

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ N-БЕНЗИЛ-N'-ГИДРОКСИ-1,2-ЭТАНДИИМИНА

А. В. Рослюк, С. Г. Ильясов, М. В. Чикина

Ранее проведенные исследования по взаимодействию *N,N'*-ди-третбутил-1,2-этанндиимин с гидроксиламином, показали, что образуется *N*-трет-бутил-*N'*-гидрокси-1,2-этанндиимин. Соответственно, целесообразно рассмотреть получение других производных глиоксима. *N*-бензил-*N'*-гидрокси-1,2-этанндиимин был получен из глиоксима и бензиламина, ранее этот диимин был получен из 3,3-дихлор-*N*-гидропропан-1-имина. Идентификация вещества проведена с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии. УФ-спектроскопией показано, что вещество имеет два максимума поглощения на 230,0 нм и 207,9 нм. В ходе исследования для повышения выхода *N*-бензил-*N'*-гидрокси-1,2-этанндиимина были подобраны оптимальные условия реакции: мольное соотношение, продолжительность и температура реакции. Выявлено, что реакция идет в мольном соотношении глиоксима к бензиламину 1:3. Для установления оптимальной продолжительности реакции были проведены эксперименты с продолжительностью реакции от 1 ч до 7 ч. В ходе исследования обнаружено, что наибольший выход целевого продукта достигается при продолжительности реакции 5 ч, а с увеличением времени, его выход понижается. Температурный режим реакции рассматривался в пределах от 15 °С до 55 °С. Установлено, что оптимальная температура реакции составляет 45 °С.

**Ключевые слова:** *N*-бензил-*N'*-гидрокси-1,2-этанндиимин, реакция переиминирования, *N*-трет-бутил-*N'*-гидрокси-1,2-этанндиимин, глиоксима, *N,N'*-ди-третбутил-1,2-этанндиимин, гидроксиламин, бензиламин, 3,3-дихлор-*N*-гидропропан-1-имин, нуклеофильное замещение.

### ВВЕДЕНИЕ

Ранее было опубликовано взаимодействие дитретбутил-1,2-этанндиимина с гидроксиламином, с последующим получением *N*-трет-бутил-*N'*-гидрокси-1,2-этанндиимина [1], схема синтеза представлена на рисунке 1.

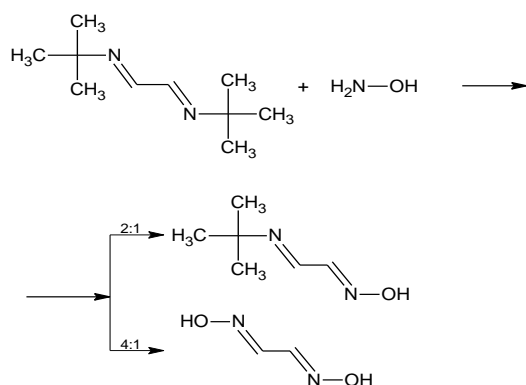


Рисунок 1 – Реакция переиминирования *N,N'*-ди-третбутил-1,2-этанндиимина гидроксиламином

В результате данной реакции наблюдается ступенчатое замещение амина. При проведении реакции в мольном соотношении исходных реагентов (*N,N'*-ди-третбутил-1,2-

этанндиимин : гидроксиламин) 2:1 продуктом реакции является *N*-трет-бутил-*N'*-гидрокси-1,2-этанндиимин. Для полного переиминирования и образования глиоксима, необходимо использовать мольное соотношение 4:1.

Протекание данной реакции отличалось от общей закономерности реакции переиминирования [2, 3, 4, 5] тем, что наблюдается ступенчатое нуклеофильное замещение, которое дает возможность использовать различные алкил-аминные группы для построения, соответствующего глиоксима.

Целью исследования является изучение возможности замещения гидрокси-группы у глиоксимного производного, а именно возможность получения производных глиоксима с другими аминами, например, бензиламин. Реакция взаимодействия глиоксима представлена на рисунке 2.

