



АНИОН-РАДИКАЛЬНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ КЕТИЛА И ДИАНИОНА БЕНЗОФЕНОН-КАЛИЯ С АНИЛИНОМ

Дилбар Тураева

Самаркандский государственный университет

Annotatsiya: K-Ketil va dianion benzofenon bilan o'zaro ta'sirlashganda anilin kondensatsiyaga olib keladi, bu esa hosil bo'lishiga olib keladi Shiff asoslari difenilmetinanilin. Yon tomondan oqadi C-C k-Ketil benzofenon bog'lanishining parchalanishi benzoik kislota, shuningdek kamaytirish mahsuloti-benzhidrol.

Kalit so'zlar: Anion-radikal, ketil, dianion, kondensatsiya, difenilmetinanilin, tetrahydrofuran.

Аннотация: При взаимодействии K-кетила и дианиона бензофенона с анилином происходит конденсация, приводящая к образованию шиффового основания – дифенилметинанилина. Побочно протекает расщепление связи C-C K-кетила бензофенона с образованием бензойной кислоты, а также продукт восстановления – бензгидрол.

Ключевые слова: анион-радикал, кетил, дианион, конденсация, дифенилметинанилин, тетрагидрофуран.

Abstract: In the interaction of K-ketyl and the benzophenone dianion with condensation occurs with aniline, leading to the formation of a Schiff base of diphenylmethinaniline. It flows sideways cleavage of the C-C bond of K-ketyl benzophenone to form benzoic acid, as well as the reduction product – benzhydrol.

Keywords: anion-radical, ketyl, dianion, condensation, diphenylmethinaniline, tetrahydrofuran.

Ранее нами было найдено, что металлкетилы и дианионы бензофенона способны вступать в качестве реагентов в реакции анион-радикального замещения [1], а К – производные и в реакции анион-радикального диспропорционирования [2,3].

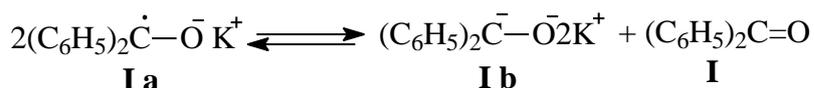
В продолжении этих работ при изучении реакции К-кетила (1а) и К-дианиона (1б) бензофенона с анилином (II) вместо анион-радикального дифенилоксиметилирования, приводящего к образованию соответствующих продуктов замещения, мы обнаружили, что происходит конденсация, приводящая к образованию дифенилметинанилина (III) с достаточно высоким выходом (70% и 44% соответственно).

Известно, что синтез ароматических азометинов из ароматических кетонов и ароматических аминов затруднен из-за их более низкой электрофильной и нуклеофильной активности соответственно. Создание связи C=N при прямой конденсации кетона с амином становится невозможным. Соединение образуется в условиях активации кетона кислотами Льюиса в качестве катализаторов при высокой температуре или при заведомо, превращении ароматического амина в более активный N-анион с реакциями металлизации гидридов щелочных металлов.

Присоединяясь к исследованию в изучении и использовании принципов переноса электронов при гомолитическом, гетероциклическом или гомо-гетероциклическом образовании и разрыве химических связей для выявления новых органических реакций, в этой работе мы наблюдаем более сложный (этап), но достаточно простой в исполнении и эффективный принцип образования анильных связей C=N. Именно в этом случае образование N-аниона и кетона происходит синхронно (“на месте”), в то время как металл-кетилы или дианионы ароматических кетонов (К-производные) взаимодействуют с ароматическим амином (анилином).

Реакция протекает в среде сольватирующего растворителя – тетрагидрофурана при комнатной температуре и сопровождается выделением водорода. Побочно протекают реакции восстановления с образованием бензгидрола (IV) и расщепления до бензойной кислоты (V).

Более низкий выход конечного продукта в случае с дианионом (1б) исключает его участие в реакции с анион-радикалом (1а) в качестве возможной реакционной формы, образующейся в результате диспропорционирования [4].

