

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

СССХ. СИНТЕЗ 3,4,5-ТРИБРОМ- И 4,5-ДИБРОМПРОИЗВОДНЫХ 1,2,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНИЯ.

Т. А. СААКЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Ф. С. КИНОЯН

Г. А. ПАНОСЯН и **А. Т. БАБАЯН**

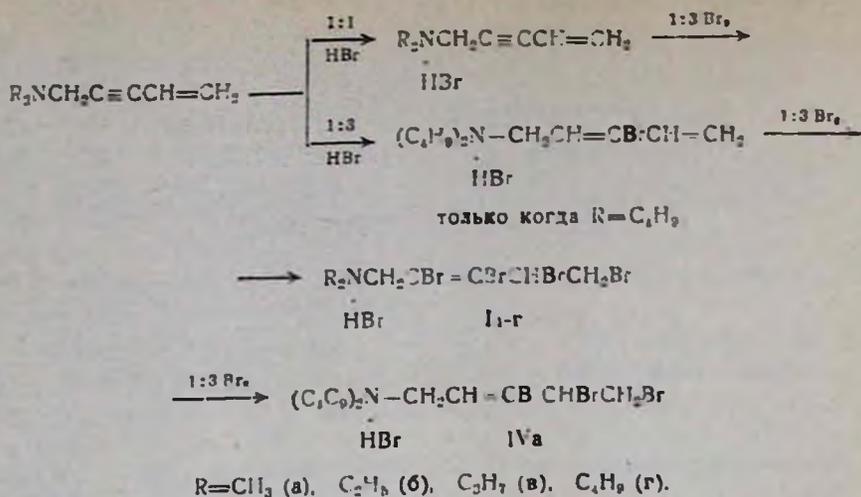
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 X 1992

Бромированием гидробромидов диалкил(4-пентен-2-инил)- и (3-бром-2,4-пентадиен-1-ил)аминов получены третичные аммониевые соли, содержащие 2,3,4,5-тетрабром- и 3,4,5-трибром-2-пентинильные группы. Циклизация свободных аминов, полученных при нейтрализации указанных гидробромидов карбонатом натрия, вследствие внутримолекулярного N-алкилирования приводит к 3,4,5-трибром- и 4,5-дибромпроизводным 1,2,5,6-тетрагидропиридиния.

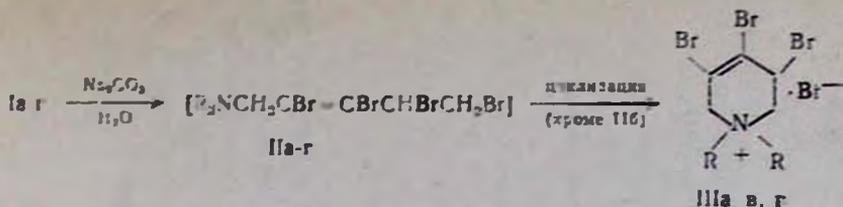
Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Бромирование четвертичных аммониевых солей, содержащих 4-пентен-2-инильную группу, в зависимости от условий приводит к солям с 2,3,4,5-тетрабром-2-пентинильной и 4,5-дибром-2-пентинильной группой [1]. Настоящее сообщение посвящено изучению бромирования гидробромидов диалкил(4-пентен-2-инил)аминов, а также некоторым превращениям полученных бромидов. Надо отметить, что в ходе синтеза бромистоводородных солей исходных диалкил(4-пентен-2-инил)аминов оказалось, что при избытке бромистоводородной кислоты дибутил(4-пентен-2-инил)амин присоединяет одну молекулу бромистого водорода к тройной связи с образованием гидробрида дибутил(3-бром-1,3-пентадиен-1-ил)амин (IVa). Региохимия присоединения согласуется с литературными данными [2]. В отличие от этого, диметил-, диэтил- и дипропильные аналоги указанного амина не присоединяют бромистый водород к тройной связи ни при комнатной температуре (условия гидробромирования дибутильного аналога), ни при нагревании до 40—50°. Наблюдаемое различие можно, по-видимому, объяснить увеличением электронодонорности дибутильной группы, облегчающей электрофильное присоединение бромистого водорода к тройной связи. Бромирование исследуемых гидробромидов проводили, не выделяя их из водных растворов, 3-кратным избытком брома, что исключало образование дибромаддуктов [1].