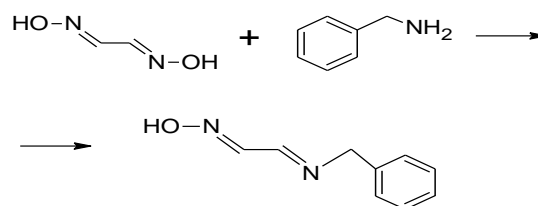


Рисунок 2 – Получение *N*-бензил-*N'*-гидрокси-1,2-этанндиимина, из глиоксима

Данный продукт был получен ранее из 3,3-дихлор-N-гидропропан-1-имина [6], выход которого составил 86 %.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Регистрацию ИК-спектров в КВг проводили на Фурье-спектрометре «ФТ-801», в области от 4000 до 500 см<sup>-1</sup>. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C и регистрировали на спектрометре «Bruker AM-400» в растворе ДМСО-d<sub>6</sub>. Регистрацию УФ-спектров проводили на УФ-спектрометре Varian Cary 50 Scan.

Реактивы являются коммерческими продуктами: ацетонитрил, ч.д.а. – «ЭКОС-1»; бензиламин, 99 % – «Acros», ч.д.а; хлороформ, х.ч. – «Вектон», гидроксилламин гидрохлорида, ч. – «Вектон», глиоксаль 40 % ч. – «Вектон».

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

**Глиоксим.** Глиоксим получали по методике, описанной в литературе [7]. Физические и спектральные характеристики совпадают с литературными данными [8, 9, 10].

Выход 68%, T<sub>пл</sub> = 175-178 °С.

ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3135, 3052, 2871, 2726, 2581, 1987, 1420, 1274, 994, 954, 793, 758, 675.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 11.39 (2H, s), 8.19 (2H, s).

<sup>13</sup>C (δ, м.д.): 145 с (CH).

**N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимин из глиоксима.** В 50 мл ацетонитрила и 13 г (0,12 моль) бензиламина добавили 3,57 г (0,04 моль) глиоксима, добавили 0,5 мл муравьиной кислоты, и в самом конце для полного растворения глиоксима также добавили 5 мл дистиллированной воды. Далее повысили температуру до 45 °С и выдержали 5 ч при постоянном перемешивании. После чего отогнали растворитель на роторном испарителе. Полученный осадок промыли хлористым метиленом, высушили на воздухе до постоянного веса. Выход составил 4,8 г (71 %), T<sub>пл</sub> = 108-110 °С.

ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3028, 2807, 2735, 2634, 2150, 1537, 1490, 1457, 1385, 1338, 1270, 1217, 1145, 1069, 966, 908, 873, 774, 750, 694, 659, 576.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д.): 8.42 с. (CH), 7.72 с. (CH), 7.44-7.32 м. (CH аром), 3.93 с (CH<sub>2</sub>).

**N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимин из N-трет-бутил-N'-гидрокси-1,2-этандинимина.** В 50 мл ацетонитрила растворили 0,75 г (0,005 моль) N-трет-бутил-N'-гидрокси-1,2-

этандинимина, затем добавили 0,6 г (0,005 моль) бензиламина, смешали с 0,25 мл муравьиной кислоты, и в самом конце для полного растворения глиоксима было добавлено 3,2 мл дистиллированной воды. Далее выдержали при комнатной температуре при постоянном перемешивании в течение 3 ч. После чего отогнали растворитель на роторном испарителе, полученный осадок промыли хлористым метиленом, высушили на воздухе до постоянного веса. Выход составил 0,925 г (96 %), T<sub>пл</sub> = 107-110 °С.

ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3043, 2809, 2735, 2634, 2153, 1572, 1489, 1458, 1385, 1338, 1270, 1217, 1145, 1070, 968, 908, 873, 775, 750, 694, 659, 579.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Было проведено исследование по взаимодействию бензиламина с глиоксимом.

