

160. Б. А. Букин, С. Е. Восканов, Н. Н. Александров, С. В. Алаян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, В. Г. Огоньков, А. И. Петрашко, Ю. Л. Преснов, Г. М. Шув, В. Г. Сяков, С. Г. Трубачев, В. В. Бурмистров, Авт. свид. СССР, № 794673, Бюлл. изобр. № 1 (1981).
161. Э. Г. Дарбинян, С. В. Алаян, С. Е. Восканов, Ф. С. Киноян, М. С. Мацоян, Арм. хим. ж., 36, 251 (1983).
162. Э. Г. Дарбинян, М. С. Мацоян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 36, 268 (1983).
163. А. Л. Брацлавская, Е. В. Егоров, С. Б. Макарова, Р. Я. Муший, Г. В. Мясоедова, С. Б. Савин, В. М. Серяя, Авт. свид. СССР № 630260, Бюлл., изобр. № 40, (1978).
164. В. И. Босва, Л. И. Панина, К. И. Сакодинский, А. Л. Брацлавская, С. Б. Макарова, В. М. Юшина, Авт. свид. СССР № 802302, Бюлл. изобр. № 5 (1981).
165. В. И. Босва, Л. И. Панина, К. И. Сакодинский, А. Л. Брацлавская, С. Б. Макарова, Авт. свид. СССР № 765727, Бюлл. изобр. № 35 (1980).
166. F. Schnelder, W. Schaag, Z. Physiol. Chem., 327, 74 (1962).
167. Ю. Н. Вихляев, В. И. Ильинский, К. С. Раевский, Ю. М. Батулик, И. И. Грандберг, А. Н. Кост, Фармак. и токсик., 25, 27 (1962).
168. С. Ф. Василевский, А. Н. Сияков, М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2288.
169. С. П. Мальцева, В. М. Каспарева, В. И. Степанов, Б. И. Степанов, Изв. вузов, химия и хим. технология, 17, 475 (1974).
170. М. А. Андреева, М. И. Болотов, Ш. Г. Исаев, Р. Я. Муший, В. П. Перевалов, В. И. Серая, Б. И. Степанов, ЖОХ, 50, 2116 (1980).
171. М. А. Андреева, М. И. Болотов, Ш. Г. Исаев, В. П. Перевалов, Б. И. Степанов, ХГС, 1980, 1561.

*Армянский химический журнал, т. 37, № 3, стр. 175—181 (1984 г.)*

УДК 547.28+547.431.4+661.718.4

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОРГАНОБОРАНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, К. С. БАДАЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1983

Изучено взаимодействие  $\alpha$ -галондсульфидов, тиацеталей и этилтиоортоформината с хлордибутилбораном и тетраалкилдиборанами. Установлено, что в случае тетраалкилдиборанов имеет место восстановление C—Cl и C—S связей.

Библ. ссылок 18.

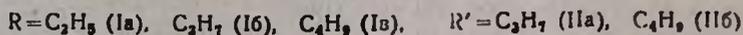
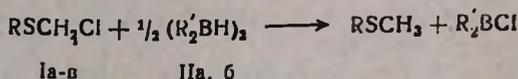
Ранее нами было установлено, что  $\alpha$ -хлоралкиловые эфиры при взаимодействии с эквивалентным количеством тетраалкилдиборанов восстанавливаются с образованием соответствующих простых эфиров и хлордиалкилборанов [1, 2].

В продолжение этих исследований нами изучено поведение по отношению к тетраалкилдиборанам сернистых аналогов  $\alpha$ -хлоралкиловых эфиров— $\alpha$ -хлорсульфидов. Исходя из меньшего мезомерного эффекта серы по сравнению с кислородом в этих соединениях можно было ожи-

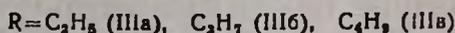
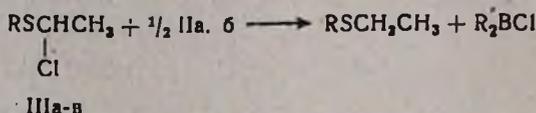
дать, что при взаимодействии с органоборанами  $\alpha$ -хлорсульфиды будут значительно пассивнее  $\alpha$ -хлорэфиров.

Однако оказалось, что по своей реакционной способности по отношению к тетраалкилдиборанам  $\alpha$ -хлорсульфиды заметно не отличаются от  $\alpha$ -хлорэфиров.

