

**ԽԱՌԸ (ՔԼՈՐ, ԲՐՈՄ) ՀԵՔՍԱՀԱԼՈԳԵՆՆԻՋՈՐՈՊՈԱՆՈԼՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԴԵՀԻԴՐՈՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ**

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ն. Բ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Մշակված են օպտիմալ պայմաններ հեքսահալոգենիդոպրոպանոլների սինթեզի համար և ուսումնասիրված է նրանց դեհիդրոհալոգենացումը: Ցույց է տրված, որ բյուրի առումների մոտքը հալոգենիդոպրոպանոլի մոլեկուլ նշանակալի հեշտացնում է դեհիդրոհալոգենացման ակտը, դրանով իսկ մեծացնելով համապատասխան հեմ-դիհալոգենէպօքսիդների ելքերը:

**SYNTHESIS OF MIXED (CHLORINE, BROMINE)
HEXAHALOGENOISOPROPANOLS AND THEIR
DEHYDROHALOGENATION**

**A. H. GHOUKASSIAN, N. T. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN
and A. A. AVEISSIAN**

Optimal conditions for synthesis of series of hexahalogenoisopropanols have been elaborated and their dehydrohalogenation has been studied. It has been shown that the introduction of bromine atoms into hexahalogenoisopropanol molecule considerably facilitates the dehydrohalogenation process, thus increasing the yields of the corresponding gem-dehalogenoepoxides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шахназарян Г. М. — Молекулярные перегруппировки при окислении галогидвинильных соединений, Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук. Ереван, 1979.
2. Newhoeffer O. — Ann., 1960, v. 632, № 1—3, p. 22.
3. Frenkel D. M., Johnson C. E., Pitt H. M. — J. Org. Chem., 1957, v. 22, № 9, p. 1119.
4. Jacobsen O., Neumeister R. — Ber., 1862, v. 151, p. 600; Beil. 1, p. 62.

Армянский химический журнал, т. 15, № 1—2, стр. 80—84 (1992 г.)

УДК 547.751

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ (ТРИГАЛОГЕНМЕТИЛ)
КАРБИНОЛОВ.**

XI НОВЫЙ СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ/2,3 Н/ИНДОЛИЗИНОВ

А. О. ГУКАСЯН, Л. Х. ГАЛСТЯН, Ш. С. АББАС И А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

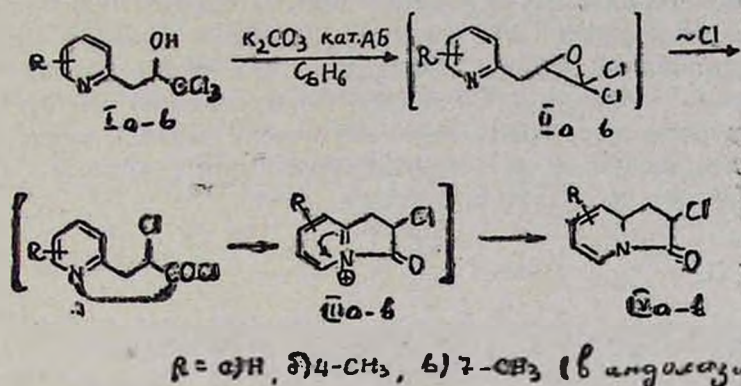
Поступило 2 XI 1990

Изучена реакция внутримолекулярной перегруппировки-циклизации 2-пиридометил(трихлорметил)карбинолов в условиях МФК в отсутствие сторонних нуклеофилов. Показано, что в зависимости от применяемого МФК (тв.-ж. и ж.-ж.) реакция

направляется в сторону образования замещенных 2,3Н-индолизинов с α -хлоркетонной, либо ацилоиновой структурной единицами.

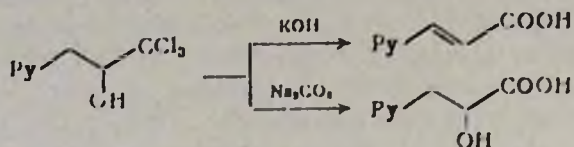
Библ. ссылок 5.

