

54
A87

СКОМ

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

З.З.Нугуманов

КОНДЕНСАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ШИФТОВЫХ
ОСНОВАНИЙ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ β -ДИКЕТОНАМИ

(072 - органическая химия)

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Алма - Ата - 1969 г.

13

СК

Работа выполнена на кафедре химии Пермского сельскохозяйственного института им. акад. ПРЯНИШНИКОВА Д.Н. под руководством доктора химических наук, академика АН БССР КОЗЛОВА Н.С.

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук СОКОЛОВ Д.В.

Кандидат химических наук ИБРАНОВ П.С.

Диссертация отправлена на отзыв в Казанский химико-технологический институт.

Автореферат разослан

1969 г.

Защита диссертации состоится *май* 1969 г. на заседании Ученого совета Института химических наук АН КазССР, г.Алма-Ата, ул.Красина, 106.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук

Кушников

(Ю. Кушников)

Центральная научная
Библиотека
Академии наук Киргизской ССР

54
A287

В течение ряда последних лет сотрудники кафедры химии Пермского сельскохозяйственного института под руководством проф. Н.С.Козлова разрабатывают новые методы синтеза ариламинокетонов и хинолиновых соединений на основе каталитической конденсации азометинов с жирноароматическими кетонами.

В настоящей работе мы поставили своей целью изучение реакций азометинов с циклическими β -дикетонами.

Как известно, в последние годы изучению свойств и реакционной способности циклических β -дикетонов уделяется серьезное внимание. Это обусловлено тем, что многие производные их оказались физиологически активными веществами и нашли практическое применение.

Кроме того, с циклическими β -дикетонами связано изучение таких важных проблем, как влияние фактора циклическости на свойства метиленовой и карбонильной групп, зависимость между строением кетоненолов, и их реакционной способностью, цис-транс изомерия енолов и т.д. Они используются для синтеза многих гетероциклических соединений, содержащих системы акридина, индола, ксантена, карбазола, фенантридина, гидрохинолина, азофлуоренона и др.

Несмотря на широкую известность циклических β -дикетоненов и их доступность, до настоящего времени в литературе нет работ, освещающих характер реакции их с шиффовыми основаниями.

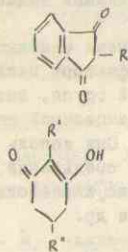
Проведенные нами исследования позволили значительно расширить возможности применения циклических β -дикетоненов в органическом синтезе, в частности в синтезе β -ариламинодикетоненов и 2-арил - 3,4 - циклозамещенных - 5,6 - бензохинолинов.

В ходе исследования предполагалось выяснить, во первых, зависимость между строением циклических бета-дикетонОВ и их реакционной способностью, во вторых, влияние природы основания Шиффа на направление реакции и на характер конечных продуктов, в третьих, изучить механизм реакции конденсации и, в четвертых, синтезировать новые органические соединения на базе производных циклических бета-дикетонОВ.

Для изучения данной реакции нами были использованы основания Шиффа, образованные из ароматических альдегидов и аминов ряда анилина и бета-нафтиламина, общей формулы:



и циклические бета-дикетонЫ ряда индандиона - 1,3 и дигидрореворцина.



где $R = H, C_6H_5, CH_2-C_6H_5,$

$CH_2-C_6H_4Br, CH_2-C_6H_4Cl-n$

$R' = H, Br$

$R'' = C_6H_5, (CH_2)_2, \alpha\text{-сферирил}$

В процессе работы сразу же обнаружилось влияние природы основания Шиффа на характер конечных продуктов реакции.

В случае конденсации циклических бета-дикетонОВ с основаниями Шиффа ряда бензальанилина в качестве основного продукта реакции получают бета-ариламинодикетонЫ или продукты их распада.