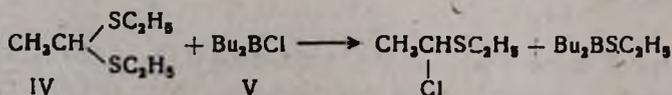
Показано, что хлорсульфиды Ia-в, как и сходно построенные хлорэфиры, не реагируют при комнатной температуре с тетраалкилдиборанами. При нагревании же с половинным молярным количеством последних при 130° в течение 10 ч они образуют соответствующие алкилметилсульфиды и хлордиалкилбораны, выделенные в некоторых случаях из смесей в виде алкоксидиалкилборанов, с выходами в случае Ib в ~65%. В случае Ia выходы значительно ниже, ~30—35%, что объясняется, по-видимому, снижением температуры реакционной смеси по мере накопления этилметилсульфида. Уже через 2 ч температура снижается до 110° и остается неизменной при дальнейшем нагревании.



Картина не изменилась и при переходе к хлорсульфидам с атомом хлора у вторичного атома углерода. Как и в случае вторичных  $\alpha$ -хлорэфиров реакция протекает уже при комнатной температуре с саморазогреванием до 90°, приводя к продуктам с выходами ~65—75%.

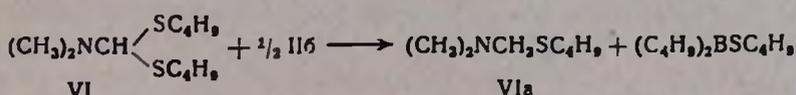


Нами исследованы также реакции тиоацеталей с органоборанами. В этом случае также, по аналогии с вышеоказанным, исходя из сравнительно меньшего мезомерного эффекта атома серы по сравнению с кислородом можно было ожидать более плавного протекания реакции. И действительно, оказалось, что в отличие от ацеталей [3] диэтилтиоацеталь реагирует с хлор(ди-*n*-бутил)бораном лишь со слабым саморазогреванием. После 24-часового стояния их смеси было получено лишь 25%  $\alpha$ -хлорэтилэтилсульфида и 30% этилтио(ди-*n*-бутил)борана.

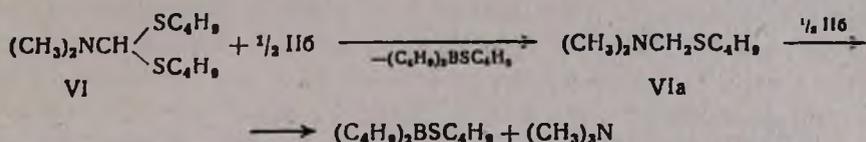


Еще большее различие в легкости реагирования IV и его кислородного аналога [4] наблюдалось при переходе к тетра-*n*-бутилдиборану (IIб). 20-часовое нагревание IV с половинным молярным количеством IIб при 140° приводит к образованию диэтилсульфида с выходом лишь 8%. Как и следовало ожидать [5], реакция намного облегчается при замене алкильной группы у центрального углеродного атома меркапталя

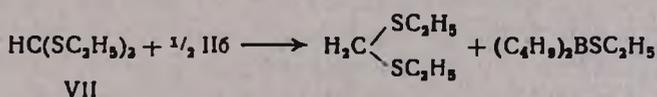
на диметиламинную, т. е. при переходе к аминамеркапталю (VI). Взаимодействие последнего с половинным молярным количеством IIб протекает с саморазогреванием, приводя к образованию  $\alpha$ -аминосulfида с выходом 57%.



При взаимодействии VI с эквимолярным количеством IIб нами выделен и приметиламин—продукт дальнейшего восстановления образовавшегося VIa [6].



Интересные результаты были получены при переходе к этилтиоортоформату (VII), кислородный аналог которого реагирует с тетраалкилдиборанами и хлордиалкилборанами при комнатной температуре с саморазогреванием [7]. Оказалось, что VII не реагирует с хлордиалкилборанами не только при комнатной температуре, но и при нагревании при 90° в течение 10 ч. Спектр ЯМР <sup>11</sup>B реакционной смеси указывает на отсутствие комплексования атома бора с атомом серы тиоортоэфира. Однако этот же тиоортоэфир уже при комнатной температуре, правда, очень медленно, реагирует с более слабым электрофилом, чем хлордиалкилборан, тетра-*n*-бутильдибораном. По определению активного водорода в реакционной смеси установлено, что в этих условиях реакция за 24 ч протекает на 15%, а за 15 суток—на 30%. Нагреванием реакционной смеси при 95° в течение 8 ч получены этилтио(ди-*n*-бутил)боран и тиоформаль с выходами 73 и 68%, соответственно.



