

129. Schmitt W., Stille G. — Present status Psychotropic Drugs, Proc. Int. Congr. Coll. Int. Neuropsychopharmacol, 6th 1968 (Pub. 1969), p. 541; C. A., 1971, v. 74, 2634.
30. Stille G., Lauener H., Eichenberger E., Matussek N., Poeldinger W. — Pharmakopsychiat. Neuro-Psychopharmacol, 1968, v. 1, № 2, p. 123; C. A., 1969, v. 70, 76498.

Армянский химический журнал, т. 43, № 4, стр. 263—267 (1990 г.)

УДК 547.233.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ФЕНИЛ-2-АЗА-4-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕНА И 1-ФЕНИЛ-3-АЛКОКСИ-2-АЗА-1-ПЕНТЕНА С НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Т. Я. САТИНА,
Г. А. ПАНОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 V 1989

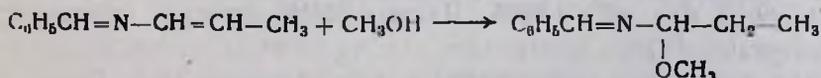
Осуществлена изомеризация N-аллилбензилиденимина в 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиен под действием порошкообразного едкого кали. Установлено, что азадиен реагирует со спиртами по C=C связи, ход же взаимодействия с аминами зависит от природы нуклеофила.

Библ. сылок 6.

Ранее нами было установлено, что 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен образует со спиртами продукты присоединения по винильной группе [1], в случае же аминов ход реакции меняется в зависимости от их природы [2]. Взаимодействие азадиена с фосфорными нуклеофилами привело к образованию смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения [3].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучены некоторые превращения 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиена. Последний получен изомеризацией N-аллилбензилиденимина под действием порошкообразного едкого кали при 90° с выходом 65%. Попытка провести изомеризацию в присутствии поташа не увенчалась успехом. Следует отметить, что в литературе описана изомеризация N-аллилбензилиденимина в присутствии каталитических количеств RhC или mC_4H_9OK в диметилсульфоксиде [4].

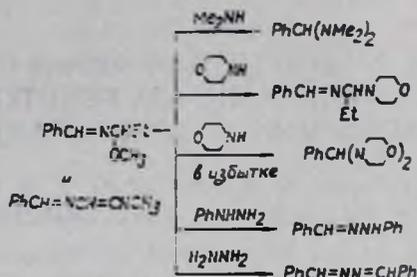
Проведенные исследования показали, что 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиен, подобно своему аналогу без метильной группы, реагирует с метиловым спиртом исключительно по C=C связи, однако в отличие от него для проведения реакции требуется каталитическое количество поташа.



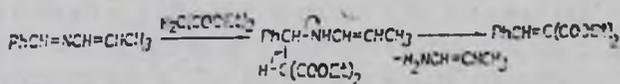
Та же аналогия наблюдается и в поведении 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиена по отношению к азотистым нуклеофилами. Установ-

лено, что этот диен, как и 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен, образует с диметиламином бензилиденбисдиметиламин, с фенилгидразином—фенилгидразон бензальдегида, с гидразингидратом—его азин, в избытке морфолина—морфолилимин бензальдегида, с эквимольным количеством морфолина—продукт присоединения по двойной связи.

Установлено также, что аналогично продуктам присоединения спиртов к 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиену, 1-фенил-3-метокси-2-аза-1-пентен реагирует с указанными нуклеофилами с образованием тех же соединений, что и 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиен.



Некоторое различие в поведении вышеназванных азидиенов по отношению к нуклеофилам наблюдалось при взаимодействии 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиена с малоновым эфиром как в присутствии, так и в отсутствие каталитических количеств этилата натрия. В этом случае был получен исключительно 1,1-дикарбэтоксид-2-фенилэтилен, образовавшийся по схеме, включающей в себя первоначальное присоединение по двойной связи.



