

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИИМИНОВ С ГИДРОКСИЛАМИНОМ

А.В. Рослюк, С.Г. Ильясов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук, г. Бийск

Ранее сообщалось, что при исследовании реакции переиминирования между N,N' -дитрет-бутил-1,2-этанндиимином и гидроксиламином возможно ступенчатое замещение трет-бутильной группы с образованием промежуточного продукта N -гидрокси- N' -трет-бутил-1,2-этанндиимина. В связи с этим цель работы заключается в исследовании, взаимодействия гидроксиламина с другими алкилдиимидами, а именно: N,N' -диэтил-1,2-этанндиимином; N,N' -дипропил-1,2-этанндиимином; N,N' -дибутил-1,2-этанндиимином; N,N' -дигексадецил-1,2-этанндиимином. В результате установлено, что гидроксиламин вступает в реакцию с диимидами на основе этиламина и пропиламина с образованием N -гидрокси- N' -пропил-1,2-этанндиимина и N -гидрокси- N' -этил-1,2-этанндиимина, а на основе бутиламина и гексадециламина - с образованием глиоксима. В связи с тем, что в исследованиях был использован гидроксиламин гидрохлорид, реакцию проводили в водной среде с добавлением натриевой щелочи, с последующим выделением целевого продукта и образовавшейся соли (натрия хлорида). Продолжительность реакции составляла 3 ч. Установлено, что реакция замещения аминогруппы гидроксиламином в данных условиях не протекает с N,N' -диизобутил-1,2-этанндиимином и N,N' -диизопропил-1,2-этанндиимином. Структуры полученных производных глиоксима доказаны ЯМР- и ИК- спектроскопией. Волновые колебания 1570 см^{-1} и 1598 см^{-1} характерны для двойной связи в $C=N$ группе. По результатам ЯМР - спектроскопии обнаружен сигнал в диапазоне 11.6-11.8 м.д., характерный для химического сдвига протона OH - группы. Также у дииминов отмечается по два сигнала на 7.7-8.0 м.д., присущие протонам $CH=$, которые находятся при атомах азота с разным окружением. Результаты расчета биологической активности веществ, в программе «PASS», показывают возможность использования полученных дииминов для лечения фобических расстройств, а также как противосеборейное средство.

Ключевые слова: глиоксим, гидроксиламин, диимин, реакция переиминирования

ВВЕДЕНИЕ

Глиоксим и его производные являются исходными соединениями для получения высокоэнергетических соединений [1].

Ранее сообщалось о возможности ступенчатого замещения трет-бутильной группы у N,N' -дитрет-бутил-1,2-этанндиимина с помощью гидроксиламина, схема данной реакции представлена на рис. 1 [2].

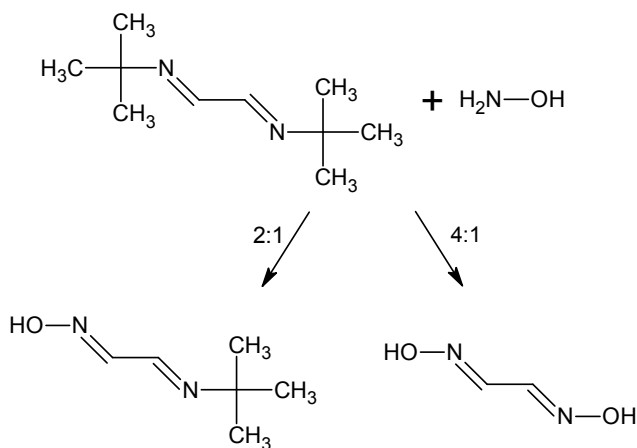


Рис. 1. Реакция переиминирования N,N' -дитрет-бутил-1,2-этанндиимина гидроксиламином

Как видно из рис. 1 продуктами данной реакции могут являться как глиоксим, так и N -гидрокси- N' -трет-бутил-1,2-этанндиимин.

Возможность получения производных глиоксима на основе других диалкилдииминов представляет научный интерес в плане выявления реакционной способности в ряду N,N' -диалкил-1,2-этанндииминов.

Целью данной работы является исследование взаимодействия N,N' -диалкил-1,2-этанндиимина с гидроксиламином и установление ряда активности в зависимости от алкильного заместителя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие N,N' -диалкил-1,2-этанндиимина с гидроксиламином может протекать с образованием нескольких продуктов, основными из которых могут являться производные 1,2-этанндиимина и аминов. В первом случае диалкилдиимины образуются в результате протекания реакции переиминирования, а во втором – раскрытия двойной связи с образованием соответствующих аминов. Наши исследования были направлены на получение производных диалкил-1,2-этанндиимина. На рис. 2 представлена схема возможного взаимодействия N,N' -диалкил-1,2-этанндиимина с гидроксиламином, где предусматриваются такие продукты реакции как N -гидрокси- N' -алкил-1,2-этанндиимин (1b, 2b) и глиоксим (3ab).

