

2. Денисова А. И., Нахшина Е. П., Новиков Б. И., Рябов А. К. — Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. Киев, Наукова думка, 1987, с. 164.
3. Рыбалко С. И., Ковалюх Н. Н. — Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. Киев, Наукова думка, 1975, с. 114.
4. Денисова А. И. — Формирование гидрохимического режима водохранилищ Днепра и методы его прогнозирования. Киев, Наукова думка, 1979, с. 290.
5. Скурлатов Ю. И., Эрнестова Л. С., Штамя Е. В., Штопова Т. В., Калинин В. Б. — ДАН СССР, 1984, т. 276. № 4, с. 1014.
6. Пирумян Г. П. — Экологическая химия водной среды (Материалы Всесоюзной школы, Ереван, май, 1988 г.), М., 1988, с. 170.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 319—324 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.333

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ССVI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ АНИЛИНИЕВЫХ СОЛЕЙ С МЕТИЛАТОМ НАТРИЯ

В. Е. КАРАПЕТЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 II 1989

Изучено взаимодействие некоторых анилиниевых солей с метилатом натрия. Показано, что из двух возможных реакций—перегруппировки Стивенса и нуклеофильного замещения—имеет место лишь нуклеофильное замещение. На примере диметилстоксикарбонилметиланилиниевой соли выявлен химизм отщепления метоксикарбонилметильной группы. Установлено, что под действием метилата натрия эта группа отщепляется в виде метилового эфира метоксинахтосуной кислоты.

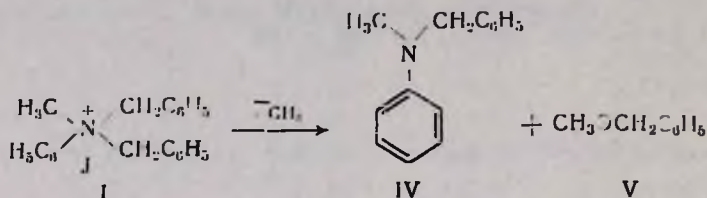
Библ. ссылки 11.

Известно, что бензилдиметиланилиниевая соль под действием амида натрия в жидком аммиаке подвергается в основном перегруппировке Соммле [1], а под действием бутиллития—перегруппировке Стивенса [2]. Известно также, что диметиланилиниевый бензилид, генерированный взаимодействием дегидробензола с диметилбензиламином в эфире или ТГФ, подвергается перегруппировке Стивенса [3, 4]. Перегруппировка Стивенса наблюдается и при взаимодействии метилдибензиланилиниййодида (соль I) с фениллитием [3].

С другой стороны, на примере бензилдиметиланилинийбромиды показано, что в водно-щелочной среде имеет место нуклеофильное замещение [5]. На примере той же соли показано, что под действием амида натрия в жидком аммиаке относительные количества продуктов нуклеофильного замещения и перегруппировки Соммле зависят от концентрации реагирующих веществ, причем увеличение концентрации способствует реакции нуклеофильного замещения [1].

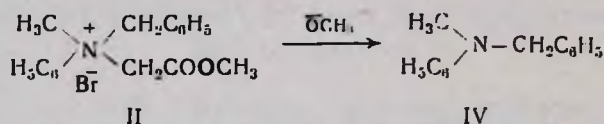
Целью настоящей работы являлось изучение влияния фенильной группы на ход взаимодействия солей I—III с метилатом натрия. При этом предполагалось, что эти соли могут подвергаться как перегруппировкам Стивенса или Соммле, так и нуклеофильному замещению.

Наши исследования показали, что соль I под действием двукратного мольного количества метилата натрия в метаноле подвергается исключительно нуклеофильному замещению с образованием метилбензиланилина IV и метилбензилового эфира (V).



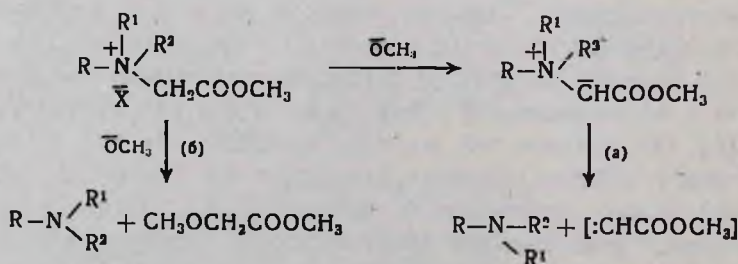
Определенный интерес представляло изучение поведения соли II, содержащей наряду с фенильной метоксикарбонилметильную группу, т. к. известно, что соли аналогичного строения, содержащие вместо фенильной алкильную группу, под действием эфирной (бензольной) суспензии метилата натрия вовлекаются в основном в перегруппировку Стивенса и Соммле [6].