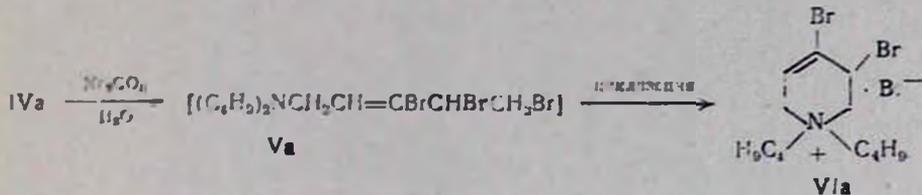


Строение полученных соединений доказано с помощью ИК, УФ и ПМР спектроскопии, чистота проверена ТСХ. Триплет в спектре ПМР соединения (IVa) при 6.80 м.д. однозначно указывает на наличие фрагмента (CH₂CH=). Физико-химические характеристики и данные спектров соединений Ia-г, IVa приведены в табл. 1, 2.

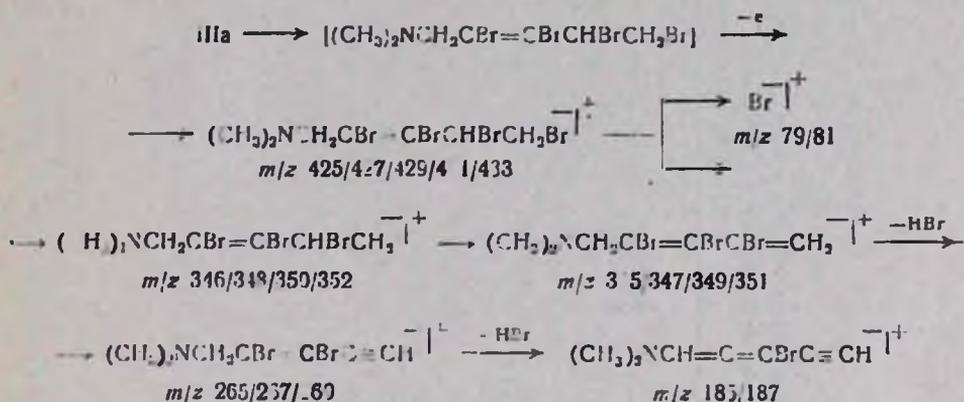
Интересные результаты были получены при нейтрализации гидробромидов Ia-г, IVa водным раствором карбоната натрия. Наличие в молекулах ожидаемых свободных аминов двух реакционных центров—атома брома в положении 5 с одной стороны, и аминогруппы в положении 1—с другой, могло привести либо к полимеризации аналогично амминам, содержащим аллильный атом брома [3], либо к внутримолекулярному N-алкилированию с образованием циклических продуктов, учитывая цис-конфигурацию 2,3-дибром-2-алкенильной группы [4]. Действительно, оказалось, что свободные амины, содержащие 2,3,4,5-тетрабром-(IIa-г)- и 3,4,5-трибром-2-пентенильные (IVa) группы, чрезвычайно нестабильны. Они фиксированы нами лишь с помощью ПМР спектроскопии (экстракты аминов в CCl₄, табл. 2). Уже при непродолжительном стоянии экстрактов этих аминов (CCl₄, эфир) наблюдается выпадение в осадок продуктов циклизации, трудно растворимых в воде и метаноле солей. Согласно данным ИК, УФ, ПМР и масс-спектрометрии, образуются N,N-диалкил-3,4,5-трибром-(IIa, в, г)- и N,N-дибутил-4,5-дибром-(IVa)-1,2,5,6-тетрагидропиридинийбромиды. В случае соли (Iб), несмотря на то, что спектр ПМР однозначно указывает на промежуточное образование амина (IIб), выделить продукт циклизации нам не удалось, в равной мере как и не удалось установить структуру выпавшего в осадок смолообразного продукта.