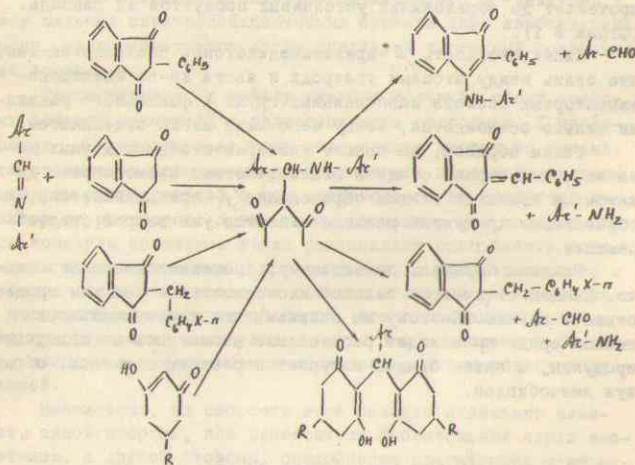
В случае же конденсации бета-дикетонОВ с производными бензаль-бета-нафтиламина получают вещества циклического строения - производные 5,6 - бензохинолина.

В результате вышесказанного определялось два направления в данной работе: первое - взаимодействие циклических бета-дикетонОВ с основаниями Шиффа ряда бензальанилина, второе - взаимодействие циклических бета-дикетонОВ с основаниями Шиффа ряда бензаль-бета-нафтиламина.

1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ β -ДИКЕТОНОВ С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА РЯДА БЕНЗЪАНИЛИНА

Нами установлено, что в зависимости от природы реагирующих веществ и условий опыта реакция может протекать в различных направлениях. Основные направления реакции показаны в следующей схеме.

Схема № 1.



Как видно из приведенной схемы, в случае конденсации 2 - незамещенных β -дикетонОВ преимущественно образуются арилдиддикетонЫ.

При взаимодействии фенилина в качестве основных продуктов реакции образуются 3 - амино - 2 - фенил-индоны.

Конденсация 2-бензилиндандиона - 1,3 приводит к синтезу продуктов присоединения дикетона по азотметиновой связи.

Несмотря на большое различие в направлении изучаемой реакции, все они проходят по общему механизму, а именно через образование промежуточных соединений - β -ариламинодикетонов.

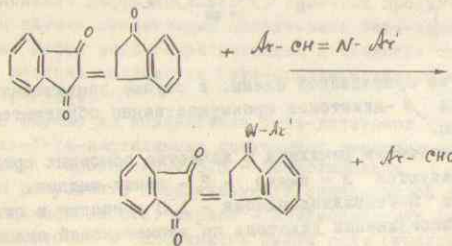
Это положение подтверждается выделением некоторых промежуточных соединений и их свойствами. Они отличаются малой стойкостью и расщепляются даже при нагревании в этаноле.

Благодаря их малой стойкости реакция зачастую не останавливается на стадии образования β -ариламиндикетона, а протекает до образования устойчивых продуктов их распада. (Схема № 1).

Малая стойкость β -ариламиндикетонов объясняется тем, что связь между атомами углерода и азота из-за электроноакцепторных свойств карбонильных групп и фенильного радикала сильно ослабляется, ввиду чего амин легко отщепляется.

Таким образом, на основе экспериментальных данных доказано, что первой стадией взаимодействия азометинов с дикетонами является стадия образования β -ариламинкетона, а образование продуктов распада является уже второй стадией реакции.

Реакция биндона, по-видимому, протекает несколько иначе. Бинден отличается сильной кислотностью и большим сродством к аминам. Поэтому мы считаем, что первоначально в кислой среде происходит расщепление азометинов на исходные продукты, а затем бинден вступает в реакцию с амином, образуя аминбиндон.



К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ КОНДЕНСАЦИИ АЗОМЕТИНОВ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ β -ДИКЕТОНАМИ

Механизм реакции азометинов с β -дикетонами можно представить следующим образом.

В азометиновой связи, благодаря различной электроотрицательности атомов углерода и азота, происходит некоторое перемещение электронной плотности от углеродного атома в сторону азота, в силу чего молекула азометина поляризована.

В свою очередь, в молекуле циклического β -дикетона в силу сильных электроноакцепторных свойств двух карбонильных групп, на α -углеродном атоме создается частичный положительный заряд.

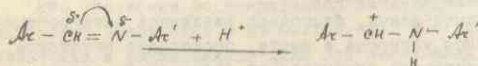
Таким образом, к началу реакции молекулы обеих исходных веществ находятся в поляризованном состоянии. У циклических β -дикетонов степень поляризации настолько сильна, что отщепление протона может происходить даже под влиянием молекулы растворителя, о чем свидетельствует кислотный характер их растворов. Кроме того, возможно, что поляризованная молекула азометина также увеличивает способность водородных атомов дикетона к протонизации, в результате чего в реакции появляется протон и остаток молекулы β -дикетона с неподеленной электронной парой. Все это создает условие для присоединения молекулы β -дикетона к азометиновой связи, которым и заканчивается образование новых ковалентных связей.