Для повышения выхода N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимин были исследованы следующие параметры реакции:

- мольное соотношение;
- продолжительность реакции;
- температура реакции.

При исследовании влияния мольного соотношения на выход продукта выявлено, что наилучшее соотношение глиоксима к бензиламину составляет 1:3 (рисунок 3), при увеличении содержания бензиламина происходит уменьшение выхода N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимина, с образованием побочного продукта, обозначенного на рисунке 3 как «продукт 2», по анализу ИК- и ЯМР-спектроскопии можно предположить что это, N,N'-ди-бензил-1,2-этандинимин. В таблице 1 представлены основные характеристики продукта 2.

Таблица 1 – Основные физико-химические показатели продукта 2

ИК-спектр	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H	T <sub>пл</sub> , °С
3059, 3029, 2873, 2712, 1580, 1546, 1475, 1452, 1395, 1298, 962, 820, 735, 694	7.73 с. (CH), 7.34-7.30 м. (CH аром), 4.45 с (CH <sub>2</sub> ).	55

Продукт 2 имеет низкую температуру плавления, характерную для дииминов. Наличие двух однопольных бензольных колец подтверждается при интегрировании в ЯМР-спектроскопии.

На рисунке 3 представлен график выхода полученных продуктов в зависимости от мольного соотношения.

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ N-БЕНЗИЛ-N'-ГИДРОКСИ-1,2-ЭТАНДИИМИНА

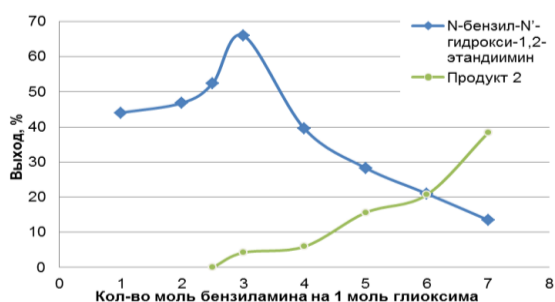


Рисунок 3 – Зависимость выхода продукта от мольного соотношения глиоксима к бензиламину

Реакцию вели в водном ацетонитриле, при температуре 45 °С и выдержке 3 ч.

Далее нами проведена зависимость выхода от температуры реакции (рисунок 4).

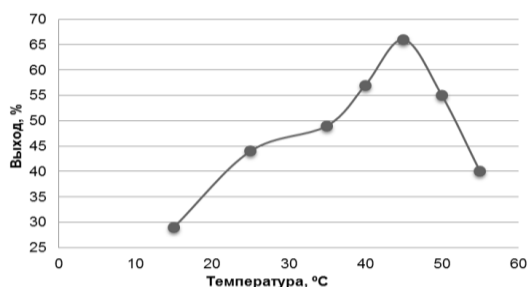


Рисунок 4 – Зависимость выхода продукта от температурных условий

Из графика видно, что наилучший выход наблюдается при температуре 45 °С, после идет плавное снижение выхода, связанное с разложением продукта. Реакцию вели в водном ацетонитриле при мольном соотношении 1:3 и выдержке 3 ч.

На рисунке 5 представлена зависимость выхода продукта от времени выдержки.

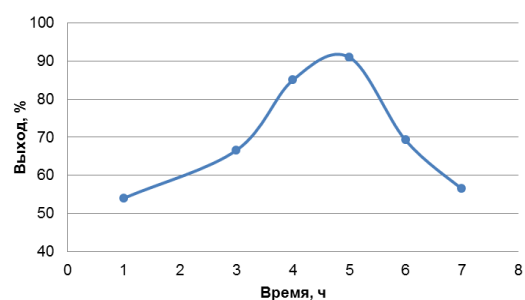


Рисунок 5 – Зависимость выхода продукта от времени

Реакцию вели в водном ацетонитриле, при температуре 45 °С и при мольном соотношении 1:3. На графике мы наблюдаем повышение выхода при времени выдержки до 5 ч (71 %), далее идет постепенное понижение выхода, связанное с разложением продукта в реакционных условиях.

