

Р. Н. Хуснитдинов (к.х.н., с.н.с., вед. инж.)¹, В. М. Шарафутдинов (к.х.н., н.с., с.н.с.)^{2а},
С. А. Красько (к.х.н., доц.)^{2б}, А. Г. Мустафин (д.х.н., акад. АН РБ, в.н.с.)¹,
И. Б. Абдрахманов (д.х.н., акад. АН РБ, гл.науч.сотр.)¹

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНИЛИДОВ АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ, В УСЛОВИЯХ ПЕРЕГРУППИРОВКИ КЛЯЙЗЕНА

¹ Уфимский институт химии РАН,

лаборатория фармакофорных циклических систем

450054, г. Уфа, пр. Октября, 71; тел. (347)2353815, e-mail: husn_rn@anrb.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а кафедра общей химической технологии, ^б кафедра общей, аналитической и прикладной химии

450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420935, e-mail: ksa.85@mail.ru

R. N. Khusnitdinov¹, V. M. Sharafutdinov²,

S. A. Kras'ko², A. G. Mustafin¹, I. B. Abdrakhmanov¹

ABOUT UNUSUAL BEHAVIOR OF ACRYLIC ACIDS ANILIDES WITH ELECTRONOACCEPTOR SUBSTITUENTS UNDER CONDITIONS OF THE CLAISEN REARRANGEMENT

¹ Ufa Institute of Chemistry of Russian Academy of Sciences

71, Prospekt Oktyabrya Str., 450054, Ufa, Russia; ph. (347) 2353815, e-mail: husn_rn@anrb.ru

² Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2420935, e-mail: ksa.85@mail.ru

При попытке осуществить аминоперегруппировку по Кляйзену акриланлидов с электроноакцепторными α -заместителями происходит их гидрирование под каталитическим действием стенок металлического реактора. Оптимальными условиями гидрирования являются: температура – 120 °С, время экспозиции – 4 ч, мольное соотношение анилида и трифторуксусной кислоты – 1:4. Образование гидрированных анилидов в присутствии трифторуксусной кислоты и металлов является примером каталитического ионного гидрирования.

Ключевые слова: акриланлиды; аминоперегруппировка Кляйзена; гидрирование; трифторуксусная кислота.

Аминоперегруппировка Кляйзена (АПК) является эффективным методом *орто*-алкенилирования ариламинов. Региоселективность, простота осуществления процесса, доступность исходных компонентов делает АПК весьма привлекательной в органическом синтезе^{1–3}. Условия проведения реакции, строение аллильного фрагмента исходного N-алкенил-

During attempting to regroup acrylanilides, they are hydrogenated by catalytic action of metallic reactor walls. The optimal conditions for hydrogenation are: temperature – 120 °C, exposure time – 4 hours, and the molar ratio of anilide and trifluoroacetic acid – 1:4. The formation of hydrogenated anilides in the presence of trifluoroacetic acid and metals is an example of catalytic ionic hydrogenation.

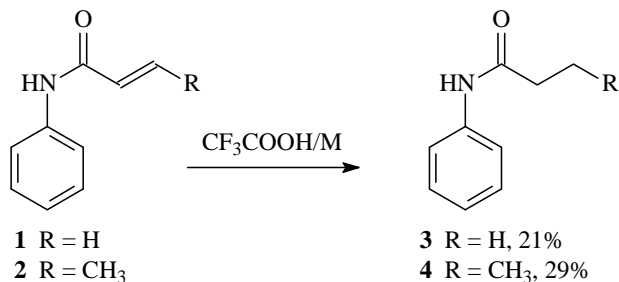
Key words: acrylanilides; Claisen aminerearrangement; hydrogenation; trifluoroacetic acid.

анилина заметно влияют на состав образующихся продуктов. Установлено^{4,5}, что электронодонорные заместители в α -положении аллильной части молекулы субстрата сильно облегчают проведение АПК. В то же время в литературе нет даже упоминаний о том, как влияют на эту реакцию электроноакцепторные α -заместители. В настоящей работе нами предпринята попытка устранить этот пробел.

Дата поступления 14.06.18

С целью разработки методов получения *орто*-замещенных полифункциональных производных анилина исследована АПК таких акриланилидов как аниlid пропионовой кислоты **1** и аниlid масляной кислоты **2** в присутствии кислот Льюиса и Бренстеда. Все попытки получить продукты перегруппировки этих анилидов под действием наиболее сильных катализаторов, применяющихся для проведения АПК, оказались безуспешными, но удалось обнаружить другие интересные явления.