Несомненно, на скорость этой реакции оказывают влияние: с одной стороны, все заместители в бензольных ядрах азометинов, с другой стороны, способность реагирующих с азометинами веществ к протонизации.

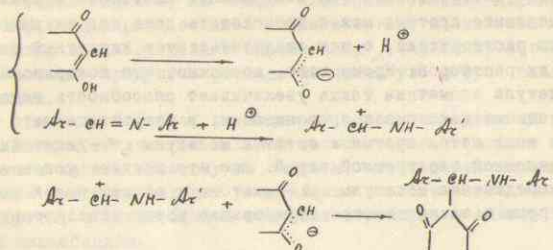
В отличие от жирноароматических кетонов, у которых процесс протонизации происходит очень медленно и соответственно реакция с азометинами протекает с очень малой скоростью, циклические β -дикетоны реагируют с большой скоростью даже без нагревания реакционной массы.

Известно, что катализаторами реакции конденсации оснований Шиффа с жирноароматическими кетонами являются соляная кислота или солянокислая соль амина, т.е. вещества, способные давать в ходе реакции протон. Вероятно, роль протона

состоит, в основном, в повышении полярности азометиновой связи. Действие протона на азометиновую связь можно представить следующим образом. Протон присоединяется к неподеленной электронной паре атома азота. В результате образуется ион типа аммония.



Иследствие дальнейшего смещения электронной плотности от углерода к азоту происходит резкое увеличение величины положительного заряда у атома углерода, в электронный пробел которого внедряется нуклеофильный остаток молекулы циклического β -дикетона. Результатом этого присоединения является образование β -ариламинодикетона. Вышеуказанное рассуждение можно объединить в одну общую схему:



Нашими исследованиями доказано, что скорость реакции циклических β -дикетонов с азометинами мало или совсем не изменяется в спиртовой среде от добавления соляной кислоты в качестве катализатора. Это, вероятно, объясняется наличием в растворе циклического β -дикетона значительного количества протонов, что вполне достаточно для каталитического ускорения реакции конденсации.

Таким образом, взаимодействие азометинов с циклическими β -дикетонами можно рассматривать как своеобразную аутокаталитическую реакцию, где образовавшийся протон выступает

в качестве ускорителя данной реакции.

Строение синтезированных нами β -ариламинодикетонов доказывалось гидраминным расщеплением в среде конц. соляной кислоты, ИК - спектрами и соответствующим анализом. В ИК - спектрах наряду с характерными карбонильными группировками обнаружена полоса поглощения валентных колебаний NH группы в области $3300 - 3380 \text{ см}^{-1}$.

Все синтезированные нами β -ариламинодикетоны в конц. соляной кислоте подвергаются гидраминному расщеплению. При этом установлено, что в зависимости от строения их могут быть получены различные продукты распада. Так, производные фенилина и 2 - бензилиндадиона - 1,3 расщепляются на соответствующие альдегид, амин и дикетон, а производные циклогександиона - 1,3 на амин и на арилиден - бис - дикетон.

П. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ β -ДИКЕТОНОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗАЛЬ - β -НАФТИЛАМИНА

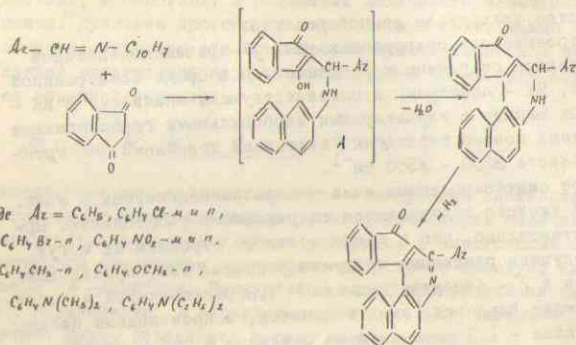
Конденсацией 2 - незамещенных циклических β -дикетонов с арилиден - β -нафтиламинами нами получены циклические продукты - производные 5,6 - бензохинолина. Как известно, производные 5,6 - бензохинолина обладают разносторонней физиологической активностью. Поэтому синтез таких соединений может иметь помимо теоретического также и практическое значение.

