

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ССХХІІІ. ПЕРЕГРУППИРОВКА-РАСЩЕПЛЕНИЕ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ (АЛКЕН-2-ИЛ) (ПЕНТАДИЕН-1,4-ИЛ) ПИПЕРИДИНИЯ

Дж. В. ГРИГОРЯН, А. Ж. ГЕВОРКЯН, Л. А. БАБАЯН, С. Т. КОЧАРЯН
и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

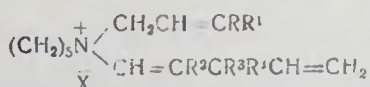
Поступило 30 IV 1994

Изучено поведение галоидных солей (алкен-2-ил) (пентадиен-1,4-ил) пиперидиния в водной и водно-щелочной средах. Показано, что названные соли подвергаются перегруппировке-расщеплению только под действием едкого кали. Полученные данные свидетельствуют в пользу ранее предложенного механизма реакции перегруппировки-расщепления, включающего в себя α -атаку нуклеофила.

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа потенциальную α,β -непредельную группу, подвергаются перегруппировке—расщеплению [1, 2]. Согласно работам [3, 4], реакция «перегруппировка—расщепление» представляет собой α -нуклеофильное замещение, включающее внутримолекулярное С-алкилирование по шестичленному циклическому механизму.

Сообщалось [5], что бромаллилат циклооктенилпирролидина перегруппировывается под действием водной щелочи, но стабилен в условиях продолжительного нагревания его водного раствора.

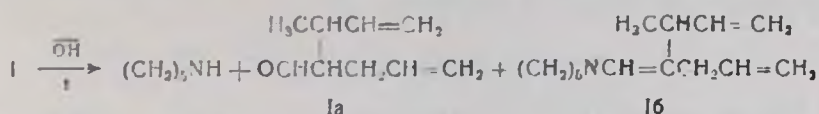
Настоящее сообщение посвящено изучению перегруппировки—расщепления аммониевых солей I—V, содержащих пентадиен-1,4-ильную группу наряду с группой аллильного типа.



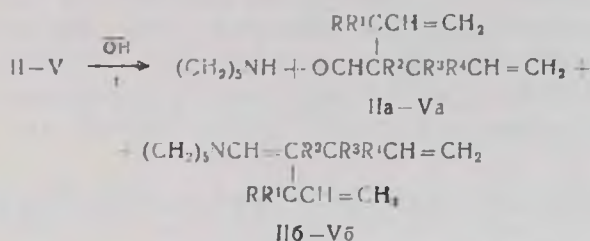
- I. $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$, $\text{R}=\text{CH}_3$; II. $\text{R}=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$; III. $\text{R}=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$; IV. $\text{R}=\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{H}$; V. $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; I—III. $\text{X}=\text{Br}$; IV, V. $\text{X}=\text{Cl}$.

Исследования показали, что соли I—V, как и бромаллилат циклооктенилпирролидина, не подвергаются перегруппировке-расщеплению при длительном нагревании в водном растворе, и исходные соли возвращаются в неизменном виде. Можно было ожидать, что здесь также в присутствии гидроксильных ионов, как менее объемистых и более нуклеофильных частиц, чем ионы брома или молекулы воды, возможность нуклеофильной атаки увеличится. И, действительно, бромид-

стый (бутен-2-ил) (пентадиен-1,4-ил)пиперидиний (I) подвергается перегруппировке-расщеплению под действием едкого кали с образованием вторичного амина, альдегида Ia и соответствующего енамина Ib.



Следует отметить, что в отличие от ранее изученных диалкилви-
ниламмониевых солей [6] в случае соли I продукт кротоновой конденса-
ции карбонильного соединения не обнаружен. Аналогичная картина
наблюдается и для солей II—V (табл. 1).



Согласно экспериментальным данным, во всех случаях основным
продуктом реакции является енамин. Однако при кислотной обработке
соотношение енамина и альдегида меняется приблизительно в обрат-
ном порядке (табл. 1).

Таблица 1
Результаты взаимодействия четвертных
аммониевых солей I—V с водным раствором
едкого кали при 9—92°

Исходная соль	Выходы продуктов расщепления, %	
	енамин	альдегид
I	20,3	64,0
II	16,24 (75,1)*	70,06 (10,8)*
III	12,33	78,7
IV	—	70,2
V	21,5 (75,5)*	62,9 (10,5)*

* Данные без обработки кислотой.

