

XIX. SYNTHESIS OF SOME 3-(2-HYDROXY-3-METHOXYPHENYL)-3-PHENYL-N-(ARYLALKYL)PROPYLAMINES AND THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

R. S. BALAYAN, M. G. AKOPIAN, A. A. KALTRIKIAN and E. A. MARKARIAN

The corresponding amides have been obtained by the condensation of 3-(2-hydroxy-3-methoxyphenyl)-3-phenylpropionic acid chloride with arylalkylamines. These amides then have been reduced to the corresponding secondary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казарян, Арм. хим. ж., 22, 325 (1969).
2. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Авт. свид. СССР № 696009 (1979), Бюлл. изобр. № 41 (1979); Англ. пат. № 1541197 (1979).
3. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Арм. хим. ж., 32, 673 (1979).
4. О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Биол. ж. Армении, 32 (2), 142 (1979).
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957.
6. О. М. Авакян, Биол. ж. Армении, 21, 6 (1968).
7. R. Moravitz, A. Zahn, Deutsch. Arch. Klin. Med., 116, 364 (1979).
8. Н. В. Каверина, Фармаколог. и токсиколог., 2, 39 (1958).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 657—664 (1983 г.)

УДК 547.312+547.384

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХ. РЕГИОСЕЛЕКТИВНАЯ ГИДРАТАЦИЯ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ НЕКОТОРЫХ ЕНИНОВЫХ γ -КЕТОНОВ И ДИЕНИНОВ

А. П. ХРИМЯН, Г. М. МАКАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XI 1982

Показано, что катализируемая сернистой ртутью кислотная гидратация ениновых γ -кетонров приводит к непредельным γ -дикетонам. Региоселективно, с образованием 2,5-диен-4-онов, гидратируются также 6-замещенные 2-метил-1,5-гептадиен-3-ины. В отличие от этого несопряженный 2-метил-1,6-гептадиен-3-ин образует смесь кетонров.

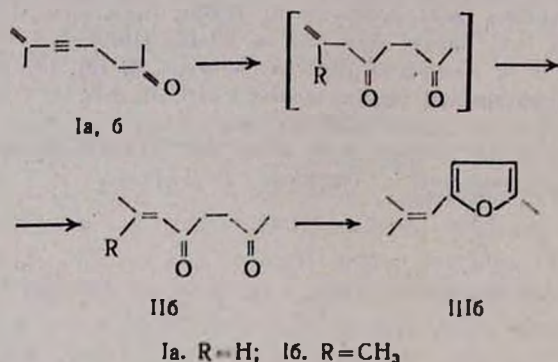
Библ. ссылки 13.

Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению направления гидратации тройной связи енинов, вопрос об ориентации присоединения часто решается с помощью эмпирических правил, не объясняемых электронными эффектами заместителей [1—3]. Так, до сих пор отсутствует приемлемое объяснение образования изопропенилкетонров при гидратации изопропенилалкилацетиленов и пропенилкетонров в случае винилалкилацетиленов [2].

С целью получения дополнительной информации о возможной зависимости региохимии гидратации енинов от электронных эффектов за-

местителей нами изучена катализируемая сернокислой ртутью кислотная гидратация ениновых γ -кетонов I. Выбор данного объекта был обусловлен известным в литературе фактом исключительного образования γ -дикетонов при гидратации ацетиленовых γ -кетонов [4]. В связи с этим представлялось интересным сравнить ориентирующую способность сходных по характеру действия на направление гидратации изопропенильной и γ -оксоалкильной групп.

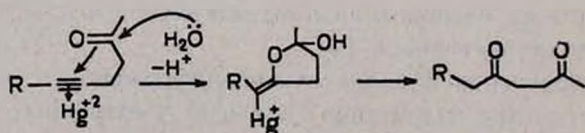
Найдено, что енины I, аналогично ацетиленовым γ -кетонам, при нагревании в водно-метанольной среде, содержащей серную кислоту и сернокислую ртуть, приводят к γ -дикетонам II. Показано, что IIб в условиях реакции частично циклизуется в непредельный фуран, IIIб, что служит подтверждением его структуры. Это же превращение осуществлено с индивидуальным IIб.