Синтез их проводился в двух направлениях:

а) на основе индандиона - 1,3

Индандион - 1,3 в эквимолекулярных количествах вводился в реакцию с основаниями Шиффа, образованными из бета-нафтиламина и различных ароматических альдегидов. Реакция проводилась в расплаве при температуре $160-180^\circ \text{C}$. При этом происходит образование красных кристаллов - 2 - (R -фенил)-3,4 - (2,3'-инденон-1)-5,6 - бензодигидро - 1,2 - хинолинов, которые легко окисляются при кипячении в нитробензоле или при нагревании до $300 - 350^\circ \text{C}$ до соответствующих 5,6 - бензохинолинов.

Механизм этой реакции можно выразить следующей схемой:



Синтезированные нами 5,6-бензодигидрохинолины представляют собой кристаллические вещества интенсивно красного цвета с высокой температурой плавления. Они не растворяются в спирте, бензоле, толуоле и в эфире, но сравнительно хорошо растворяются в кипящем пиридине, нитробензоле и диметилформамиде. Они отличаются большой стойкостью и даже при продолжительном кипячении в конц. соляной кислоте не подвергаются никаким химическим изменениям.

В ИК-спектрах этих соединений обнаружена полоса поглощения в области валентных колебаний *NH* группы и одна полоса поглощения в области валентных колебаний *C=O* группы ($1680-1714 \text{ см}^{-1}$). Отсутствие второй полосы поглощения *C=O* группы объясняется циклизацией с выделением молекулы воды за счет второй карбонильной группы. Факт выделения воды доказан нашими опытами.

Таким образом, спектральные данные подтверждают 5,6-бензодигидрохинолиновую структуру синтезированных соединений. Дополнительным подтверждением данной структуры является способность их окисляться в соответствующие 5,6-бензохинолины. Полученные при этом 2-арил-3,4-(2',3'-инденон-1')-5,6-бензохинолины окрашены в желтый цвет и в отличие от исходных

дигидрохинолинов растворимы в кипящем толуоле. При высокой температуре они возгоняются.

В ИК-спектрах этих соединений отсутствует полоса поглощения в области валентных колебаний *NH* группы, а частота колебаний *C=O* группы несколько выше по сравнению с исходными 5,6-бензодигидрохинолинами, что объясняется отсутствием межмолекулярной водородной связи.

В органических растворителях (спирт, бензол) реакция идет в другом направлении. При этом в качестве конечных продуктов реакции образуются аридениндиандионы - 1,3;

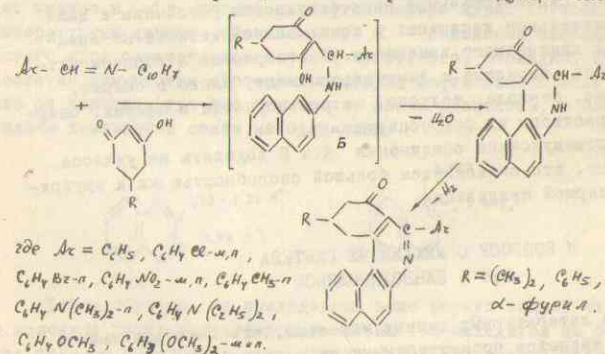
б) на основе β -дикетонс ряда дигидрорезорцина.

Для изучения данной реакции нами были использованы следующие β -дикетонс: димедон, 2-бромдимедон, 5-фенил и 5- α -фурил-циклогександионы - 1,3.

Реакция проводилась в различных экспериментальных условиях: в этиловом спирте, бензоле и в расплаве при температуре $150-160^\circ \text{C}$.

Во всех случаях реакция проходит с образованием 2-арил-3,4-[2',3'-(5'-R-циклогексенон-1')] - 5,6-бензодигидрохинолинов. Полученные соединения при кипячении в нитробензоле или при нагревании до 350°C легко окисляются в соответствующие 5,6-бензохинолины.

