

BENZODIOXANE DERIVATIVES

XV. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL PROPERTIES OF SOME N-[1-(1,4-BENZODIOXAN-2-YL)-1-ETHYL]-SUBSTITUTED SYMMETRICAL AMINES

A. S. AVAKIAN, S. O. VARTANIAN, A. S. TSATINIAN and E. A. MARKARIAN

By the interaction of (1,4-benzodioxan-2-yl)-1-ethylamine with a number of aliphatic dicarboxylic acid chlorides diamides have been obtained, which further have been reduced to the corresponding diamines.

The adrenolytic, sympatholytic and cholinolytic properties of their hydrochlorides have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Negwer, *Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma*, Berlin, 1978.
2. Г. А. Мелентьева, *Фармацевтическая химия*, Изд. «Медицина», М., 1976, т. II, стр. 580.
3. C. Rapela, H. Quen, *J. Pharmacol. a. exper. therap.*, 132, 29 (1961).
4. De F. Angells, I. Grgurina, R. Nicoletti, *Synt.* № 1, 70 (1979).
5. О. М. Авакян, *Биол. ж. Арменин*, 21, 8 (1968).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 738—742 (1982 г.)

УДК 547.33+547.415.1+547.415.3

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XVI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПИРТОВ И ЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ С ГИДРОХЛОРИДАМИ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ ИМИНОСОЕДИНЕНИЙ

Г. К. АЙРАПЕТЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

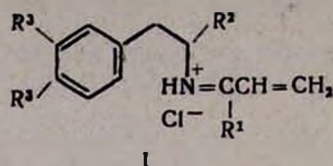
Поступило 7 VIII 1981

Изучено присоединение нуклеофильных реагентов—спиртов и циклических аминов к гидрохлоридам α,β -ненасыщенных иминосоединений I а-в, что приводит к производным замещенных пропениламинов VIII—XIII. Рассмотрены ИК, ПМР и масс-спектры полученных соединений.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

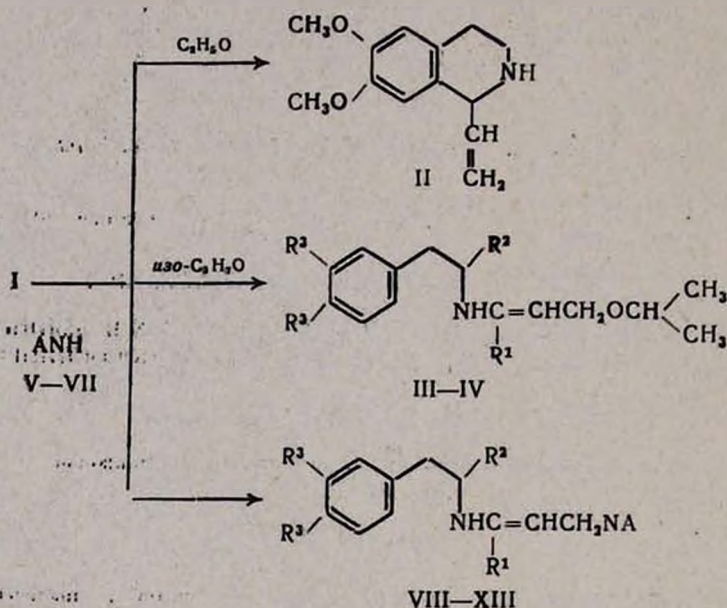
Ранее нами было изучено присоединение замещенных фенилэтил-аминов по $C=C$ связи, сопряженной с карбонильной группой в присутствии гидрохлоридов аминов, что привело к получению производных β -аланина, обладающих адреноблокирующими, симпатолитическими свойствами и возбуждающим действием на центральную нервную систему [1—3].

В настоящей работе изучена возможность присоединения нуклеофильных реагентов—спиртов и циклических аминов по $C=C$ связи гидрохлоридов α,β -ненасыщенных иминосоединений I а-в.

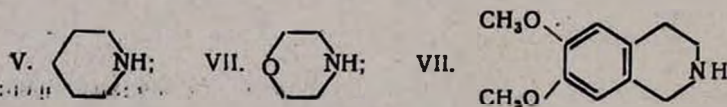


а. $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=H$; 6. $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3O$; в. $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=H$

Как и следовало ожидать, при $R^1=CH_3$ β -углеродный атом недостаточно обеднен электронами, и присоединение нуклеофила не имеет места [1, 4]. В свою очередь, слабый нуклеофил—этиловый спирт—не присоединяется к I б и последний циклизуется по Пиктэ-Шпенглеру с образованием 1-винил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (II) [5]. Присоединение наблюдается при $R^1=H$ в случае более сильного нуклеофила—изопропилового спирта, причем присоединение происходит исключительно по 1,4-положениям гидрохлорида I.