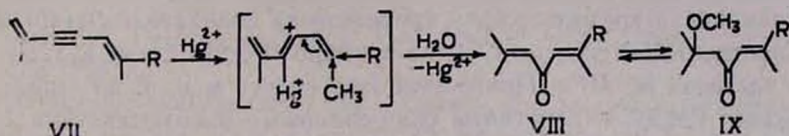
Примечательно, что IIa реализуется в виде E-изомера ($J_{AB} = 16,0$ Гц). Это свидетельствует о стереоселективной прототропной изомеризации образующихся на первой стадии аллилкетонов в пропенилкетоны.

Таким образом, гидратация γ -ацетиленовых кетонов, независимо от природы второго заместителя у тройной связи, протекает региоселективно с образованием γ -дикетонов. Эта закономерность подтверждается примером 6-фенил-5-гексин-2-она (IV), который гидратируется в вышеуказанных условиях исключительно в 1-фенил-2,5-гексацион (V), циклизующийся в 2-метил-5-бензилфуран (VI). Отсутствие в IIб и V изомерных δ -дикетонов говорит о том, что ориентирующее действие γ -оксоалкильного радикала намного сильнее эффекта изопропенильной и фенильной [5] групп.

Причина исключительной ориентирующей способности γ -оксоалкильного радикала состоит в возможности внутримолекулярного присоединения карбонильной группы к активированной тройной связи с образованием пятичленного промежуточного соединения по аналогии с [4] согласно схеме:



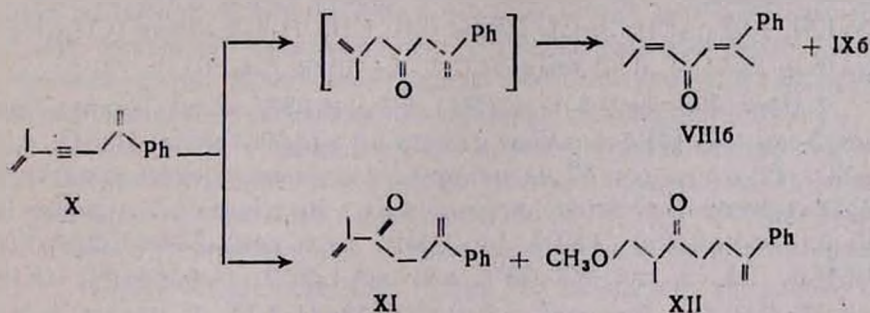
Известно, что при гидратации винилизопропенилацетилена карбо-
нальная группа становится по соседству с изопропенильной [6]. Пока-
зано, что введение заместителей у винильной группы меняет порядок
присоединения воды. Подобную ориентацию можно объяснить электрон-
ными эффектами заместителей, стабилизирующее влияние которых, по-
видимому, и определяет выбор между двумя возможными σ -комплекс-
сами.



VII a. R = *m*-*tert*-C₄H₉; VII б. R = Ph,

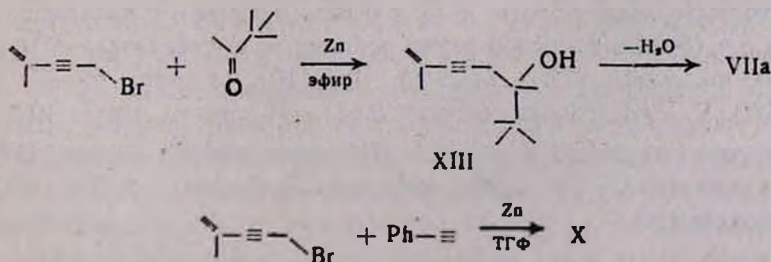
В результате реакции наряду с диенонами VIII образуются метоксике-
тоны IX—продукты присоединения метанола по двойной связи. При
перегонке смеси с каталитическим количеством *п*-толуолсульфокислоты
из IX генерируется VIII [7].

При переходе от сопряженных диенинов VII к несопряженному—2-
метил-6-фенил-1,6-гептадиен-3-ину (X)—нарушается региоселективность
процесса. При этом образуется смесь двух диенонов VIII б и XI и соот-
ветствующих метоксикетонов IX б и XII, причем соотношение VIII : XI
составляет 2 : 1 (по ПМР).



