

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՍԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

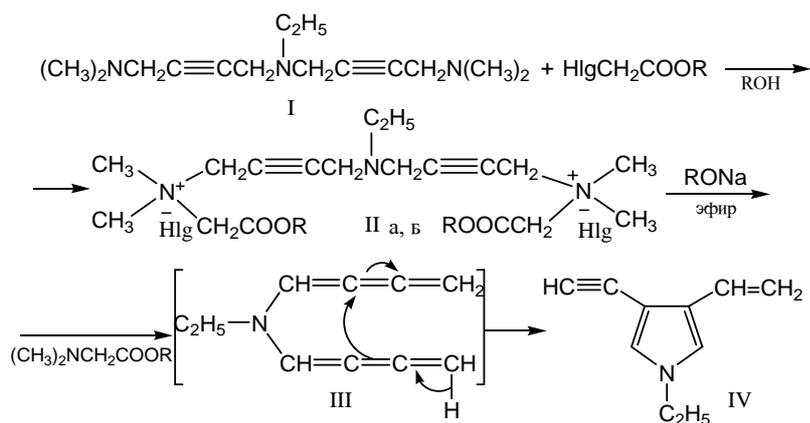
УДК 547.33'34+547.435

ПИРРОЛООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ДЕЙСТВИИ АЛКОГОЛЯТОВ НАТРИЯ НА СОЛИ
N,N'-(5-N-ЭТИЛАЗАНОНАН-2,7-ДИИН)БИС-[N-(АЛКОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ)-
ДИМЕТИЛАММОНИЯ]

Ранее нами было установлено, что 1,9-диаммониевые соли с 5-оксанонан-2,7-диин-1,9-иленовым общим радикалом и боковыми двумя метильными и алкоксикарбонилметильной группами под действием алкоголятов натрия подвергаются двойной стивенсовской 3,2-перегруппировке с образованием диеновых диаминоэфиров. Последние в условиях реакции в результате 1,4-отщепления спиртов образуют диеновые кетоэфиры, циклодимеризующиеся в производные циклогексена [1].

Аналогичной картины следовало ожидать при замене атома кислорода в общем радикале на атом азота. Результаты оказались неожиданными. Взаимодействие N,N'-(5-N-этилазанонан-2,7-диин)бис-[N-алкоксикарбонилметил]-диметил]аммониевых солей **II а,б** с соответствующими алкоголятами привело к образованию N-этил-3-этинил-4-винилпиррола с выходами ~40%. Реакция происходит, по всей вероятности, по схеме, включающей двойное 1,4-отщепление в центральном радикале с последующей циклизацией образованного продукта **III** с кумуленовой системой связей.

Строение полученного соединения **IV** подтверждено данными ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров.



R = CH₃, Hlg = Br (а); R = C₂H₅, Hlg = Cl (б)

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "Specord IR-75" в вазелиновом масле или в тонком слое. Спектры ЯМР получены на спектрометре "Varian Mercury-300" (300,075 МГц для ¹Н и 75,46 МГц для ¹³С) в ДМСО-*d*₆-СCl₄, 1:3 при 303 К; химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта – ТМС.

Анализ методом ТСХ проведен на пластинах "Silufol UV-254"; проявление парами йода. Препаративное разделение осуществляли методом колоночной хроматографии на силикагеле L 40/100.

Синтез солей II а,б. Смесь 0,02 моля 1,9-диметиламино-5-N-этилазанонан-2,7-диина (I), полученного по реакции Манниха [2], и 0,04 моля соответствующего эфира бром(хлор)уксусной кислоты в 7 мл абсолютного метанола или этанола выдерживали при комнатной температуре 3 сут. Затем образовавшуюся соль промывали абсолютным эфиром и высушивали в эксикаторе над CaCl₂. Выход соли II а 10,5 г (97%). Т. пл. 85-88 °С. Найдено, %: N 8,17; Br⁻ 29,48. C₂₀H₃₅N₃Br₂O₄. Вычислено, %: N 7,76; Br⁻ 29,57. R_f 0,48 (*n*-бутанол: спирт: вода: уксусная кислота, 10:7:6:4). Выход соли II б 9,22 г (96 %). Найдено, %: N 8,38; Cl⁻ 14,37. C₂₂H₃₉N₃Cl₂O₄. Вычислено, %: N 8,75; Cl⁻ 14,79. R_f 0,51 (*n*-бутанол: спирт: вода: уксусная кислота, 10:7:6:4). ИК спектр, ν, см⁻¹: 1740 (COO), 2235 (C≡C).

