

Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Խ Մ ՈՒՄ: Գ. Ս. Կ Ա Ն Կ ՈՒ Ե Յ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Ե. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դավթարյան,  
Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,  
Լ. Բ. Հակարյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մազյան (գլխ. խմբագրի  
տեղակալ), Ա. Ս. Նարսիսյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. ծրարողագր.),  
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,  
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,  
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Манташян,  
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саакян  
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

© Издательство АН Армени

Армянский химический журнал, 1991

Ֆիզիկական Բիւժիտ

Մարեհեկով Լ. Վ., Բյազովեչկենսկոյա Ի Ն., Մեյրումով Մ. Ա., Գրիգորյան Ա. Ե., — Նիկեյի սեփականի հիգրաման ռեակցիայում ունեցած ակտիվության կա- խումը կատալիզատորում քրածնի վիճակից . . . . . 197

Ֆնանսիական Բիւժիտ

Վարդանյան Ս. Վ., Ռազիցա Տ. Լ., Կարապետյան Վ. Ե., Գրիգորյան Վ. Վ., Գո- չարյան Ս. Տ., Բաբայան Ա. Թ., — Յ-Գիմեթիլամինս-4-արիլբուտան-2-օնի օքսիմեները որպէս անտիտիկ ռեակտիւններ սլոնի ֆոսֆորիկ օքսիդան համար . . . . . 202

Օրգանական Բիւժիտ

Գրիգորյան Ջ. Վ., Հովհաննիսյան Ն. Ռ., — Ա. Թ. Բարայանի «Նեղբան-վերո- խմբավորման» ռեակցիայի միջոցով բնթացող ենամինների և իմինների սինթեզը . . . . . 209

Գյուլեհազարյան Ա. Խ., Սահակյան Տ. Ա., Մարգարյան Ն. Հ., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտութուններ ամինների և ամոնիումային միացութունների բնագավառում: CCVI Լ. N-(2,3-Գիբրոպրոպիլ)պիրիդինում բրոմիդի գեհիգրոբրոմացման ռեակցիան . . . . . 219

Գյուլեհազարյան Ա. Խ., Սահակյան Տ. Ա., Մարգարյան Ն. Հ., Սվաթարյով Ա. Ն., Գրիշչենկո Լ. Ն., Շուպարովա Օ. Վ., Սվաթարյով Վ. Ե., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտութուններ ամինների և ամոնիումային միացութունների բնա- գավառում: CCXIII. Տարածական գործոնների ազդեցութունը 2,3-գի- բրոմբուտիլ խումը սարունակող ամոնիումային ազերի գեհիգրոբրոմաց- ման ռեակցիայի վրա: 2,3-Տրիբրոպրոպիլ խումը սարունակող ազերի սինթեզը և հակավերոսային ակտիվութունը . . . . . 223

Գոչարյան Ս. Տ., Օսյան Ա. Մ., Կարապետյան Վ. Ե., Գրիգորյան Վ. Վ., Բա- բայան Ա. Թ., — Հետազոտութուններ ամինների և ամոնիումային միաց- ութունների բնագավառում: CCXVI. Պրոպարգիլ և ալիլային տիպի խմբեր պարունակող ամոնիումային ազերի սահմանային վերախմբա- վորումը . . . . . 229

Կարապետյան Վ. Ե., Գոչարյան Ս. Տ., Հակոբյան Ա. Ն., Բաբայան Ա. Թ., — Հե- տազոտութուններ ամինների և ամոնիումային միացութունների բնա- գավառում: CLXXVI. 3,4,5-Տրիբրոմեթիլ խումը պարունակող ամո- նիումային ազերի սահմանային վերախմբավորումը . . . . . 234

Զուխաշյան Է. Հ., Շահխարունի Գ. Գ., Զուխաշյան Էլ. Հ., Բաբայան Ա. Թ., — Հե- տազոտութուններ ամինների և ամոնիումային միացութունների բնագա- վառում: CCXIV. Դիալիլիմեթալիլ(3-ա-նաֆթիլպրոպարգիլ)ամոնիու- մային ազերի վարքը օքս-հիմնային միջավայրում . . . . . 241

Գրիգորյան Ջ. Վ., Հովհաննիսյան Ն. Ռ., Բաբայան Ա. Թ., — Հետազոտութուններ ամինների և ամոնիումային միացութունների բնագավառում CCXV. Ազոտի մոտ գտնվող ալիլի խմբերի բնույթի ազդեցութունը օ-նաֆ- թիլիմեթիլ խումը պարունակող ամոնիումային ազերի ճեղքման-վերա- խմբավորման ռեակցիայի վրա . . . . . 245

Պարսեհիյան Ե. Գ., Սիրականյան Ա. Ն., Նորսվյան Ա. Ս., Մելքոնյան Ջ. Ա., — Յ-Օքսոթիոպիրանո(3,4-Կ)պիրիդինների ամոնիումային սինթեզը, որոշ փոխարկումները և հակացնցումային ակտիվութունը . . . . . 250

Կարճ հաղորդումներ

Մվեուխյան Ա. Ա., Հովհաննիսյան Ա. Ա., Մելքոնյան Գ. Ա., — Ցիան-4-գիբրոմեթ- թիլ-3-գիմեթիլ-Δ3-բուտենոլիդի սինթեզը . . . . . 257

Վարդանյան Ռ. Ս., Գյուլբուրդյան Ա. Լ., Խանամիրյան Ա. Խ., — Պիրիդիլպրոպիլի ամոնիումայինները: V. 1,2-Բիս-ալիլօքսիկարբոնիլհեքսահիբրոպիլիդադին-4- օնների սինթեզը . . . . . 259

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Физическая химия

- Габенкова Л. В., Благовещенская И. Н., Мелкумов М. А., Григорян А. Ш.* — Исследование зависимости активности никелевой черни от состояния подорода в катализаторе в реакции гидрирования бензола . . . . . 197

## Аналитическая химия

- Вартанян С. В., Розина Т. Л., Карапетян В. Е., Григорян В. В., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т.* — Оксимы 3-диметиламино-4-арибутан-2-ола в качестве анизатических реагентов для фотометрического определения меди . . . . . 202

## Органическая химия

- Григорян Дж. В., Оганесян Н. Р.* — Синтез енаминов и иминов по реакции „перегруппировка-расщепление“ А. Т. Бабаян . . . . . 209
- Гюльншарян А. Х., Саякян Т. А., Маркарян Н. О., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССVIII. Региохимия дегидробромирования N-(2,3-дибромпропил)пиридинийбромиды 219
- Гюльншарян А. Х., Саякян Т. А., Маркарян Н. О., Евстропов А. И., Грищенко Л. Н., Шалаурова О. В., Яворовская В. Е., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССXIII. Влияние стерических факторов на региохимию дегидробромирования аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромбутильную группу. Синтез и антивирусная активность солей с 2,2,3-трибромпропильной группой 223
- Кочарян С. Т., Осин А. М., Карапетян В. Е., Григорян В. В., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССXVI. Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих пропаргильную и аллильную группы . . . . . 229
- Карапетян В. Е., Кочарян С. Т., Акопян А. Н., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССXXXVI. Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих 3,4,5-трихлортильную группу . . . . . 234
- Чухаджян Э. О., Шахатуни К. Г., Чухаджян Э. О., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССXIV. Поведение хлористых диалкилметаллов(3-г-нафтилпропаргил)аммониевых солей в водно-щелочной среде . . . . . 241
- Григорян Дж. В., Оганесян Н. Р., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССXV. Влияние природы алкильных групп у азота на реакцию перегруппировки-расщепления аммониевых солей, содержащих  $\alpha$ -нафтилметильную группу . . . . . 245
- Пароникян Е. Г., Сирожяни С. П., Нораян А. С., Мелконян Дж. А.* — Синтез, некоторые превращения и каталитическая активность производных 3-оксигидро-1,2,3,4-с/пиридинов . . . . . 250