Строение полученных соединений доказано с помощью ИК и ПМР
спектроскопии, а чистота проверена методами ГЖХ и ТСХ. ИК и ПМР
спектры полученных соединений приведены в табл. 3.

Таким образом, при изучении перегруппировки-расщепления ам-
мониевых солей с участием пентадиен-1,4-ильной группы нами получе-
ны новые экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу ра-

нее предложенного механизма, включающего α -нуклеофильную атаку гидроксильной группы по α,β -непредельной связи аммониевого катиона, приводящую к внутримолекулярному С-алкилированию по шести-центровому циклическому механизму [2].

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах «UR—20» и «Specord 751R» в вазелиновом масле и в виде таблеток с КВг, спектры ПМР—на «Perkin—Elmer R 12B» с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги приведены относительно ГМДС, в качестве растворителей использовали ДМСО—Д6 и CCl_4 . ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV—254» в системе растворителей 1-бутанол-этанол-вода-уксусная кислота, 10:7:4:6. Проявитель-пары иода. ГЖХ анализ проводили на приборе «ЛХМ—8МД», колонка —5% силиконовый эластомер Е—301 на хроматоне «N—AW—HMDS» (0,20—0,25 мм) скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 150—220°, колонка 2000×3 мм.

Таблица 2

Физико-химические характеристики полученных альдегидов и енаминов

Соединение	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл., 2,4-ДНФГ, °С
			С	Н	N	С	Н	N	
Ia	40—41/8	1,4672	78,08	10,23	—	78,21	10,20	—	94—96
Ib	60—61/5	1,4740	81,64	11,46	6,58	81,89	11,28	6,82	94—96
IIa	78—80/10	1,4750	79,21	10,81	—	79,46	10,91	—	105—106
IIb	56—58/4	1,4705	82,70	11,84	6,33	82,34	11,65	6,00	105—106
IIIa	115—116/7	1,5270	83,96	8,05	—	84,06	8,46	—	144—145
IIIb	120—121/6	1,5190	85,29	9,46	4,80	85,35	9,66	4,97	144—145
IVa	60—62/7	1,4637	79,38	10,69	—	79,52	10,84	—	164—165
Va	128—129/10	1,5203	84,65	8,26	—	84,30	9,09	—	185—186
Vb	150—152/7	1,5162	84,14	9,67	4,58	85,42	9,83	4,75	185—186

Исходные аммониевые соли синтезированы взаимодействием (пентадиен-1,4-ил)пиперидина с соответствующими алкен-2-илгалоидами [7].

Общее описание взаимодействия галоидных солей (алкен-2-ил)-1,4-(пентадиен-1,4-ил)пиперидиния с водным раствором редкого кали. Смесь 0,01 моля испытуемой соли и 0,02 моля 25% водного раствора едкого кали нагревают при 90—92° в течение 1,5—2 ч в колбе с обратным холодильником. Реакционную смесь тщательно экстрагируют эфиром. В эфирном растворе методом ГЖХ определяют соотношение образующихся енамина и альдегида. Эфирные вытяжки подкисляют соляной кислотой, отделяют эфирный слой, сушат. После отгонки эфира получают безазотистый продукт—альдегиды. Подщелочением солянокислого слоя выделяют аминные продукты. Данные приведены в табл. 2, 3.