Однако оказалось, что и соль II не вступает в перегруппировку, и при взаимодействии с метилатом натрия в эфире нами выделен бензилметиланилин IV с 72% выходом.

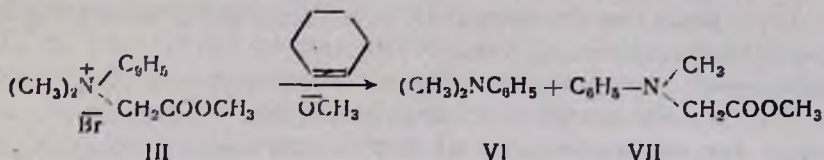


Следует подчеркнуть, что и ранее при изучении перегруппировки диалкиламмониевых солей, сочетающих алкоксикарбонилметильную и β , γ -непредельную группы [7, 8] или же группу бензильного типа [6], были выделены соответствующие диалкилалкен-2-ил- и диалкилбензиламины с 5—10% выходами. Однако природа неаминного продукта не была выяснена. Поэтому нашей целью было выяснение механизма отщепления этой группы.

Можно было предположить, что либо первым актом реакции является генерация илида, который распадается с образованием промежуточного карбена (а), либо имеет место нуклеофильное замещение (б).



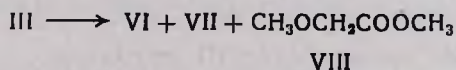
В качестве объекта исследования нами выбран диметилметокси-карбонилметиланилинийбромид III. В случае протекания реакции по направлению (а) при взаимодействии соли III с метилатом натрия в присутствии циклогексена, можно было бы выделить циклопропановое производное циклогексена. Однако, как показали исследования, образования предполагаемого продукта не наблюдается, и циклогексен в неизменном виде возвращается обратно. В результате реакции была получена смесь диметиланилина VI и метилметоксикарбонилметиланилина VII в процентном соотношении ~ 65 : 35, соответственно.



В продуктах реакции не был обнаружен и второй предполагаемый продукт—метилловый эфир метоксиуксусной кислоты, который должен был образоваться по пути (б).

Показано, что те же аминные продукты расщепления VI и VII получаютс я и при взаимодействии соли III с метилатом натрия в метаноле.

Полученные данные дают основание предположить, что при использовании мольного избытка метилата натрия метилловый эфир метоксиуксусной кислоты подвергается дальнейшему превращению. В пользу этого предположения говорит тот факт, что при выдерживании метилового эфира метоксиуксусной кислоты в условиях реакции обратно получается всего 30% этого вещества. Для проверки сделанного предположения изучено взаимодействие соли III с эквимольным количеством метилата натрия в метаноле. При этом наряду с аминами VI (30%) и VII (36%) с 27% выходом получается метилловый эфир метоксиуксусной кислоты. При проведении реакции в эфире и при эквимольном соотношении реагентов удается получить лишь незначительное количество метилового эфира метоксиуксусной кислоты (~ 3% при проведении реакции в течение 28 ч; ~ 9% при проведении реакции в течение 15 ч).



Таким образом, было показано, что введение фенильной группы в аммониевый комплекс исключает протекание перегруппировок Стивенса и Соммле под действием метилата натрия и приводит лишь к нуклеофильному замещению с образованием метилового эфира метоксиуксусной кислоты и диалкиланилина.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных продуктов проводили на приборе «ЛХМ-80», колонка—10% апиезон L на носителе инертон А W (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин, температура 100—220° (16°/мин), l = 2 м, d = 3 мм.

Взаимодействие дибензилметиланилинийиодида I с метилатом натрия в метаноле. К метанольному раствору метилата натрия, полученному из 0,92 г (0,04 моля) металлического натрия в ~ 30 мл метанола, добавили 8,3 г (0,02 моля) соли I. После выдерживания при комнатной температуре в течение 20 ч реакционную смесь нагревали 4 ч при 30—35°. После отгонки метанола остаток промывали абс. эфиром. Эфир отогнали. Получили 5,6 г светло-желтого жидкого вещества, представляющего собой, согласно ГЖХ, смесь 30% бензилметилового эфира (V) (1,68 г—70%) и 70% метилбензиланилина IV (3,92 г—100%). Подкислением и последующим подщелочением выделили 1,9 г бензилметиланилина IV с т. кип. 160°/9 мм [9] и 0,9 г бензилметилового эфира с т. кип. 60°/10 мм.

Взаимодействие бензилметил(метоксикарбонилметил)анилинийбромида II с эфирной суспензией метилата натрия. К эфирной суспензии метилата натрия, полученной из 0,28 г (0,012 моля) металлического натрия, прибавили 2,1 г (0,006 моля) соли II. После окончания слабо экзотермической реакции (~ 30 мин) кипятили реакционную смесь еще 30 мин. Добавили немного воды. Отделили органический слой, водный несколько раз экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После отгонки эфира получили 0,84 г (0,0043 моля) (72%) бензилметиланилина IV с т. кип. 157—159°/9 мм [9].

Взаимодействие диметилметоксикарбонилметиланилинийбромида III с эфирной суспензией метилата натрия в присутствии циклогексена. К эфирной суспензии 6,3 г (0,023 моля) соли III и 1,9 г (0,023 моля) циклогексена прибавили метилат натрия, полученный из 1,05 г (0,046 моля) металлического натрия. После окончания слабо экзотермической реакции (~ 25—30 мин) реакционную смесь кипятили еще 10—15 мин, эфирный раствор декантировали, остаток дважды промывали эфиром. После отгонки эфира остаток выдерживали в вакууме. В ловушке, охлажденной смесью ацетон-сухой лед, собирали циклогексен. Получили 3 г вещества, представляющего собой, согласно ГЖХ, смесь 65% диметиланилина VI (1,9 г—70%) и 35% метилметоксикарбонилметиланилина VII (1 г—20%). Перегонкой с дефлегматором выделили амин VI с т. кип. 79—83°/17 мм и амин VII с т. кип. 112—115°/2 мм [10].

Взаимодействие соли III с метанольным раствором метилата натрия. К 12,4 г (0,045 моля) соли III прибавили ~ 30 мл раствора* метилата натрия, полученного из 2 г (0,09 моля) металлического натрия, в метаноле. Реакционную смесь кипятили ~ 18 ч. Отфильтровали бромид натрия. После отгонки метанола из колбы с дефлегматором остаток промыли абс. эфиром. В эфирном растворе после отгонки эфира осталось 3,4 г жидкости, представляющей собой, согласно ГЖХ, смесь 56% диметиланилина VI (1,9 г—35%) и 44% метилметоксикарбонилметиланилина VII (1,5 г—19%).

* При разбавлении раствора уменьшается выход продуктов реакции, в ~ 15% метанольном растворе реакция не идет.

Взаимодействие соли III с метанольным раствором метилата натрия (1:1). Аналогично предыдущему опыту из 12,4 г (0,045 моля) соли III и метилата натрия, полученного из 1 г (0,045 моля) металлического натрия в метаноле (~ 40 мл раствора), получили 5,7 г смеси, состоящей, согласно ГЖХ, из 21% метилового эфира метоксиуксусной кислоты VIII (1,2 г—27%), 28% диметиланилина VI (1,6 г—30%) и 51% метилметоксикарбонилметиланилина (2,8 г—36%). Перегонкой выделили эфир VIII с т. кип. 128—130° [11], амины VI и VII.

Взаимодействие соли III с эфирной суспензией метилата натрия (1:1). К 8,8 г (0,032 моля) соли III прибавили эфирную суспензию метилата натрия, полученного из 0,74 г (0,032 моля) металлического натрия, реакционную смесь кипятили 28 ч. Эфирный слой декантировали, остаток промыли абс. эфиром. После отгонки эфира осталось 1,8 г желтоватой жидкости, состоящей согласно ГЖХ, из 4,4% эфира VIII (0,28 г—3%), 48,7% амина VI (0,88 г—22,5%) и 46,8% амина VII (0,84 г—14,7%).

Аналогично из 6,8 г (0,025 моля) соли III и метилата натрия, полученного из 0,6 г (0,025 моля) металлического натрия, в эфире через 15 ч получили 1,5 г смеси, состоящей из 16% эфира VIII (0,24 г—9%), 49% амина VI (0,74 г—24%) и 35% амина VII (0,53 г—12%).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ.

С/ VI. ՄԻ ԲԱՆԻ ԱՆԻԼԻՆԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՓՈԽԱԶԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵԹԻԼԱՏԻ ՀԵՏ

Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Տ. ԲՈԶԱՐՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի քանի անիլինային աղերի փոխազդեցությունը նատրիումի մեթիլատի հետ: Ցույց է տրված, որ երկու հնարավոր ռեակցիաներից՝ Ստիվենսի վերախմբավորումից և նուկլեոֆիլ տեղակալումից, տեղի ունի վերջինը: Դիմեթիլմեթօքսիկարբոնիլմեթիլանիլինային աղի օրինակի վրա բացահայտված է մեթօքսիկարբոնիլմեթիլ խմբի պոկման քիմիզմը: Հաստատված է, որ նատրիումի մեթիլատի ազդեցության տակ այդ խումբը պոկվում է մեթօքսիքացախաթթվի մեթիլ էսթերի տեսքով:

INVESTIGATION IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCVI. INTERACTION OF SOME ANILINE SALTS WITH SODIUM METHOXIDE

V. E. KARAPETIAN, S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The reaction of some aniline salts with sodium methoxide has been studied. It has been shown that from two alternative reactions: Stevens rearrangement and nucleophilic substitution the latter takes place. The chemistry of methoxycarbonylmethyl group elimination has been elucidated in the case of dimethoxycarbonylmethylaniline salt as an example. It has been shown that the above-mentioned group under the action of sodium methoxide eliminates in the form of methyl methoxyacetate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Jones G. C., Beard W. Q., Hauser C. R. — J. Org. Chem., 1967, v. 28, № 1, p. 199.
2. Glumantini A. G., Lepley A. R. — X Congress National della Società, Chimica Italiana, Padova, 1968, comm. XIII/25 (1968).
3. Hellman H., Unseld W. — Ann., 1968, B. 631, № 1—3, S. 82.
4. Glumantini A. G., Lepley A. R. — Bull. Soc. Chim. (Japan), 1969, v. 42, № 8, p. 2359.
5. Бабалян А. Т., Инджикян М. Г., Азизян Т. А. — ДАН АрмССР, 1960, т. 31, № 2, с. 79.
6. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — ДАН АрмССР, 1974, т. 57, № 2, с. 100.
7. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 403.
8. Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 1, с. 42.
9. Бабалян А. Т., Мартиросян Г. Т., Григорян Дж. В. — ДАН АрмССР, 1962, т. 35, № 3, с. 129.
10. Willstätter, Kahn — Ber., 1904, B. 37, S. 416.
11. Засосов В. А., Никулина Т. А., Блиновы Л. С., Оноприенко В. С., Сычева В. Н., Соколов Г. Н., Бородин К. С., Денисов К. В. — Хим.-фарм. ж., 1972, т. 6, № 3, с. 29.

Армянский химический журнал, т. 43, № 5, стр. 324—332 (1990 г.)

УДК 547.852.9

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИПЕРИДАЗИНА

IV. РЕАКЦИЯ ГЕВАЛЬДА В ПРИМЕНЕНИИ К ПИПЕРИДАЗИН-4-ОНАМ*

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН, А. А. КАРАПЕТАН,
Ю. Т. СТРУЧКОВ и М. А. АЛЕКСАНИЯН

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

Поступило 28 XII 1989

Осуществлен синтез 2-амино-5,6-диметоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидротиено/2,3-d/пиридазина, исходя из 1,2-диметоксикарбонилгексагидропиридазин-4-она. Проведено рентгеноструктурное исследование 2-амино-5,6-диметоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидротиено/2,3-d/пиридазина.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 9.

Нами начато систематическое изучение способов синтеза функциональных производных аза-аналогов пиперидина-гексагидропиридазина и возможностей их трансформации в соединения, представляющие интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ. В настоящем сообщении описывается синтез 2-амино-5,6-диметоксикарбонил-3-этоксикарбонил-4,5,6,7-тетрагидротиено/2,3-d/пиридазина III, исходя из описанного ранее 1,2-дихлорметоксигексагидропиридазин-4-она [1]. В работе использованы способы трансформации кетонов в производные 2-амино-3-карбэтокситиофенов, предложенные

* Сообщения I и II см. [1, 2].