### Экспериментальная часть

*Взаимодействие этилхлорметилсульфида (Ia) с тетра-*n*-бутильдибораном (IIб).* Смесь 6,4 г (0,0253 моля) IIб и 5,6 г (0,0506 моля) Ia нагревалась в колбе с обратным холодильником при температуре бани 130° 10 ч. По мере накопления этилметилсульфида температура смеси упала от 127 до 110° (оставаясь постоянной после 2-часового нагревания). Перегонкой реакционной смеси в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого до—70°, получено 2,8 г (34,4%) хлор(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 60—65°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4250 [8]. Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 1,3 г (33,7%) этилметилсульфида с т. кип. 60—63°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,4395 [9]. Обратно выделено 2,7 г (20,5%) исходного IIб и 2,0 г (34,4%) Ia.

*Взаимодействие *n*-пропилхлорметилсульфида (Iб) с тетра-*n*-бутилдибораном (IIб).* Аналогично предыдущему из 3,9 г (0,0154 моля) IIб и 3,7 г (0,0297 моля) Iб получено 3 г (62%) хлор(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 60—65°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4250 [8] и 1,4 г (61%) *n*-пропилметилсульфида с т. кип. 89—93°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,4425 [10]. Обратно выделено 1,1 г (29,7%) Iб и 1,3 г (32%) IIб.

*Взаимодействие *n*-бутилхлорметилсульфида (Iв) с тетра-*n*-пропилдибораном (IIа).* Аналогично из 4,5 г (0,0229 моля) IIа и 6,4 г (0,0462 моля) Iв получено 7,8 г (69%) смеси хлор(ди-*n*-пропил)борана и бутилметилсульфида, перегнавшейся при 43—48°/20 мм. В смеси титрованием найдено 0,0289 моля (62,9%) хлор(ди-*n*-пропил)борана. Для разделения смесь подвергнута пропаноллизу. К 7,7 г смеси, находящейся в колбе с обратным холодильником, прибавлено 3 мл (2,4 г; 0,04 моля) пропилового спирта. Смесь нагревалась на водяной бане 2 ч. Перегонкой в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого до—70°, получено 4,1 г (0,0262 моля, 57%) пропокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 63—66°/19 мм,  $n_D^{20}$  1,4035 [11]. Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 2,5 г (0,024 моля, 52,6%) бутилметилсульфида с т. кип. 118—123°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,4405 [12].

*Взаимодействие этил- $\alpha$ -хлорэтилсульфида (IIIа) с тетра-*n*-бутилдибораном (IIб).* К 4,5 г (0,0178 моля) IIб, находящегося в колбе с обратным холодильником, при комнатной температуре прибавлено 4,4 г (0,0353 моля) IIIа. Через 40—45 мин наблюдалось сильное саморазогревание смеси (90°). После 2-часового стояния перегонкой реакционной смеси в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого до—70°, получено 3,3 г (58%) хлор(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 60—65°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4250 [8]. Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 2,2 г (69%) диэтилсульфида с т. кип. 82—86°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,4420 [13]. Обратно выделено по 28% исходных IIб и IIIа.

*Взаимодействие пропил- $\alpha$ -хлорэтилсульфида (IIIб) с тетра-*n*-бутилдибораном (IIа).* Аналогично предыдущему из 5,4 г (0,0275 моля) IIа и 7,4 г (0,0534 моля) IIIб перегонкой выделено 11,1 г (83%) смеси хлор(ди-*n*-пропил)борана и пропиленэтилсульфида, перегнавшейся при 48—53°/38 мм, в которой титрованием найдено 0,0435 моля (80,5%) хлор(ди-*n*-пропил)борана. Пропаноллизом 11 г смеси (см. взаимодействие Iв с IIа) с последующей перегонкой сперва при атмосферном давлении, а затем в вакууме выделено 4,3 г (0,0413 моля, 77,3%) пропиленэтилсульфида с т. кип. 114—118°/650 мм,  $n_D^{20}$  1,4425 [14] и 5,5 г (0,0352 моля, 65,9%) пропокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 63—66°/19 мм,  $n_D^{20}$  1,4035 [11].

*Взаимодействие бутил- $\alpha$ -хлорэтилсульфида (IIIв) с тетра-*n*-пропилдибораном (IIа).* К 2,8 г (0,0142 моля) IIа при комнатной температуре прибавлено 4,5 г (0,0295 моля) IIIв. Через 20 мин наблюдалось сильное саморазогревание (90°). Определением активного водорода в реакционной смеси после 2-часового стояния найдено 10% IIа. Перегонкой выделено 6 г (80%) смеси хлор(ди-*n*-пропил)борана и бутилэтилсульфида, перегнавшейся при 46—53°/28 мм, в которой титрованием найдено 0,0206 моля (72,9%) хлор(ди-*n*-пропил)борана. Бутаноллизом 5,9 г смеси (см. взаимодействие Iв с IIа) с последующей перегонкой выделено 2,2 г

{0,0186 моля, 65%) бутилэтилсульфида с т. кип. 62—66°/44 мм,  $n_D^{20}$  1,4415 [15] и 3,3 г (0,0194 моля, 68%) бутокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. 97—102°/44 мм,  $n_D^{20}$  1,4160 [16].

