

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ МЕТАЛКЕТИЛОВ И ДИАНИОНОВ КЕТОНА МИХЛЕРА С 1-НАФТИЛАМИНОМ

Самаркандский государственный университет, Самарканд, Узбекистан E-mail
turaevad@rambler.ru

Аннотация. Настоящая работа является продолжением изучения найденной нами конденсации металлкетиллов и дианионов кетонов с ароматическими аминами - бензофенона с анилином [1,2]. На основе реакции металлкетиллов и дианионов кетона Михлера с 1- нафтиламином разработан принципиально новый метод конденсации кетиллов и дианионов с ароматическими аминами приводящий к образованию азометина (шиффового основания).

Ключевые слова: Ион-радикал, анион-радикал, ион-радикальный синтез, конденсация, анион-радикальная конденсация, азометины, шиффовы основания.

Перевод органической молекулы в ион-радикальное состояние сопровождается изменением электронного состояния. Это вызывает увеличение реакционной способности органических соединений. Развитие органической химии ион-радикалов в последнее время привело к серьёзному обогащению практики органического синтеза. Ион-радикалы отличаются от исходных молекул только изменением общего числа электронов, разрыва или образования о-связей при этом не наблюдается. Они обладают двойственным характером: содержат неспаренный электрон и потому близки к радикалам, несут заряд и потому близки к ионам. Будучи радикальными, рассматриваемые частицы склонны к реакциям с радикалами и, как все радикалы, могут диспропорционировать и рекомбинировать. Являясь одновременно ионными, они способны к реакциям с частицами, несущими положительный заряд. Поскольку неспаренный электрон в ион-радикалах находится на орбитали, охватывающей все атомы молекулы, наблюдается определенное распределение спиновой плотности между отдельными атомами. От этого распределения зависит активность тех или иных центров ион-радикальной молекулы. Для органического синтеза важны такие свойства ион-радикалов как стабильность, устойчивость к активным компонентам среды, способность к распаду в нужном направлении. Ион-радикальный метод синтеза является единственным для некоторых органических соединений [3-5]. В данной работе, продолжая исследование найденной ранее конденсации анион-радикалов ароматических кетонов: металлкетиллов и дианионов бензофенона, кетона Михлера с анилином и, разработанного на основе конденсации нового метода синтеза шиффовых оснований [6,7], изучена аналогичная конденсация металлкетиллов и дианионов кетона Михлера с 1-нафтиламином с целью получения азометиновых красителей.

Двойная связь углерод-азот как функциональная группа по своему значению в органической химии соперничает с двойной связью углерод-кислород, а в некоторых отношениях превосходит её. Азометины находят широкое применение как в медицине [8- 10], так и в химии красящих веществ. Азометиновые красители способны окрашивать не только синтетические волокна, но и натуральные волокна животного происхождения [11].

Известно, что ароматические кетоны вступают в реакцию конденсации с ароматическими аминами с большим трудом: при высокой температуре и кислотном катализе, приводя к образованию соответствующих анилов [12].

Для осуществления поставленной задачи, реагент К-кетил кетона Михлера получали при взаимодействии кетона Михлера и калия в среде сольватирующего растворителя - абсолютного тетрагидрофурана в атмосфере тщательно очищенного сухого азота. При этом образовался кетил в виде темно-синего раствора:

После добавления к нему свежеперекристаллизованного 1-нафтиламина через сутки окраска раствора изменилась в коричневый цвет. Соответствующей обработкой реакционной смеси был выделен азометиновый краситель - бис - 4,4'- диметиламинодифенилметин-1-нафтиламин с высоким выходом.

Краситель был идентифицирован получением его по известной в литературе методике - конденсацией кетона Михлера и нафтиламина в избытке безводного хлористого цинка. Идентичность обоих образцов была доказана хроматографически, а также пробой смешения температур плавления: Полученное шиффово основание при кислотном гидролизе приводило к образованию кетона Михлера и 1-нафтиламина:

Кроме основного продукта анила, в реакции также образуется карбинол - кристаллический фиолетовый. Образование карбинола согласуется с данными, полученными ранее для К-кетилов ароматических кетонов [13,14].

При использовании натрия вместо калия направление реакции изменяется. В качестве основного продукта также образуется азометиновый краситель, но выход его уменьшается до 20%.