Спектральные данные соединений Ia—IIa и Ib—IIIb

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ПМР, δ , м. д. (в CCl_4)
Ia	915, 980, 1650, 1670, 1715, 3010, 3085	1,00 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$, $J=7$ Гц), 2,4 м (2H, CH_2), 3,0 д (2H, $=\text{CH}$, $J=7$ Гц), 4,8–5,25 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5,3–6,2 м (2H, $\text{CH}=\text{}$), 9,3 с $\left(\text{1H, } \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$
Ib	840, 940, 990, 1630, 1660, 3090, 3110	
IIa	920, 985, 1640, 1670, 1710, 3010, 3080	1,0 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1,2 с (6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 4,68–5,32 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5,34–6,38 м (2H, $\text{CH}=\text{}$), 9,5 д $\left(\text{1H, } \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$
IIb	810, 940, 990, 1635, 3090, 3110	1,00 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1,61 с (6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 1,4–2,8 м (10H, $\text{N}(\text{CH}_2)_5$), 4,6–5,3 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5,3–6,2 м (1H, $\text{CH}=\text{}$)
IIIa	720, 760, 920, 960, 1580, 1640, 1670, 1715, 3080	0,8–1,0 м (3H, CH_3-CH), 1,9–2,8 м (2H, CH), 3,62 д. д. (1H, CHPh , $J=8,2$ и 10 Гц), 4,7–5,2 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5,35–6,10 м (2H, $\text{CH}=\text{}$), 7,05 м (5H, C_6H_5), 9,5 д $\left(\text{1H, } \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$
II б	710, 770, 830, 930, 990, 1630, 1580	1,00 д (3H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1,4–2,6 м (10H, $\text{N}(\text{CH}_2)_5$), 3,60 д. д. (1H, CHPh), 4,7–5,2 м (4H, $=\text{CH}_2$), 5,2–6,1 м (2H, $\text{CH}=\text{}$), 7,1 м (5H, C_6H_5)

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ՊՇՄՄՄ. (ԱԿԵՆ-2-ԻՎ) (ՊԵՏԱԴԻՆԵՆ-1,4-ԻՎ) ՊԵՊԵՐԻԴԻՆՈՒՄԻ ՀԱՆԳԵՆԻԳՆԵՐԻ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄ-ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ձ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ժ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Ա. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ
Ե Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է (ալկեն-2-իլ) (պենտադիեն-1,4-իլ) պիպերիդինիումի հալոգենիդների վարքը ջրում և ջրահիմնային միջավայրում: Յույց է տրված, որ նշված աղերը ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման միայն հիմքի ներկայությամբ: Ստացված տվյալները վկայում են, որ ռեակցիան ընթանում է նուկլեոֆիլ ազենտի մասնակցությամբ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCXXIII. REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF (ALKEN-2-YL)- (PENTADIEN-1,4-YB)PIPERIDINIUM HALIDS

J. V. GRIGORIAN, A. Zh. GUEVORKIAN, L. A. BABAYAN,
S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The behaviour of (alken-2-yl)pentadien-1,4-yl) piperidinium halids in aqueous and in aqueous alkaline mediums has been studied. It has been shown that these salts undergo to rearrangement-cleavage in the presence of alkalies.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б. — ДАН АрмССР, 1962, т. 34, № 2, с. 75.
2. Babayan A. T., Indjikian M. H. — Tetrah., 1964, v. 20, p. 1376.
3. Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1982, т. 18, № 11, с. 2442.
4. Клецкий М. Е., Минкин В. И., Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1987, т. 23, вып. № 10, с. 2054.
5. Бабалян А. Т., Григорян Дж. В., Минасян Р. Б. — ДАН АрмССР, т. 58, № 3, с. 169.
6. Бабалян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б., Давтян Н. М. — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 416.
7. Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 310.

Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 40—46 (1994 г.)

УДК 547.831.322.298.293.735

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-(3',3'-ДИХЛОРАЛЛИЛ)-2- ГИДРОКСИ-(МЕРКАПТО)ХИНОЛИНОВ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, И. Л. АЛЕКСАНЫАН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 XI 1993

Гетероциклизацией о(п)-толуидидов и о(п)-анизидидов 1-(3',3'-дихлораллил)ацетонсусной кислоты с серной кислотой получены β-(2-гидрокси-4-метил-3-хинолил)пропионовые кислоты, а нагреванием их с ПФК синтезированы 2-гидрокси-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины. Последние под действием серной кислоты превращены в те же пропионовые кислоты, а взаимодействием с хлорсескисью фосфора — в 2-хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолины, сернокислотный гидролиз которых также приводят к вышеуказанным пропионовым кислотам. 2-Хлорхинолины взаимодействием с тиомочевной превращены в соответствующие соли S-[3-(3',3'-дихлораллил)-4-метил-2-хинолил]тиуруния, щелочной гидролиз которых приводит к 2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротисено/2,3-в/хинолинам.

Табл. 6, библи. ссылок 10.