ЯМР-спектр полученного соединения соответствует ранее известному N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимину, в таблице 2 представлено сравнение этих соединений.

Таблица 2 – Данные ЯМР-спектроскопии N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимина

Экспериментально полученные данные	Литературные данные [6]
8.42 д., 7.72 д., 7.44-7.32 м., 3.93 с.	8,23 д, 7,84 д, 7,39 м, 4,73 с.

ИК-спектр N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимина, представленный на рисунке 6.

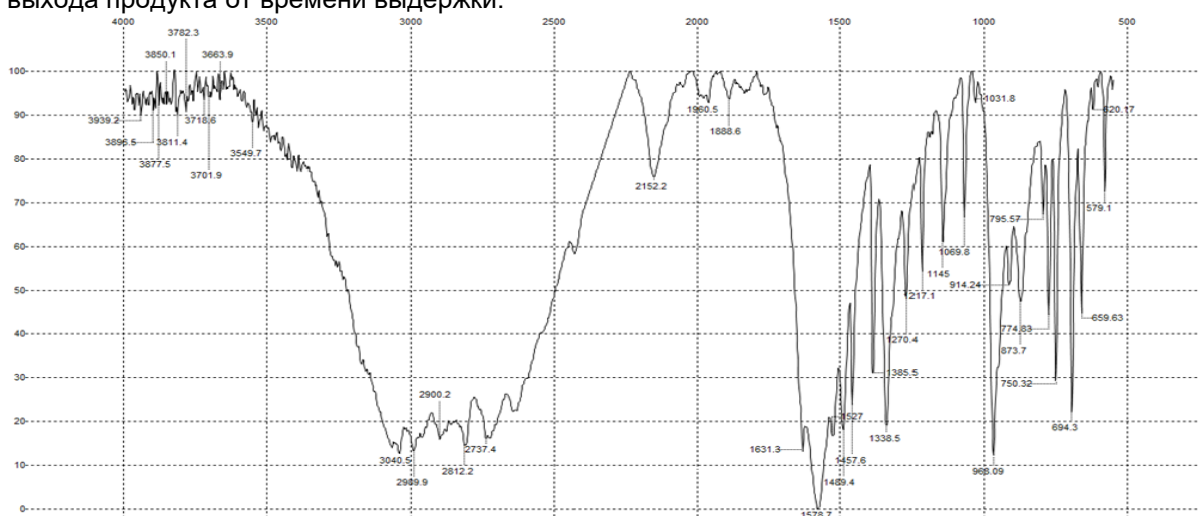


Рисунок 6 – ИК-спектр N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимина

Пик на  $1631\text{ см}^{-1}$  можно отнести к спектрам поглощения  $\text{C}=\text{N}$ . Полосы  $1578$ ,  $1457\text{ см}^{-1}$  характерны для колебаний бензольного кольца.

УФ-спектроскопией показано, что вещество имеет два максимума поглощения на  $230,0\text{ нм}$  и  $207,9\text{ нм}$ , которые могут быть характерны для бензольного кольца.

В последующем нами также получен N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимин из N-трет-бутил-N'-гидрокси-1,2-этандинимина (рисунок 7).

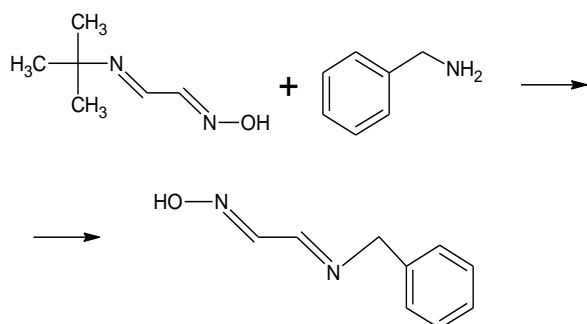


Рисунок 7 – Получение N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимина, из N-трет-бутил-N'-гидрокси-1,2-этандинимина

