

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Corey E. J., Ruden R. A. — *Tetrah. Lett.*, 1973, № 17, p. 1495.
2. Хримян А. П., Макарян Г. М., Ованесян А. Л., Виммер Л., Романюк М., Штрайц Л., Баданян Ш. О.—ХПС, 1991, № 1, с. 117.
3. Henrick C. A. — *Tetrah.*, 1977, v. 33, № 15, p. 1845.
4. Normant J. F., Campbell A., Villieras J. — *Tetrah. Lett.*, 1977, № 18, p. 1165.
5. Sotain D., Descouls Ch. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1979, № 1—2, p. 71.
6. Матвеева Е. Д., Курц А. Л., Бундель Ю. Г.—Усп. хим., 1986, т. 55, вып. 7, с. 1199.
7. Rossi F., Carpin A. — *Tetrah.*, 1983, v. 39, № 3, p. 237.
8. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Лебедева К. В., Мязорг У. Ю., Паносян Т. А., Баданян Ш. О.—ХПС, 1984, № 1, с. 98.
9. Yede, S. E., A post M. J., Hagen J. P. — *J. Org. Chem.*, 1979, v. 44, № 19, p. 3230.
10. Ковалев Е. Г., Матвеева Е. Д., Стан В. В., Возк Г. А., Юдин Л. Г., Кост А. Н.—ЖОрХ, 1980, т. 16, вып. 10, с. 2032.
11. Trusehelt E., Etter K. — *Lieb. Ann.*, 1962, v. 658, s. 65.
12. Gardette M., Jubri N., Alexakis A., Normant J. F. — *Tetrah.*, 1974, v. 40, № 14, p. 2741.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 165—170 (1993 г.)

УДК 547.589+547.78

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПРОЛИНА И ПИПЕКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ С β -АРОИЛАКРИЛОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, С. М. АТАШЯН, А. А. БАЛЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 6 VIII 1992

Показано, что реакции пролина и пипеколиновой кислоты с β -ароилакриловыми кислотами в диметилсульфоксиде приводят к образованию производных пирролизидина и октагидрохинолизидина.

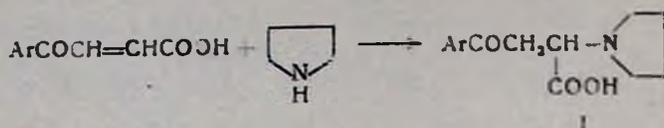
Табл. 4, библиографических ссылок 7.

Ранее на многочисленных примерах было показано, что при взаимодействии β -ароилакриловых кислот с различными аминами образуются α -аддукты по двойной связи, либо соли исходных кислот с аминами [1—3].

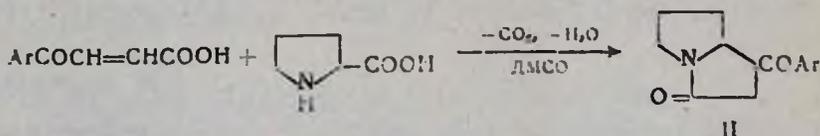
Нами осуществлены также реакции нуклеофильного присоединения некоторых алифатических α -аминокислот к β -ароилакриловым кислотам [4]. Однако при взаимодействии β -ароилакриловых кислот с гетероциклическими аминокислотами, пролином и пипеколиновой кислотой не удалось получить аддукты в спирте, ацетоне, а также в водно-ацетоновом и водно-щелочном растворах.

Исходя из литературных данных о декарбокислировании пролина при образовании азометинилидов с бензальдегидом в диметилсульфоксиде [5] была осуществлена реакция β -ароилакриловых кислот с пролином при нагревании в ДМСО (95°). Действительно, в этих

условиях наблюдалось выделение углекислого газа. Однако образовавшиеся вещества не являются аддуктами β -ароилакриловых кислот с пирролидином, что было доказано идентификацией со специально полученными α -/N-пирролидинил/- β -ароилпропионовыми кислотами (I), (табл. 1).