R = CH₃ (а), C₂H₅ (б), C₃H₇ (в), C₄H₉ (г).



В УФ спектрах соединений IIIa, в, г, VIa имеются такие же максимумы поглощений, что и в исходных соединениях, однако уменьшение экстинкций (*I*_{ge}) этих пиков говорит в пользу образования циклических соединений [5]. Масс-спектры полученных циклических соединений снимали в ионизационной камере при 150—170°. При этом происходит раскрытие цикла. Фрагментацию образовавшихся линейных соединений можно проиллюстрировать схемой распада соли (IIIa).



и т. д.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах «UR-20» и «Specord 75IR» в вазелиновом масле и в виде таблеток с KBr. УФ спектры получены в воде на «Specord UV-vis». Спектры ПМР снимали на спектрометре «Perkin-Elmer R21B» с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены в шкале δ относительно ТМС. Масс-спектры снимали на спектрометре «MX-1320» при прямом вводе образца в область ионизации и при ионизационном напряжении 70 эВ. ТСХ осуществлена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей 1-бутанол—эта-

Таблица 1

Физико-химические характеристики и данные ИК, УФ и масс-спектров гидробромидов *N,N*-диэтил-*N*-(2,3,4,5-тетрабром-2-пентенил)-(Ia-г) и *N,N*-дибутил-*N*-(2,3,4-трибром-2-пентенил)-(IVa)-аминов, *N,N*-диэтил-3,4,5-трибром-(IIIa, в, г)- и 4,5-дибром-(VIa)-1,2,5,6-тетрагидропиридинийбромидов

Соли	Выход, %	Т. пт., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R_f	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$ (lg ϵ)	Масс спектр, m/z
			N	Br ⁻		N	Br ⁻				
Ia	80	145—146	2,95	15,70	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_5\text{N}$	2,74	15,69	0,48	565, 1595	232 (4,27)	—*
Iб	84	131—132	2,89	14,75	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_5\text{N}$	2,60	14,87	0,72	595, 1600	232 (1,30)	—*
Iв	76	108—109	2,74	14,24	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Br}_5\text{N}$	2,47	14,13	0,75	595, 1535	218 (4,68); 232 (4,62)	—*
Iг	78	134—135	2,30	13,49	$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Br}_5\text{N}$	2,02	13,47	0,61	600, 1585	220 (1,50); 232 (4,36)	—*
IVa	76	138—139	2,42	15,53	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{Br}_4\text{N}$	2,72	15,53	0,75	595, 1610	222 (4,16)	—*
IIIa	87	87—88	3,27	18,62	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Br}_4\text{N}$	3,26	18,64	0,58	600, 1615	232 (3,93)	M^+ 425/427/429/431/433
IIIв	78	76—77	3,08	16,07	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Br}_4\text{N}$	2,89	16,49	0,60	595, 1595	200 (3,97)	M^+ 481/483/485/487/489
II г	86	114—115	2,94	16,00	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Br}_4\text{N}$	2,73	15,59	0,66	600, 1585	232 (3,97)	M^+ 509/511/513/515/517
VIa	81	108—109	3,22	18,31	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{N}$	3,22	18,43	0,65	595, 1595	218 (3,50); 230 (3,41)	M^+ 431/433, 435/437

* Определено титриметрически для Ia M 510 (выч. 510); Iб M 541 (выч. 538); Iв M 562 (выч. 563); IVa M 514 (выч. 515)