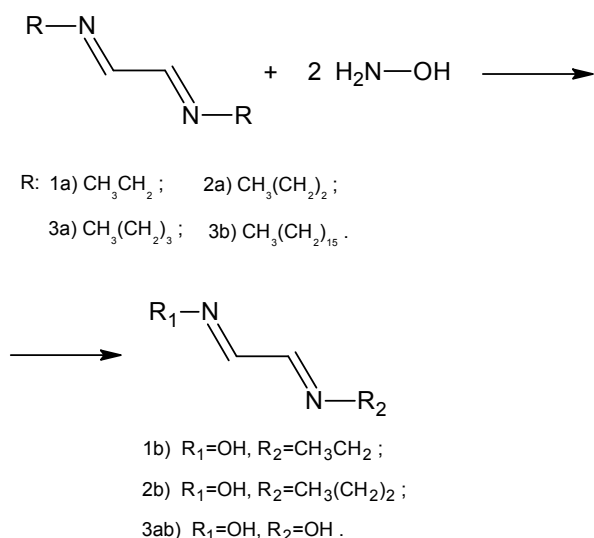


Рис. 2. Схема взаимодействия N,N' -диалкил-1,2-этандинмина с гидроксиламином

В результате проведенных исследований были получены следующие продукты: N -гидрокси- N' -этил-1,2-этандинмин (1b), N -гидрокси- N' -пропил-1,2-этандинмин (2b), ранее нами полученный из N -трет-бутил- N' -гидрокси-1,2-этандинмина [3]. При взаимодействии гидроксиламина с диалкилдииминами на основе бутиламина и гексадециламина происходит замещение сразу по двум аминным группам (3ab). Выход получаемых соединений представлен в табл. 1.

Табл. 1. Выход продуктов, полученных в результате взаимодействия дииминов с гидроксиламином

Исходный диимин	Выход получаемого продукта, %	№ конечного продукта
N,N' -диэтил-1,2-этандинмин (1a)	32,7	1b
N,N' -дипропил-1,2-этандинмин (2a)	73	2b
N,N' -дибутил-1,2-этандинмин (3a)	57,2	3ab
N,N' -дигексадецил-1,2-этандинмин (3b)	57,7	3ab

Из табл. 1 можно сделать вывод, что полученный моноамин глиоксима на основе пропиламина (2b) более реакционно способен по сравнению с 1b. При получении глиоксима (3ab) выход продуктов отличается незначительно. Однако выход 3ab полученного из 3b несколько выше, что может быть связано со значительной молекулярной массой исходного диимина и, соответственно, с лучшей реакционной способностью.

Также стоит отметить, что данная реакция не протекает с диалкилдииминами, содержащими третичный углерод (изопропил- и изобутил-).

Реакция, представленная на рис. 2 проводилась при мольном соотношении диалкилдиимина к гидроксиламину – 1:2; при повышении мольного содержания гидроксиламина в реакции с диалкилдииминами

на основе пропиламина и этиламина (1:4) происходит образование глиоксима.

Строение соединений 1b и 2b подтверждены ЯМР- и ИК- спектроскопией. Отсутствие полос в диапазоне $3500\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ подтверждает отсутствие NH_2 группы исходного гидроксиламина. Характеристичные колебания 1570 см^{-1} и 1598 см^{-1} характерны для двойной связи в $\text{C}=\text{N}$ группе. По результатам ЯМР- спектрометрии обнаружен сигнал в интервале 11.6–11.73 м.д., характерный для химического сдвига протона OH -группы. Также у дииминов отмечается по два сигнала на 7.7–8.0 м.д., присущие протонам $\text{CH}=\text{}$, находящимся при атомах азота с разным окружением.

Результаты расчета биологической активности в системе «PASS» показывают возможность использования соединений 1b, 2b для лечения фобических расстройств, а также как противосеборейное средство.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров в КВг проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801» в области от 4000 до 500 см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-400» в растворе DMSO-d_6 .

Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г.Бийск)

N -гидрокси- N' -пропил-1,2-этандинмин из N,N' -дипропил-1,2-этандинмина. В 30 мл дистиллированной воды растворяли 1 г (0,02 моль) гидроксида натрия, затем при перемешивании и температуре не выше 0°C добавляли 1,4 г (0,02 моль) гидрохлорида гидроксиламина, далее в течение 30 минут дозировали 1,12 г (0,01 моль) N,N' -дипропил-1,2-этандинмина при температуре $5\text{--}10^\circ\text{C}$. По окончании дозировки реакционную массу выдерживали при перемешивании и температуре $25\text{--}28^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Растворитель отгоняли на ротормном испарителе. Полученный осадок отфильтровывали и промывали на фильтре ацетоном, растворяли в этаноле при температуре 60°C . Не растворимый осадок (натрия хлорид) отфильтровывали, целевой продукт получали путем упаривания растворителей на ротормном испарителе.