Реакцию вели в водном ацетонитриле, при комнатной температуре и 3 ч выдержки, выход основного продукта при этом составил 96 %.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые был получен N-бензил-N'-гидрокси-1,2-этандинимин переиминированием глиоксима и N-трет-бутил-N'-гидрокси-1,2-этандинимина. Структура данного соединения подтверждена ЯМР- и ИК-спектроскопией. Проведена оптимизация методики получения N-трет-бутил-N'-гидрокси-1,2-этандинимина из глиоксима, с выявлением наилучших условий для реакции. В результате выявлено, что наилучшие показатели наблюдаются при мольном соотношении 1:3, температуре  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  и времени выдержки 5 ч.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Ilyasov S.G. A novel approach for the synthesis of hexaazaisowurtzitane derivatives / S.G. Ilyasov, M.V. Chikina // Tetrahedron Letters. – 2013.

– Vol. 54. – № 15. – P. 1931–1932.

3. Глухачева В.С. Переиминирование N,N'-диизо-пропил-1,2-этандинимина алифатическими и ароматическими аминами / В.С. Глухачева, С.Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2014. – № 3. – С. 8–10.

4. Рыбалева, А.В. Взаимодействие N,N'-дитрет-бутил-1,2-этандинимина с различными аминами / А.В. Рыбалева, С.Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2016. – № 4. – Т. 1 – С. 104-107.

5. Рыбалева А.В., Ильясов С.Г. Исследование реакции переиминирования в синтезе N,N'-дипропил-2,3-бутандимина / А.В. Рыбалева, С.Г. Ильясов // Ползуновский вестник. – 2017. – № 3. – С. 121-125.

6. Lerche H. Umsetzung CH-acider Verbindungen mit Dichloroacetaldehyd-oxim zu (Hydroxyimino)ethyliden-Derivaten / H. Lerche, J. Treiber, T. Severin // Chemische Berichte. – 1980. – Vol. 113. – P. 2796–2801.

7. Xiaojun W. Preparation, Crystal Structure and Properties of a New Crystal form of Diammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate / W. Xiaojun, S. Jin, C. Zhang, L. Li, S. Chen, Q. ShuS // Chin. J. Chem. – 2015. – Vol. 33. – P. 1229–1234.

8. Manok F. Polarographic study on the glyoxime / F. Manok, L. Balas, C. Varhelyi // Acta Chimica Hungarica. – 1990. – Vol. 127. – P. 629–635.

9. Phillip L. A click chemistry approach to 5,5'-disubstituted-3,3'- bisisoxazoles from dichloroglyoxime and alkynes: Luminescent organometallic iridium and rhenium bisisoxazole complexes / L. Phillip; T.U. Connell; C. Gunawan; J.M. White, P.S. Donnelly; S.J. Williams // Journal of Organic Chemistry. – 2013. – Vol. 78. – P. 7298 – 7304.

10. Golenko, Y.D. Chinese Optimization Studies on Synthesis of TKX-50 / Y.D. Golenko, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, M.S. Nechaev, D.V. Pleshakov // Journal of Chemistry. – 2017. – vol. 35. – №. 1. – P. 98 – 102.

**Рослюк Анастасия Вячеславовна**, младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Россия, тел. (3854)301980, e-mail: nasty0210@mail.ru.

**Ильясов Сергей Гаевилович**, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией синтеза высокоэнергетических соединений, доктор химических наук Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Россия, тел. (3854) 305937,

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 2018

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ N-БЕНЗИЛ-N'-ГИДРОКСИ-1,2-ЭТАНДИИМИНА

*e-mail: ilysov@ipcet.ru.*

**Чикина Майя Викторовна**, младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ин-

*ститут проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), ул. Социалистическая, 1, г. Бийск, Россия, тел.(3854) 301980, e-mail: chikina\_maya@mail.ru.*