В отличие от 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена, легко полимеризующегося в присутствии кислот, удалось осуществить кислотный гидролиз 1-фенил-2-аза-4-метил-1,3-бутадиена щавелевой кислотой, приведший к оксалату аллиламина.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer P-12 B» (60 МГц) в CCl_4 , внутренний стандарт—ГМДС.

Изомеризация N-аллилбензилиденимина. Смесь 13,8 г (0,09 моля) N-аллилбензилиденимина и 5,6 г (0,1 моля) КОН нагревают на водяной бане при 90° в течение 3 ч. КОН отфильтровывают, остаток перегоняют. Получают 9 г (65%) 1-фенил-2-аза-4-метилбутадиена-1,3 (I), т. кип. 66°/1 мм, n_D^{20} 1,6065. Данные ЯМР спектров соответствуют литературным [4].

Взаимодействие соединения I с метиловым спиртом. Смесь 5,8 г (0,04 моля) соединения I, 5,6 г (0,1 моля) сухого поташа и 7 г (0,2 моля) метилового спирта кипятят 18 ч. Отфильтровывают, избы-

ток спирта отгоняют, остаток перегоняют. Получают 4,2 г (60%) 1-фенил-3-метокси-2-аза-1-пентена (II), т. кип. 82°/1 мм, n_D^{20} 1,5309. Найдено, %: С 74,78; Н 8,91; N 7,69. $C_{11}H_{15}NO$. Вычислено, %: С 74,52; Н 8,47; N 7,91. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,83 т (3Н, CH_3), 1,75 м (2Н, CH_2), 3,13 с (3Н, OCH_3), 4,38 т (1Н, СН), 7,1÷7,8 м (5Н, C_6H_5), 8,2 с (1Н, $CH=N$).

Взаимодействие соединения I с диметиламином. В раствор 2,1 г (0,014 моля) соединения I в 8 мл гексана пропускают ток сухого диметиламина в течение 5 ч. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 0,9 г (64%) бензилиденбисдиметиламина, т. кип. 55°/1 мм, n_D^{20} 1,5090 [6]. Спектр ПМР (CCl_4 , δ , м. д.): 2,0 с (12Н, NCH_3), 3,25 с (1Н, СН), 7,15 ш. с. (5Н, C_6H_5).

Взаимодействие соединения I с морфолином. а) с эквимольным количеством морфолина. Смесь 4,35 г (0,03 моля) соединения I и 2,19 г (0,03 моля) морфолина нагревают 3 ч при 60°. Получают 6,1 г 1-фенил-3-морфолил-2-аза-1-пентена, n_D^{20} 1,5408. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,83 м (3Н, $CH-CH_2CH_3$, 6.7 Гц); 1,4—1,9 м (2Н, $CHCH_2CH_3$),

2,30 м $\left(4Н, N \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{array} \right)$, 3,5 м $\left(5Н, CHCH_2CH_3 + O \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{array} \right)$.

7,1 + 7,5 м (3Н, C_6H_5), 7,6 + 7,8 м (2Н, C_6H_5), 8,15 с (1Н, $CH=N$). б) с избытком морфолина. Смесь 3,8 г (0,026 моля) соединения I и 11,3 г (0,15 моля) морфолина нагревают 3 ч при 60°. Избыток морфолина отгоняют, остаток перегоняют. Получают 4,8 г (70,6%) морфолимина бензальдегида, т. пл. 96°. Найдено, %: С 68,85; Н 8,69; N 10,38. $C_{15}H_{22}N_2O_2$. Вычислено, %: С 68,70; Н 8,39; N 10,68. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 2,18—2,48 м (4Н, NCH_2), 3,38—3,68 м (5Н, CH_2), 7,5 ш. с (5Н, C_6H_5).