Механизм этой реакции можно выразить следующей схемой:



В результате этой реакции было получено: с димедоном 22, с 5-фенилциклогександионом - 1,3 20, с 5- α -фурилциклогександионом - 1,3 22 новых, не описанных в литературе соединений - производных 5,6 - бензодигидро- и 5,6 - бензохинолинов, что подтверждается элементарным анализом, данными ИК - спектров и химическими свойствами синтезированных соединений.

Исключительное образование циклических продуктов объясняется наличием у циклогександионов - 1,3 высокорекреационноспособной енольной группировки, благодаря чему облегчается внутримолекулярная циклизация.

Исследование ИК - спектров ряда производных 5,6 - бензодигидрохинолина показало наличие в них вторичной аминной группировки с характерным для нее колебанием в области 3200 - 3300 см^{-1} и одной карбонильной группировки с частотой валентных колебаний в области 1574 - 1585 см^{-1} . Некоторое смещение полос поглощения в сторону низкочастотной, как *МН*, так и $\text{C} = \text{O}$ группировки, повидимому, объясняется наличием межмолекулярной водородной связи, что вполне согласуется с литературными данными.

Исследование ИК - спектров полученных β - 5,6 - бензохинолинов показало отсутствие характерных для *МН* группы колебаний в области 3200 - 3400 см^{-1} .

Все синтезированные нами соединения устойчивы и даже продолжительное кипячение в конц. соляной кислоте не вызывает их химического изменения. Растворяются в горячем нитробензоле, пиридине и диметилформамиде, плохо в спирте, диоксане, бензоле, толуоле, не растворяются в эфирах. Спиртовые растворы их флуоресцируют.

Промежуточные соединения А и Б выделить не удалось. Очевидно, это объясняется большей способностью их к внутримолекулярной циклизации.

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СИНТЕЗА 5,6 - БЕНЗОХИНОЛИНОВ

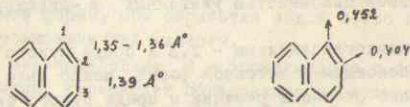
Из литературных данных известно, что β -ариламинокетонны являются промежуточными продуктами в хинолиновом синтезе.

Основываясь на ранее проведенные экспериментальные данные мы полагаем, что синтез 2 - арил - 3,4 - циклозамещенных - 5,6 - бензодигидрохинолинов также происходит циклизацией первоначально образовавшихся промежуточных про-дуктов - β - ариламинокетонных. Понятно, что и для такого рода аминдикетонных возможно два направления химического изменения. Первое - циклизироваться с образованием стойких продуктов, второе - расщепляться с выделением амина и арилдидикетона.

На примере индандиона - 1,3 было установлено, что в зависимости от условий реакции оба эти направления могут иметь места. Так, если реакцию проводить в среде растворителей, то в качестве основных продуктов реакции образуются арилдидиндандионы - 1,3, а в расплаве при температуре 160 - 180°C происходит образование замещенных 5,6 - бензодигидрохинолинов.

Большая разница в направлении реакции и в характере конечных продуктов объясняется, вероятно, тем, что индандион - 1,3 в зависимости от среды может находиться в различной таутомерной форме. Несомненно, что каждая таутомерная форма обладает определенной, отличной друг от друга реакционной способностью.

Мы полагаем, что циклизация в данном случае происходит именно в α - положении нафталинового ядра. Согласно литературным данным, циклизация в α - положении нафталинового ядра осуществляется очень легко. Это, очевидно, объясняется химическим строением молекулы нафталина. В отличие от бензола, где все химические связи одинаковы, в нафталине химические связи не одинаковы.



Таким образом, из приведенных выше формул видно, что в молекуле нафталина углеродные атомы 1-2 находятся на более близком расстоянии друг к другу, чем углеродные атомы 2 - 3.

Кроме того, по данным К.Хигаси, К.Баба, А.Рембаум индекс свободной валентности α - углеродного атома больше, чем β - углеродного атома нафталинового ядра. А это, видимо, облегчает образование циклической системы за счет α - углеродного атома. Процесс образования производных 5,6 - бензохинолина идет, очевидно, в три стадии.

