

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.333+547.656+547.657

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

ССВП. ПЕРЕГРУППИРОВКА-РАСЩЕПЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ
ЕНАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ
1-НАФТИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Н. Р. ОГАНЕСЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

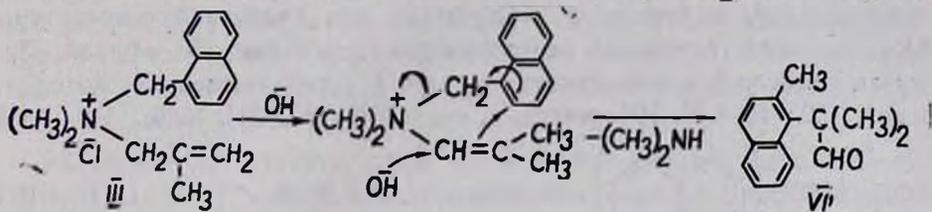
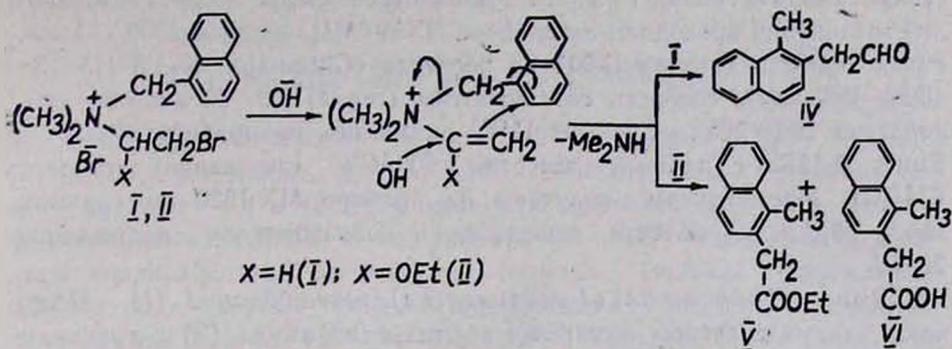
Поступило 24 II 1989

На примере потенциальных енаммониевых солей, содержащих 1-нафтилметильную группу, показано, что перегруппировка-расщепление происходит по шестицентровому циклическому механизму с участием ароматического кольца, т. е. имеет место ароматическое нуклеофильное замещение.

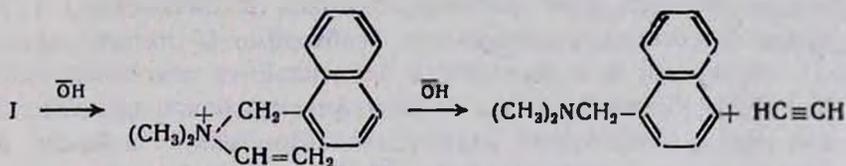
Библ. ссылки 5.

Ранее было показано, что потенциальные енаммониевые соли, содержащие бензильную или 1-метилбензильную группу, подвергаются перегруппировке-расщеплению по четырехцентровому циклическому механизму, т. е. без участия ароматического кольца [1]. Далее было показано [2], что фурфурильная и тенильная группы, в отличие от бензильной, вовлекаются в перегруппировку-расщепление по шестицентровому циклическому механизму, т. е. с участием ароматического кольца. Это, по-видимому, объясняется меньшей ароматичностью фурфурильной и тенильной групп по сравнению с бензильной. Можно было ожидать, что 1-нафтилметильная группа также войдет в реакцию с участием ароматического кольца. И действительно, в настоящей работе установлено, что соли, содержащие наряду с 1-нафтилметильной потенциальную винильную группу [2-бромэтильную (I), 1-этокси-2-бромэтильную (II) или металильную (III)], вовлекаются в перегруппировку-расщепление по шестицентровому циклическому механизму.

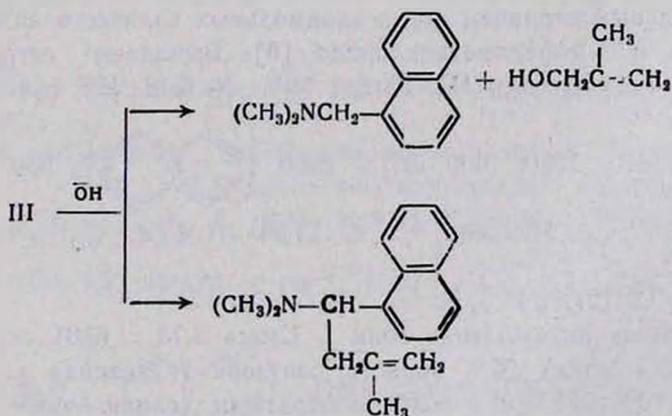
При взаимодействии солей I и II с 25% водным раствором едкого кали при 90—92° образуются диметиламин и производные уксусного альдегида или уксусной кислоты, соответственно содержащие в α -положении 1-метилнафтильную группу. Соль III при 100—105° приводит к аналогичному производному изомаляного альдегида.