Взаимодействие соединения I с фенилгидразином. К 2,9 г (0,02 моля) соединения I прибавляют 2,16 г (0,02 моля) фенилгидразина. Выпадают желтые кристаллы бензальфенилгидразина, 2,8 г (72%), т. пл. 156° [5], не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие соединения I с гидразингидратом. К 4,35 г (0,03 моля) соединения I прибавляют 3,2 г (0,1 моля) гидразингидрата. Через 5 дней выпадают желтые кристаллы бензальазина, 4,9 г (80%), т. пл. 93° [5]. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие соединения I с щавелевой кислотой. К раствору 0,43 г (0,003 моля) соединения I в 10 мл ТГФ прибавляют раствор 0,25 г (0,003 моля) щавелевой кислоты в 25 мл ТГФ. Выпадают белые кристаллы оксалата 2-пропенамина, 0,4 г (90,7%), т. пл. 200°. Найдено, %: С 40,41; Н 6,42; N 9,82. $C_5H_9O_4N$. Вычислено, %: С 40,81; Н 6,12; N 9,52. Масс-спектр: M^+ 147.

Взаимодействие соединения I с малоновым эфиром. Смесь 5,8 г (0,04 моля) соединения I с 6,4 г (0,04 моля) малонового эфира в 10 мл бензола в присутствии каталитического количества алкоголята натрия нагревают при 60° 4 ч. Бензол отгоняют, остаток перегоняют.

Получают 5,9 г (60%) 1,1-дикарбэтокси-2-фенилэтилена, т. кип. 147°/1 м.м. n_D^{20} 1,5349. Найдено, %: С 68,83; Н 6,91. $C_{14}H_{16}O_4$. Вычислено, %: С 68,54; Н 6,53. Спектр ПМР (CCl_4 , δ , м. д.): 1,2 т (3H, CH_3), 1,3 т (3H, CH_3), 4,28 кв (2H, OCH_2), 7,4 ш. с. (1H, C_6H_5), 7,66 с (1H, $CH=$).

Взаимодействие соединения II с этиловым спиртом. Смесь 2 г (0,011 моля) соединения II, 4,2 г (0,03 моля) поташа и 15 мл этилового спирта нагревают до кипения в течение 30 ч. Отгоняют избыток спирта, остаток перегоняют. Получают 1,47 г (70%) 1-фенил-3-этокси-2-аза-1-пентена, т. кип. 94°/1 м.м. n_D^{20} 1,5420. Найдено, %: С 75,71; Н 8,69; N 7,71. $C_{12}H_{17}NO$. Вычислено, %: С 75,39; Н 8,90; N 7,39. Спектр ПМР (CCl_4 , δ , м. д.): 0,83 т (3H, CH_2CH_3), 1,18 т (3H, OCH_2CH_3), 1,4-2 м (2H, $CH-CH_2CH_3$), 3,48 кв (2H, OCH_2), 4,5 т (1H, CH), 7,12-7,87 м (5H, C_6H_5), 8,25 с (1H, $CH=N$).

Взаимодействие соединения II с фенилгидразином. К 0,9 г (0,05 моля) соединения II прибавляют 0,65 г (0,05 моля) фенилгидразина. Выпадают желтые кристаллы бензальфенилгидразина, 0,7 г (71,2%), т. пл. 156° [5], не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие соединения II с гидразингидратом. К 0,6 г (0,04 моля) соединения II прибавляют 2 г (0,04 моля) гидразингидрата. На следующий день выпадают желтые кристаллы бензальазина, 0,48 г (78%), т. пл. 93° [5], не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие соединения II с морфолином. Смесь 0,8 г (0,04 моля) соединения II и 0,35 г (0,04 моля) морфолина нагревают при 60° в течение 3 ч. Получают 1,1 г 1-фенил-3-морфолил-2-аза-1-пентена, n_D^{20} 1,5410. Данные ПМР спектроскопии полностью соответствуют данным продукта присоединения соединения I к морфолину.