## Краткие сообщения

- Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Меликян Г. С.* — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Синтез 3-циано-4-дибромметил-5,5-диметил- $\Delta^2$ -бутенолида . . . . . 257
- Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Ханалирян А. Х.* — Производные пинеридазина V. Синтез 1,2-бис-алкэксикарбонилгексагидропиридазин-4-онов . . . . . 256

# CONTENTS

## Physical Chemistry

- Babenkova L. V., Blagoveshchenskaya I. N., Melkumov M. A., Grigorian A. Sh.* — The Dependence of Nickel-Black Activity in Benzene Hydrogenation Reaction on Hydrogen State on the Catalyst . . . . . 197

## Analytical Chemistry

- Vartanian S. V., Razina T. L., Karapetian V. E., Grigorian V. V., Kocharian S. T., Babayan A. T.* — 3-Dimethylamino-4-arylbutan-2-one Oximes as Analytical Reagents for Photometric Determination on Copper . . . . . 202

## Organic Chemistry

- Grigorian J. V., Hovhannessian N. R.* — Synthesis of Enamines and Imines „Rearrangement-Splitting“ Reaction A. T. Babayan . . . . . 209
- Gyulnazarlan A. Kh., Sahaklan T. A., Markarian N. H., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCVIII. Regiochemistry of Dehydrobromination of N-(2,3-Dibromopropyl)Pyridinium Bromide . . . . . 219
- Gyulnazarlan A. Kh., Sahaklan T. A., Margarian N. H., Yeustropov A. N., Grishchenko L. N., Shalaurova O. V., Yavorovskaya V. E., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXIII. The Influence of the Steric Factors on Regiochemistry of Dehydrobromination of Ammonium Salts Containing 2,3-Dibromobutyl Group. Synthesis and Antiviral Activity of Ammonium Salts Containing 2,2,3-Tribromopropyl Group . . . . . 223
- Kocharian S. T., Oslan A. M., Karapetian V. E., Grigorian V. V., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXVI. Stevens' Rearrangement of Ammonium Salts Containing Propargyl and Allyl Type Groups . . . . . 229
- Karapetian V. Ye., Kocharian S. T., Hakopian A. N., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLXXXVI. Stevens' Rearrangement of a Ammonium Salts Containing 3,4,5-Trichlorothenyl Group . . . . . 234
- Chukhajlan E. H., Shakhhatuni K. G., Chukhajlan El. H., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXIV. The Behaviour of Dialkylmethyl(3- $\alpha$ -naphthylpropargyl)ammonium Salts in Aqueous Alkaline Medium . . . . . 241
- Grigorian J. V., Hovhannessian N. R., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXV. The Influence of Alkyl Group at Nitrogen Atom on the Reaction of Rearrangement-Cleavage of the Ammonium Salts Containing  $\alpha$ -Naphthylmethyl Group . . . . . 245
- Paronkian Ye. G., Strakonian S. N., Noravlan A. S., Melkonian J. A.* — Synthesis, Transformations and Anticonvulsant Activity of 3-Oxothio-pyrano/3,4-c/pyridine Derivatives . . . . . 250

## Short Communications

- Avetissian A. A., Hakhnazarian A. A., Melkian G. S.* — Investigation of the Field of Unsaturated Lactones. Synthesis of 3-Cyano-4-dibromomethyl-5,5-dimethyl- $\Delta^3$ -butenoide . . . . . 257
- Vartanian R. S., Gyulbudaghian A. L., Khanamirian A. Kh.* — Piperidazine Derivatives. V. Synthesis of 1,2-Bisalkoxycarbonylhexahydropiridazine-4-ones . . . . . 239

Академику Академии наук Республики Армения  
А. Т. БАБАЯН—85 лет



*Глубокоуважаемая АРАКСИ ТОВМАСОВНА!*

*Президиум и Отделение химических наук Академии наук Республики Армения, Институт органической химии АН Республики Армения, редакция «Армянского химического журнала», вся химическая общественность Армении сердечно поздравляют Вас со славным юбилеем—85-летием со дня рождения и 65-летием научно-педагогической деятельности.*

*Неоценим Ваш вклад в химию аминов и аммониевых соединений. Открытые Вами новые реакции—дегидрохлорирования-расщепления, перегруппировки-расщепления, внутримолекулярного диенового синтеза и циклизации-расщепления—вошли в золотой фонд органической химии.*

*Желаем Вам крепкого здоровья, новых научных высот на благо армянской химической науки.*

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ АКТИВНОСТИ НИКЕЛЕВОЙ  
ЧЕРНИ ОТ СОСТОЯНИЯ ВОДОРОДА В КАТАЛИЗАТОРЕ  
В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Л. В. БАБЕНКОВА, И. Н. БЛАГОВЕЩЕНСКАЯ,  
М. А. МЕЛКУМОВ и А. Ш. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 17 VII 1990

Исследовано влияние энергетического состояния хемосорбированного водорода в никелевой черни на активность катализатора в реакции гидрирования бензола с применением метода термодесорбции. Показано, что активность никелевой черни растет параллельно с увеличением числа свободных центров хемосорбции водорода, способных активировать его из газовой фазы по ударному механизму. При температурах, отвечающих практически полному освобождению центров атомарной хемосорбции водорода, активность катализатора наиболее высокая.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Для выяснения механизма процессов каталитической гидрогенизации необходимо знание адсорбционных характеристик водорода и непредельного соединения, а также их реакционной способности по отношению друг к другу. Известно, что при адсорбции на металлических катализаторах образуется несколько форм хемосорбции как водорода, так и непредельного соединения [1, 2], однако не все их адсорбционные состояния являются активными в гидрогенизации [3].

В реакции гидрогенизации бензола, имеющей важное практическое значение [4, 5], широко используются никелевые катализаторы. Показано [6, 7], что на поверхности никелевых катализаторов существует несколько молекулярных и атомарных форм хемосорбции водорода, различающихся энергиями связи с поверхностью. Установлено также существование разных форм хемосорбции бензола на никелевых катализаторах [2, 3]: слабосвязанная—активная в процессе гидрогенизации, и прочносвязанная—практически неактивная по отношению к водороду.

Хемосорбция водорода и бензола осуществляется на различных участках поверхности [2]. Относительно реакционной способности отдельных форм водорода в реакции гидрогенизации бензола известно только, что при температурах выше 353 К во взаимодействие вступает водород из хемосорбированного слоя, тогда как при более низких—с бензолом реагирует водород из газовой фазы [2].

Одним из возможных путей выявления реакционной способности отдельных форм хемосорбции водорода является установление взаимосвязи между активностью катализаторов в реакции гидрогенизации и содержанием на их поверхности водорода в определенных формах хемосорбции [1]. В данной работе сделана попытка выявить активные формы водорода в процессе гидрирования бензола.

## Экспериментальная часть

Исследуемую никелевую чернь получали восстановительным разложением формиата никеля в токе водорода при 573 К. Состояние хемосорбированного водорода—число форм хемосорбции, температура максимальной скорости десорбции ( $T_{\text{макс}}$ ), энергия активации десорбции ( $E_{\text{дес}}$ ) и порядок десорбции ( $n$ )—оценивалось методом термодесорбции\* [6—8].

Разные степени заполнения поверхности катализатора водородом получали методом ступенчатой термодесорбции [8], что позволяло определять соотношение центров хемосорбции, занятых адсорбированным водородом и способных хемосорбировать водород на свободных от него центрах при заданных температурах (адсорбционно-десорбционное равновесие в атмосфере водорода).