Индолизины, входящие в состав многих алкалоидов типа вератрум, соланум, синтезируются многостадийными методами Чичибабина, Шольца, Баррета и Дильса [1]. Нами установлено, что замещенные (незамещенные) 2-пиридил(трихлорметил)карбинолы (Ia—в) при щелочной обработке в условиях межфазного катализа одностадийно образуют 2-хлор-1-оксо-(2,3Н)индолизины (IVa—в с 46—81% выходами. Схема превращения представляется следующим образом:

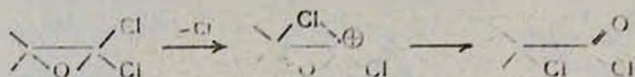


Выделенные соединения IVa—в с α -хлоркетонной группировкой—маслянистые, не перегоняющиеся в вакууме жидкости с желтоватым оттенком, чистота которых контролировалась методом ТСХ, а строение—ИК и ПМР спектрами. В ИК спектрах отсутствует полоса поглощения при $3500\text{—}3450\text{см}^{-1}$, характерная ОН-группе исходного карбинола; между тем появляется интенсивное поглощение карбонильной группы при 1750см^{-1} . Скелетные колебания пиридинового ядра при 1580см^{-1} в исходном карбиноле в продукте регистрируются в виде двух полос при 1610 и 1600см^{-1} , характерных для кратных связей. Информативны спектры ПМР выделенных индолизинов, где сигналы «пиридиновых» протонов исходных карбинолов при 6,9—7,5 м.д. полностью исчезают, что свидетельствует о нарушении ароматичности, а «винильные» протоны конечного продукта регистрируются в сильном поле при 2,1 м.д.. Гем-протоны гидрированного индолизинового кольца регистрируются в виде синглета при 2,8 м.д.. Наблюдается полное смещение сигналов в сторону сильного поля, что характерно для конденсированных азотсодержащих гетероциклов. Когда реакция дегидратации-перегруппировки-циклизации осуществляется в МФ системе 50% водный раствор КОН-ацетон-бензол-катамин-АБ, в качестве продукта выделяется 2-гидроксипроизводное IV с 81% выходом, структура которого также доказана спектральными методами: ИК спектр, ν , см^{-1} : $3600\text{—}3350(\text{OH})$, $1740(\text{C}=\text{C})$, $1610, 1600(\text{C}=\text{C})$; спектр ПМР, δ , м.д.: 4,9 (1Н, ОН), 2,89 (2Н, CH_2), 2,3 ($-\text{CH}=\text{CH}-$, 2Н).

В литературе известны данные по реакции 2-пиридометил(трихлорметил)карбинолов с основными агентами, согласно которым, в зависимости от применяемого водного раствора основания образуются или 2-пиридилакриловые кислоты или α -гидрокси- β -пиридилиропионовые кислоты [2].



Следует отметить, что в условиях МФК α -гидрокси- или α -сповые кислоты не образуются, что указывает на преобладающую скорость стадии внутримолекулярной циклизации над скоростью гидролиза хлорангидрида в кислоту. Очевидно, что в качестве альтернативы можно допустить образование промежуточного квазисостояния между гем-дихлорэпоксидом и α -хлорхлорангидридом, которое также может привести к продуктам циклизации.



По-видимому, приемлема и схема внутримолекулярной циклизации α -хлорхлорангидрида в конечный продукт IV, т.к. в подобранных условиях МФК вода настолько инактивна, что аналогичные системы используются взамен абсолютных [3].

Таким образом, дегидрохлорирование 2-пиридометил(трихлорметил)карбинолов в зависимости от природы МФК (тв.—ж., ж.—ж.) приводит к индолизинам с α -хлоркетонными и ацилоиновыми структурными единицами.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR—20» в тонком слое или в растворе хлороформа, спектры ПМР—на спектрометре «Tesla BS—497» с рабочей частотой 100 МГц. Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV—254», элюент—ацетон-бензол (1:1) и ацетон-гексан (3:7).

