4. – С. 419–425.

7. Муракина Л.К. Болеутоляющее действие волтарена и метиндола, определяемое на воспаленной ткани / Л.К. Муракина // Фармакол. и токсикол. – 1983. – №2. – С. 75.

8. Исикава Н. Соединения фтора. Синтез и применение / Н. Исикава. – М.: Мир, 1990.

9. Мокрушина Г.А. Направленный синтез фторхинолонкарбоновых кислот / Г.А. Мокрушина, С.Г. Алексеев, В.Н. Чарушин [и др.] // ЖВХО. – 1991. – Т. 36. №4. – С. 447–455.

10. Толстиков Г.А. N-(2,6-дифторбензоил)-N(-[2,4,6-трис-3Е-пентен-2-ил] фенил мочевины, обладающая инсектицидной активностью, инсектицидный состав для борьбы с мельничной огневкой / Г.А. Толстиков, В.Н. Одинокоев, О.С. Куковинец [и др.] // Патент России. №2090556.

11. Кажанова Т.В. Синтез новых азогетероциклов и анилидов на основе ОРТО-(цикло)алкениланилинов: дис. ... канд. хим. наук / Т.В. Кажанова. – Уфа, 2000. – EDN QDCVZH

Кажанова Татьяна Владимировна – канд. хим. наук, доцент Филиал ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина» в г. Оренбурге, Россия, Оренбург.