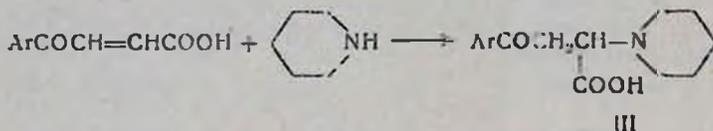


Химические свойства полученных соединений: отсутствие солеобразующего азота, отсутствие карбоксильной группы и этиленовой связи (УФ), а также способность растворяться в водных растворах едких щелочей—дают основание думать о внутримолекулярной циклизации промежуточно образующихся аддуктов. Действительно, определение молекулярного веса методами титрования едким натром и масс-спектрометрически свидетельствует об образовании 1-ароил-3-оксопирролизидина (II) (табл. 2).



Необходимо отметить, что реакция с пиперидиновой кислотой требует длительного нагревания в ДМСО при более высокой температуре (120—130°), чем в случае пролина.

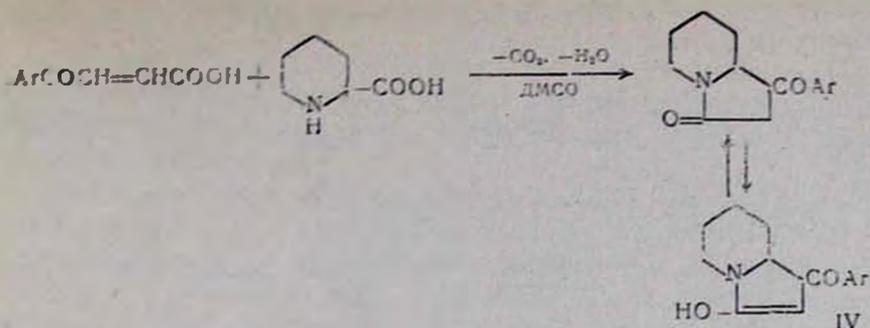
Для идентификации полученных соединений были получены α -аддукты β -ароилакриловых кислот с пиперидином (III) (табл. 3).



Однако образовавшиеся α -(N-пиперидинил)- β -ароилпропионовые кислоты не были идентичны продуктам конденсации с пиперидиновой кислотой в ДМСО.

Вывод о структуре полученных соединений IV сделан на основе совокупности данных о химических свойствах и характеристиках ИК, УФ и масс-спектров.

Подобно соединениям II, они не имеют солеобразующего азота, в них отсутствуют карбоксильная группа и этиленовая связь β -ароил-акриловых кислот. Определение молекулярного веса титрометрически и методом масс-спектрометрии подтверждает образование 1-ароил-3-оксооктагидроиндолизинов (IV) (табл. 4).



При декарбоксилировании протонированного пролина можно допустить промежуточное возникновение биполярного иона, способного к нуклеофильному присоединению по двойной связи. Образующиеся аддукты в условиях реакции далее циклизуются в бициклические соединения II и IV.

Таблица 1

β -Ароил-2-(N-пирролидин) пропионовые кислоты (I)

Ar	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅	140—141	68,1	7,0	5,7	68,3	6,5	5,3	90
CH ₃ C ₆ H ₄	154—155	64,2	6,9	5,3	68,9	7,3	5,4	85
β -тетралид	168—169	72,3	7,9	4,1	71,8	7,6	4,6	98

Таблица 2

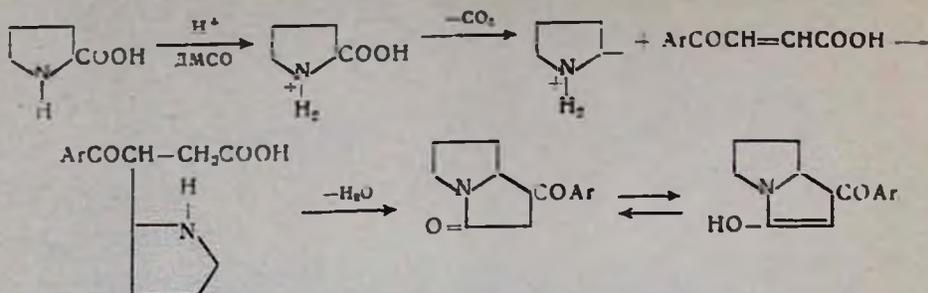
1-Ароил-3-оксопирролизидины (II)