N-этил-3-этинил-4-винилпиррол. К 0,017 моля солей II а, б в 10 мл абсолютного эфира добавляли 0,054 моля алкоголята натрия (полученного из 0,054 моля натрия и 12 мл абс. метанола или этанола) и 3 капли соответствующего спирта. Реакционную смесь перемешивали и растирали. После окончания экзотермической реакции смесь кипятили 20 мин, затем добавляли воду и эфир. Эфирный слой отделяли, водный дважды обрабатывали эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После отгонки растворителя очищением с помощью колоночной хроматографии в системе

растворителей толуол: ацетон, 7:1, получили 1,1 и 1 г (44 и 40%, соответственно) соединения **IV**. R_f 0,785 (толуол: ацетон, 7:1). Найдено, %: С 82,81; Н 7,14; N 10,05. $C_{10}H_{11}N$. Вычислено, %: С 82,76; Н 7,59; N 9,65. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 990, 1620, 1640 (CH=CH₂), 1520 (пиррол), 2130, 3330 (CCH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1,41 (3H, т, ³J 7,3, CH₃); 3,23 (1H, с, CH); 3,89 (2H, к, ³J 7,3, CH₂); 4,92 (1H, д д, ³J 11,2, ²J 1,9, =CH₂); 5,66 (1H, д д, ³J 17,7, ²J 1,9, =CH₂); 6,49 (1H, д д, ³J 17,7, ³J 11,2, =CH); 6,71 (1H, д, ⁴J 2,3, NCH); 6,89 (1H, д, ⁴J 2,3, NCH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_c , м. д.: 15,89 (CH₃); 43,67 (NCH₂); 78,53 и 78,70 (C=CH); 109,83 (=CH₂); 117,9; 117,94 (=CH); 123,61; 125,29 (=CH); 128,64 (=CH).

ՊԻՐՐՈԼԻ ԱՕՄԱՆՅՅԱԼԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄ N,N'-(5- N-ԷԹԻԼԱԶԱՆՈՆԱՆ-2,7-ԴԻԻՆ)ԲԻՍ-[N-(ԱԼԿՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼՄԵԹԻԼ)ԴԻՄԵԹԻԼ]ԱՍՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎՐԱ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ԱԼԿՈՀՈԼԱՏՈՎ ԱԶԴԵԼԻՍ

Մ. Օ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԽԱՆՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

N,N'-(5- N-էթիլազանոնան-2,7-դիին)բիս-[N-(ալկօքսիկարբոնիլմեթիլ)դիմեթիլ]ամոնիումային աղերի փոխազդեցությամբ նատրիումի համապատասխան ալկոհոլատների հետ ստացվել է N-էթիլ-3-էթինիլ-4-վինիլպիրոլ, որի առաջացումը ամենայն հավանականությամբ տեղի է ունենում կենտրոնական ռադիկալում կրկնակի 1,4-պոկման և առաջացած կումուլենային կապերի համակարգով միացության հետագա ցիկլացման արդյունքում:

PYRROLEGENERATION UNDER THE ACTION OF SODIUM ALCOHOLATE ON SALTS OF N,N'-(5-N-ETHYLAZANONANE-2,7-DIYNE)BIS-[N-(ALKOXYCARBONYLMETHYL)DIMETHYLAMMONIUM]

M. O. MANUKYAN, A. V. BABAKHANYAN and H. A. PANOSYAN

By interaction of N,N'-(5-ethylazanone-2,7-diyne)bis-[N-(alkoxykarbonylmethyl) - dimethyl]ammonium with appropriate sodium alcoholates N-ethyl-3-ethynyl-4-vinylpyrrole is obtained. Its formation takes place likely in the result of double 1,4-cleavage in the central radical followed a cyclization of formed product with cumulene system of bonds.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манукян М.О., Бабаханян А.В., Паносян Г.А., Кочарян С.Т. // ЖОХ, 2006, т. 76, в. 4, с. 604.
[2] Органикум / под ред. Г. Беккера, В. Бергера. М., Мир, 1979, т. 2, с. 150.

Институт органической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Армянский государственный педагогический
университет им. Х. Абовяна, Ереван

Центр исследования строения молекул
НАН Республики Армения, Ереван

М. О. МАНУКЯН

А. В. БАБАХАНИЯН

Г. А. ПАНОСЯН

Поступило 10 IX 2007