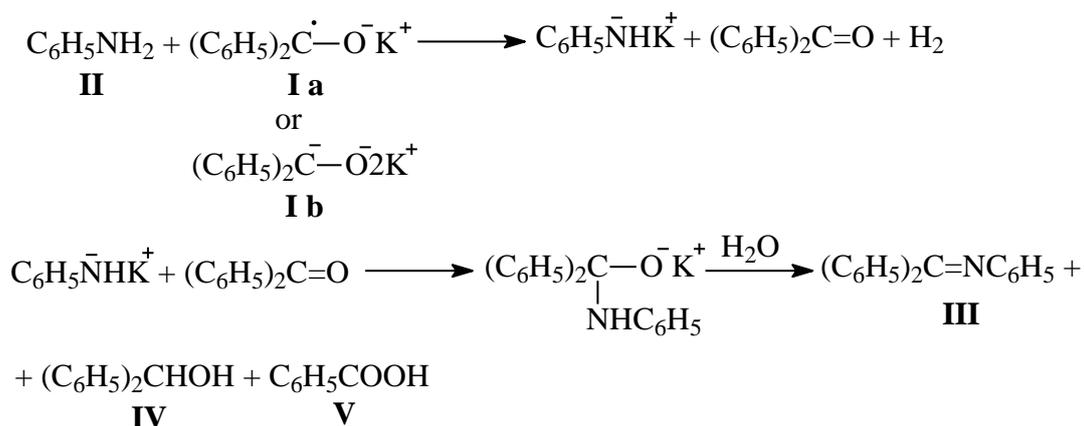


На первой стадии происходит металлирование анилина как N-H кислоты анион-радикалом бензофенон-калия как основанием – донором активного электрона, по наиболее характерному принципу одноэлектронного переноса [5] с выделением наблюдаемого в эксперименте газообразного водорода. Такого рода перенос имеет место в наиболее простой

реакции анилина даже с менее активным металлом – натрием [6], а также в проведенной нами модельной реакции анилина с калием в исследуемых условиях.

Анион-радикалы являются своеобразными бифункциональными основаниями а) как доноры слабосвязанного, активного электрона и б) как акцепторы протона [7,8]. Однако проявление основного свойства кетила бензофенон-калия как акцептора протона алкоксидным центром в этой системе и условиях практически не происходит; конечный продукт такого типа основно-кислотного взаимодействия – бензгидрол (IV) образуется лишь в следовых количествах. Более того данный процесс не характерен даже дианиону бензофенона, имеющему наряду с алкоксидным основным центром более активный карбанионный центр.

Очевидным также является участие анилид-аниона и бензофенона в ключевой стадии образования C-N – связи. Это подтверждается тем, что данная стадия является общей в механизме конденсации карбонильных соединений с аминами при основном катализе [9], а также результатами реакции заведомо полученного анилида калия с бензофеноном в идентичных условиях, которая также приводит к образованию анила (III) с высоким выходом (83 %).



Найденная конденсация может быть положена в основу разработки принципиально нового и достаточно эффективного метода синтеза шиффовых оснований, в особенности, при использовании ароматических кетонов и аминов, отличающегося введением в реакцию вместо малоактивных кетонов [10] значительно более активных стабильных кетиллов или дианионов. Последнее предопределяет значительно более мягкие условия синтеза (комнатная температура, отсутствие катализатора) и обеспечение достаточно высоких выходов целевых продуктов.

Литературы

1. Д.А.Тураева., А.С.Курбатова., Ю.В.Курбатов // ЖОрХ, 1993, Т.29, Вып.8 С.1588-1591

2. D.A.Turaeva., Yu.V.Kurbatov // J.Org.chem. Sankt-Peterburg – 1999. Vol.35. P.1116-1117.
3. Turaeva D.A., Kurbatova A.S., Kurbatov Yu.V. // Book of Abstracts 10th IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry directed towards Organic Synthesis.Versailles, France, 1999.P.490.
4. Bachmann V.E. // J. Am. Chem. Soc. 1933. Vol. 55. P.2827-2830.
5. Охлобыстин О.Ю. Перенос электрона в органических реакциях. Ростов-на-Дону: Ростов. Гос. ун-та, 1974, с. 48.
6. Foerst W. Newer Methods of Preparative Organic Chemistry. Academic, New-York, 1963.P.246.
7. Мендкович А.С., Гультяй В.П. Теоретические основы химии органических анион-радикалов. М.: Наука, 1990, с. 69.
8. Тодрес З.В. Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986, с. 20.
9. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978, с. 127.
10. Billman J.H., Tai K.M., J. Org. Chem., 1958, Vol.23. P. 535.