Спектры ПМР гид. обромидов (Ia-г. IVa), аминов (Ia-г. Va) 3,4,5-трибром (IIIa в, г)- и 4,5-дибром (VIa) производных 1,2,5,6-тетрагид опи идиния

Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д., J, Гц	Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д., J, Гц	Соединение	Спектр ПМР, δ , м. д., J, Гц
1	2	3	4	5	6
Ia	2,96 с (6H, NCH ₃); 3,91 м (2H, CH ₂ Br). 4,52 м и 4,57 м (2H, NCH ₂ , J _{gem} 11,0). 5,66 д. д. (1H, CHBr, J ₁ 8,6, J ₂ 6,6)	IIa	2,35 с (6H, NCH ₃), 3,49 м и 3,60 м (NCH ₂ , J _{gem} 14,0), 3,55÷4,22 м (2H, CH ₂ Br), 5,75 д. д. (1H, CHBr, J ₁ 10,0, J ₂ 6,0)	IIIa*	2,87 с (6H, NCH ₃), 4,00 д (2H, + NCH ₂ CHBr, J 8,0), 4,41 м и 4,50 м (2H, NCH ₂ CBr-, J _{gem} 11,0), 5,79 т 1H, CHBr-, J 8,0)
IB	1,45 т (6H, NCH ₂ CH ₃ , J 8,0), 3,44 к (4H, CH ₂ CH ₃), 4,07 д (2H, CH ₂ Br, J 8,0), 4,60 м и 4,66 м (2H, CH ₂ CBr-, J _{gem} 14,0), 5,91 т (1H, CHBr, J 8,0)	IVb	1,16 т (6H, NCH ₂ CH ₃ , J 8,0), 2,58 к (4H, CH ₂ CH ₃), 3,53 м и 3,64 м (2H, NCH ₂ CBr-, J _{gem} 14,0), 3,57÷4,13 м (2H, CH ₂ Br), 5,72 д. д. (1H, CHBr, J ₁ 10,0, J ₂ 6,0)	—	—
Iв	1,00 т (6H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃ , J 8,0). 1,54÷2,09 м (4H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃). 3,27 м (4H, NCH ₂ C ₂ H ₅), 4,02 м (2H, CH ₂ Br), 4,60 м и 4,67 м (2H, NCH ₂ CBr-, J _{gem} 14,0), 5,77 д (1H, CHBr, J ₁ 8,6, J ₂ 6,6)	IVa	1,00 т (6H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃ , J 8,0). 1,28÷1,83 м (4H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃). 2,51 т (4H, NCH ₂ C ₂ H ₅ , J 8,0), 3,61 м и 3,71 м (2H, NCH ₂ CBr-, J _{gem} 14,0). 3,64÷4,26 м (2H, CH ₂ Br), 5,75 д. д. (1H, CHBr, J ₁ 10,0, J ₂ 6,0)	IIIb*	0,88 м (6H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 1,39÷ 2,19 м (4H, NCH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,03 т (4H, NCH ₂ C ₂ H ₅ , J 8,0), 3,98 д (2H, + NCH ₂ CHBr, J 8,0), 4,33 м (2H, + NCH ₂ CBr-), 5,76 т (1H, CHBr, J 8,0)

1	2	3
Ir	0,97 м [6H, N(CH ₂) ₃ CH ₃], 1,19 ÷ 1,97 м (8H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,08 τ (4H, NCH ₂ C ₃ H ₇ , J 8,0), 3,98 м (2H, CH ₂ Br), 4,48 с (2H, NCH ₂ CBr=), 5,74 д. д. (1H, CHBr. J ₁ 8,8, J ₂ 7,3)	Iir
IVa*	1,03 м [6H, N(CH ₂) ₃ CH ₃], 1,19 ÷ 2,09 м (8H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3,16 д (2H, CH ₂ Br, J 8,0), 3,28 д (2H, CH ₂ CH=, J 8,0), 4,0 τ (4H, NCH ₂ C ₃ H ₇ ; J 8,0), 5,35 τ (1H, CHBr, J 8,0), 6,8 τ (1H, CH=, J 8,0)	Va

* B CD₃OD: ** B CD₃CN.

