

Д. А. ТУРАЕВА, М. А. АБДУРАХМАНОВА

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 σ -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%), n-N,N'-диметиламинобензойной кислоты (10%).

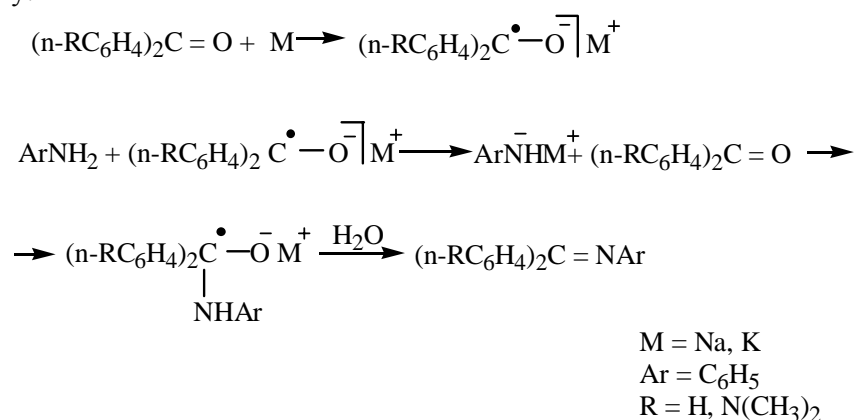
В реакции Li-кетила кетона Михлера с 1-нафтиламином направление реакции изменяется. В качестве основного продукта образуется 4,4'-бис-диметиламинобензгидрол (30%), то есть происходит восстановление Li-кетила кетона Михлера. Образующийся в данных условиях продукт восстановления Na-, Li-кетилов кетона 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 *p*-*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 металлор-ванию 1-нафтиламина, имеющему место на предварительной стадии нуклеофильной конденсации, т.е. в данной реакции 1-нафтиламин не взаимодействует и, вероятно, как ароматическое соединение выполняет роль окислительно-восстановительного катализатора (в его отсутствие 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'-диметиламино-дифенилметин-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.

Summary

D. A. Turaeva, M. A. Abdurakhmanova

STUDY OF RECTIONS OF METALLKETYLES AND
DIANIONS MICHLER'S KETONE WITH 1-NAPHTHILAMIN

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

Key words: metallketyles, anion-radikal, ion-radikals synthesis, 1-naphthilamin, shiffs bases, bis-4,4'- dimethylaminodiphenylmethyn-1-naphtylamin.