Подобное поведение X является неожиданным исключением из извест-
ного правила гидратации аллилацетиленов, согласно которому, в резуль-
тате реакции образуются преимущественно γ,δ -непредельные кетоны
[8, 9].

Синтез исходных соединений VII а и X осуществлен на основе 5-
бром-2-метил-1-пентен-3-ина согласно нижеприведенным схемам.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД V модели с катарометром. Колонка $2\text{ м} \times 3\text{ мм}$, наполненная 5% ХЕ-60 на хроматоне N-AW DMCS (0,3—0,4 мм). Газ-носитель—гелий (45 мл/мин). Приведены т. удерж. относительно ацетона (температура колонки). Значения R_f определяли методом ТСХ на пластинках «Силуфол УФ-254», обнаружение—парами йода.

Колончатая хроматография проведена на силикагеле Л (40/100 мк).

Спектры ПМР сняты в CCl_4 на приборе «Perkin Elmer R-12B» с более частотой 60 МГц. Приведены хим. сдвиги в м. д. по шкале δ относительно ГМДС и константы спин-спинового взаимодействия J в Гц.

ИК спектры записаны в тонком слое или растворе CCl_4 на приборе UR-20.

6Е-Октен-2,5-дион (IIa). К смеси 1,8 г (0,006 моля) HgSO_4 , 0,02 мл конц. H_2SO_4 , 4,5 мл воды и 20 мл метанола прикапывают 4,1 г (0,0346 моля) 7-октен-5-ин-2-она (Ia) [9]. Смесь кипятят 1,5 ч, затем фильтруют, удаляют большую часть метанола, отделяют образовавшийся органический слой, а водный экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт добавляют к органическому слою и сушат над MgSO_4 . После удаления растворителя и перегонки в вакууме выделено 0,5 г смеси, содержащей IIa, перегнавшейся при 45—60°/2 мм и 1,5 г (34,7%) IIa с т. кип. 82—83°/1 мм, n_D^{20} 1,4694. ИК спектр, см^{-1} : 970, 1635 ($\text{C}=\text{C}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1720 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр 1,82 д. д ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J_1=7,0$, $J_2=1,4$), 2,07 с ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2,92 м (4H, CH_2CH_2), 6,13 дкв ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, $J_1=16,0$, $J_2=1,4$), 6,82 дкв (CH_2CH , $J_1=16,0$, $J_2=7,0$).

7-Метил-6-октен-2,5-дион (IIb). 3,1 г (0,0227 моля) 7-метил-7-октен-5-ин-2-она (Ib) [9] добавляют к смеси 1,9 г (0,0064 моля) HgSO_4 , 0,05 мл H_2SO_4 , 4,8 мл воды и 30 мл метанола. Полученную смесь кипятят 1 ч и обрабатывают аналогично предыдущему. Выделено 0,6 г смеси IIb и IIIb в соотношении 1:1,7 (по ПМР) с т. кип. 50—63°/2 мм, 1,7 г (48,4%), IIb, т. кип. 92—93°/2 мм, n_D^{20} 1,4652. Найдено %: С 69,80; Н 8,00, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 70,13; Н 7,79. Т. удерж. 9,25 мин (112°). R_f 0,20 (эфир:гексан, 1:1). ИК спектр, см^{-1} : 1630 ($\text{C}=\text{C}$), 1690 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1720 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр: 1,82 д ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J=1,4$), 2,05 д ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J=1,4$), 2,09 с ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 2,58 с [$(\text{CH}_2)_2$], 6,05 кв. кв [1H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}$, $J_1=J_2=1,4$].

2-Метил-5-(2-метилпропенил)-фуран (IIIb). Смесь 1,2 г (0,008 моля) IIb, 0,6 г (0,002 моля) HgSO_4 кипятят с каталитическим количеством *n*-толуолсульфокислоты в 15 мл абс. бензола с насадкой Дина-Старка 5 ч (без сернокислой ртути реакция не идет). После обычной обработки выделено 0,5 г (45,9%) IIIb [10], т. кип. 69—70°/15 мм, n_D^{20} 1,5100. R_f 0,61 (гексан:бензол, 2:1). ИК спектр, см^{-1} : 1020, 1220, 1455 (фуран. кольцо), 1630 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр: 1,82 с. ушир. ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 1,90 с. ушир. ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2,22 с. ушир. (CH_3 -фуран), 5,92 м (3H, олефин. протоны).