Процесс гидрогенизации бензола исследовался при температурах, близких к температурам ступенчатой термодесорбции (табл. 2) в проточной установке при атмосферном давлении и соотношении  $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 4:1$ ; анализ продуктов выполнялся рефрактометрически. Методом хроматографии показано, что в изученных условиях бензол гидрируется до циклогексана. Показано также, что катализаторы полностью воспроизводимы.

В исследуемом интервале температур (393—493 К) выяснялось влияние времени контакта реагирующих веществ с катализатором и размера зерен спрессованной никелевой черни на скорость реакции и степень превращения бензола. Объемная скорость смеси компонентов варьировалась от 10 до  $64 \cdot 10^3$   $\text{ч}^{-1}$  при изменении соотношения  $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_6 = 12,1-2,1$ , а размеров зерен—от 0,4 до 3,1 мм.

## Обсуждение результатов

Для определения степени заполнения поверхности катализаторов различными формами хемосорбированного водорода были получены данные о соотношении между заполненными и свободными от адсорбированного водорода центрами хемосорбции на никелевой черни при температурах 353, 383, 428 и 483 К (табл. 1; рис., кр. 3—6). Спектр термодесорбции водорода из исследуемой никелевой черни в режиме линейного повышения температуры содержит четыре области (формы) десорбции: I—173—263 К ( $T_{\text{макс}} = 234$  К;  $E_{\text{дес}} = 18,4$  кДж/моль;  $n = 1$ ), II—263—343 К ( $T_{\text{макс}} = 305$  К), III—343—513 К ( $T_{\text{макс}} = 463$  К,  $E_{\text{дес}} = 45,1$  кДж/моль;  $n = 2$ ) и IV—513—673 К (энергетически однородный водород IV формы отнесен к растворенному в объеме металла [6, 7], рис., кр. 1).

При температурах термостатирования до 383 К водород на центрах молекулярной (I и II формы) и частично атомарной (около 50% от содержания водорода в III форме) хемосорбции находится в ад-

\* Для получения максимального заполнения поверхности никелевой черни водородом после десорбции при 573 К, 1 ч ( $V_{\text{H}_2} = 100$  мл/мин) следовало понижение температуры образца в атмосфере водорода до 173 К [7, 8]; термодесорбция осуществлялась в потоке  $A_T$  от 173 до 973 К.

сорбционно-десорбционном равновесии с поверхностью (в атмосфере водорода). Оставшаяся часть центров прочно удерживает атомарный водород ( $E_{дес} > 42$  кДж/моль;  $T$  десорбции  $<$  температуры термостатирования). При дальнейшем повышении температуры освобождается все большая часть центров атомарной хемосорбции (III форма) и при 493 К остается только водород IV формы, растворенный в приповерхностных слоях металла, десорбция которого может происходить в изотермическом режиме при 493—513 К.

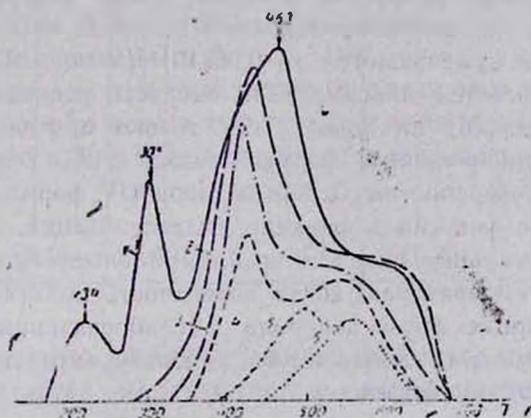


Рис. Спектры термодесорбции водорода из никелевой черни  $\alpha$  в различных степенях заполнения поверхности: 1 — непрерывный линейный нагрев катализатора от 173 до 700 К; 2 — термостатирование образца (К) при 298. 3 — 323, 4 — 353, 5 — 381, 6 — 428.

Для корректности определения активностей катализаторов было установлено, что степень превращения бензола является прямолинейной функцией времени контакта и не зависит от размера зерен катализатора, а скорость реакции сохраняет удовлетворительное постоянство при различных объемных скоростях подачи смеси по всему интервалу степеней превращения при каждой изученной температуре (табл. 2), что характерно для кинетической области.

Как видно из представленных в табл. 2 результатов, по мере повышения температуры от 393 до 441 К скорость реакции ( $W_{ср}$ ) возрастает от 6,0 до  $22,3 \cdot 10^3$  моль  $\cdot$  ч $^{-1}$ , а в области температур 473—493 К активность катализатора падает. Максимальные скорости реакции достигаются при 441—457 К.

Сопоставление данных по активности никелевой черни при 393 К и состоянию водорода в ней при близкой температуре 383 К показывает, что еще значительная доля поверхности, хемосорбирующей водород, покрыта прочносвязанным ( $E_{дес} = 73,5$  кДж/моль) атомарным водородом (около 40% водорода III формы; табл. 1). Скорость реакции гидрогенизации при этой температуре мала (табл. 2). По мере повышения температуры поверхность катализатора все более освобождается от адсорбированного на ней водорода и одновременно происходит увеличение скорости реакции. При 450 К доля покрытой атомарным водородом ( $E_{дес} > 73,5$  кДж/моль) поверхности составляет  $\sim 6\%$  от водорода III формы; в области именно этих темпера-

тур (441—457 К) отмечается максимальная скорость гидрогенизации бензола на никелевой черни. Таким образом, наблюдается корреляция между увеличением числа центров, свободных от атомарно-адсорбированного водорода, и активностью катализатора.

Энергия активации ( $E_{\text{акт}}$ ) гидрогенизации бензола для интервала температур 393—441 К, в котором наблюдается увеличение числа свободных центров хемосорбции водорода на поверхности (табл. 1) и рост скорости реакции, составляет  $3,77 \cdot 10^4$  Дж/моль. При температурах максимальных скоростей реакции, когда поверхность практически свободна от адсорбированного водорода и слабосвязанного бензола [2],  $E_{\text{акт}}$  уменьшается до  $0,96 \cdot 10^4$  Дж/моль. При температурах, когда достигается максимальная скорость реакции (441—457 К) катализатор содержит на поверхности только прочносвязанные диссоциативно адсорбированные формы бензола ( $T_{\text{дес}} > 453$  К) и растворенный в приповерхностных слоях водород (IV форма,  $T_{\text{дес}} > 493$  К), не принимающие участия в реакции гидрогенизации. То обстоятельство, что максимальные скорости и минимальные  $E_{\text{акт}}$  реакции наблюдаются при температурах, когда поверхность практически свободна от адсорбированных форм водорода и слабосвязанных с поверхностью форм бензола, свидетельствует в пользу активации обоих компонентов по ударному механизму.

Таблица 1  
Адсорбционные характеристики водорода на никелевой черни полученные в условиях ступенчатой термодесорбции

Температура термо-стагирования, К	Содержание водорода, мл/г катализатора				Характеристики атомарно адсорбированного водорода III формы, удерживаемого поверхностью	
	в адсорбционно-десорбционном равновесии		на поверхности	IV формы	$E_{\text{дес}}$ , кДж/моль	относительное содержание, %
	I + II формы	III формы	III формы			
298	0,15	—	0,60	0,22	29,4	100
323	"	0,17	0,43	"	30,2	71,7
353	"	0,26	0,30	"	44,5	53,6
383	"	0,33	0,24	"	73,5	46,1
428	"	0,57	0,08	"	—	12,3
450	"	0,59	0,04	"	—	6,6
493*	"	0,60	—	0,22	—	—

\* Содержание водорода вычислено путем экстраполяции.