В случае соли I наряду с перегруппировкой-расщеплением имеет место в небольшой степени отщепление ацетилена с образованием диметилнафтиламина.



В случае соли III реакция сопровождается нуклеофильным замещением и перегруппировкой Стивенса.

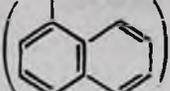


Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 в вазелиновом масле или в виде брикетов с KBr. ТСХ четвертичных аммониевых солей проводили на пластинках «Silufol UV-254», элюент—бутанол:этанол:ук-

сусная кислота: вода, 1:7:6:4. Проявитель—пары йода. ГЖХ анализ соединений проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка 2000 × 3 мм, силиконовый эластомер Е-301 на носителе «Chromaton N-AW-HMDS» (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 200—220°. Спектры ПМР снимались на приборе «Perkin—Elmer R-12В» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). Масс-спектры получены на приборе МХ-1320 при прямом вводе образца в область ионизации и ионизационном напряжении 70 эВ.

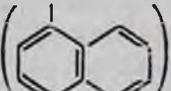
Диметил(2-бромэтил)(1-нафтилметил)аммонийбромид (I). Получают взаимодействием диметил(1-нафтилметил)амин [3] с трехкратным мольным количеством дибромэтана при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, несколько раз промывают абс. эфиром. Получают светло-бежевые кристаллы соли I с количественным выходом, т. пл. 162°, R_f 0,46. ИК спектр, ν , см⁻¹: 730, 760, 790, 1520, 1580, 1600,

3025, 3060 ). Найдено, %: \overline{Br} 21,28; N 3,62. C₁₇H₁₉NBr₂.

Вычислено, %: \overline{Br} 21,45; N 3,75.

Диметил(1-этокси-2-бромэтил)(1-нафтилметил)аммонийбромид (II). Получают медленным прикапыванием диметил(1-нафтилметил)амин к охлаждаемому до -10° раствору 1-этокси-1,2-дибромэтана [4] в абс. эфире (на 0,1 моля компонентов необходимо 30 мл абс. эфира). Соль II образуется в виде смеси с бромгидратом исходного амина, R_f 0,35 и 0,61. Количество соли в смеси устанавливали определением среднего молекулярного веса (341,5) и по элементному анализу. Выход соли II в смеси 50%. Найдено, %: \overline{Br} 23,38; N 4,00. Вычислено, %: \overline{Br} 23,42; N 4,09.

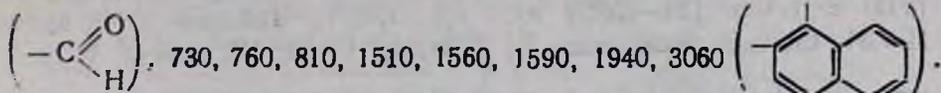
Диметилметаллил(1-нафтилметил)аммонийхлорид (III). Получают длительным стоянием смеси эквимольных количеств диметилметаллиламина и 1-нафтилметилхлорида [5]. Выпадают гигроскопичные белые кристаллы соли III. Выход 90%, R_f 0,48. ИК спектр, ν , см⁻¹:

730, 790, 1520, 1580, 1600, 3015, 3050 , 930, 990, 1655,

3090 (—C=CH₂). Найдено, %: \overline{Cl} 13,04; N 4,68. C₁₇H₂₂NCl. Вычислено, %: \overline{Cl} 12,89; N 5,08.