1-Фенил-2,5-гександион (V). К смеси 0,36 г (0,0012 моля) HgSO_4 , 0,2 мл конц. H_2SO_4 , 2,4 мл воды и 22 мл метанола прикапывают 2,0 г (0,012 моля) 6-фенил-5-гексин-2-она (IV). Смесь кипятят 2 ч, выливают в воду и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат над MgSO_4 . После удаления эфира остаток перегоняют. Выделено 0,9 г (39,5%) II, т. кип. $126\text{--}127^\circ/0,5\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5245. Найдено %: С 75,60; Н 7,01. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 75,79; Н 7,37. ИК спектр, см^{-1} : 710, 730, 1500, 3040, 3070, 3090 (C_6H_5), 1720, 1730 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр: 1,97 с (CH_3), 2,47 с (CH_2CH_2), 3,55 с ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$), 7,15 с (C_6H_5). Т. удерж. 24,6 мин (156°).

2-Метил-5-бензилфуран (VI). Смесь 0,2 мл конц. H_2SO_4 , 3,2 г (0,0108 моля) HgSO_4 , 9,6 мл воды, 48 мл метанола и 5,5 г (0,032 моля) IV кипятят 16 ч. Реакционную смесь обрабатывают аналогично предыдущему. После удаления эфира остаток перегоняют. Выделено 2,4 г (43,8%) III, т. кип. $66\text{--}68^\circ/3\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5408. R_f 0,26 (эфир:гексан, 1:10). Т. удерж. 2,9 мин (156°). ИК спектр, см^{-1} : 715, 785, 1020, 1220, 1455, 1495, 1570, 3035, 3070, 3095. ПМР спектр: 2,22 с (CH_3), 3,85 с (CH_2), 5,77 с (2H, фуран. кольцо), 7,20 с (C_6H_5) [11].

2,2,3,7-Тетраметил-7-октен-5-ин-3-ол (XIII). К 13 г (0,2 г-ат) активированного порошкообразного цинка в 10 мл абс. бензола добавляют 10—15 мл эфира, затем при перемешивании прикапывают 10—15 капель смеси 20,6 г (0,13 моля) 5-бром-2-метил-1-пентен-3-ина и 10,0 г (0,1 моля) метилтретбутилкетона в 35—40 мл эфира. Смесь осторожно подогревают до начала экзотермической реакции, после чего прикапывают остальное количество смеси бромида и кетона таким образом, чтобы реакционная смесь равномерно кипела. По окончании прикапывания смесь дополнительно нагревают 20—30 мин, охлаждают, выливают в 100 мл ледяной воды, подкисляют 3% соляной кислотой и экстрагируют 3 раза эфиром. Объединенный эфирный экстракт промывают насыщенным раствором поташа до нейтральной реакции и высушивают над MgSO_4 . После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме. Выделено 12,5 г (70,0%) карбинола XIII, т. кип. $80\text{--}83^\circ/3\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4830, d_4^{20} 0,8317. Т. удерж. 3,5 мин (116°), R_f 0,45 (эфир:гексан, 1:3). Найдено %: С 79,87; Н 10,60. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$. Вычислено %: С 80,00; Н 11,11. ИК спектр, см^{-1} : 500, 1620, 3100 [$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}$], 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 3500, 3580 (ОН). ПМР спектр: 0,9 с [$(\text{CH}_3)_3$], 1,18 с [$\text{CH}_2(\text{OH})$], 1,8 д. д ($\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$, $J_1=J_2=1,4$), 1,82 с. ушир (ОН), 2,40 и 2,48 с. ушир (CH_2 , АВ система), 5,12 м ($\text{CH}_2=$).