При исследовании возможности перегруппировки акриланилидов **1,2** в присутствии четырехкратного молярного избытка трифторуксусной кислоты (ТФК) в реакционной массе нами были обнаружены, наряду с продуктами частичного разложения исходных анилидов, продукты их частичного гидрирования **3,4** (выход 21 и 29 % соответственно), образующиеся, вероятно, в результате каталитического ионного гидрирования в присутствии ТФК.



В данном случае, источником водорода и, одновременно, кислотой Бренстеда является ТФК, катализатором же, вероятно, служат стенки автоклава из стали 1Х18Н9Т.

Для проверки высказанного предположения нами были проведены опыты в стеклянных ампулах – как в присутствии в них порошка стали марки 1Х18Н9Т, так и без этих добавок. Действительно, в ампулах, не содержащих металл, образования продуктов гидрирования не наблюдалось, а в его присутствии образовывались соответствующие гидрированные анилиды **3,4** (табл. 1).

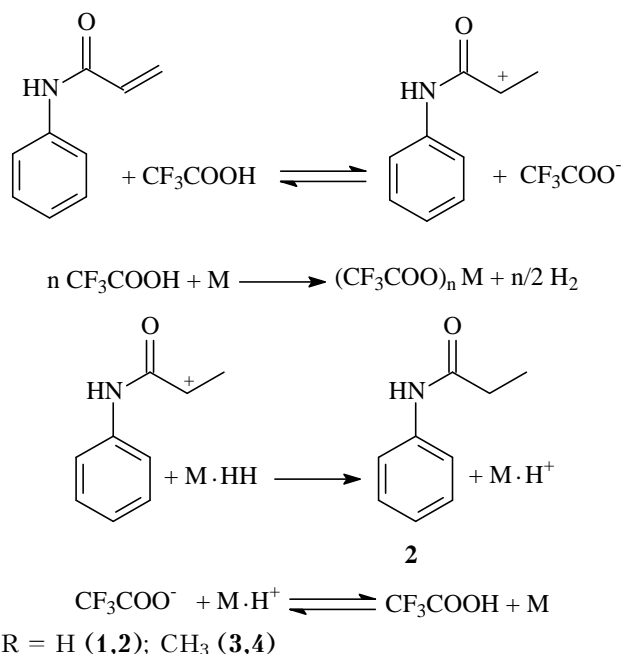
Таблица 1

Зависимость выхода гидрированных анилидов от условий проведения опытов

№ анилида	Аниlid: ТФК, моль:моль	T, °C	Время экспозиции, ч	Выход гидрированного продукта, %
1	1 : 5	180	6	21.0
2	1 : 5	180	6	29.0
1	1 : 5	160	4	65.7
2	1 : 5	140	4	71.2
1	1 : 5	120	4	72.2
2	1 : 5	100	4	55.1
1	1 : 5	120	2	60.1
2	1 : 4	120	4	72.1
1	1 : 3	120	4	45.1

Исследование влияния условий эксперимента на выход гидрированных анилидов позволило установить, что оптимальными условиями гидрирования являются: молярное соотношение анилида и ТФК – 1:4, температура – 120 °С, время экспозиции – 4 ч.

Схему ионного гидрирования можно представить следующим образом. Аниlid активируется ТФК с образованием карбокатиона, водород образуется в результате взаимодействия ТФК со стенками автоклава. Стенки автоклава одновременно служат переносчиком гидрид-иона к субстрату. Далее происходит восстановление первоначальной формы катализатора и ТФК.



Таким образом, наличие электроноакцепторной группы в α -положении аллильного заместителя N-алкениланилинов препятствует протеканию перегруппировки Кляйзена. В присутствии металлов в среде ТФК происходит каталитическое ионное гидрирование.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на приборе UR-20. Спектры ПМР записаны на приборе Tesla-BS-480В с рабочей частотой 80 МГц, внутренний стандарт ГМДС. Элементный анализ выполнен на приборе C-H-N-Analizer M-185В. Масс-спектры получены на приборе MX 1320 (70 эВ). ГЖХ-анализ и контроль за чистотой продуктов проводили на хроматографе Хром-5, колонка 3000×3 мм, заполненная SE-30 на хроматоне N-AW.

Исходные акриланилиды 1,2 синтезировали по известной методике⁶.