III. $R^1=H$, $R^2=H$, $R^3=CH_3O$; IV. $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=H$



VIII. $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=H$, AN=(CH₃)₅N;

IX. $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3O$, AN=(CH₃)₅N;

X. $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=H$, AN=O(CH₃)₄N;

XI. $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3O$, AN=O(CH₃)₄N;

XII. $R^1=H$, $R^2=CH_3$, $R^3=H$, AN=6,7-(CH₃O)₂-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин;

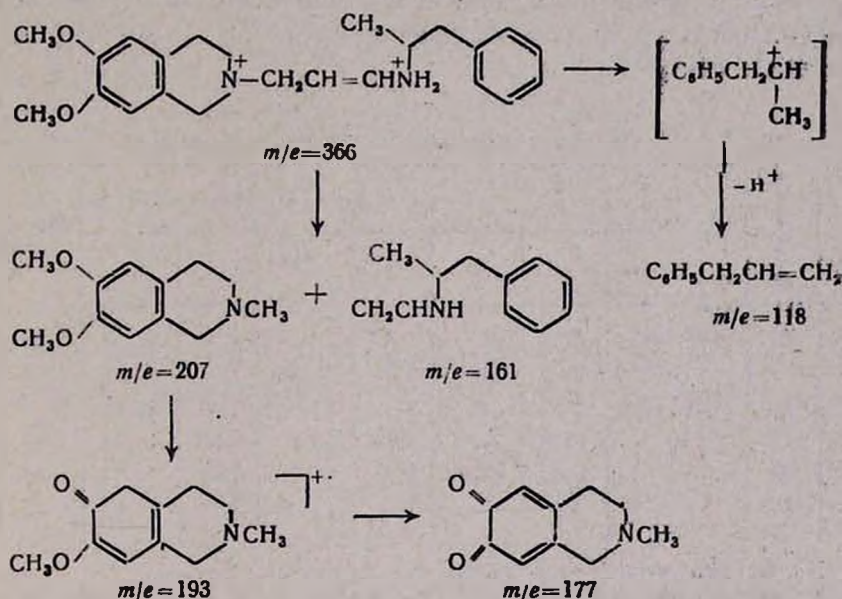
XIII. $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3O$, AN=6,7-(CH₃O)₂-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин

Образование N-(3,4-диметоксифенилэтил)-3-изопропокси-2-пропелламина (II) подтверждено спектральными методами.

В ИК спектре имеются полосы поглощения при 3200—3350 (>NH ассоциир.), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1595 ($\text{C}=\text{C}$ аромат.) и 1150 см^{-1} (COC), а характерные для исходного иминосоединения I поглощения $\text{C}=\text{N}$ связи при 1650 см^{-1} и валентные колебания $\text{CH}=\text{CH}_2$ при 900 см^{-1} отсутствуют. В ПМР спектре того же соединения III по сравнению с I появляются сигналы трех протонов — $\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ при $\delta = 3,5\text{—}3,7\text{ м. д.}$

Для достаточно сильных нуклеофилов—вторичных аминов—присоединение осуществляется при кипячении смеси в этаноле. В ИК спектрах диаминов VIII—XIII имеются характерные поглощения NH и $\text{C}=\text{C}$ связей (3300 и 1640 см^{-1} , соответственно). В масс-спектре дигидрохлорида XII пик молекулярного иона отсутствует, однако имеются фрагменты, характерные для данной молекулы (схема) [6].

Схема фрагментации дигидрохлорида 6,7-диметокси-2-[N-(1-метил-2-фенил)этил-3-амино-2-пропен-1-ил]-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (XII)



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на «Varian T-60» в четыреххлористом углероде, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС. Масс-спектры сняты на спектрометре МХ-1303 прямым вводом в ионизационную область. Тонкослойная хроматография проведена на окиси алюминия II степени активности, элюент—бензол/ацетон (4 : 1), проявитель—пары воды. Температуры плавления определены на микронагревательном столе «Бюшнуса».

N-(3,4-Диметоксифенилэтил)-3-изопропокси-2-пропениламин (III). В 20 мл изопропилового спирта растворяют 1,5 г (0,6 моля) гидрохлорида 16 и кипятят с обратным холодильником 10 ч. По окончании изопропиловый спирт отгоняют в вакууме водоструйного насоса, остаток перегоняют в вакууме. Выход 0,3 г (20,2%), т. кип. 180—185°/1 мм, т. пл. гидрохлорида 83—84°, R_f 0,60. Найдено %: N 4,26; Cl 11,68. $C_{16}H_{25}NO_3 \cdot HCl$. Вычислено %: N 4,44; Cl 11,66.