A	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C ₆ H ₅ *	84—85	73,4	6,6	4,9	74,0	6,5	4,5	49
CH ₃ C ₆ H ₄ **	95—96	74,1	6,9	5,7	71,2	6,8	5,6	54
BrC ₆ H ₄ ***	128—129	54,5	4,5	4,5	51,5	4,4	4,2	42

* M⁺ 209
 ** M⁺ 243
 *** M⁺ 307, 309 } (масс-спектромет, ичес.и)

Поскольку при длительном нагревании пролина или пипеколиновой кислоты в ДМСО, а также β -ароилакриловых кислот в тех же условиях декарбоксилирования не происходит, можно думать об индуцированном декарбоксилировании пролина и пипеколиновой кислоты, вызванным наличием в реакционной среде сильных кислот, ка-

ковыми являются β -ароилакриловые кислоты ($\text{pH}=1-2$), протонирующие атом азота.



Известно, что *N*-пролиламиды некоторых ароматических кислот циклизируются с выделением CO_2 под действием полифосфорной кислоты [6].

Таблица 3
 β -Ароил- α -(*N*-пиридин)пропионовые кислоты

Ar	Т. пл., °C	Найдено %	Вычислено %	Выход, %
		N	N	
C_6H_5^*	164—165	5,5	5,4	68
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	166—167	5,0	5,1	87
ClC_6H_4	167—168	4,7	4,7	34

* Лит. [7], т. пл., °C, 163—164°.

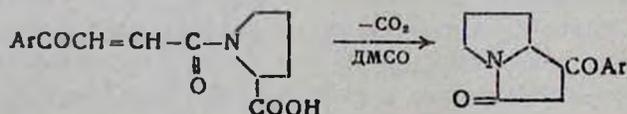
Таблица 4
1-Ароил-3-оксооктагидроиндолзины (IV)

Ar	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %			Выход, %
		C	H	N	C	H	N	
C_6H_5	116—118	74,11	6,9	5,7	73,9	6,3	4,9	91****
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ****	108	74,7	7,4	5,4	74,0	7,7	5,3	90****

**** M^+ 257 (масс-спектрометрически).

**** Считая на вошедшую в реакцию пиперидиновую кислоту.

Исходя из этих данных можно представить и другую схему реакции, включающую промежуточное образование амида, декарбоксилирующегося с образованием карбкатионидного центра.



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20», масс-спектры — на приборе «МХ-1320» с прямым вводом образца в ионный источник. УФ спектры сняты на спектрофотометре «Specord UV-Vis» в закрытой кварцевой кювете.

1-Ароил-3-оксопирролизидины (II). Смесь 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты и 1,15 г (0,01 моля) пролина нагревали в 5—7 мл диметилсульфоксида на кипящей водяной бане 6 ч. Холодную реакцию смесь сливали на воду, образовавшийся осадок фильтровали и промывали водой. Для очистки от примесей перекристаллизовывали из изопропилового спирта. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1600, 1510, 710, 3080 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1680—1675 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1715—1710 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.).

1-Ароил-3-оксооктагидроиндолизины (IV). Смесь 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты и 1,28 г (0,01 моля) пипеколиновой кислоты в 8 мл диметилсульфоксида нагревали при 130—135° в течение 8—10 ч. Не вошедшую в реакцию пипеколиновую кислоту отфильтровывали. Фильтрат добавляли к воде до полного осаждения осадка, который через 6—8 ч отфильтровали и промыли водой. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1600, 1510, 710, 3080 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1680—1675 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1715—1710 ($\text{C}=\text{O}$ лакт.).

β-Ароил-α(N-пирролидинил)пропионовые кислоты (I). К 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты добавляли 0,71 г (0,01 моля) пирролидина, растворенного в 10 мл диметилсульфоксида. Реакционную смесь нагревали на водяной бане 6 ч. Диметилсульфоксид упарили в вакууме. Остаток растворили в растворе едкого натра и подкислили уксусной кислотой до слабокислой реакции. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промыли водой и высушили. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1610—1570 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1680—1675 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1720—1710 ($\text{C}=\text{O}$ карбокс. сл.).