Продолжение таблицы 2

4	5	6
<p>1,00 м [6H, N(CH₂)₃CH₃], 1,24 ÷ 1,77 м (8H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 2,62 т (4H, NCH₂C₃H₇, J 8,0), 3,77 м и 3,68 м (2H, NCH₂CBr=, J_{гем.} 14,0), 3,84 ÷ 4,24 м (2H, CH₂Br), 5,64 д.д. (1H, CHBr, J₁ 10,0, J₂ 6,0)</p>	<p>IIIг*</p>	<p>0,89 м [6H, N(CH₂)₃CH₃], 1,21 ÷ 2,08 м (8H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 3,29 т (4H, NCH₂C₃H₇, J 8,0), 2,99 д (2H, NCH₂CHBr, J 8,0), 4,43 с (2H, NCH₂CBr=), 5,74 д.д. (1H, CHBr, J₁ 8,6, J₂ 6,6)</p>
<p>0,67 м (6H, N(CH₂)₃CH₃) 1,07 ÷ 1,55 м (8H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 2,37 уш (4H, NCH₂C₃H₇), 3,24 д (2H, NCH₂CH=, J 7,5), 3,54 ÷ 4,06 м (2H, CH₂Br), 4,79 д.д. (1H, CHBr, J₁ 9,1, J₂ 5,6), 6,25 т (1H, CH=, J 7,5)</p>	<p>VIa*</p>	<p>1,00 м [6H, N(CH₂)₃CH₃], 1,17 ÷ 2,04 м (8H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 3,09 ÷ 3,61 м (4H, CH₂CHBr и CH₂CH-), 4,02 т (4H, NCH₂C₃H₇, J 8,0), 5,34 т (1H, CHBr, J 8,0), 6,75 т (1H, CH=, J 8,1)</p>

нол—вода—уксусная кислота, 10:7:6:4 (проявитель—пары йода). Исходные *N,N*-диалкил-*N*-(4-пентен-2-инил)амины синтезированы реакцией Манниха, взаимодействием соответствующих вторичных аминов и винилацетилена.

Синтез гидробромидов *N,N*-диалкил-*N*-(2,3,4,5-тетрабром-2-пентенил)-(Ia-г)- и *N,N*-дибутил-*N*-(3,4,5-трибром-2-пентенил)аминов (IVa). К 0,01—0,03 молям исходных аминов, содержащих 4-пентен-2-инильную группу, добавляли по каплям эквимольное количество 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Без выделения гидробромидов *N,N*-диалкил-*N*-(4-пентен-2-инил)аминов к реакционной смеси добавляли 3-кратное мольное количество брома. Осевший комплекс промывали водой и сушили. Комплекс разлагали ацетоном марки «х.ч.». Осевшие кристаллы соединений Ia-г фильтровали, промывали абс. эфиром и сушили. Данные приведены в табл. 1, 2.

Для получения соли IVa к *N,N*-дибутил-*N*-(4-пентен-2-инил)амину добавляли 3-кратное мольное количество 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Без выделения промежуточно образовавшегося *N,N*-дибутил-*N*-(3-бром-1,4-пентаденил)амин аналогично вышеописанному получили соединение VIa (табл. 1, 2).