Аналогично получают *N*[(1-метил-2-фенил)этил]-3-изопропокси-2-пропениламин (IV). Выход 58,5%, т. пл. гидрохлорида 92—94°, R_f 0,65. Найдено %: N 5,68; Cl 13,78. $C_{15}H_{23}NO \cdot HCl$. Вычислено %: N 5,20; Cl 13,54.

N-(Морфолин)-*N'*-(3,4-диметоксифенилэтил)-1,3-диаминопропен-1-ил (XI). Смесь 3,7 г (0,015 моля) гидрохлорида 16, 1,3 г (0,015 моля) морфолина (VI) в 30 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником 8 ч. Растворитель отгоняют, к маслообразному остатку приливают 50 мл 10% едкого натра до pH 9—10, экстрагируют бензолом (2×100 мл), присоединенные бензолные экстракты промывают водой. Бензол и непрореагировавший морфолин перегоняют в вакууме водоструйного насоса, остаток растворяют в бензоле и получают гидрохлорид, который затем перекристаллизовывают из смеси этанол-эфир (1 : 10) или же перегоняют в вакууме (табл.).

Таблица

Производные 1,3-диамино-2-пропена (VIII—XIII)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	ИК спектр, ν , см ⁻¹		Найдено*, %		Вычислено*, %		Т. пл., дигидрохлорида, °C
			C=C	NH	N	Cl	N	Cl	
VIII	70	160—165	1680	3350	8,27	20,97	8,42	21,33	45—48**
IX	33	—	1690	3470	7,41	19,48	7,71	19,08	85—86
X	40	120—125	1680	3360	8,73	20,65	8,38	21,01	**
XI	36	—	1670	3370	7,00	18,20	7,39	18,75	89—90
XII	59	—	1660	3340	5,99	15,71	6,40	16,21	165—167
XIII	45	—	—	—	5,80	14,40	5,77	14,63	81—83

* Приведены данные элементного анализа дигидрохлоридов.

** Гидрохлориды гигроскопичны.

Остальные производные 1,3-диамино-2-пропена VIII—XIII получают аналогично. Физико-химические константы и спектральные данные приведены в таблице.

ԱՐԻԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XVI. ԱՐԻԱՍՏՆԵՐԻ ԵՎ ՑԻԿԼԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՉԱԳԵՑԱՍ ԻՄԻՆՆԵՐԻ ՀԻՐՈՔՍԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Կ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Լ. Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նոպիեոֆիլ նյութերի՝ սպիրտների և ցիկլիկ ամինների միացման ռեակցիան α,β -չճաղացած իմինների հիդրոգերիզների $C=C$

կապին, որը բերում է տեղակալված պրոպենիլամինների ածանցյալների առաջացմանը: Քննարկված են ստացված նյութերի ^1H , ^{13}C , մասս-սպեկտրները:

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

XVI. INTERACTION OF ALCOHOLS AND CYCLIC AMINES WITH HYDROCHLORIDES OF α,β -UNSATURATED IMINES

G. K. AYRAPETIAN and E. A. MARKARIAN

The addition of nucleophilic alcohols and cyclic amines to the $\text{C}=\text{C}$ bond of Hydrochlorides of α,β -unsaturated imines leading to the formation of substituted propenylamine derivatives has been investigated.

The IR, mass and PMR spectra of the synthesized compounds have been discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Авт. свид. СССР № 586163 (1977), Бюлл. изобр. № 48 (1977).
2. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 28, 317 (1975).
3. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 30, 739 (1977).
4. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977, стр. 240.
5. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, Арм. хим. ж., 31, 757 (1978).
6. S. Pfeifer, G. Behnsen, L. Kühn, R. Kraft, Pharmazie, 27, 739 (1972).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 742— (1982 г.)

УДК 546.68=546.92 : 547.315.26 : 1113

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОИДДИЕНОВ К НУЛЬВАЛЕНТНЫМ КОМПЛЕКСАМ ПАЛЛАДИЯ

З. К. ЭВОЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 III 1982

Изучено взаимодействие нульвалентных комплексов палладия с некоторыми галонддиенами, в результате которого происходит окислительное присоединение палладиевого комплекса к галонддиенам.

Установлено, что в полученных комплексах лиганды связаны с палладием одновременно π - и σ -связями.

Библ. ссылок 9.

Ранее нами было установлено, что при взаимодействии комплексов нульвалентного палладия с ацетиленовыми соединениями происходит окислительное присоединение последних к металлу с образованием этинилгидридных комплексов [1].

Нас интересовало поведение подобных комплексов при взаимодействии с галонддиенами. Известно, что фосфиновые комплексы палладия