Уменьшение активности катализатора при более высоких температурах (441—457 К), очевидно, связано с чрезмерным уменьшением времени контакта реагентов с необходимой энергией связи на поверхности катализатора.

Зависимость скорости реак ии ( $W$ , моль·ч<sup>-1</sup>·10<sup>3</sup>) и степени превращения бензола ( $\alpha$ ) от времени контакта при различных температурах реакции (масса никеля 0,453 г)

Время контакта, ч <sup>-1</sup> ·10 <sup>3</sup>	$\alpha$	$W$	$\alpha$	$W$	$\alpha$	$W$	$\alpha$	$W$	$\alpha$	$W$	$\alpha$	$W$	$\alpha$	$W$
	температура реакции, К													
	393		409		425		441		457		473		493	
10683	0,64	5,78	0,99	8,95	—	—	—	—	—	—	—	—	1,00	9,03
21367	0,33	5,99	0,56	10,18	0,84	15,20	—	—	—	—	0,93	16,28	0,60	10,86
32051	0,22	6,00	0,40	10,90	0,59	16,08	0,77	20,59	0,74	20,13	0,65	17,68	0,41	11,17
42735	0,16	5,81	0,30	10,90	0,46	18,72	0,61	22,17	0,60	21,78	0,51	18,51	0,31	11,25
53418	0,14	6,37	0,21	9,54	0,36	16,35	0,52	23,62	0,48	21,85	0,40	18,17	0,25	11,56
64102	—	—	—	—	—	—	0,41	22,35	—	—	0,33	17,56	—	—
средн.	6,00		10,10		16,08		22,24		21,25		17,64		10,70	

ՆԻԿԵԼԻ ՍԵՎԻ ԲԵՆԶՈԼԻ ՀԻԻՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻՄ ՈՒՆԵՑԱԾ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ԿԱԽՈՒՄԸ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՈՒՄ ԶՐԱԾՆԻ ՎԻՃԱԿԻՑ

Լ. Վ. ԲԱՐԵՆԿՈՎԱ, Ի. Ն. ԲԼՈԳՈՎԵՇՉԵՆՍԿԱՅԱ, Մ. Ա. ՄԵԼԿՈՒՄՈՎ Լ Ա Շ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է նիկելի սևում խեմոսորբված ջրածնի վնեյդետիկ վիճակի ազդեցությունը կատալիզատորի ակտիվության վրա բենզոլի հիդրոման ռեակցիայում թերմոսորբցիայի մեթոդի կիրառումով: Ցույց է տրված, որ նիկելի սևի ակտիվությունը աճում է հարվածային մեխանիզմով զազ ֆազից ջրածինը ակտիվացնելու ընդունակ խեմոսորբցիոն ակտիվ կենտրոնների թվի մեծացմանը զուգահեռ: Ատոմար ջրածնի խեմոսորբման ակտիվ կենտրոնների գործնականորեն լրիվ ազատմանը համապատասխանող ջրմաստիճաններում կատալիզատորի ակտիվությունը ամենաբարձր է:

THE DEPENDENCE OF NICKEL-BLACK ACTIVITY IN BENZENE HYDRIGENATION REACTION ON HYDROGEN STATE ON THE CATALYST

L. V. BABENKOVA, I. N. BLAGOVESHCHENSKAYA, M. A. MELKUMOV and A. Sh. ORIGORIAN

The influence of energetic state of chemisorbed hydrogen on nickel-black catalyst's activity in the reaction of benzene hydrogenation using thermodesorbition method has been studied. It has been shown that activity of nickel-black catalyst increases concurrently with the increase of the number of free centres of the chemisorbed hydrogen capable to activate it from gas phase according to blow mechanism. The highest activity of the catalyst is observed at temperatures corresponding to complete release of centres of atomic chemisorbition of hydrogen.

1. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А. — Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата, Наука, 1979, 278 с.
2. Валитов Н. Х., Евдокимова Ж. А., Розанов В. В., Якерсон В. Н. — Нефтехимия, 1974, т. 14, № 5, с. 694.
3. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Ксв И. Г. — Труды института орг. катализа и электрохимии АН КазССР, Алма-Ата, Наука, 1981, т. 26, с. 45.
4. Патил К. С., Савена Е. Р., Пхагвант Рао М. — Катализ и прогресс в хим. технологии. Тр. I Сов.-инд. семинара по катализу. Новосибирск, 1984, с. 106.
5. Юффа А. Я., Стахеев А. Ю., Лисичкин Г. В. — Катализ и прогресс в хим. технологии. Тр. I Сов.-инд. семинара по катализу. Новосибирск, 1984, с. 184.
6. Бабенкова Л. В., Попова Н. М., Благовещенская И. Н. — Усп. хим., 1985, т. 54, № 2, с. 177.
7. Бабенкова Л. В., Благовещенская И. Н. — ЖФХ, 1984, т. 58, № 4, с. 947.
8. Попова Н. М., Бабенкова Л. В., Савельева Г. А., Кульевская Ю. Г., Смирнова Н. Г., Солнышкова В. К. — О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе. Алма-Ата, Наука, 1985, с. 85.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 202—209 (1991 г.)

#### АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42+546.662+547.288.4

### ОКСИМЫ 3-ДИМЕТИЛАМИНО-4-АРИЛБУТАН-2-ОНА В КАЧЕСТВЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

С. В. ВАРТАНЯН, Т. Л. РАЗИНА, В. Е. КАРАПЕТЯН, В. В. ГРИГОРЯН,  
С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Ереванский государственный университет  
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 VIII 1990

Исследовано взаимодействие меди (II) с синтезированными нами оксимами-3-диметиламино-4-арилбутан-2-онов. При этом образуются комплексные соединения желто-зеленого цвета. Оптические плотности (ОП) полученных растворов можно измерять при  $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ нм}$ . Максимальные и постоянные значения ОП получаются при добавлении  $1,2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  растворов реагентов. Взаимодействие происходит при pH 9,0—10,8 для реагента VII, pH 9,8—10,2 для реагента VIII и pH 10,6—11,4 для реагента IX. Необходимые значения pH можно получить введением  $\text{NH}_4\text{OH}$  или  $\text{NaOH}$  после добавления реагентов. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается для реагента VII в интервале 2,5—37,5 мкг/мл, для VIII—2,5—25,0 мкг/мл, для IX—2,0—50 мкг/мл меди (II). Образующийся комплекс экстрагируется смесью хлороформ: 1,1,2,2-тетрагидроэтан (3:1). Комплекс переходит в органическую фазу однократной экстракцией встряхиванием в течение 0,5 мин. Медь (II) взаимодействует со всеми тремя реагентами в соотношении 1:2. Реагент VII отличается более высокой избирательностью. Разработана методика фотометрического определения меди в сплавах.

Рис. 5, табл. 4, библиографические ссылки 11.

Одним из наиболее важных свойств органических реагентов является их селективность.