Методика каталитического ионного гидрирования. К раствору 1.5 ммоль анилида акриловой кислоты **1** или **2** в 5.0 мл бензола добавляли в инертной атмосфере 7.5 ммоль ТФК в 5.0 мл воды и выдерживали при перемешивании и температуре 120–180 °С в течение 4–6 ч в пальчиковом автоклаве ($V = 17 \text{ см}^3$). Охлажденную реакционную массу обрабатывали концентрированным раствором NaOH. Органический слой отделяли, сушили MgSO_4 , растворитель отгоняли. Гидрированные анилиды очищали кристаллизацией из гексана.

N-Пропиоанилид 3, т. пл. 80 °С. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1670 (C=O); 760, 1505, 1610, 2940 (CH в Ar), 3260 (NH). Спектр ПМР (δ , м.д.): 1.06 т (3H, CH_3 , $J = 3.5$); 2.22 м (2H, $\text{CH}_2\text{-C=O}$); 7.20 м (5H, Ar); 8.56 с (1H, NH). M^+ 149. Найдено, %: C 72.42; H 7.40; N 9.36. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$. Вычислено %: C 72.48; H 7.38; N 9.40.

N-Бутироанилид 4, т. пл. 96 °С. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 1665 (C=O); 765, 1510, 1605, 2920 (CH в Ar), 3270 (NH). Спектр ПМР (δ , м.д.): 0.8 т (3H, CH_3 , $J = 3.5$); 1.62 м (2H, CH, CH_2); 2.16 т (2H, $\text{CH}_2\text{-C=O}$, $J = 3.5$); 7.16 м (5H, Ar); 8.7 с (1H, NH). M^+ 163. Найдено, %: C 73.60; H 7.97; N 8.52. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено %: C 73.63; H 7.98; N 8.59.

Литература

1. Hansen H-J, Jolidon S. Aromatische sigmatropische Wasserstoffverschiebungen in 2-Vinyl- und 2-Allylphenolen // *Helv. chim. acta.*— 1977.— V.60, №6.— Pp.978-982.
2. Majumbar K.C., Brattacharyya T.J., Chattapadhyay B., Sinha B. Recent advances in the aza-Claisen rearrangement // *Syntesis.*— 2009.— №13.— Pp.2117-2142.
3. Sharma P., Kaur N., Jain S., Kishore D. J. Amino-Claisen rearrangement of N-allyl aryl amines: a versatile precursor in the palladium // *Chem. Pharm. Sc.*— 2013.— V.3, №1.— Pp.80-89.
4. Абдрахманов И.Б., Шарафутдинов В.М., Толстиков Г.А. Каталзируемая кислотами перегруппировка N-(1-метил-2-бутенил)анилина // *ЖОрХ.*— 1984.— Т.20, №3.— С.620-630.
5. Абдрахманов И.Б., Мустафин А.Г., Шарафутдинов В.М. Перегруппировка Кляйзена в ряду ароматических аминов.— Уфа: Гилем, 2014.— 168 с.
6. Abdrakhmanov I.B., Sharafutdinov V.M., Tolstikov G.A. Claisen amino rearrangement as a method for synthesis of C-cycloalkenylanilines // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences.*— 1982.— V.31, №9.— Pp.1910-1912.

References

1. Hansen H-J, Jolidon S. [Aromatische sigmatropische Wasserstoffverschiebungen in 2-Vinyl- und 2-Allylphenolen]. *Helvetica Chimica Acta*, 1977, vol.60, no.6, pp.978-982.
2. Majumbar K.C., Brattacharyya T.J., Chattapadhyay B., Sinha B. [Recent advances in the aza-Claisen rearrangement]. *Syntesis*, 2009, no.13, pp.2117-2142.
3. Sharma P., Kaur N., Jain S., Kishore D. J. [Amino-Claisen rearrangement of N-allyl aryl amines: a versatile precursor in the palladium]. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2013, vol.3, no.1, pp.80-89.
4. Abdrakhmanov I.B., Sharafutdinov V.M., Tolstikov G.A. *Kataliziruemaya kislotami peregruppirovka N-(1-metil-2-butenil)anilina* [The acid catalyzed rearrangement of N-(1-methyl-2-butenyl) aniline]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 1984, vol.20, no.3, pp.620-630.
5. Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G., Sharafutdinov V.M. *Peregruppirovka Klyaizena v ryadu aromaticheskikh aminov* [Claisen rearrangement in the series of aromatic amines]. Ufa, Gilem, 2014, 168 p.
6. Abdrakhmanov I.B., Sharafutdinov V.M., Tolstikov G.A. [Claisen amino rearrangement as a method for synthesis of C-cycloalkenylanilines]. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences*, 1982, vol.31, no.9, pp.1910-1912.