2,6,7,7-Тетраметил-1,5Е-октидиен-3-ин (VIIa). К смеси 7,0 г (0,039 моля) карбинола XIII в 8,0 мл пиридина при перемешивании добавляют порциями 5,6 мл POCl_3 в 6,8 мл пиридина, нагревают реакционную смесь при $85\text{--}95^\circ$ 2,7 ч. После охлаждения содержимое выливают в 50 мл ледяной воды, подкисленной 3% соляной кислотой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт нейтрализуют 10% Na_2CO_3 , промывают водой и высушивают над MgSO_4 . После удаления эфира смесь 2,8 г кипятят с 26 мл 5% метанольного раствора едкого натра, удаляют большую часть метанола, остаток нейтрализуют 5% соляной кислотой и экстрагируют эфи-

ром. Эфирный слой высушивают над MgSO_4 и перегоняют. Выделено 0,9 г (14,3%) VIIa, т. кип. $51-52^\circ/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5040, d_4^{20} 0,7652. ИК спектр, см^{-1} : 890, 1620, 3100 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 840, 1600, 3055 ($\text{CH}=\text{C}$), 2190, 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ПМР спектр: 1,06 с ($(\text{CH}_3)_3$), 1,87 м (6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 5,15 м ($\text{CH}_2=\text{C}$), 5,41 кв ($\text{CH}=\text{C}$).

2,6,7,7-Тетраметил-2,5-октадиен-4-он (VIIIa). К смеси 11,3 г (0,038 моля) HgSO_4 , 0,05 мл конц. H_2SO_4 , 4,1 мл воды и 36 мл метанола прикапывают 3,1 г (0,019 моля) VIIa. Смесь кипятят 1,5 ч, затем фильтруют, нейтрализуют раствором Na_2CO_3 , экстрагируют эфиром, высушивают над Na_2SO_4 . После удаления растворителей остаток перегоняют в присутствии каталитического количества п-толуолсульфонокислоты. Перегонкой в вакууме выделено 0,7 г (20,4%) VIIIa E, т. кип. $84-85^\circ/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4910, d_4^{20} 0,9130. Найдено %: C 79,50; H 11,40. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$. Вычислено %: C 80,00; H 11,11, R_f 0,36 (эфир:гексан, 1:5). Т. удерж. 3,3 мин (131°). ИК спектр, см^{-1} : 1610 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$), 1630 (трет.- $\text{C}_4\text{H}_5\text{C}=\text{CH}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр: 1,05 с [$(\text{CH}_3)_3$], 1,82 д [3H, $J=1,0$], 2,06 м (6H), 5,98 м (2H).

Гидратация диенина VIIб. 2,6 г (0,0143 моля) диенина VIIб нагревают 3 ч со смесью 2,3 г (0,0077 моля) HgSO_4 , 0,05 мл H_2SO_4 и 34 мл 90% метанола. После обработки, аналогичной предыдущему, и удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделено 0,8 г смеси, т. кип. $110-115^\circ/1 \text{ мм}$, 0,5 г которой хроматографируют на колонке (петролейный эфир: эфир, 5:1). Выделено: 1 фр—224 мг (12,5%) кетона VIIIб [12], R_f 0,37 (петролейный эфир: эфир, 5:1). Т. удерж. 11,5 мин (161°). Найдено %: C 83,97; H 8,03. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: C 84,00; H 8,00. ИК спектр (CCl_4), см^{-1} : 700, 760, 1455, 1500; 1575, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 1595 ($\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5$), 1620 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$), 1665 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр: 1,82 д ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J=1,2$), 2,13 д ($\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J=1,2$), 2,48 д ($\text{CH}_2\text{CC}_6\text{H}_5$, $J=1,4$), 6,10 кв. кв (1H, $J_1=J_2=1,2$), 6,40 кв (1H, $J=1,4$), 7,3 м (C_6H_5); II фр—100 мг (3,01%) кетозэфира IXб, R_f 0,27 (петролейный эфир: эфир, 5:2). Т. удерж. 19,2 мин (161°). ИК спектр, (CCl_4), см^{-1} : 1455, 1505, 1585, 3030, 3065, 3085 (C_6H_5), 1080 (COC), 1615 ($\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5$), 1690 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр: 1,18 с ($(\text{CH}_3)_3$), 2,45 д ($\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$, $J=1,4$), 2,5 с (CH_2), 3,13 с (OCH_3), 6,50 кв ($\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}$, $J=1,4$), 7,35 м (C_6H_5).