β-Ароил-α(N-пиперидил)пропионовые кислоты (III). Из 0,01 моля β-ароилакриловой кислоты и 0,85 г (0,01 моля) пиперидина в условиях предыдущего опыта получили кислоты III. ИК спектры, ν , см^{-1} : 1610—1570 ($\text{C}=\text{C}$ аром.), 1680—1675 ($\text{C}=\text{O}$ сопряж.), 1720—1715 ($\text{C}=\text{O}$ карбокс. сл.). УФ спектры соединений I и III, λ_{max} , нм: 246—248 (I); 235—255 (III). Пик 280—290 нм, обусловленный сопряжением CO и $\text{C}=\text{C}$ групп в ароилакриловых кислотах, отсутствует.

β-ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹՔՎԻ ՀԵՏ ՊԻՐՈԼԻՆԻ ԵՎ ՊԻՊԵԿՈԼԻՆԱԹՔՎԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Զ. ԿԱԶԻՉՅԱՆ, Ս. Մ. ԱԹԱՇՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԱԼՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

Յույց է տրվել, որ պիպեկոլինաթթվի և պրոլինի ռեակցիան β-արոիլակրիլաթթվի հետ դիմեթիլսուլֆօքսիդում բերում է օկտահիդրոինդոլիզինի և պիրոլիզինի ածանցյալների առաջացմանը:

STUDY OF REACTIONS OF PROLINE AND PIPECOLINIC ACID WITH β -AROYLACRYLIC ACIDS

R. J. KHACHIKIAN, S. M. ATASHIAN, A. A. BALIAN and S. G. AGHBAIAN

It has been shown that the reactions of proline and pipecolinic acid with β -aroylacrylic acids in dimethylsulfoxide lead to pirrolizidine and octahydroctinolizidine derivatives.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агбалян С. Г., Хачикян Р. Дж., Туманян К. И.—Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 2—3, с. 163.
2. Хачикян Р. Дж., Григорян Г. В., Агбалян С. Г.—Арм. хим. ж., 1986, т. 399, № 6, с. 373.
3. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В.—Усп. химии, 1967, т. 36, № 6, с. 1089.
4. Агбалян С. Г., Хачикян Р. Дж., Туманян К. И.—Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 273.
5. Orsini I., Pellizzoni F., Foris M., Destro R., Carlotto P.—Tetrah., 1988, v. 44, № 2, p. 519.
6. Yasuda S., Yamada T., Hinojosa M.—Tetrah. Lett., 1981, v. 27, № 8, p. 2025.
7. Cromwell N. H., Creger P. L., Cook K. E.—J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 6, p. 4412.

Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 170—178. (1993 г.)

УДК 546.18+54.44+66.094.17

СИНТЕЗ ХИРАЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АСИММЕТРИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Г. Ц. ГАСПАРЯН, Н. М. АСЛАНЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Армянский институт прикладной химии «АРИАК», Ереван

Поступило 20 VI 1992

Разработаны технологически приемлемые способы синтеза 1,2-бис-(α -фенилэтил-амино)этана—ключевого реагента в синтезе 1,2-N,N'-бис(L- α -фенилэтилдифенилфосфиноамино)этана—хирального лиганда в фосфин-родиевом катализаторе синтеза L-фенилаланина, а также 1,4-N,N'-бис(α -фенилэтил-амино)бутена-2. Установлено, что взаимодействие транс-1,4-дихлорбутена-2 с α -фенилэтиламино в присутствии щелочного катализатора сопровождается транс-цис-изомеризацией, приводя к образованию наряду с диаминным производным пирролина. В отличие от этого в условиях межфазного катализа изомеризация не имеет места. Обсуждены возможные механизмы реакции.

Полученный на основе 1,2-N,N'-бис(α -фенилэтил-амино)этана катализатор использован в синтезе ацетильного производного L-фенилаланина гидрированием N-ацетил-аминокоричной кислоты с выходом 66,7 и оптическим выходом 88%.

Установлено, что замена у атомов азота одной из фенильных групп на трет. бутильную сводит каталитическую активность на нет. При использовании катализатора, полученного на основе смеси изомерных 1,4-дихлорбутенов-2 или транс-1,4-дихлорбутена-2 общий выход повышается до 75, оптический выход снижается до 15%.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.