2-Пиридометил(трихлорметил)карбинол синтезирован по видоизмененной методике работы [4], соотношение пиколин-хлораль=1:1 в присутствии каталитического количества триэтиламина. Выход 70%, т.пл. 85—86°.

1-(3-Метил-2-пиридил)-3,3,3-трихлорпропанола-2 синтезированы по методике работы [5].

2-Хлор-1-оксо-7-метил[2,3H]-индолизин (IVa). Раствор 3г (0,0125 моля) 1-(3-метил-2-пиридил)-3,3,3-трихлорпропанола-2, 1,56г (0,012 моля) поташа и 0,2мл катамина АБ в 50мл абс. бензола кипятят с обратным холодильником 8ч. После охлаждения реакционную смесь отфильтровывают, фильтрат промывают 0,1н раствором соляной кислоты, водой и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя

получают вязкое, не перегоняющееся в вакууме маслообразное вещество. Выход 12 (46%), R_f 0,74, n_D^{20} 1,4919. Найдено, %: С 59,34; Н 5,01; N 7,88. C_9H_9NOCl . Вычислено, %: С 59,19; Н 4,96; N 7,67.

2-Хлор-1-оксо-4-метил-(2,3H)-индолизин (IVб) синтезируют аналогично IVв. Выход 55%, R_f 0,65, n_D^{20} 1,4500. Найдено, %: С 59,41; Н 4,78; N 7,58. C_9H_9NOCl . Вычислено, %: С 59,19; Н 4,96; N 7,67.

2-Хлор-1-оксо-(2,3H)-индолизин (IVа) синтезируют аналогично IVв. Выход 84%, R_f 0,70, n_D^{20} 1,4950. Найдено, %: С 56,71; Н 4,38; N 8,43. C_8H_7NOCl . Вычислено, %: С 56,99; Н 4,18; N 8,30.

2-Гидрокси-1-оксо-4-метил-(2,3H)-индолизин. Смесь 3 г (0,01 моля) 1-(6-метил-2-пиридил)-3,3,3-трихлорпропанола-2, 14 мл 50% водного раствора КОН, 0,2 мл катамина АБ, 15 мл ацетона и 15 мл бензола перемешивают на магнитной мешалке при 30° 8 ч. После охлаждения реакцию смесь экстрагируют эфиром, водный слой высаливают и воду декантируют. Остаток растворяют в ацетоне, отфильтровывают, из фильтрата отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Выход 1,5 г (81%), т. кип. 95—96°/4 мм, n_D^{20} 1,4220. Найдено, %: С 65,49; Н 6,44; N 8,58. $C_9H_{10}NO_2$. Вычислено, %: С 65,83; Н 6,13; N 8,53.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ (ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՄԵԹԻԼ)ԿԱՐԲԵՆՈԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XI. ՏԵՂԱԿԱՎԱՄ (2,3 H) ԻՆԴՈԼԻԶԻՆԵՐԻ ՆՈՐ ՍԽԹԵԶԸ

Ա. Հ. ՂԻՐԱՍՅԱՆ, Լ. Խ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Շ. Ս. ԱԲԲԱՍ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-պիրիդոմեթիլ(տրիքլորոմեթիլ)կարբինոլների փոխարկումը հիմնային ՄՅԿ պայմաններում այլ նուկլեոֆիլների բացակայությամբ: Ցույց է տրված, որ տեղի է ունենում ներմոլեկուլային վերախմբավորում-ցիկլացում՝ (2,3H) ինդոլիզինների առաջացմամբ: Կախված ՄՅԿ բնույթից (հեղուկ-հեղուկ, պինդ-հեղուկ) ռեակցիան ինքնանում է ացիլորինացին կամ α-քլորկետոնային կառուցվածքային միավորներ պարունակող ինդոլիզինների առաջացմամբ:

INVESTIGATION IN FIELD OF TRIHALOMETHYLALKOHOLS

XI. THE NEW SYNTHESIS OF /2,3H/INDOLIZINES

A. H. GHOUKASSIAN, L. Kh. GALSTIAN, Sh. S. ABBAS and A. A. AVETISSIAN

The basic treatment of 2-pyridomethyl(trichloromethyl)alcohols in condition of phase transfer catalyses lead to formation of /2,3H/Indolizines. It was shown that according to type of phase transfer catalyses (solid-liquid, or liquid-liquid) forms the indolizines with α-chloroketonic structure units.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Heterocyclic Systems with bridgehead Nitrogen Atoms, New York, 1961, v. 1, p. 239.
2. Walter L. A., Hunt W. H., Fosbinder R. J. — JACS, 1941, v. 63, № 10, p. 2771.

3. Яновская Л. А., Юфит С. С. — Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1983, с. 28.
4. Tullok C. W., McElvain S. M. — JACS, 1939, v. 61, № 4, p. 961.
5. Benjamine H., Nicholas W., Arnold J. — J. Med. Chem., 1979, v. 22, № 7, p. 840.

Армянский химический журнал, т. 15, № 1—2, стр. 84—88 (1992 г.)

УДК 547.491.8.07/088.8

СИНТЕЗ ЭФИРОВ СИММ-ТРИАЗИНИЛИМИДАЗОЛИДИНИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

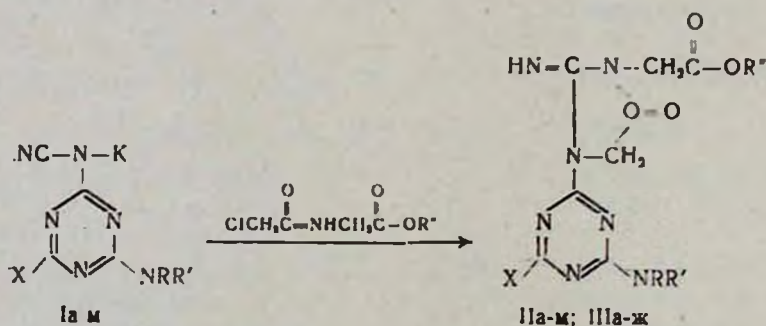
Поступило 17 IV 1991

Конденсацией калиевых солей цианамино-симм-триазинов с алкиловыми эфирами N-хлорацетиламиноуксусной кислоты получены эфиры симм-триазинилимидазолидинилуксусных кислот. Изучены щелочной гидролиз и гидразинолиз полученных продуктов.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Конденсацией калиевых солей цианамино-симм-триазинов Ia—м с галогенкарбоновыми кислотами ранее нами были получены производные цианамино-симм-триазинов [1,2]. В данном сообщении приводятся результаты взаимодействия солей Ia—м с алкиловыми эфирами N-хлорацетиламиноуксусной кислоты, а также некоторые превращения полученных продуктов.

Показано, что при конденсации солей Ia—м с алкиловыми эфирами N-хлорацетиламиноуксусной кислоты в среде диметилформамида образуются продукты внутримолекулярной циклизации алкиловых эфиров N-циан-N-4,6-замещенных-симм-триазинилацетиламиноуксусных кислот—алкиловые эфиры 1-триазинил-2-имино-4-оксо-1,3-имидазолидинил-3-уксусных кислот (IIa—м, IIIa—ж).



IIa-м. R''=C₂H₅; IIIa-ж. R''=CH₃; Ia-г, IIa-г. R=CH₃; Id-м, IIд-м. R=H

Изучены некоторые превращения полученных IIa—д, IIIa—д. В частности, показано, что взаимодействие солей IIa—д, IIIa—д со спиртовым раствором щелочи приводит к продуктам гидролиза IVa—д. С учетом высокой физиологической активности гидразидов кислот [3]