2-Метил-6-фенил-1,6-гептадиен-3-ин (X). К 11,7 г (0,18 г-ат) активированного порошкообразного цинка добавляют 30 мл сухого ТГФ, а затем 10—15 капель раствора 16,8 г (0,106 моля) 5-бром-2-метил-1-пентен-3-ина, 3,0 г (0,029 моля) фенилацетилена в 50 мл сухого ТГФ. Смесь продувают аргоном, затем осторожно подогревают до начала экзотермической реакции. Остальное количество раствора добавляют так, чтобы смесь равномерно кипела. Содержимое кипятят еще 30 мин в атмосфере аргона, охлаждают, выливают в 100 мл ледяной воды, подкисляют 3% соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают раствором поташа до нейтральной реакции и сушат над MgSO_4 . После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме. Выделено: 0,5 г фенилацетилена, 0,2 г смеси фенилацетилена и X, т. кип. $50-70^\circ/1 \text{ мм}$, 2,3 г

(43,61%) X, т. кип. 104—105°/1 мм, n_D^{20} 1,5579. Найдено %: С 91,85; Н 7,80. $C_{14}H_{14}$. Вычислено %: С 92,30; Н 7,70. R_f 0,45 (гексан:бензол, 2:1). Т. удерж. 7,75 мин (128°). ИК спектр, cm^{-1} : 900, 1610, 1630, 3100 ($C=CH_2$), 1450, 1495, 3040, 3050, 3080 (C_6H_5). ПМР спектр: 1,79 д. д ($CH_3C=$, $J_1=J_2=1,4$), 3,25 м (CH_2), 5,10 м ($CH_2=CCH_3$) 5,35 м ($CH_2=CC_6H_5$), 7,25 м (C_6H_5).

Гидратация 2-метил-6-фенил-1,6-гептадиен-3-ина X. 1,6 г (0,009 моля) диенина X добавляют к смеси 1,4 г (0,005 моля) $HgSO_4$, 0,04 мл конц. H_2SO_4 , 1,6 мл воды и 12 мл метанола. Полученную смесь кипятят 2 ч, охлаждают и обрабатывают аналогично предыдущему. После перегонки выделяют 580 г смеси, которую хроматографируют на колонке (эфир: гексан, 1:5). Выделено: 1 фр—152 мг смеси кетонов VIIIб и XI в соотношении 2:1 по ПМР. R_f 0,45 (эфир: гексан, 1:3). ИК спектр, cm^{-1} : 1450, 1500, 1570, 3030, 3060, 3090 (C_6H_5), 1600, 1615 ($C=C$), 1670 ($C=O$). В спектре ПМР наряду с сигналами кетона VIIIб видны сигналы кетона XI 1,77 м ($CH_3C=CH_2$), 2,70 м (CH_2)₂, 4,97 м (C_6H_5) $= \begin{matrix} H \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ H \end{matrix}$, $J=1,0$), 5,55 кв. д (C_6H_5) $= \begin{matrix} H \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ H \end{matrix}$, $J_{H-CH_2}=1,4$, $J_2=0,7$), 5,71 м ($\begin{matrix} H \\ \diagup \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} \diagdown \\ \diagdown \end{matrix}$ $\begin{matrix} O \\ || \end{matrix}$), 7,20 м (C_6H_5). II фр—50 мг смеси

метоксикетонов IXб и XII с R_f 0,24 (эфир: гексан, 1:3). ИК спектр, cm^{-1} : 1450, 1490, 1570, 3030, 3060, 3085 (C_6H_5), 1600, 1630 ($C=C$), 1080, 1120 (COC), 1670, 1705 ($C=O$). ПМР спектр: сигналы кетозэфира IXб, а также 0,92 д (CH_3CH , $J=7,0$), 2,5 м (CH_2), 3,17 с (OCH_3), 3,2—3,4 м (CH_2-CH).

ՀԱՎԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

СХ. ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՆԻՆԱՅԻՆ Դ-ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻԵՆԻՆՆԵՐԻ ԵՌԱԿԻ ԿԱՊԻ ՌԵԳԻՍԵԼԵԿՏԻՎ ՀԻԴՐԱՏԱՑԻԱՆ

Ա. Գ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴՅԱՆԱՆ

Ցույց է տրված, որ սնդիկի սուլֆատով կատալիզվող ենինային Դ-կետոնների թթվային հիդրատացիան բերում է չհագեցած Դ-դիկետոնների 6-Տեղակալված-2-մեթիլ-1,5-հեպտադիեն-3-ինները հիդրատացվում են ռեգիոսելեկտիվ՝ գոյացնելով 2,5-դիեն-4-ոններ, ի տարբերություն դրան, չգուգորդված 2-մեթիլ-1,6-հեպտադիեն-3-ինը առաջացնում է կետոնների խառնուրդ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

СХ. THE REGIOSELECTIVE HYDRATION OF THE TRIPLE BOND OF SOME ENYNIC Դ-KETONES AND DIENYNES

A. P. KHRIMIAN, G. M. MAKARIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been shown that the acidic hydration of some enynic Դ-ketones catalyzed by mercuric sulphate leads to the formation of unsaturated

γ -diketones. The hydration of 6-substituted-2-methyl-1,5-heptadien-3-ynes proceeds regioselectively forming 2,5-dien-4-ones. Contrary to this the hydration of the non-conjugated 2-methyl-1,6-heptadien-3-yn brings to a mixture of ketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян. Химия винилацетилена и его производных, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966, стр. 111.
2. Ш. О. Баданян, С. К. Вардопетян, в сб. «Химия непредельных соединений», Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1979, стр. 7.
3. Б. С. Купин, А. А. Петров, ЖОХ, 29, 3738 (1959); 34, 1897 (1964).
4. G. Stork, R. Borch, J. Am. Chem. Soc., 60, 935 (1964).
5. J. R. Johnson, T. J. Jakobs, A. M. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., 60, 1885 (1938).
6. Н. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 217.
7. Н. Н. Назаров. Избр. тр., М., Изд. АН СССР, 1961, стр. 297.
8. Б. С. Купин, А. А. Петров, ЖОХ, 29, 3999 (1959); 33, 3860 (1963).
9. Б. С. Купин, А. А. Петров, Д. А. Коптев, ЖОХ, 32, 1758 (1962).
10. Г. М. Макарян, М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 241 (1978).
11. О. М. Нефедов, В. М. Шостаковский, А. Е. Васильвицкий, М. И. Кравченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, 607.
12. J. J. G. Cadogan, J. R. Mitchell, J. T. Sharp, J. Chem. Soc., Perkin Trans, 1972, 1304.
13. В. И. Есафов, В. Я. Сосновских, В. И. Прошутинский, ЖОрХ, 18, 2008 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 664—668 (1983 г.)

УДК 547.814

СИНТЕЗ 1-(4-ОКСИМИНОХРОМАН)-3-ДИАЛКИЛАМИНОПРОПАНОВ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА НЕЙРОНАЛЬНЫЙ ЗАХВАТ КАТЕХОЛАМИНОВ, И ИХ МАСС-СПЕКТРЫ

М. Р. БАРХУДАРЯН, Н. Г. БАЛАСАНЯН, К. А. ТАТЕВОСЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН,
Р. М. ВАРТАНЯН и Э. А. МАРҚАРЯН

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

Поступило 2 VIII 1982

Взаимодействием 1-хлор-3-диалкиламинопропанов с натриевым производным оксима 4-хроманона получен ряд 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропанов. Интерпретацией масс-спектров этих соединений определены характерные пути их распада под электронным ударом. Гидрохлориды всех синтезированных соединений действуют на нейрональный захват катехоламинов.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

В ряду 1-арил- или 1-арилокси-3-аминопропанов существуют соединения, действующие на нейрональный захват катехоламинов [1]. Известно также, что хромановое кольцо входит в состав многих биологически активных соединений природного происхождения. С целью изучения биологических свойств нами синтезированы 1-(4-оксиминохроман)-3-диалкиламинопропаны (II—VI).