Выход 0,86 г (73 %), $T_{\text{пл}} = 142\text{--}145^\circ\text{C}$.

ИК-спектр, см^{-1} : 3046, 2699, 2545, 1570, 1508, 1470, 1396, 1186, 1035, 994, 943, 864, 757, 656.

Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д.): 11.73 (1H, с, OH), 8.01 (2H, с, 2CH), 7.91 (2H, с, 2CH), 2.71 (2H, с, CH_2), 1.57–1.54 (2H, т, CH_2), 0.9–0.87 (3H, к, CH_3)

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 145.83, 129.09, 28.82, 11.29

N -этил- N' -гидрокси-1,2-этандинмин из N,N' -диэтил-1,2-этандинмина. В 10 мл дистиллированной воды растворяли 1 г (0,02 моль) гидроксида натрия, затем при перемешивании и температуре не выше 0°C добавляли 1,4 г (0,02 моль) гидроксиламина гидрохлорида, далее в течение 30 минут дозировали 1,12

г (0,01 моль) N,N' -диэтил-1,2-этандинимин при температуре 5-10 °С. По окончании дозировки реакционную массу при перемешивании и температуре 25-28 °С выдерживали 3 ч. Отгоняли растворитель на роторном испарителе. Полученный осадок отфильтровывали и промывали на фильтре ацетоном, растворяли в этаноле при температуре 60 °С. Не растворимый осадок (натрия хлорид) отфильтровывали, целевой продукт получали путем отгона на роторном испарителе.

Выход 0,28 г (32,7 %), $T_{пл} = 146-150$ °С.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3048, 2986, 2730, 2429, 1598, 1463, 1422, 1396, 1273, 1215, 1188, 995, 956, 792.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 11.68 (1H, с, OH), 7.95 (2H, с, 2CH), 7.73 (2H, с, 2CH), 2.83-2.77 (2H, к, CH_2), 1.17-1.13 (3H, т, CH_3).

Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 145.83, 129.09, 28.82, 11.29

Глиоксим из N,N' -дигексадецил-1,2-этандинимина. В 30 мл дистиллированной воды растворяли 1 г (0,02 моль) гидроксида натрия, затем при перемешивании и температуре не выше 0 °С добавляли 1,39 г (0,02 моль) гидроксиламин гидрохлорида, далее в течение 30 минут дозировали 5,04 г (0,01 моль) N,N' -дигексадецил-1,2-этандинимина при температуре 5-10 °С. По окончании дозировки реакционную массу при перемешивании и температуре 25-28 °С выдерживали 3 ч. Отгоняли растворитель на роторном испарителе. Полученный осадок отфильтровывали и промывали на фильтре ацетоном, растворяли в этаноле при температуре 60 °С. Не растворимый осадок (натрия хлорид) отфильтровывали, целевой продукт получали путем отгона на роторном испарителе. Выход 0,503 г (57,7 %), $T_{пл} = 160-162$ °С.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3154, 3090, 2830, 2720, 1988, 1597, 1418, 1274, 992, 964, 772, 674.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 10.53 (2H, с OH), 7.75 (2H, с, CH).

Глиоксим из N,N' -дибутил-1,2-этандинимина. В 30 мл дистиллированной воды растворяли 1 г (0,02 моль) гидроксида натрия, затем при перемешивании и температуре не выше 0 °С добавляли 1,39 г (0,02 моль) гидроксиламин гидрохлорида, далее в течение 30 минут дозировали 1,68 г (0,01 моль) N,N' -дибутил-1,2-этандинимина при температуре 5-10 °С. По окончании дозировки реакционную массу при перемешивании и температуре 25-28 °С выдерживали 3 ч. Отгоняли растворитель на роторном испарителе. Полученный осадок отфильтровывали и промывали на фильтре ацетоном, растворяли в этаноле при температуре 60 °С. Не растворимый осадок (натрия хлорид) отфильтровывали, целевой продукт получали путем отгона на роторном испарителе.

Выход 0,45 г (57,2 %), $T_{пл} = 157-158$ °С.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3168, 3039, 2871, 2729, 1988, 1636, 1421, 1274, 952, 794, 758, 675.

Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): (2H, с OH), 7.75 (2H, с, CH).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате взаимодействия дииминов на основе пропиламина и этиламина с гидроксилмином был получен N -гидрокси- N' -пропил-1,2-этандинимин, N -гидрокси- N' -этил-1,2-этандинимин. Структура данных соединений подтверждена ИК- и ЯМР- спектрометрией. При этом выяснено, что диимин на основе пропиламина обладает лучшей реакционной способностью. Выявлено, что реакция с диимином на основе бутиламина и гексадециламина приводит к замещению сразу по двум аминным группам и образованию глиоксима. Установлено, что реакция замещения аминной группы гидроксилмином в водной среде и комнатной температуре не протекает с N,N' -диизобутил-1,2-этандинимином и N,N' -диизопропил-1,2-этандинимином.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Andrianov, V. Synthesis of haloglyoximes / V. Andrianov, A. Eremeev // Synthetic Communications. – 2016. -Vol. 93. -P. 331–340.
2. Чикина, М.В. Синтез глиоксима реакцией переиминирования N,N' -дитретбутил-1,2-этандинимина / М.В. Чикина, С.Г. Ильясов, А.В. Рыбалева // Южно-Сибирский научный вестник. - 2017. - № 4. - С. 108–111.
3. Рослюк, А.В. Реакция взаимодействия N -трет-бутил- N' -гидрокси-1,2-этандинимина с различными аминами/ А.В. Рослюк, С.Г. Ильясов // Южно-Сибирский научный вестник. - 2018. - № 4. - С. 100–103.

Рослюк Анастасия Вячеславовна – младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854)301980, e-mail: nasty0210@mail.ru.

Ильясов Сергей Гаврилович – заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), тел. (3854) 305937, e-mail: ily-sow@ipcet.ru.

REACTION OF DIIMINES WITH HYDROXYLAMINE

A.V. Roslyuk, S.G. Ilyasov

Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), Biysk

It has previously been reported that during the transimination reaction between N,N'-di-*tert*-butyl-1,2-ethanediimine and hydroxylamine, the *tert*-butyl group can be substituted in a stepwise manner to furnish intermediate N-hydroxy-N'-*tert*-butyl-1,2-ethanediimine. Therefore, this study aimed at investigating the reaction of hydroxylamine with other alkyldiimines, particularly with N,N'-diethyl-1,2-ethanediimine, N,N'-dipropyl-1,2-ethanediimine, N,N'-dibutyl-1,2-ethanediimine, N,N'-dihexadecyl-1,2-ethanediimine. Hydroxylamine was consequently been found to react with the ethylamine- and propylamine-based diimines to yield N-hydroxy-N'-propyl-1,2-ethanediimine and N-hydroxy-N'-ethyl-1,2-ethanediimine, and with the butylamine- and hexadecylamine-based diimines to deliver the glyoxime. Because hydroxyleamine was utilized in this study, the reaction was carried out in an aqueous medium with added sodium alkali, followed by the isolation of the target product and the formed salt (sodium chloride). The reaction time was 3 h. The reaction of substitution of hydroxylamine for the amine group under the said conditions did not take place with N,N'-diisobutyl-1,2-ethanediimine and N,N'-diisopropyl-1,2-ethanediimine. The structures of the resultant glyoxime derivatives were proved by NMR and IR spectroscopies. The wavelenghts at 1570 cm⁻¹ and 1598 cm⁻¹ are typical of the C=N double bond. NMR spectroscopy showed a signal at 11.6-11.8 ppm representative of the OH group proton shift. Also, the diimines had two signals at 7.7-8.0 ppm inherent in the CH= protons that are present on the N atoms with different surroundings. The PASS software for biological activity prediction demonstrated that the synthesized diimines could be used to treat phobic disorders, and as an antiseborrheic agent.

Index terms: glyoxime, hydroxylamine, diimine, transimination reaction.

REFERENCES

1. Andrianov, V. Synthesis of haloglyoximes / V. Andrianov, A. Eremeev // *Synthetic Communications*. – 2016. Vol. 93. P. 331–340.
2. Chikina, M.V. Synthesis of glyoxime by transimination reaction of N,N'-di-*tert*-butyl-1,2-ethanediimine / M.V. Chikina, S.G. Ilyasov, A.V. Rybaleva // *South-Siberian Scientific Bulletin*. – 2017. – no. 4. – pp. 108–111.
3. Roslyuk, A.V. Reaction of N-*tert*-butyl-N'-hydroxy-1,2-ethanediimine with different amines / A.V. Rybaleva, S.G. Ilyasov // *South-Siberian Scientific Bulletin*. – 2018. – no. 4. – pp. 100–103.

Roslyuk Anastasia Vyacheslavovna, Junior Research Scientist at the Laboratory for High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: (3854)301980, e-mail:nasty0210@mail.ru.

Ilyasov Sergey Gavrilovich, Dr. (Chem.), Deputy Director for Research, Head of the Laboratory for High-Energy Compounds Synthesis, Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (IPCET SB RAS), tel.: 8 (3854) 30-59-37, e-mail:ilyasov@ipcet.ru.