Синтез *N,N*-диалкил-3,4,5-трибром- (IIIa, в, г)- и 4,5-дибром-(VIa)-1,2,5,6-тетрагидропиридиныйбромидов. К водному раствору 0,01 моля солей IIIa-г, IVa добавляли эквимольное количество водного раствора углекислого натрия. Через 15 мин реакционную смесь экстрагировали четыреххлористым углеродом или эфиром. В табл. 2 приведены спектры ПМР экстрактов свободных аминов в CCl_4 . Через час осевшие кристаллы циклических соединений IIIa, в, г, VIa выделялись фильтрованием, промывали абс. эфиром и сушили (табл. 1, 2).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CCXX, 1,2,5,6-ՏԵՏՐԱԷԻԴՐՈՊԻՐԻԴԻՆԻՆԻՄԻ 3,4,5-ՏՐԻԲՐՈՄ- ԵՎ
4,5-ԴԻԲՐՈՄԱԵՄԱՆՑՍԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Տ. Ա. ՍԱԼԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԴՅՈՒԼԱԶԱՐՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Լ

Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ

Դիալկիլ (4-պենտեն-2-ինիլ)- և (3-բրոմ-2,4-պենտադիենիլ) ամինների հիդրոբրոմիդների բրոմացմամբ ստացվել են 2,3,4,5-տետրաբրոմ- և 3,4,5-տրիբրոմ-2-պենտենիլ խմբեր պարունակող երրորդային ամոնիումային աղեր: Նշված աղերը նատրիումի կարբոնատով չեզոքացնելիս առաջացած ազատ ամինների ցիկլացումը ներմոլեկուլյար *N*-ալկիլման արդյունքում, բերում է 1,2,5,6-տետրապիրիդինիլիումի 3,4,5-տրիբրոմ- և 4,5-դիբրոմ-ածանցյալների առաջադրմանը:

INVESTIGATION IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

СООХ. THE SYNTHESIS OF THE 3,4,5-TRIBROMO- AND 4,5-DIBROMO DERIVATIVES OF THE 1,2,5,6-TETRAHYDROPIRIDINIUM

T. A. SAHAKIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN, F. S. KINOYAN,

H. A. PANOSSIAN and **A. T. BABAYAN**

By bromination of dialkyl(4-penten-2-ynyl)- and (3-bromo-2,4-pentadienyl)amine hydrobromides the tertiary ammonium salts, containing 2,3,4,5-tetrabromo- and 3,4,5-tribromo-2-pentenyl groups have been obtained. The cyclization of above mentioned free amines in the result of intramolecular N-alkylation leads to 3,4,5-tribromo- and 4,5-dibromoderivatives of 1,2,5,6-tetrahydropyridinium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Паносян Г. А., Бабаян А. Т., Евстропов А. Н., Яворовская В. Е.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 2, с. 84.
2. Варганян С. А.—Химия винилацетилена и его производных. Изд. АН АрмССР. Ереван, 1966, с. 86.
3. Мартиросян Г. Т., Аракелян Э. М., Давтян Н. М., Крбекян Г. Е., Геворкян А. В.—Арм. хим. ж., 1974, т. 24, № 3, с. 254.
4. Гюльназарян А. Х., Хачатрян Н. Г., Саакян Т. А., Киноян Ф. С., Паносян Г. А., Бабаян А. Т.—ЖОрХ, 1988, т. 24, вып. 3, с. 504.
5. Казичына Л. А., Куплетская Н. Б.—Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрокопии в органической химии. Изд. МГУ, 1979, с. 13, 17.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3-4, стр. 186-198, (1993 г.)

УДК 547.822.3

ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ 2-АЗАСПИРАНЫ

Р. А. КУРОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 X 1990

Систематизированы и обобщены данные о нестереоселективных, стереоселективных и стереоспецифических методах синтеза азотсодержащих спирогетероциклических соединений, в которых кольцо пиперидина в третьем положении сочленено с различными карбо- и гетероциклами.

Библ. ссылок 46.

Интенсивные исследования по разработке методов синтеза азотсодержащих спирогетероциклических соединений проводились с середины семидесятых годов. Поворотным моментом в этом направлении, по-видимому, явилось выделение из шкурки древесных лягушек *Dendrobates histrionicus* биогенного амина, названного гистрионикотокси-