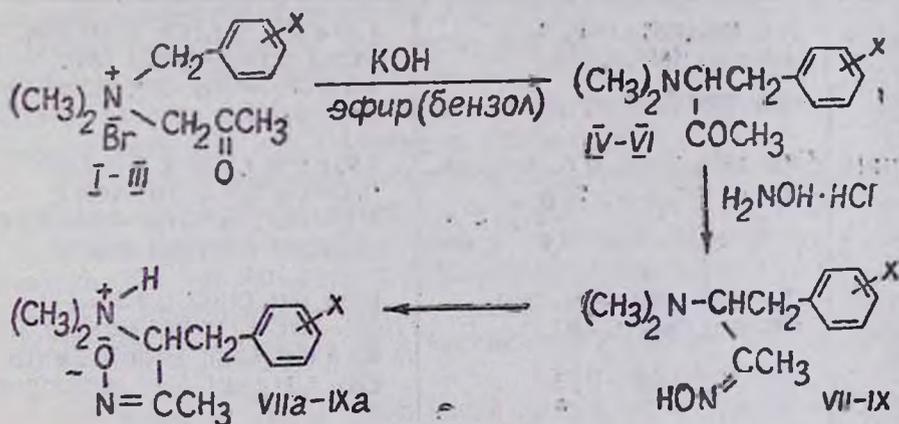
Известно, что для фотометрического определения меди (II) пригодны органические соединения, в структуре которых присутствует реакционноспособная группировка  $\text{HO}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{C}=\text{NOH}$ , являющаяся

для меди (II) функционально-аналитической [1]. Представляло интерес исследование возможностей применения синтезированных нами оксимов в качестве аналитических реагентов на медь (II), т. к. независимо от существования целого ряда органических реагентов [2—7] продолжается поиск новых с целью разработки более чувствительных и избирательных методов ее определения.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия меди (II) с оксимами 3-диметиламино-4-арилбутан-2-онов с целью дальнейшего их применения для фотометрического определения меди в сплавах.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Оксимы VII—IX синтезированы по схеме, согласно которой, перегруппировкой Стивенса аммониевых солей I—III получены аминокетоны IV—VI, образующие с солянокислым гидроксиламином соответствующие оксимы (табл. 1).



1, IV, VII. X = H; II, VI, VIII. X = o-Me; III, VI, IX. X = n-Me.

Согласно данным ИК и ПМР спектров (табл. 2), конечными продуктами реакции являются не оксимы, а их внутренние соли, т. е. водород от оксимной группы переходит к атому азота. Так, в ПМР спектре сигналы метильных групп у атома азота вместо ожидаемых ~ 2—2,2 м.д. проявляются в области ~ 2,7—2,8 м.д., что обычно характерно химическим сдвигам метильных групп у аммониевого атома азота. В ИК спектре отсутствуют полосы поглощения в области 3400—3600  $\text{см}^{-1}$ , характерные для ОН-группы оксимной группировки, и, наоборот, обнаружены поглощения в области 2500—2600  $\text{см}^{-1}$ , характерные для  $\overset{+}{\text{N}}-\text{H}$  связи.

Раствор меди (II) готовили, взяв точную навеску перекристаллизованного медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Растворением точных навесок препаратов в дистиллированной воде были получены растворы реагентов, устойчивые больше месяца.

Таблица 1

Физико-химические характеристики соединений VIa - IXa

Соединение	Выход, %	Т. пла. °С	Найдено %			Вычислено %		
			С	Н	N	С	Н	N
VIa	88,4	195	69,43	9,14	13,34	69,45	8,81	13,52
VIIa	70,0	180-182	70,49	8,45	12,35	70,91	9,00	12,73
IXa	91,0	181-182	70,57	8,83	12,40	70,91	9,09	12,73

Примечание. Аминооксиды VII-IX охарактеризованы в виде внутримолекулярных солей VIIa-IXa.

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений VIa - IXa

Соединение	ИК спектр $\nu, \text{см}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta, \text{м.д. (в D}_2\text{O)}$
VIa	711, 760, 1580, 1600, 3060, 3060 (Ar), 1655 (C=N), 2550-2700 ( $\text{>N-H}$ )	1,68 c (3H, $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,82 c (6H, $\text{NCH}_3$ ); 3,0-3,4 м (2 l, $\text{CH}_2$ ); ~3,9-4,2 м (1H, CH); 7,3 c (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
VIIa	750, 1575, 1600, 3060, 3060 (Ar), 1655 (C=N), 2550-2700 ( $\text{>N-H}$ )	1,73 c (3H, $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,14 c (3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 2,7 c (6H, $\text{NCH}_3$ ); 3,1-3,4 м (4H, $\text{CH}_2$ ); ~3,9-4,2 м (1H, CH); 7,02 c (4H, Ar)
IXa	810, 1590, 1600, 3030, 3060, 3080 (Ar), 1665 (C=N), 2580-2680 ( $\text{>N-H}$ )	1,72 c (3H, $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 2,21 c (3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ); 2,7 c (6H, $\text{NCH}_3$ ); 3,0-3,4 м (2H, $\text{CH}_2$ ); ~3,9-4,2 м (1H, CH); 7,11 c (4H, Ar)

Было выяснено, что при смешивании растворов меди (II) с исследуемыми соединениями в щелочной среде появляется желто-зеленое окрашивание. Спектры поглощения растворов реагентов и продуктов реакции приведены на рис. 1.

Оптические плотности растворов меди (II) ( $10^{-4}$  моль) в исследуемых диапазонах длин волн практически равны нулю.

Светопоглощение реагентов находится в ультрафиолетовой части спектра, и, начиная с 340 нм, оптическая плотность равняется нулю. С реагентами VII и VIII продукт реакции имеет спектр поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 330-370$  нм и второй незначительный максимум при  $\lambda_{\text{max}} = 600-650$  нм. У реагента IX продукт реакции имеет  $\lambda_{\text{max}} = 370$  нм.

и опять незначительный максимум при  $\lambda = 600-650$  нм. Из этого можно заключить, что при взаимодействии участвует один и тот же реакционноспособный центр, а отличие между спектрами поглощений реагентов и продуктов реакции свидетельствует об образовании нового химического соединения.

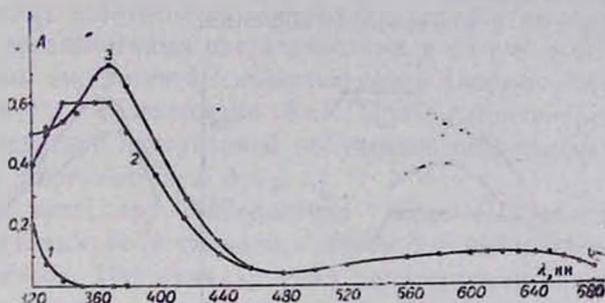


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 — реагентов VII, VIII и IX ( $[VII] = [VIII] = [IX] = 1,2 \cdot 10^{-3}$  М); 2 — продукт взаимодействия с реагентами VII и VIII; 3 — продукт взаимодействия с реагентом IX ( $[Cu(II)] = 4 \cdot 10^{-4}$  М,  $l = 1,0$  см).

Измерения оптической плотности продуктов реакции проведены при  $\lambda = 370$  нм; раствором сравнения была дистиллированная вода.

Для выяснения оптимальных условий взаимодействия изучено влияние концентраций реагентов и pH среды на светопоглощение, определены подчиняемость основному закону фотометрии и пределы концентрации меди (II), молярные соотношения реагирующих компонентов, влияние сопутствующих элементов на фотометрическое определение меди (II) с исследуемыми реагентами.

Установлено, что максимальное и постоянное значение оптической плотности наблюдается, начиная с 2- и 3-кратного избытка реагентов.

Взаимодействие осуществляется в щелочной среде. В случае соединения VII pH 9,0—10,8, VIII—pH 9,8—10,2, IX—pH 10,6—11,4 (рис. 2). Необходимую среду можно создавать с применением  $NH_4OH$  или  $NaOH$ , вводя их в раствор обязательно после добавления реагентов.

