

ЗД-33. РАЗРАБОТКА ПРЯМОГО МЕТОДА о- И n-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИРОВАНИЯ 1H-АЗОЛОВ В ОТСУТСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

В. А. Осянин, П. О. Ромашкова, Д. В. Осипов, Ю. Н. Климошкин

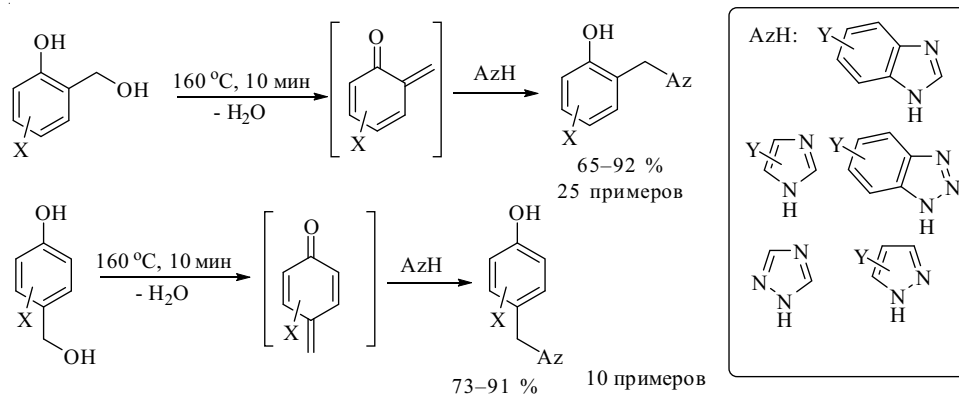
Самарский государственный технический университет,
443100, Россия, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

E-mail: vosyanin@mail.ru

Одной из задач «зеленой химии» является разработка методов синтеза различных органических веществ в отсутствие летучего органического растворителя. Образование связи C–N – одна из важнейших реакций в органической химии. С точки зрения атомной экономии прямое замещение гидроксильной группы в спиртах N-нуклеофилами (в том числе 1H-азолами) наиболее привлекательно, так как не требует дополнительной трансформации нуклеофилов и спиртов. Однако на практике для успешного протекания подобных реакций обычно необходимо превращение гидроксильной группы спиртов в хорошую уходящую группу (например, образование галогенпроизводных), а для повышения нуклеофильности азотсодержащих соединений используется их депротонирование под действием сильных оснований. При этом в качестве одного из продуктов неизбежно образуются неорганические соли. В связи с вышеуказанным в последнее время большие усилия предпринимались для разработки методов прямого образования связи C–N без предварительной активации реагентов. В таком случае единственным продуктом реакции (помимо целевого) является вода.

В качестве спиртов, которые без предварительной активации способны алкилировать 1H-азолы, нами были изучены о- и n-гидроксибензиловые спирты. Их уникальность состоит в том, что при дегидратации из них могут генерироваться высокоэлектрофильные о- и n-метилехиноны (хинонметиды).

Метилехиноны генерировались из гидроксидбензиловых спиртов термическим путем без использования кислот, оснований либо других катализаторов в полностью нейтральной среде. В качестве 1H-азолов применялись производные имидазолов, бензимидазолов, 1,2,4-триазол, бензотриазолы и некоторые другие. Во всех случаях реакция проводилась при 160–165 °С без растворителя при использовании стехиометрических количеств реагентов. Длительность реакции составляла 10 мин.



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Самарской области в рамках научного проекта № 17-43-630838 p_a.