1-Ֆենիլ-2-ԱԶԱ-4-Մեթիլ-1,3-Բուտադիենի եւ 1-Ֆենիլ-3-Ալկոքսի-2-ԱԶԱ-1-Պենտենի ֆոնեԱԶԴԻԵՑԻՆԻՔՆԻՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՒԿԼԵՑԻԼԵՆԻՐԻ ՀԵՏ

Լ. Լ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ, Կ. Ա. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, Տ. ՅԱ. ՍԱՏԻՆԱ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Իրականացվել է N-ալիլբենզիլիդենիմինի իզոմերիզացիան 1-ֆենիլ-2-ազա-4-մեթիլ-1,3-բուտադիենի փոշիացված կալիումի հիդրօքսիդի առկայությամբ:

Ցույց է տրվել, որ սպիրտների միացումը ընթանում է ազադիենի $C=C$ կրկնակի կապի միջոցով, իսկ ամինների փոխազդեցությունը կախված է նուկլեոֆիլի բնույթից:

THE REACTION OF 1-PHENYL-2-AZA-4-METHYL-1,3-BUTADIENE AND 1-PHENYL-3-ALKOXY-2-AZA-1-PENTENE WITH SOME NUCLEOPHILES

L. L. NIKOGHOSSIAN, K. A. NERISSIAN, T. Ja. SATINA, G. A. PANOSSIAN and M. H. INJIKIAN

The isomerization of allylbenzylidenimine into 1-phenyl-2-aza-4-methyl-1,3-butadiene under the influence of potassium hydroxide powder

has been carried out. It has been established that the azadiene reacts with alcohols by C=C bond, as to amines the route of the reaction depends on nucleophile nature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.*— Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 599.
2. *Нерсисян К. А., Никогосян Л. Л., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г.*— Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 376.
3. *Никогосян Л. Л., Нерсисян К. А., Сатина Т. Я., Мирзоян Р. Г., Инджикян М. Г.*— Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 400.
4. *Ronald Grigg, Paul J. Stibenson*— *Synthesis*, „BRD“, 1983, № 12, p. 109.
5. *Справочник химика*. Л—М., Химия, 1964, т. 2, с. 470.
6. *Lieberman S. V.*— *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, v. 77, p. 1114.

Армянский химический журнал, т. 13, № 4, стр. 267—271 (1990 г.)

УДК 547.491.8.07.(088.8)

СИНТЕЗ ТРИАЗИНИЛАМИНОМАЛОНОВЫХ ЭФИРОВ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛЯТЯН, Э. Н. АМБАРЦУМЯН и Г. С. АМАЗАСПЯН

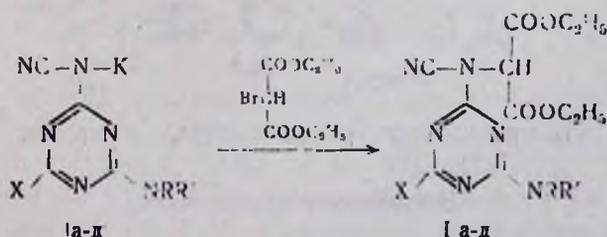
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 26 VI 1989

Синтезированы триазиныламиномаляоновые эфиры, изучены их алкилирование, кислотный и щелочной гидролиз.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

В продолжение ранее печатых исследований по синтезу производных *симм*-триазина с повышенной липофильностью изучено взаимодействие солей цианамино-*симм*-триазинов с галогенмалоновыми эфирами. Оказалось, что ожидаемые *N*-циан-*N*-*симм*-триазиныламиномаляоновые эфиры образуются при взаимодействии солей цианамино-*симм*-триазинов только с броммалоновым эфиром [1] в среде диметилформамид, в то время как с хлормалоновым эфиром реакция не протекает.



I. *Иа-г*. R=R' = CH₃; *д*. R = H, R' = C₂H₅

1. *Иа*. X = N(CH₃)₂; *б* X = OCH₃; *в*. X = SCH₃; *г*. *д* X = Cl.