Как видно из рис. 2, наибольший предел оптимального pH у реагента VII. Максимальная интенсивность окраски появляется сразу после смешивания растворов и остается постоянной 24 ч.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается для соединения VII в интервале 2,5 ( $S_r = 0,09$ )—37,5 ( $S_r = 0,018$ ), для VIII—2,5 ( $S_r = 0,094$ )—25 ( $S_r = 0,02$ ), для IX—2,0 ( $S_r = 0,095$ )—50 ( $S_r = 0,017$ ) мкг/мл меди II. Средние значения молярных коэффициентов погашения, полученные по данным калибровочных графиков, равны: для VII— $1300 \pm 80$ , для VIII— $1650 \pm 70$ , для IX— $2300 \pm 120$ . Как видно из значений молярных коэффициентов погашений, чувствительность реагентов постепенно увеличивается, что, по-видимому, можно объяснить замещением метильной группой одного из атомов водорода фенильной группы. Полученная закономерность совпадает с известным фактом [8]: появление типерхромного и батохромного

эффектов при внедрении в молекулу органического фотометрического реагента метильной группы, особенно в *o*-положение.

Молярные соотношения реагентов и меди (II) определены для реагентов VII и VIII тремя методами: изомолярных серий (рис. 3), Асмуса (рис. 4) и молярных отношений. Для реагента IX молярные соотношения реагирующих компонентов определены методами сдвига равновесия (рис. 5) и молярных отношений.

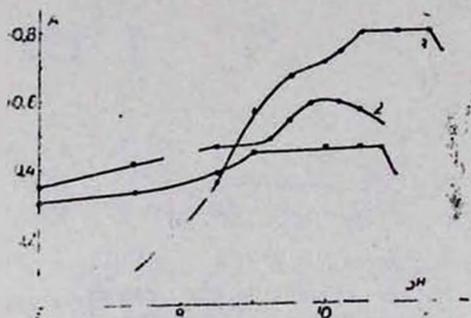


Рис. 2 Зависимость оптической плотности от кислотности: 1 — реагент VIII, 2 — реагент VII, 3 — реагент IX.

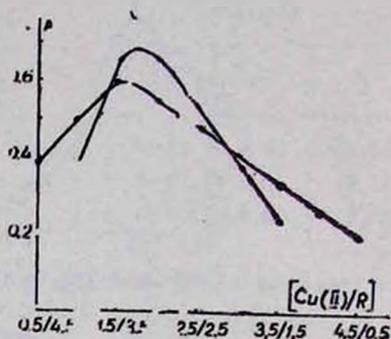


Рис. 3 Определение молярных отношений  $\text{Cu(II)}$  и реагентов VII и VIII методом изомолярных серий: 1 — реагент VII, 2 — реагент VIII ( $[\text{Cu(II)}] = [\text{VII}] = [\text{VIII}] = 10^{-2} \text{ M}$ ).

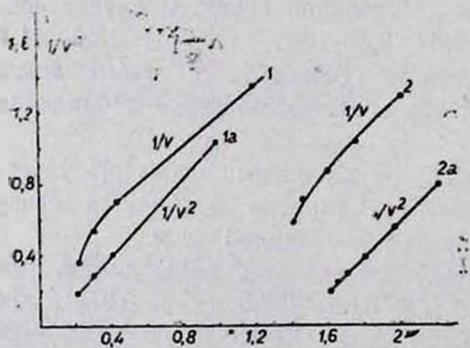


Рис. 4 Определение молярных отношений  $\text{Cu(II)}$  и реагентов VII и VIII методом Асмуса: 1, 1а — реагент VII; 2, 2а — реагент VIII.

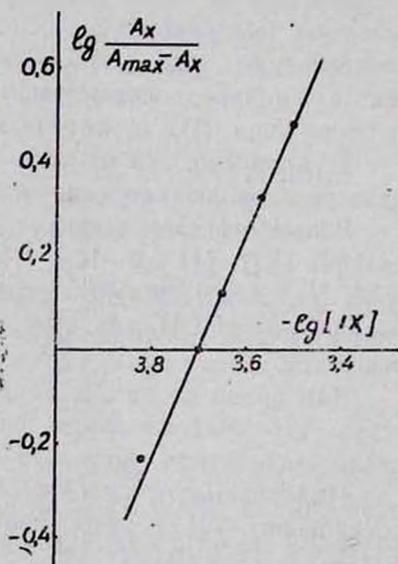


Рис. 5 Определение молярных отношений  $\text{Cu(II)}$  и реагента IX методом сдвига равновесия.

Из полученных результатов следует, что медь (II) взаимодействует с реагентами в молярных отношениях 1:2. На основании этого можно представить образовавшееся соединение в виде комплекса:



и измеряют оптическую плотность при  $\lambda = 370$  нм по сравнению с дистиллированной водой. Количество меди находят по калибровочному графику (табл. 4).

Таблица 4

Результаты определения меди в стандартных образцах реагентом V.1

№ стандартного образца	Содержание меди, %	Получено меди, %	Абсолютная ошибка, %	Относительная ошибка, %
831	65,55	65,75	+0,2	+0,3
C-4--4-4	87,75	87,90	+0,15	+0,17
M 253 Бронз 8-4	81,10	81,05	-0,05	-0,06

Примечание. Относительная ошибка определения не превышает 0,3%.

Аминокетоны IV—VI синтезированы нами ранее [9, 10], а оксимы—по прописи [11]. Физико-химические характеристики внутренних солей оксимов VIIa—IXa приведены в табл. 1 и 2.

### 3-ԳԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ-4-ԱՐԻԼԲՈՒՏԱՆ-2-ՈՆԻ ՕՔՍԻՄՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԸ ՊՂՆՁԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ս. Վ. ՎԱՐՏԱՅԱՆ, Տ. Լ. ՌԱԶԻՆԱ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
Ս. Տ. ԲՈՉԱՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղինձ (II)-ի փոխազդեցությունը մեր կողմից սինթեզված 3-դիմեթիլամինո-4-արիլբուտան-2-ոնի օքսիմների հետ: Փոխազդեցության արդյունքում առաջանում է դեղնա-կանաչ գույնի կոմպլեքս միացություն,  $\lambda_{max} = 370$  նմ: Օպտիկական խտության բարձրագույն և հաստատուն արժեքներ ստացվում են ռեագենտների  $1,2 \cdot 10^{-3}$ — $5,0 \cdot 10^{-3}$  Մ կոնցենտրացիաների դեպքում: Փոխազդեցությունը տեղի է ունենում  $\text{NH}_4\text{OH}$ -ի կամ  $\text{NaOH}$ -ի ներկայությամբ, որոնք պետք է ավելացնել ռեագենտ տալուց հետո, ռեագենտ VII-ի դեպքում  $\text{pH} = 9,0$ — $10,8$ ; VIII-ի դեպքում՝  $\text{pH} = 9,8$ — $10,2$ ; IX-ի դեպքում՝  $\text{pH} = 10,6$ — $11,4$ : Ենթարկումը Բերի օրենքին նկատվում է ռեագենտ VII-ի դեպքում 2,5—37,5 մկգ/մլ, VIII-ի դեպքում՝ 2,5—25,0 մկգ/մլ, IX-ի դեպքում՝ 2,0—50,0 մկգ/մլ պղինձ (II)-ի դեպքում: Առաջացած միացությունը լուծահանվում է քլորոֆորմ-1,1,2-2-տետրաբրոմիդի 3:Բ հարաբերությամբ խարմիրդուրով: Երեք ռեագենտների հետ էլ պղինձ (II)-ը փոխազդում է 2:1 մոլային հարաբերությամբ: Մշակված է համաձուլվածքներում պղնձի ֆոտոմետրիկ որոշման մեթոդիկա:

### 3-DIMETHYLAMINO-4-ARYLBUTAN-2-ONE OXIMES AS ANALYTICAL REAGENTS FOR PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER

S. V. VARTANIAN, T. L. RAZINA, V. E. KARAPETIAN, V. V. GRIGORIAN,  
S. T. KOCHARIAN and A. T. BABAYAN

The interaction of Cu (II) with three derivatives of 3-dimethylamino-4-arylbutan-2-one oximes (VII, VIII, IX) has been investigated. It has

been found that these compounds interact with Cu(II), resulting in the formation of yellow-green complex compound ( $\lambda_{\max} = 3370 \text{ nm}$ ). The highest and constant values of optical density have been obtained in  $1,2 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  concentration range of solutions of reagents. Interaction takes place in the presence of  $\text{NH}_4\text{OH}$  or  $\text{NaOH}$ , which ought to be added after introduction of the reagents (pH interval is 9,0—10,8 for VII, 9,8—10,2 for VIII and 10,6—11,4 for IX). It has been noticed that a submission fundamental law of light absorbtion is observed within concentration range of 2,5 to 37,5  $\text{mcg/ml}$  for VII, from 2,5 to 25,0  $\text{mcg/ml}$  for VIII and from 2,0 to 50,0  $\text{mcg/ml}$  Cu(II) for IX. Cu(II) interacts with all three reagents in a molar ratio of 1:2. The complex compounds have been extracted with mixture of cloroform and 1,1,2,2-tetracloroethane in ratio of 3:1. The method photometric determination for copper in alloys has been developed.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кульберг Л. М. — Органические реактивы в аналитической химии. М., Госхимиздат, 1950, с. 70.
2. Rohde R. K. — Z Anal. Chem., 1966. Bd. 33, s. 911.
3. Gagliardi E., Presinger P. — Mikrochim. Acta, 1965, № 5—6, p. 1047.
4. Zindsay J. W., Plock S. E. — Talanta, 1969, v. 16, p. 414.
5. Ахмедов С. А., Тагаев О. А. — Сб. науч. сообщ. Дагестанского ун-та, 1969, № 5, с. 48.
6. Гершунс А. Л., Коваль В. Л. — Вестн. Харьковского ун-та, сер. хим., 1970, т. 46, № 1, с. 69.
7. Альбота М. А., Сердюк Л. С., Заверич М. М. — ЖАХ, 1974, т. 29, № 3, с. 590.
8. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. — Начала органической химии. М., Химия, 1969, т. 1, с. 621.
9. Восканян В. С., Кочарян С. Т., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 4, с. 327.
- 10 С. Т. Кочарян, В. Е. Карапетян, Т. Л. Разина, А. Т. Бабаян — ЖОХ, 1990, т. 60, вып. 11, с. 2543.
- 11, Vachmann W. E., Barton M. X. — J. Org. Chem., 1939, v. 3, p. 300.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 209—218 (1991 г.)

#### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.194+542.925+547.12/333/381/415:3/657

#### СИНТЕЗ ЕНАМИНОВ И ИМИНОВ ПО РЕАКЦИИ «ПЕРЕГРУППИРОВКА-РАСЩЕПЛЕНИЕ» А. Т. БАБАЯН

Дж. В. ГРИГОРЯН и Н. Р. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 5 VI 1991

В работе обобщены результаты, полученные при использовании реакции «перегруппировка-расщепление» в синтезе енаминов и иминов.



## В в е д е н и е

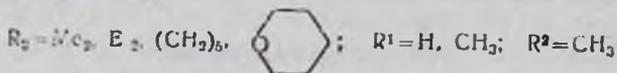
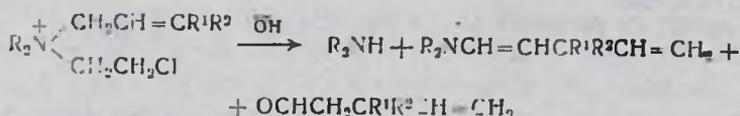
Благодаря своей доступности и высокой реакционной способности енамины и имины издавна привлекали внимание многочисленных исследователей. Этот интерес особенно возрос за последние годы благодаря найденному удобному способу алкилирования альдегидов и кетонов непредельными углеводородами на базе енаминов и иминов [1, 2]. Кроме того, енамины и имины представляют определенный интерес с практической точки зрения [1, 3, 4]. В литературе имеется значительная информация о получении енаминов и иминов [5, 6], однако в них рассматриваются в основном синтезы енаминов и иминов из простейших карбонильных соединений.

Целью настоящего обзора является систематизация имеющихся в литературе данных о получении енаминов и иминов ненасыщенных альдегидов с помощью реакции «перегруппировка-расщепление».

### Синтез енаминов

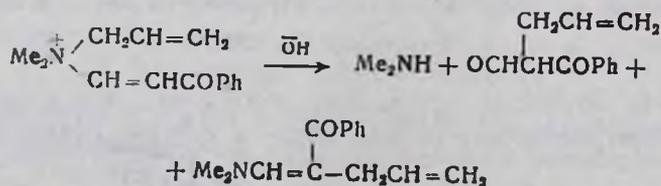
Реакция «перегруппировка-расщепление» имеет широкую область распространения. Она неизбежно наступает во всех тех случаях, когда исходная четвертичная аммониевая соль в водно-щелочной среде в результате той или иной реакции промежуточно образует аммониевый комплекс, содержащий наряду с группой аллильного типа  $\alpha, \beta$ -непредельную группу [7, 8]. Реакция «перегруппировка-расщепление» протекает легко и может быть успешно применена в препаративной химии в синтезе  $\alpha$ -замещенных ненасыщенных альдегидов [8], кислот, их эфиров [9—12]. Синтетические возможности перегруппировки-расщепления далеко не исчерпаны.

А. Т. Бабаян с сотр. [13, 14] при перегруппировке-расщеплении потенциально енаммониевых солей, содержащих 2,3-непредельную группу, в водно-щелочной среде выделили альдегиды и енамины.

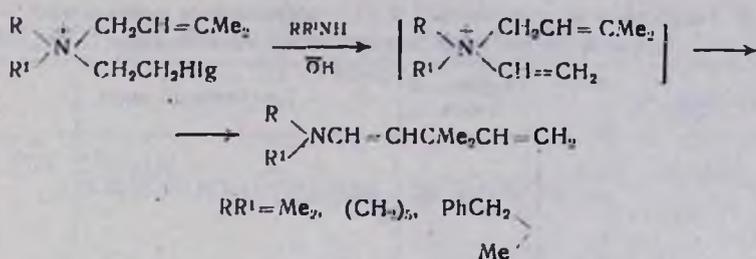


Относительные количества последних находятся в зависимости от природы алкильных групп исходной соли [14].

Аммониевые соли, содержащие готовую  $\alpha, \beta$ -непредельную группу— $\beta$ -кетовинильную группу—вступают в реакцию перегруппировки-расщепления исключительно легко с образованием енаминов наряду с альдегидами [15].



Дальнейшими исследованиями было установлено, что проведение реакции перегруппировки-расщепления диалкиламмониевых солей в присутствии вторичных аминов с теми же радикалами, что и в аммониевой соли, приводит к резкому повышению выходов енаминов [16].



Позднее было обнаружено [17], что взаимодействие диметил(2-галоидэтил)аммониевых солей с аллильного типа группой со щелочью в присутствии диалкиламинов приводит к образованию енаминов, соответствующих введенным в реакцию вторичным аминам, с 60—85% выходами.

Наилучшие результаты получаются при проведении реакции под действием эквивольного количества вторичного амина в присутствии 2,5-мольного количества щелочи при комнатной температуре (табл. 1). Найденная реакция была предложена в качестве препаративного метода синтеза альдоенаминов [16].