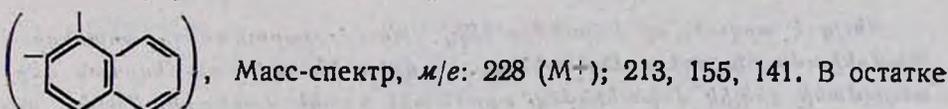
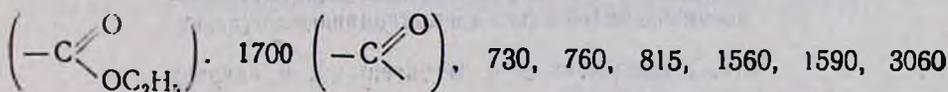
Щелочное расщепление соли I. Смесь 3,73 г (0,01 моля) соли и 1,4 г (0,025 моля) 25% водного раствора гидроксида калия нагревают при 90—92° 3 ч в колбе с обратным холодильником, соединенным последовательно со склянками Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты и раствор Илловская. После этого реакционную смесь экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт подкисляют соляной кислотой, отделяют эфирный слой, сушат. После этгонки эфира получают 1,2 г (65,2%) 2-(1-метил)нафтилуксусного альдегида (IV) с т. пл. 192°. Найдено, %: C 84,45; H 6,40. C₁₃H₁₂O.

Вычислено, %: С 84,78; Н,6,52. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720, 2720



2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 119° . Найдено, %: N 15,20. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: N 15,38. Подщелочением солянокислого слоя выделяют 0,4 г (21,5%) диметил(1-нафтилметил)амина, идентифицированного по ГЖХ, т. пл. пикрата $121\text{—}122^\circ$. Обратным титрованием солянокислого раствора из склянки Тищенко обнаружили 0,00569 моля (56,9%) амина. Подщелочением последнего получают диметиламин с т. пл. пикрата $154\text{—}155^\circ$. Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Во время реакции выделяется ацетилен, дающий темно-красный осадок с раствором Илловская. В остатке из реакционной колбы титрованием обнаружено 0,00956 г-ат ионного брома.

Щелочное расщепление соли II. К 20,9 г смеси, состоящей из 0,03 моля соли II и 0,03 моля бромгидрата диметил(1-нафтилметил)амина, добавляют 5,88 г (0,105 моля) гидроксида калия в 17,6 мл воды и встряхивают. Затем экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат сульфатом магния. После отгонки эфира выделяют 5,5 г (0,0297 моля) диметил(1-нафтилметил)амина с т. кип. $120\text{—}121^\circ/2 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,5990. Оставшуюся в реакционной колбе четвертичную аммониевую соль нагревают при $90\text{—}92^\circ$ 3 ч. Обработку проводят аналогично предыдущему опыту. Выделяют 0,0152 моля (50,5%) диметиламина, 1,8 г (36,6%) этилового эфира 2-(1-метил)-нафтилуксусной кислоты (V) с т. пл. $214\text{—}215^\circ$. Найдено, %: С 78,57; Н 6,76. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено, %: С 78,94; Н 7,02. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1100—1200



титрованием обнаружено 0,0267 г-ат ионного брома. Подкислением получают 1 г (17%) 2-(1-метил)нафтилуксусной кислоты (VI) с т. пл. 132° . Найдено, %: С 78,35; Н 6,38. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено, %:

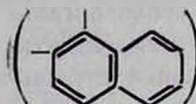
С 78,00; Н 6,00. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 $\left(-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right), 720, 750, 810,$

1560, 1600, 3600 $\left(\text{—} \begin{array}{c} | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \end{array} \right)$. ПМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 2,6 с (3H, CH_3Ar); 2,8 с (2H, Ar, $\text{CH}_2\text{—}$); 7,1—8,1 м (6H, аромат.); 9,8 ш (1H, COOH). Масс-спектр, m/e : 200 (M^+); 185, 155, 141.

Щелочное расщепление III. Опыт проводят аналогично предыдущему с той лишь разницей, что реакционную смесь нагревают на песочной бане $100\text{—}105^\circ$ в течение 6 ч. Из 16,6 г (0,06 моля) соли по-

лучают 5,5 г (43,2%) 2-(1-метил)нафтилдиметилуксусного альдегида (VII) с т. кип. 150—152°/2 мм, n_D^{20} 1,6071. Найдено, %: С 84,70; Н 7,81. $C_{15}H_{16}O$. Вычислено, %: С 84,90; Н 7,34. ИК спектр, ν , cm^{-1} :

1725, 2725 $\left(-C \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right)$, 725, 750, 810, 1520, 1585, 1600, 1940, 3060

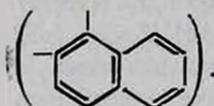


ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 2,73 с (3H, CH_3Ar);