В первой стадии происходит обычный процесс нуклеофильного присоединения циклического β - дикетона к азотметинной связи основания Шиффа с образованием бета-арил - 2 - нафталиаминодикетона. Вероятно, механизм этой реакции ничем не отличается от механизма образования любого бета-ариламинодикетона, который описан ранее, в первой части данной работы. Во второй стадии происходит внутримолекулярная циклизация с образованием 2 - фенил - 3,4 - циклозамещенных - 5,6 - бензодигидрохинолинов. Образование соответствующих - 5,6 - бензохинолинов происходит в результате окисления полученных 5,6 - бензодигидрохинолинов.

Нами установлено, что заместители в фенильном кольце синтезированных - 5,6 - бензодигидрохинолинов определенным образом влияют на скорость окисления их в соответствующие 5,6 - бензохинолины. Так, электроноакцепторные заместители Cl , Br , NO_2 ускоряют, а электронодонорные (CH_3 , OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$) заместители, наоборот, замедляют процесс окисления 5,6 - бензодигидрохинолинов. Это объясняется различным влиянием заместителей на подвижность водородных атомов метино - вой и соседней с ней NH группы.

Образование циклических продуктов в случае конденсации циклогександионов - 1,3 с арилиден - β - нафталинами в спиртовой среде протекает при 3-5 минутном нагревании их на водяной бане. Легкость образования циклических продуктов объясняется большой склонностью указанных β - дикетонов к енолизации.

Зная, что циклогександионы - 1,3 в среде сухого бензола находятся в основном в кетонной форме, можно было предполагать изменение скорости реакции в среде сухого бензола.

Действительно, образование циклических продуктов при этом происходит лишь после 1 час 30 мин. кипячения реакционной массы. Эти данные говорят о зависимости процесса циклизации от степени енолизации β - дикетонов, так как степень енолизации их зависит от полярности растворителя.

В свете этих представлений, трудность образования циклических продуктов с индандионом - 1,3, вероятно, можно объяснить отсутствием енольной формы, так как бета-дикетоны циклогександионного ряда, находящиеся в устойчивой енольной форме весьма легко реагируют с арилиден-бета-нафтиламинами с образованием циклических продуктов.

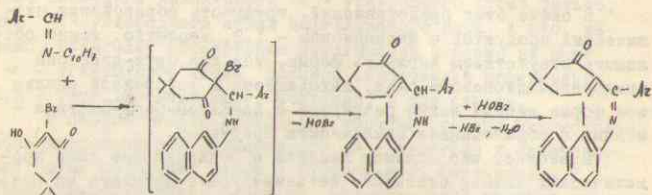
Известно, что соляная кислота и солянокислые соли ароматических аминов оказывают катализирующее действие на реакции конденсации оснований Шиффа с кетонами и на процесс циклизации бета-ариламинодикетонов в производные 5,6 - бензохинолина. Большинство синтезов хинолиновых соединений: синтез Скрупы, хинальдиновый синтез Дёбнера-Миллера и многие другие проходят в присутствии кислот.

В нашем случае синтез 5-6 - бензодигидрохинолинов протекает и без катализатора. Использование соляной кислоты в качестве катализатора заметного влияния на скорость реакции в спирте не оказывает. Это вполне понятно, так как спиртовые растворы циклических β - дикетонов сами по себе имеют достаточное количество протонов, которые аутокатализируют как реакции присоединения, так и реакции циклизации.

Интересно было выяснить насколько изменяется реакционная способность димедона от замены одного водорода в положении 2 на галоген. Для этой цели нами была исследована конденсация 2-бром-димедона с различными основаниями Шиффа. В результате было выяснено, что конденсация 2-бромдимедона с арилиден - бета-нафталинами в спиртовой среде протекает с образованием 2-арил - 3,4 - [2,3' - (5, 5' - диметил - циклогексенон - 1')] - 5,6 - бензохинолинов.

Как известно, дикетоформа 2-бромдимедона в отличие от енольной формы, при обработке водой легко отщепляет бром в виде бромноватистой кислоты.

При взаимодействии 2 - бромдимедона с основаниями Шиффа, вероятно, происходит образование промежуточного продукта типа β - ариламинодикетона. При этом образуется дикетоформа 2-бромдимедона, которая легко взаимодействует с водой, в результате чего бром отщепляется в виде бромноватистой кислоты.