*Взаимодействие диэтилтиоацетата уксусного альдегида (IV) с хлор-(ди-*n*-бутил)бораном (V).* К 3,5 г (0,0218 моля) V при комнатной температуре прибавлено 3,3 г (0,022 моля) IV. Наблюдалось слабое саморазогревание смеси. После 24-часового стояния перегонкой выделено 0,7 г (25%) этил- $\alpha$ -хлорэтилсульфида с т. кип. 58—63°/35 мм,  $n_D^{20}$  1,4706 и 1,2 г (29,3%) этилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 65—70°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4525, идентифицированного встречным синтезом из этилмеркаптана и тетра-*n*-бутилдидборана.

Перегонкой выделено также 4 г смеси исходных соединений, перегнавшейся при 33—36°/3 мм, в которой титрованием найдено 2,1 г (60%) V.

*Взаимодействие диметиламинодибутилмеркапталя (VI) с тетра-*n*-бутилдидбораном (IIб).* а). При соотношении 2 : 1. К 4,9 г (0,0194 моля) IIб небольшими порциями прибавлено 9,1 г (0,0392 моля) VI. При прибавлении уже первой порции VI наблюдается саморазогревание (60°). После 2-дневного стояния при комнатной температуре определением активного водорода в реакционной смеси найдено 0,0045 моля (23%) IIб. Перегонкой выделено 3,5 г (57,5%) диметиламинометилбутилсульфида с т. кип. 73—76°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4710 и 4,9 г (58,4%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 125—130°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4555 [17].

б). При соотношении 1 : 1. К 54 г (0,0214 моля) IIб небольшими порциями прибавлено 5,0 г (0,0214 моля) VI. При прибавлении уже первой порции VI наблюдается саморазогревание (60°). После достижения комнатной температуры через смесь пропущен слабый ток аргона для удаления образовавшегося триметиламина в соединенный с обратным холодильником и охлаждаемый до—70° эмеевиковый приемник. Через 25 ч от начала прикапывания эмеевиковый приемник был отключен из системы и подключен к двум склянкам Тищенко с титрованными растворами соляной кислоты. В соединенных солянокислых растворах обратным титрованием кислоты найдено 0,008 моля (37,3%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой получена фракция, перегнавшаяся при 81—88°/11 мм, в которой титрованием найдено 0,00524 моля (24,5%) диметиламинометилбутилсульфида. Получено также 5,2 г (0,0243 моля, 56,7%) бутилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана [17] с т. кип. 120—125°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4555.

*Взаимодействие этилтиоортоформиата с тетра-*n*-бутилдидбораном (IIб).* а). При комнатной температуре. К 5,2 г (0,0206 моля) тетра-*n*-бутилдидборана при комнатной температуре прибавлено 8,3 г (0,0423 моля) тиоортоэфира. После 1-дневного стояния определением активного водорода в реакционной смеси найдено 84%, а через 15 дней—70% IIб. Перегонкой реакционной смеси в вакууме получено 1,4 г (24,6%) диэтилмеркапталя с т. кип. 71—74°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,5035 [18]. Найдено %: С 43,45; Н 9,24.  $C_6H_{12}S_2$ . Вычислено %: С 44,1; Н 8,2. Получено также 2,0 г (25,5%) этилмеркапто(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 103—

106°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,4535. Обратно выделено по 60% исходных тиоортоэфира и IIб.

б). При нагревании. К 4,2 г (0,0166 моля) IIб при комнатной температуре прибавлено 6,8 г (0,0346 моля) тиоортоэфира. После 1-дневного стояния определением активного водорода в реакционной смеси найдено 84% IIб. Смесь нагревалась 8 ч при 95° в колбе с обратным холодильником. Определением активного водорода в реакционной смеси найдено 17% IIб. Перегонкой в вакууме получено 3,8 г (67,8%) диэтилтиоформаль с т. кип. 71—74°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,5035 [18] и 5,7 г (72,9%) этилмеркапто(ди-н-бутил)борана с т. кип. 103—106°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4535.

## ՄՍՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻ ՔԱՆԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՐՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼԻԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է  $\alpha$ -հալոսուլֆիդների, թիոացետալների և էթիլթիոֆորմիատի փոխազդեցությունը զրորդիալկիլբորանի և տետրաալկիլդիբորանի հետ: Ցույց է տրված, որ նշված միացությունների և տետրաալկիլդիբորանի փոխազդեցության դեպքում տեղի է ունենում C—Cl և C—S կապերի խզում:*

## THE INTERACTION OF CERTAIN SULPHUR CONTAINING PRODUCTS WITH ORGANOBORANES

H. B. BAGHDASSARIAN, K. S. BADALIAN and M. H. INJIKIAN

The interaction of  $\alpha$ -halosulphides, thioacetals and ethylthioorthoformiate with chlorodialkylboranes and tetraalkyldiboranes has been investigated. It has been shown that a rupture of C—Cl and C—S bonds occurs in the case of the interaction between the above mentioned compounds and tetraalkyldiboranes.

### Լ Ի Թ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. Գ. Բ. Բագդասարյան, Ս. Մ. Մարկարյան, Լ. Ս. Այրիյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 27, 809 (1974).
2. Գ. Բ. Բագդասարյան, Լ. Ս. Այրիյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 30, 246 (1977).
3. Լ. Ս. Այրիյան, Գ. Բ. Բագդասարյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 32, 725 (1979).
4. Գ. Բ. Բագդասարյան, Լ. Ս. Այրիյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 30, 399 (1977).
5. Գ. Բ. Բագդասարյան, Կ. Ս. Բադալյան, Մ. Ա. Շեյրանյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 35, 379 (1982).
6. Գ. Բ. Բագդասարյան, Կ. Ս. Բադալյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 32, 2031 (1979).
7. Գ. Բ. Բագդասարյան, Լ. Ս. Այրիյան, Թ. Օ. Նազարյան, Մ. Գ. Ինճիկյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 32, 192 (1979).
8. R. B. Both, C. A. Kaus, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1415 (1952).
9. Vogel, Cowan, *J. Chem. Soc.*, 1943, 19, *Beil.*, 1, 1969 (1958).
10. Challenger, Rawlings, *J. Chem. Soc.*, 1937, 874. *Beil.*, 1, 1432 (1958).
11. H. J. Vetter, H. Noeth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 330, 233 (1964).
12. Vogel, Cowan, *J. Chem. Soc.*, 1943, 21; *Beil.*, 1, 1521 (1958).
13. Jones, Reid, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2455 (1938); Avers, Agruss, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 83 (1939); *Beil.*, 1, 1371 (1958).

14. *Challenger, Rawlings*, J. Chem. Soc., 1937, 874; *Bell*, 1, 1433 (1958).
15. *D. Stromholm*, *Ber.*, 33, 830 (1900); *Vogel, Cowan*, J. Chem. Soc. 1943, 21, *Bell*. 1, 1522 (1958).
16. *Б. М. Михайлов, Т. А. Шеголева*, *ЖОХ*, 29, 3130 (1959).
17. *Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов*, *Изв. АН СССР*, 1959, 172.
18. *М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уваров*, *Изв. АН СССР*, 1955, 154.

*Армянский химический журнал*, т. 37, № 3, стр. 181—184 (1984 г.)

УДК 542.91547 8342

## СИНТЕЗ 3-АЛКИЛ-11b-МЕТИЛ-1,2,3,4,6,7,8,9,10,11-ДЕКАГИДРО-11bН-БЕНЗО(а)ХИНОЛИЗИНОВ

В. Т. АВЕТЯН, Р. К. ШАХАТУНИ, Л. Г. МЕСРОПЯН,  
Ф. Р. ШИРОЯН и Э. М. АРЗАНУНЦ

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

Поступило 30 XII 1982

Приведены данные относительно синтеза 3,11b-диметилдекагидро-11bН-бензо(а)хинолизина. Показано, что енамины VI ( $R=C_2H_5, C_3H_7$ ), за исключением соединения, где  $R=CH_3$ , не циклизуются в соответствующие основания I.

Табл. 3, библиографических ссылок 7.

Кольцевая система бензо(а)хинолизина входит в состав молекул эметина, берберина и других аналогичных им соединений природного происхождения. Известны основания того же строения, проявляющие анальгетическую и психотропную активность [1]. Некоторые авторы рассматривают бензо(а)хинолизидины как аналоги азастероидных гормонов [2], обладающих интересными биологическими свойствами [3].

В связи с этим представлялось интересным осуществить синтез новых соединений этого ряда и изучить их биологические свойства. Синтез осуществлялся по следующей схеме:

