

# SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 2-OXO-1-OXASPIRO/4,5/DECAN-4-CARBOXYLIC ACID

R. H. KUROYAN, S. H. POGHOSSIAN and N. P. GRIGORIAN

A convenient method for the preparation of 2-oxo-1-oxaspiro/4,5-/decan-4-carboxylic acid has been elaborated by decarboxylation of diethyl ester of 2-oxo-1-oxaspiro/4,5/decan-3,4-dicarboxylic acid.

It has been established that the acidic hydrolysis of both the diester and the monoester results in the formation of the same 2-oxo-1-oxaspiro/4,5/decan-4-carboxylic acid. Starting from the acid chloride of the latter the corresponding chloromethylketone and some thiazoles have been synthesized.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Куроян Р. А., Погосян С. А., Григорян Н. П., Александян М. С., Карапетян А. А., Линдеман С. В., Стручков Ю. Т. — ХГС, 1991, № 1, с. 28.
2. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Авакимян Д. А., Оганян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 597.
3. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Партев Д. З. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 603.
4. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А., Сафразбекян Р. Р., Партев Д. З. — Хим.-фарм. ж., 1982, т. 16, № 8, с. 493.
5. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 610.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 163—169 (1991 г.)*

УДК 547.267.3+547.281+547.288.2

## АЛКИЛИРОВАНИЕ $\alpha$ -МЕТИЛ-N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА БУТАДИЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ НАТРИЯ

А. Н. ГЕОЛЕЦЯН, А. Ц. КАЗАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН,  
Н. Г. НОНЕЗЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 V 1990

Изучено алкилирование  $\alpha$ -метил-N-бензилиденбензиламина бутадиеном в среде ТГФ в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что в этих условиях реакция протекает в основном с образованием продуктов 3+2 циклоприсоединения. Идентифицированы также продукты реакций алкилирования по Михаэлю и конденсации.

Табл. 2, библиографических ссылок 5.

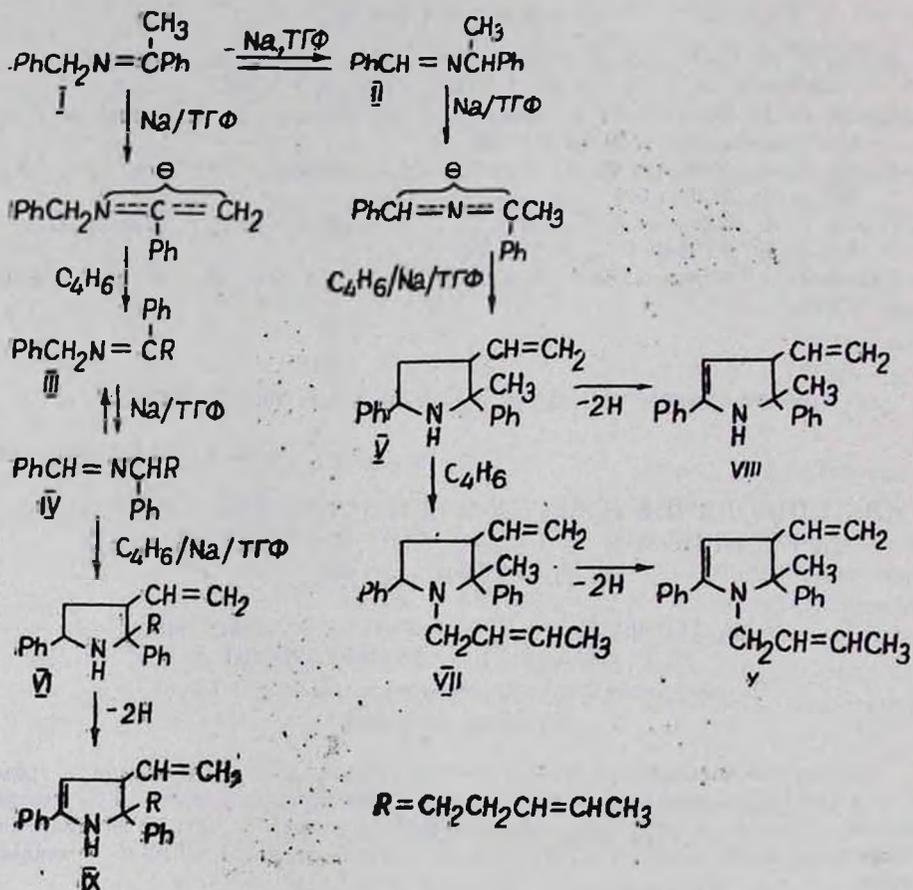
Ранее нами было установлено, что при взаимодействии  $\alpha$ -метил-N-бензилиденбензиламина (I) и других N-бензилкетиминов со стирилом и изопреном основным направлением реакции является анионное 3+2 циклоприсоединение с образованием производных пирролидина [1—3].

При алкилировании N-бензилалидиминов бутадиеном было обнаружено, что наряду с производными пирролидина образуются также производные пирролина и пиррола [4, 5].

В связи с этим представляло интерес изучение реакции 3+2 циклоприсоединения бутадиена и N-бензилкетиминов, т. к. присутствие двух заместителей в положении 2 молекулы образующегося пирролидина исключает образование пиррольного цикла. Для опытов использовали имин I, полученный конденсацией бензиламина и ацетона.

Поскольку для алкилирования N-бензилалдиминов бутадиеном оптимальной является система Na—ТГФ [4], мы использовали эту систему и для алкилирования имина I.

Установлено, что при взаимодействии имина I с бутадиеном образуется смесь продуктов имин-иминной изомеризации, 3+2 циклоприсоединения, алкилирования по Михаэлю и др. реакций (схема 1, табл. 1).



Основным продуктом реакции является пирролидин V. Его строение установлено по ИК, ПМР, масс-спектрам, данные по выходам и физико-химические константы приведены в табл. 1, 2. Образующийся продукт V в условиях реакции частично дегидрируется с образованием производного пирролина VIII и подвергается N-алкилированию в продукт VII.

Образование пирролинов VIII и X доказано дегидрированием соединений V и VII на палладиевом катализаторе. Продукты дегидрирования пирролидинов V и VII хромато-масс-спектрометрически являются идентичными соединениям VII и X.

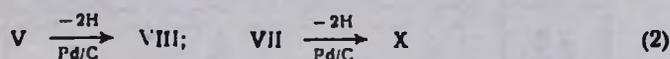


Таблица I

Продукты реакции  $\alpha$ -метил-N-бензилиденбензиламина с бутадиеном в ТГФ в присутствии натрия (40–45°, 2 ч)

Исходный имин	Соотношение имин : бутадиен	Конверсия, %	Выходы продуктов реакции, мол. %									Смоли и др. продукты
			изомерный имин	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
I	1:1	96	14	2	3	44	7	9	8	2	3	4
I	1:2	99	3	2	4	25	6	38	2	2	7	10
II	1:1	87	2	2	3	47	3	6	15	2	4	3

Таким образом, дегидрирование пирролидинов V–VII в условиях алкилирования бутадиеном имина I приводит исключительно к производным пирролина VIII–X. Пирролы в этих условиях не образуются по причине невозможности ароматизации молекулы из-за наличия двух заместителей в положении 2 гетероцикла.

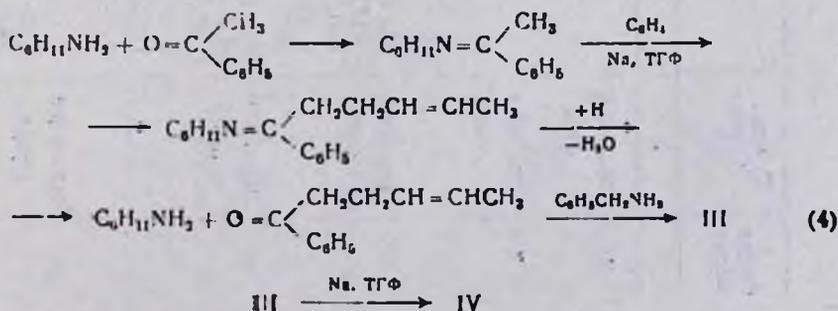
Отметим, что в реакцию 3+2 циклоприсоединения может вступать не только имин I, но и его прототропный изомер II.

Азотетин I в условиях эксперимента подвергается также  $\alpha$ -C-алкилированию по метильной группе с образованием смеси продуктов, из которых основными являются азадиены III и IV в соотношении 1:2. Структура продуктов III и IV установлена по их ИК и масс-спектрам и по их взаимной изомеризации.



Азадиены III и IV в условиях реакции подвергаются дальнейшему алкилированию с образованием гетероциклов VI и IX, что дополнительно подтверждено отдельным опытом. Дегидрированием индивидуально полученного пирролидина VI на палладиевом катализаторе также получен пирролин IX.

Определение физико-химических констант азадиенов III и IV было затруднительно из-за невозможности их выделения перегонкой. Поэтому был осуществлен их встречный синтез по схеме 4 [4]:



Физико-химические константы и данные элементного анализа продуктов реакции

Таблица 2

Соединение	Т. кип., °С/мм, п <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Спектр ПМР, $\delta$ , м, д.	Масс-спектры, т/е	Найдено, %	Брутто- формула	Вычислено, %
1	2	3	4	5	6	7
III	170—173/6 1,5680		M 263 <sup>+</sup> , (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 186 (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 194, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> 172	C 86,69 H 7,98 N 5,32	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N	C 86,43 H 7,88 N 5,69
IV	177—180/6 1,5692		M 263 <sup>+</sup> , (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 186, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 194	C 86,69 H 7,98 N 5,32	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N	C 86,38 H 7,79 N 5,83
V	180—184/6 1,5695	7,1 с (10H, аром.); 5,6—5,9 м (1H, —CH=); 4,8 д (2H, =CH <sub>2</sub> ); 4,3 уш. с. (1H, NH); 4,1—4,3 м (1H, CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 2,0—2,3 м (1H, CH)	M 263 <sup>+</sup> , (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 186, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>2</sub> )N) <sup>+</sup> 119, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 77	C 86,69 H 7,98 N 5,32	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N	C 86,25 H 7,82 N 5,93
VI	205—207/6 1,5895	7,1 с (10H, аром.); 4,3 уш. с (1H, NH); 5,6—5,9 м (3H, =CH—); 4,8—д (2H, CH <sub>2</sub> ); 4,1—4,3 м (1H, CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 1,4—1,7 м (4H, CH <sub>2</sub> ); 2,0—2,2 кв (2H, CH <sub>2</sub> CH—); 2,0—2,3 м (1H, CHCH=); 1,7 д (3H, CH <sub>3</sub> )	M 317 <sup>+</sup> , (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 248, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 240 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>2</sub> )) <sup>+</sup> 119, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —CH—N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 77	C 87,06 H 8,52 N 4,42	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub>	C 87,02 H 8,35 N 4,63
VII	213—215/6 1,5910	7,1 с (10H, аром.); 4,8 д (2H, =CH <sub>2</sub> ); 5,6—5,9 м (3H, =CH—); 3,2—3,4 д (2H, CH <sub>2</sub> N); 4,1—4,3 м (1H, CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 2,0—2,3 м (1H, CHC—); 1,7 д (3H, CH <sub>3</sub> ) 1,4—1,6 т (2H, CH <sub>2</sub> ); 1,05 с (3H, CH <sub>3</sub> )	M 317 <sup>+</sup> , (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 240, (M—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 262, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> )N) <sup>+</sup> 119, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) 77	C 87,06 H 8,52 N 4,42	C <sub>22</sub> H <sub>27</sub> N	C 86,92 H 8,43 N 4,65

1	2	3
VIII	198-200/6 1,5736	7,1 с (10H, аром.); 4,55 уш. с. (1H, NH); 5,6-6,6 м (2H, =CH-); 4,8 д (2H, =CH <sub>2</sub> ); 2,3-2,6 т (1H, CHCH=); 1,05 с (3H, CH <sub>3</sub> )
IX	220-223/6 1,5952	7,1 с (10H, аром.); 4,55 уш. с. (1H, NH); 5,5-6,6 м (4H, =CH-); 4,8 д (2H, =CH <sub>2</sub> ); 2,3-2,6 т (1H, CHC=), 2,0-2,2 кв. (CH <sub>2</sub> C=); 1,7 д (3H, CH <sub>3</sub> ); 1,4-1,7 м (4H, CH <sub>2</sub> )
X	216-218/6 1,5990	7,1 с (10H, аром.); 5,5-5,6 м (4H, =CH-); 4,8 д (2H, =CH <sub>2</sub> ); 3,2-3,4 д (2H, CH <sub>2</sub> N); 2,3-2,6 т (1H, CHC=); 1,7 д (3H, CH <sub>3</sub> ); 1,05 с (3H, CH <sub>3</sub> )

Продолжение таблицы 2

4	5	6	7
M 261 <sup>+</sup> , (M-C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> ) <sup>+</sup> 184, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>2</sub> )N) <sup>+</sup> 117, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH=N) 104, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) 77	C 67,35 H 7,28 N 5,36	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N	C 87,21 H 7,31 N 5,48
M 315 <sup>+</sup> , (M-C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) 238, (M-C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ) <sup>+</sup> 246, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>2</sub> )N) <sup>+</sup> 117, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> -CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) 77	C 87,62 H 7,94 N 4,44	C <sub>23</sub> H <sub>25</sub> N	C 87,20 H 7,83 N 4,97
M 315 <sup>+</sup> , (M-C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> 184, (M-C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ) <sup>+</sup> 260, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH(CH <sub>2</sub> )N) <sup>+</sup> 117, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CH=N) <sup>+</sup> 104, (C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) 77	C 87,62 H 7,94 N 4,44	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N	C 87,31 H 7,78 N 4,91

Хромато-масс-спектрометрически подтверждена идентичность соединений III и IV соответствующим продуктам алкилирования иминов I и II бутадиеном.

Таким образом, наличие февильной группы в  $\alpha$ -положении карбонильной части азометина не меняет общей закономерности алкилирования алкилиденбензиламинов бутадиеном.

### Экспериментальная часть

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена хроматографически на приборе «ЛХМ-80» с пламенно-ионизационным детектором (газ-носитель—гелий, скорость 30—40 мл/мин, неподвижная фаза—5% силоксанового эластомера S-30 на хромосорбе—W, размеры колонки 200 × 3 мм, температура 150—300°) и хромато-масс-спектрометрически на приборе «GC/MS Hewlett-Packard 5980»). ИК спектры сняты на приборе «ИКС-14».

I. *Взаимодействие ими́на I с бутадие́ном.* В четырехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, через который осуществляется отвод непрореагировавшего бутадие́на в охлажденный змеевик, трубкой для подачи бутадие́на, помещали 26,3 г (0,1 моля) ими́на I, 25 мл ТГФ, 0,1г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д» (для ингибирования полимеризации бутадие́на). В реакционную смесь подавали газообразный бутадие́н, испаряющийся при нагревании, 5,4 г (0,1 моля) жидкого (—60°) бутадие́на. После подачи бутадие́на реакционную смесь продолжали перемешивать в течение 1 ч. После удаления растворителя дробной перегонкой при 180—184°/5 мм получали продукт V (табл. 1). Выходы остальных продуктов реакции определяли хроматографически и хромато-масс-спектрометрически методом внутренней стандартизации (табл. 1).

I. *Гидролиз продуктов алкилирования азометина I.* После взаимодействия 41,8 г (0,2 моля) I с 10,8 г (0,2 моля) бутадие́на перегонкой отделяли ТГФ и реакционную смесь нагревали с 290 мл 10% серной кислоты в течение 5 ч при 80—90°, оставляли на ночь, экстрагировали эфиром.

Хромато-масс-спектрометрически в органическом слое идентифицировали ацетофенон (11,3 мол. %), бензальдегид (4,0 мол. %) и 1-фенилгексен-4-ол (0,9 мол. %). Подщелочением кислого слоя и экстрагированием эфиром, перегонкой получено: 2,6 г (11,3 мол. %) бензиламина (т. кип. 75°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,5439), 0,9 г (4,0 мол. %)  $\alpha$ -метилбензиламина (т. кип. 85°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,5495), 3,7 г (2,1 мол. %) 1-фенилгексен-4-иламина (т. кип. 135—137°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,5640), 22 г (52,0 мол. %) продукта V и смесь продуктов VI—X, анализ которой выполнен аналогично п. I.

III. *Взаимодействие ими́на II с бутадие́ном* выполняли аналогично п. I, II. Данные приведены в табл. 1, 2.

IV. *Взаимодействие ими́на III с бутадие́ном.* Встречный синтез азадие́на III выполнен аналогично [4]. В смесь 26,3 г (0,1 моля) III, 15 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия и 0,1 г неозона «Д» пода-

вали 5,4 г (0,1 моля) бутадиена. Получили 19,9 г (63%) соединения VI, 1,6 г (5%) IX.

V. *Взаимодействие соединения V с бутадиеном.* В смесь 19,7 г (0,075 моля) V, 13 мл ТГФ, 0,1 г металлического натрия, 0,1 г неозона «Д» подавали 4,1 г (0,075 моля) бутадиена. Получили 13,7 г (57,8%) продукта VI (табл. 2).

VI. *Дегидрирование соединения V.* 13,2 г (0,05 моля) соединения V нагревали 5 ч при 250° в присутствии катализатора палладия на животном угле (5 вес. % от V, 0,7 г). Перегонкой получили 6,3 г (48%) продукта VIII.

VII. *Дегидрирование продуктов VI и VII.* Опыты проводили аналогично п. VI. Получили соответственно 8,2 г (52%) продукта IX и 7,2 г (45,3%) продукта X.

VIII. *Взаимодействие 1-фенилгексен-4-она с бензиламином.* К 16,05 г (0,15 моля) бензиламина при перемешивании в течение 0,5 ч медленно прикапывали 26,1 г (0,15 моля) 1-фенилгексен-4-она. Смесь перемешивали еще 15 мин, добавляли едкое кали и оставляли до четкого разделения смеси на два слоя. Органический слой оставляли на ночь над мелкоизмельченным едким калием. Перегонкой получено 26,0 г (62%) продукта III.

IX. *Взаимодействие бензальдегида с 1-фенилгексен-4-иламином.* Аналогично п. VIII из 10,6 г (0,1 моля) бензальдегида и 17,5 г (0,1 моля) 1-фенилгексен-4-иламина получили 16,0 г (57%) продукта IV.

### L-ՄԵՏԻԼ-N-ԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՈՎ ԿԱՏԱԼԻՅԵԿ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ա. Ն. ԳԵՈԼԵՏԻԱՆ, Հ. Ս. ԿԱԶԱՐԻԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ, Ն. Գ. ՆՈՆԵԶԻԱՆ և  
Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է L-մետիլ-N-բենզիլիդենբենզիլամինի ալկիլումը բուտադիենով տետրահիդրոֆոսֆորանում կատալիտիկ քանակության նատրիումի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ այդ պայմաններում ռեակցիան հիմնականում ընթանում է 3+2 ցիկլոմիացությունների առաջացմամբ: Իդենտիֆիկացվել են նաև ըստ Միխաելի ռեակցիայի ալկիլացված իմինների և կոնդենսացիայի արգասիքները:

### ALKYLATION OF $\alpha$ -METHYL-N-BENZYLIDENEBENZYLAMINE BY BUTADIENE IN THE PRESENCE OF CATALYTIC AMOUNTS OF SODIUM

A. N. GEOLETSIAN, H. Ts. KAZARIAN, E. A. GRIGORIAN,  
N. G. NONEZIAN and G. T. MARTIROSIAN

The title reaction in THF medium has been studied. It has been shown that under those conditions the reaction proceeds mainly as 3+2 cycloaddition reaction resulting in the formation of the corresponding product. The products of Michael reaction as well as those of the condensation reaction have also been separated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Ревазова Л. В., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 316
2. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 12, с. 913.
3. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 39, № 12, с. 979.
4. Геолециян А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 9, с. 592.
5. Казарян А. Ц., Геолециян А. Н., Нонезян Н. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 170—173 (1991 г.)*

УДК 547.415

### СИНТЕЗ 1-ДИАЛКИЛАМИНО-3-ХЛОР-5-АЛКИЛОКСИ-2-ПЕНТЕНОВ

А. В. БАБАХАНЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

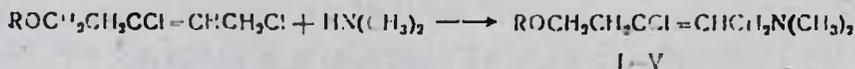
Поступило 25 X 1990

Взаимодействием 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентенов со вторичными аминами синтезированы соответствующие аминоэферы, содержащие гидрофобный радикал. Показана возможность синтеза указанных аминоэфиров исходя из соответствующего спирта, параформа, хлористого цинка, хлоропрена и вторичного амина без выделения и очистки промежуточно образующихся продуктов.

Табл. 2, библиографические ссылки 11.

1,3-Дихлор-5-алкилокси-2-пентены, содержащие аллильный атом хлора, легко вступают в реакции нуклеофильного замещения [1—6], в частности, при их взаимодействии со вторичными аминами получают соответствующие третичные аминоэферы. Ранее нами был предложен удобный способ синтеза 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентенов (алкил  $C_5—C_{10}$ ) [7], представляющих практический интерес для получения поверхностно-активных четвертичных аммониевых соединений, обладающих бактерицидными и ингибиторными свойствами [8, 9].

С целью получения аминоэфиров, содержащих гидрофобный радикал, взаимодействием 1,3-дихлор-5-алкилокси-2-пентенов с диметиламином синтезированы соответствующие 1-диметиламино-3-хлор-5-алкилокси-2-пентены (I—V) (табл. 1).



R — I.  $C_6H_{13}$ . II.  $C_7H_{15}$ . III.  $C_8H_{17}$ . IV.  $C_9H_{19}$ . V.  $C_{10}H_{21}$ .

На примере 1,3-дихлор-5-гексилокси-2-пентена нами предлагается упрощенный метод синтеза третичных аминоэфиров. Взаимодействием 1,3-дихлор-5-гексилокси-2-пентена со вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами общепринятым методом (способ А)