Данная реакция протекает лишь в спиртовой среде, а в случае использования в качестве растворителя сухого бензола реагирующие вещества остаются без изменения.

Таким образом установлено, что реакция циклических β -дикетонс с арилиден- β -нафтиламинами протекает по общему механизму, а именно циклизацией промежуточных β -ариламинодикетонс с образованием замещенных 5,6-бензодигидрохинолинов.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция оснований Шиффа, полученных из ароматических альдегидов и аминов, с циклическими β -дикетонами.
2. Установлено, что направление изучаемой реакции прежде всего зависит от природы основания Шиффа. Как правило, бензилиденанилины образуют соединения с открытой цепью, а бензилиден- β -нафтиламины соединения циклического строения.
3. Установлено также влияние природы циклического β -дикетона на характер конечных продуктов:
 - а) в случае конденсации карбоциклических β -дикетонс с основаниями Шиффа ряда бензальанилина в качестве основных продуктов реакции получены арилиден-бис-дикетонс;
 - б) в случае конденсации фенидона и α -фурилцикло-гександиона - 1,3 с основаниями Шиффа, образованными из

бензальдегида и эфиров *p*-аминобензойной кислоты получены β -ариламинодикетонс. Причем установлено, что в зависимости от экспозиций нагревания могут быть получены различные результаты. При 1-3 минутном нагревании или же сливанием лишь теплых растворов исходных веществ образуются β -ариламинодикетонс, а при более длительном нагревании арилиден-бис-дикетонс;

в) доказано, что синтез арилиденпроизводных в изучаемой нами реакции происходит через стадии образования и расщепления β -ариламинодикетона;

г) в результате взаимодействия демидона с бензилиденкарбометокси (или этокси) анилином впервые получен бензилидендимедон. Последнее является лабильным соединением и при нагревании в спиртовой среде легко превращается в бензилиден-бис-димедон (арил-бис-димедонил-метан). Таким образом установлено, что арилиден-производные β -дикетонс являются промежуточными соединениями в синтезе арилиден-бис-дикетонс;

д) реакция взаимодействия индандиона - 1,3 с основаниями Шиффа в присутствии растворителя (бензол или этанол) приводит к синтезу арилидениндандионс - 1,3. Синтез арилиденпроизводных циклических β -дикетонс протекает значительно быстрее при взаимодействии дикетонс с азометинами, чем с альдегидами, что является удобным методом их получения;

е) конденсацией 2-замещенных производных индандиона - 1,3 с азометинами установлено влияние заместителей дикетона на ход реакции и на характер конечных продуктов. При взаимодействии 2-фенилиндандиона - 1,3 с азометинами в качестве основных продуктов реакции образуются 3-амино-2-фенилиндионс. Продукты конденсации выделены лишь в случае конденсации с бензилиденкарбометокси (или этокси) анилином в бензольном растворе. Полученные соединения при нагревании в спирте распадаются на бензальдегид и на 2-фенил-3-аминоиндон.

Таким образом установлено, что реакция взаимодействия фенилина с азометинами происходит с образованием промежу-

точных продуктов β - ариламинодикетонов, которые легко распадаются на 3-аминоиндоны и на соответствующие альдегиды.

В отличие от фенилина при взаимодействии бензил-индан-диона - 1,3 и его производных с азометинами, в основном, получаются продукты конденсации - β - ариламино-дикетоны;

в) конденсацией инданона с азометинами получены соответствующие амининдоны. Альдегид при этом выделяется в свободном виде.

4. Конденсация азометиннов с циклическими β - дикетонами представляет собой реакцию нуклеофильного присоединения по азометиновой связи.

5. В результате разработанного нами метода синтеза производных циклических β - дикетонов получено 19 не описанных в литературе соединений типа β - ариламинодикетона и изучены их свойства.

6. Все синтезированные нами β - ариламинодикетоны в кислой среде подвергаются гидраминному расщеплению. При этом установлено, что в зависимости от строения β - ариламинодикетона могут быть получены различные продукты распада. Так, производные фенилина и 2-бензил-индан-диона - 1,3 расщепляются на соответствующий альдегид, амин и дикетон, а производные 5-фенил- или 5-(α - фурил) - циклогександиона - 1,3 - на амин и на арилиден-бис-дикетон.

7. Изучена реакция конденсации циклических β - дикетонов с основаниями Шиффа, образованными из β - нафтиламина и различных ароматических альдегидов. В результате проведенных исследований установлено, что в качестве основных продуктов реакции образуются 3,4 - циклозамещенные 5,6 - бензодигидрохинолины. На основе наших экспериментальных данных можно предположить, что образование - 5,6 - бензодигидрохинолинов происходит циклизацией промежуточных соединений - β - ариламинодикетонов.

8. Синтез 5,6 - бензодигидрохинолинов из индан-диона - 1,3 и арилиден - β - нафтиламина протекает лишь в расплавленном состоянии. При конденсации в растворителях выход ничтожно мал. Однако, в случае взаимодействия с бензаль - β - нафтиламином в спиртовом растворе конечный продукт получается с удовлетворительным выходом.

9. Циклическое строение полученных продуктов подтверждается ИК - спектрами данных соединений и их химическими свойствами.

10. Полученные 5,6 - бензодигидрохинолины легко превращаются в соответствующие 5,6 - бензохинолины окислением в нитробензоле или расплавлением при высокой температуре. Скорость окисления их зависит от характера заместителя фенольного радикала, находящегося во втором положении в молекуле - 5,6 - бензодигидрохинолина. Так, электроотрицательные заместители (Cl , Br , NO_2) ускоряют, а электроположительные заместители наоборот, замедляют процесс окисления молекулы - 5,6 - бензодигидрохинолина.

11. При конденсации 2 - Вг - димедона с арилиден - β - нафтиламином бром отщепляется и образуются циклические продукты, сходные по свойствам с 5,6 - бензохинолинами, полученными из димедона и соответствующего арилиден - β - нафтиламина.

12. От применения кислых катализаторов (HCl , солянокислая соль соответствующего амина) скорость взаимодействия β - дикетонов с азометинами в спиртовой среде не изменяется или изменяется незначительно, тогда как в бензольной среде скорость заметно увеличивается. Такой же эффект наблюдается при добавлении в бензольный раствор этилового спирта.

13. Установлено, что в полярных растворителях реакция конденсации циклических β - дикетонов с азометинами протекает значительно быстрее, чем в неполярных растворителях.

14. Реакцию конденсации циклических β - дикетонов с азометинами можно представить как своеобразную аутокаталитическую реакцию, где образовавшийся протон играет роль катализатора.

15. Кроме внешних факторов на течение реакции оказывают влияние также внутренние факторы:

а) активность азометиннов. Активность азометиновой связи в реакциях нуклеофильного присоединения зависит от величины положительного заряда у метин-углеродного атома азометиновой связи, что в свою очередь определяется природой заместителей в ароматических ядрах азометина. Электронодоноры замедляют реакцию конденсации, а электроноакцепторы ускоряют.

б) Активность кетона. Она определяется степенью протонизации и енолизации кетона. Полярные растворители способствуют енолизации, а также протонизацию циклических β -дикетонов и тем самым ускоряют скорость реакции, а неполярные растворители наоборот замедляют.

16. В результате выполненной работы получено 82 новых, не описанных в литературе органических соединений циклического строения и изучены их свойства.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

1. Синтез производных фенилина. Труды Пермского сельскохозяйственного института, т.38, сб.3, 29-37, 1967.

2. Конденсация 5,5 - диметилциклогександиона - 1,3 - (димедона) с азометинами. Известия Академии наук БССР, 1, 67-72, 1968.

3. Конденсация азометинов с 5-фенил-циклогександионом - 1,3. Труды Пермского сельскохозяйственного института, том 38, сб.3, 38-43, 1967.

4. Конденсация 2-бензилдандиона - 1,3 и его производных с азометинами. Труды Пермского сельскохозяйственного института, том 38, сб.3, 44-50, 1967.

5. Конденсация 5-(α -фурил) - циклогександиона - 1,3 с азометинами. Известия Академии наук БССР, № 5, 66-70, 1969.

ИЗДАТЕЛЬСТВО
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОГО
ЦЕНТРА
КАМЕРГАЗПРОМ
1979

ЛЕ 02140, 2/IV-69 г.

Зак.064-69, тир.200. Бумага 60x84/16, п.л. I,25.

г. Пермь, СКМП МСС