7,0—8,2 м (6H, аромат.): 1,04 с (6H, CH_2): 9,68 с $\left(1H, C \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right)$.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 115°. Найдено, %: N 14,32. $C_{21}H_{20}N_4O_4$. Вычислено, %: N 14,28. Выделяют также 0,0264 моля (47%) диметиламина, 2,3 г (20,7%) диметил(1-нафтилметил)амина с т. кип. 120—122°/2 мм, n_D^{20} 1,5995 (т. пл. пикрата 120—122°) и 0,1 г продукта перегруппировки Стивенса с т. кип. 143—145°/3 мм, n_D^{20} 1,5995. Молекулярный вес титрованием 235. ИК спектр, ν , cm^{-1} :

920, 1655, 3090 $\left(-C=CH_2 \right)$, 730, 750, 790, 1580, 1600, 3069



ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CCVII. 1-ՆԱՓԻԼՄԵԹԻԼ ԿՈՒՄԱ ԳԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈՏԵՆՑԻԱԿ ԵՆԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԿՄԵՐԱՎՈՐՈՒՄ-ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ն. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 1-նաֆթիլմեթիլ խումբ պարունակող պոտենցիալ ենամոնիումային աղերը ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման վեցանդամանի ցիկլիկ մեխանիզմով արոմատիկ օղակի մասնակցությամբ, այսինքն, տեղի է ունենում արոմատիկ նուկլեոֆիլ տեղակալում:

INVESTIGATION OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCVII. THE REARRANGEMENT-CLEAVAGE REACTION OF THE POTENTIAL ENAMMONIUM SALTS CONTAINING 1-NAPHTHYLMETHYL GROUP

N. R. HOVHANNISSIAN, J. V. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown established that potential enammonium salts containing 1-naphtylmethyl group undergo rearrangement cleavage reaction by 6-centric cyclic mechanism with participation of aromatic ring, thus aromatic nucleophylic substitution takes place.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Инджикян М. Г., Минасян Р. Б., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 344.

2. Бабалян А. Т., Инджикян М. Г., Минасян Р. Б., Григорян А. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 6, с. 517.
 3. Graup M. V. — Ber., 1973, В. 56, р. 2169.
 4. Agens J. F. — Res. trav. chim., 1955, v. 74, р. 273.
 5. Органические реакции/под ред. Р. М. Адамс, М., ИЛ, 1948, сб. 1, с. 91.

Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 705—708 (1989 г.)

УДК 547.233.2+547.59

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XXV. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛТЕТРАГИДРОПИРАНИЛЭТИЛАМИНОВ.

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ, О. С. НОРАВЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

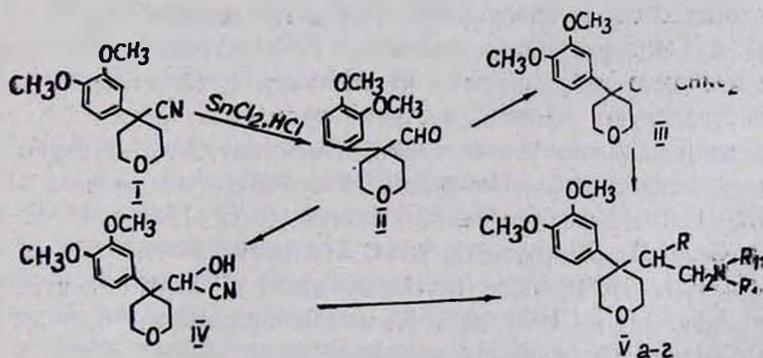
Поступило 13 I 1989

На основе 4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранилкарбальдегида через циангидрин и нитровинильное производное получены первичные амины, переведенные реакцией Эшвейлера-Кларка в третичные.

Библ. ссылок 4.

Исследование фармакологических свойств синтезированных ранее замещенных фенилциклопентил(циклогексил)этиламинов показало, что они обладают слабым адренолитическим действием [1].

В продолжение исследований в этой области нами проведен синтез производных арилалкиламинов структуры V, содержащих в циклоалкановом фрагменте атом кислорода, по следующей схеме:



Vа. R=R₁=H; Vб. R=H, R₁=CH₃; Vв. R=OH, R₁=H; Vг. R=OH, R₁=CH₃.

Как видно из схемы, ключевым продуктом для синтеза аминов V служил 4-(3,4-диметоксифенил)тетрагидропиран-4-карбальдегид (II), полученный из нитрила I [2] реакцией Стефена [3]. Конденсацией альдегида II с нитрометаном выделено нитровинильное производное III. Необходимый в синтезе аминоспиртов V в, г циангидрин IV получен из того же альдегида II взаимодействием его с цианистым калием в присутствии соляной кислоты.