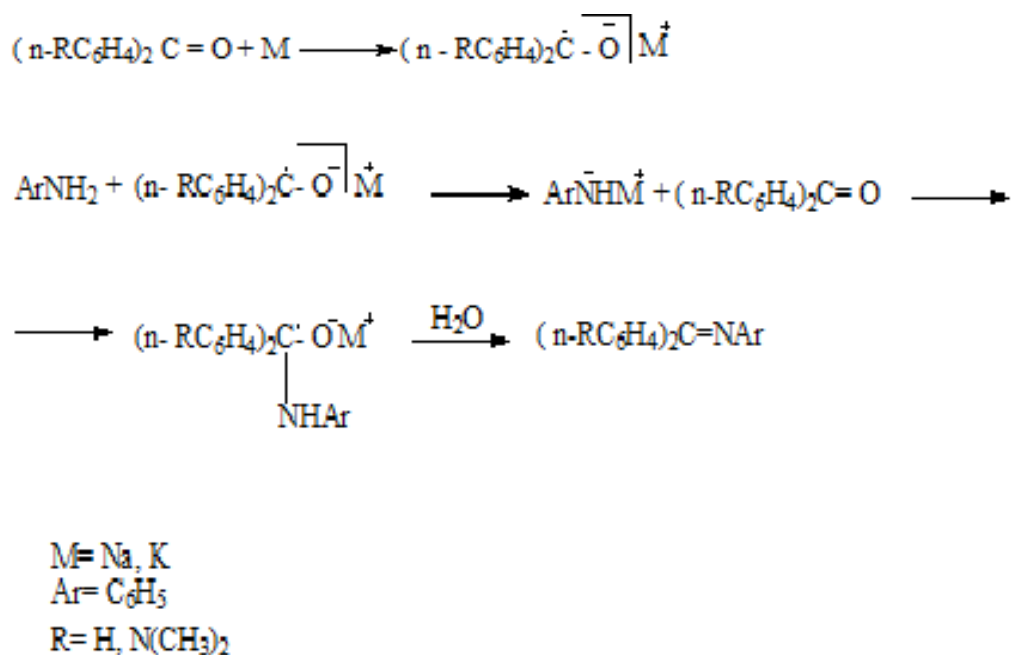
Наряду с конденсацией, в этом случае, происходит диспропорционирование и образование 4,4'-бис-диметиламинобензгидрола (16,5%), п-1Ч[,>Г-диметиламинобензойной кислоты (10%).

В реакции Li-кетила кетона Михлера с 1-нафтиламином направление реакции изменяется. В качестве основного продукта образуется 4,4'-бис-диметиламинобензгидрол (30%), то есть происходит восстановление Li-кетила кетона Михлера. Образующийся в данных условиях продукт восстановления Na-, Li-кетилов кетона Михлера -4,4'-диметиламинобензгидрол идентифицирован получением данного соединения в реакции кетона Михлера с натрием (холостой опыт). Хроматографически в системе хлороформ была показана идентичность обоих образцов.

Таким образом, в реакциях калий-, натрий-кетилов кетона Михлера с 1-нафтиламином основным направлением является конденсация с образованием азометинового красителя - 4,4'-бис-диметиламинобензофенонанила с высоким выходом (68%, 24% соответственно). Побочно образуется 4,4'-бис-диметиламинобензгидрол, кристаллвиолет и п-N,N'-диметиламинобензойная кислота.

Кетил лития проявляет наименьшую активность, конденсация не происходит. Вероятно, это связано с тем, что кетил лития обладает низкой основностью и поэтому не способен к метаплированию 1-нафтиламина, имеющему место на предварительной стадии нуклеофильной конденсации, то есть в данной реакции 1-нафтиламин не взаимодействует и, вероятно, как ароматическое соединение выполняет роль окислительно-восстановительного катализатора (в отсутствие него диспропорционирование не происходит).

В целом реакция вероятнее всего, протекает по следующему механизму:



Для дальнейшего изучения механизма реакции конденсации были изучены реакции K-, Na-, Li-дианионов кетона Михлера с анилином.

K-дианион кетона Михлера в условиях образования кетила с удвоенным количеством металла в течение двух недель. В результате реакции K-дианиона образуются те же продукты, но с меньшими выходами: 4,4'-диметиламинодифенил-1-нафтиламин (40%), кристаллвиолет (20%).

В случае динатриевого производного образуется азометиновый краситель - 4,4'-диметиламинодифенилметин-1-нафтиламин (40%).

Li-дианион от Li-кетила отличается тем, что при использовании дилитиевого производного имеет место конденсация и образуется продукт 4,4'-бис-диметиламинодифениламин-1-нафтиламин с выходом 4%. Побочно образуется вторичный спирт 4,4'-бис-диметиламинобензгидрол с выходом 25%.

Выводы

Таким образом, в результате изученных реакций наблюдается аналогия с ранее изученными реакциями K-, Na-, Li-кетилов и дианионов бензофенона, кетона Михлера с анилином, в которых наиболее активными являлись K-, Na-кетилов бензофенона и кетона Михлера. Это приводило к образованию бензофенонанила и N-бензгидриден-1-нафтиламина с высокими выходами.

Изученные реакции протекают при комнатной температуре, в отсутствие катализаторов и дают высокие выходы целевых продуктов. Реакция представляет удобный и эффективный метод синтеза азометинов.

Resume

D.A. TURAEVA, M.A. ABDURAKHMANOVA

Study of reactions of metallketyles and dianions Michler's ketone with 1-naphthylamin

It founded that metallketyles and dianions Michler's ketone with 1-naphthylamin instead of diariloximthylation condensation proceed lightly, which leads to formation of shifts bases according to bis-4,4'-dimethylaminodiphenylmethyn-1-naphthylamin.

Keywords metallketylles, anion-radikal, ion-radikals synthesis, 1-naphthylamin, shifts bases, bis-4,4'-dimethylaminodiphenylmethyn-1-naphthylamin.

Резюме

Д.А.ТУРАЕВА, М.А.АБДУРАХМАНОВА

Изучение реакций металлкетиллов и дианионов кетона Михлера с 1-нафтиламином

Найдено, что металлкетиллы и дианионы кетона Михлера вместо реакции диарилоксиметилирования легко вступают в реакцию конденсации с образованием бис-4,4'-диметиламинодифенилметин-1-нафтиламина.

1. Тураева Д.А, Курбатов Ю.В. Новая конденсация кеттила и дианиона бензофенон-калия с анилином // ЖорХ, 2002, Т.38. Вып.11. 1748-1749 с.
2. Тураева Д.А., Курбатов Ю.В. Реакции металл-кетилов и дианионов бензофенона и кетона Михлера с анилином. //ЖОрХ., 2004, .Т.40. Вып.12. 1836-1839 с.
3. Солодовников С.П., Прокофьев А.И. Электронное строение анион-радикалов //Успехи химии, 1970. Т.39. Вып.7.
4. Тодрес З.В. Ион-радикалы в органическом синтезе. М., 1986. 228 с.
5. Мендкович А.С., Гулятья В.П. Теоретические основы химии органических радикалов. М.: Наука, 1990. 133 с.
6. Тураева Д.А., Курбатов Ю.В., New condensation reaction of K-ketyles and Benzophenon Dianion with Aniline / Abstracts the Eighth International Kioto Conference on New Aspects of Organic Chemistry. PP.257. 203. Japan (Kioto), 2000.
7. Turaeva D.A., Kurbatov Yu.V. New condensation of metallketyles and dianions of aromatic ketones with aniline // Abstracts of World Chemistry Congress IUPAC 38th Congress? Brisbane, Australif Yuli, 2001, 490. P 56..
8. Taylor M.E., Fletcher T,L.. Derivative of Fluorene.9-Arylimino Compounds // J.Org.Chem/,21, 523 (1956).
9. Коган И.М., Химия красителей. М.: Госхимиздат 1956,419.
10. Григорьева Н.Е., Зуева Р.М. Строение и окраска п-фенилзамещенных анилов глутаконового диальдегида. // Журн. Общ. Химии,- 1956,-т.26,- с. 107-111.
11. Портная Б.С., Левкоев И.И. Исследования в области азометиновых красителей. VIII. Об окраске индоанилиновых красителей — производных 2-ациламинофенолов. // Журн. Орг. Химии,- 1965,- т.1,- вып. 12,- с.2202-2212.
12. Billman J.H., K.M.Tai. Reduction of Schiff Bases. II. Benzhydrylamines and Structurally Related Compounds // J.Org.Chem., 1958. Vol.23.P. 535.
13. Курбатова А.С., Курбатов Ю.В., Ниязова Д.А. Реакция N-окиси пиридина с металлкетиами и дианионами бензофенона //Ж.ХГС, 1979. № 5. 655-658 с.
14. Курбатова А.С., Курбатов Ю.В, Ниязова Д.А. Реакция кетила бензофенонкалия с нитробензолом // ЖорХ, 1986. № 9. 2020-2021 с.

*