Таблица 1

Результаты взаимодействия бромистого диметил(2-бромэтил)(3-метилбутен-2-ил)аммония с пиперидином при 20—25°

Соотношение исходных компонентов — соль : КОН : пиперидин	Продукты реакции	Выход, %
1 : 2,5 : 0,5	Me <sub>2</sub> NCH=CHCMe <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	11
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH=CHCMe <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	36
	ОСНСН <sub>2</sub> СМ <sub>2</sub> СН=СН <sub>2</sub>	40
1 : 2,5 : 1	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH=CHCMe <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	75,5
1 : 1 : 2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH=CHCMe <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	53
	ОСНСН <sub>2</sub> СМ <sub>2</sub> СН=СН <sub>2</sub>	15
1 : 0 : 2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH=CHCMe <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	40
	ОСНСН <sub>2</sub> СМ <sub>2</sub> СН=СН <sub>2</sub>	2

Следует отметить, что при введении в реакцию с диалкиламмониевой солью (алкил ≠ Me) диметиламина полученный енамин соответствует по составу алкильных групп исходной соли [17]. Такое различие в ходе реакции, по-видимому, связано с летучестью и основностью вторичных аминов.

В таблице 2 приводятся выходы енаминов, получающихся из диметил(2-галоидэтил)аммониевых солей, содержащих аллильного типа группы, и вторичных аминов. Заметно низкий выход енамина из фур-

фуриламмониевой соли объясняется как нарушением ароматичности фуранового кольца, так и склонностью к смолообразованию промежуточных продуктов реакции.

Таблица 2

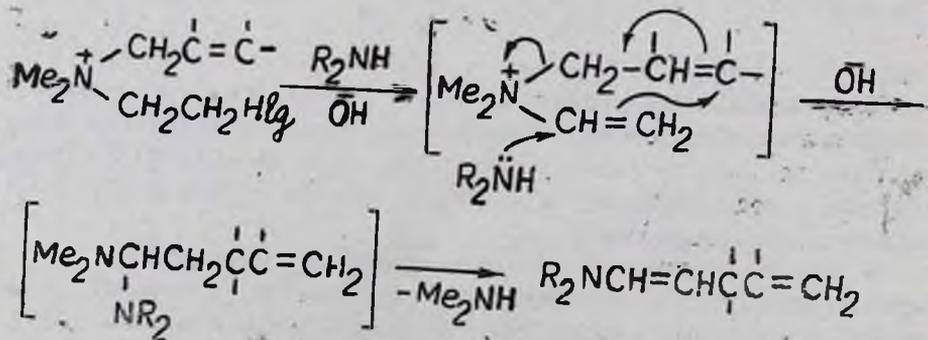
Результаты взаимодействия ЧАС с эквимолярным количеством вторичного амина в присутствии едкого кали

Исходная ЧАС	Вторичный амин	Полученный амин	Выход %
$\begin{array}{l} \text{Me}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$(\text{CH}_2)_6\text{NH}$	$(\text{CH}_2)_6\text{NCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	62,1
$\begin{array}{l} \text{Me}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHMe} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \\ \text{Cl}^- \end{array}$	.	$(\text{CH}_2)_6\text{NCH}=\text{CHCHMeCH}=\text{CH}_2$	71,8
$\begin{array}{l} \text{Me}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHPh} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \end{array} \\ \text{Br}^- \end{array}$	.	$(\text{CH}_2)_6\text{NCH}=\text{CHCHPhCH}=\text{CH}_2$	73,1 (72,5)
$\begin{array}{l} \text{Me}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl(Br)} \end{array} \\ \text{Cl(Br)}^- \end{array}$	$\text{Et}_2\text{NH}$	$\text{Et}_2\text{NCH}=\text{CHCMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	72,3 (72,0)
$\begin{array}{l} \text{Me}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl(Br)} \end{array} \\ \text{Cl(Br)}^- \end{array}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NH}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{NCH}=\text{CHCMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	67
$\begin{array}{l} \text{Me}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{furan} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \end{array} \\ \text{Br}^- \end{array}$	$(\text{CH}_2)_6\text{NH}$	$(\text{CH}_2)_6\text{NCH}=\text{CH}-\text{furan-Me}$	19,4

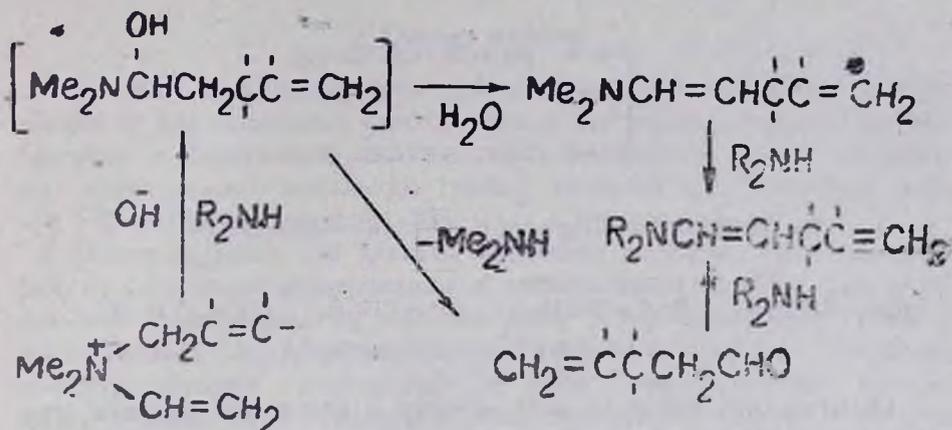
Получение енаминов облегчается при проведении реакции при более высокой температуре (90—95°). Реакция может быть осуществлена и в отсутствие щелочи, но при этом она протекает медленно и требует 2,5-мольного количества вторичного амина.

Полученные енамины достаточно устойчивы в водно-щелочной среде. Некоторые из полученных диалкиленаминов успешно были использованы в синтезе биологически активных веществ [18, 19].

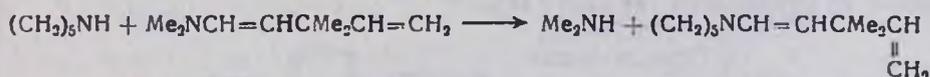
Образование енаминов при перегруппировке-расщеплении в присутствии вторичного амина можно представить схемой:



Не исключена возможность образования енамина и по двум другим направлениям: в результате взаимодействия получающегося в реакции альдегида или енамина со вторичным амином.



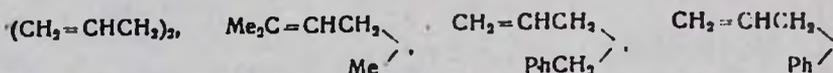
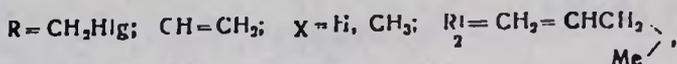
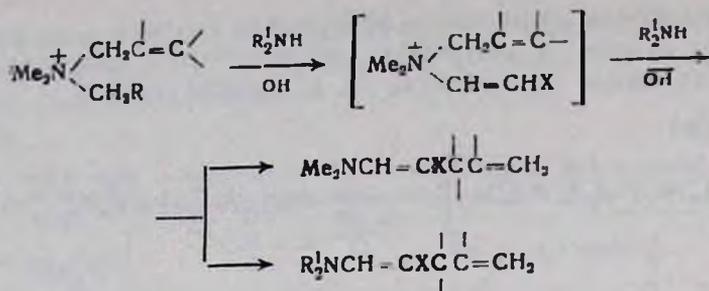
Объективная возможность приведенных схем была подтверждена экспериментально [17]. Так, 3,3-диметилпентен-4-аль в присутствии эквимольного количества пиперидина и 2,5-мольного количества 25% водного раствора едкого кали целиком вступает в реакцию с образованием 34% енамина и высококипящего аминного продукта. В отсутствие щелочи под действием 25% водного раствора пиперидина тот же альдегид образует пиперидиновый енамин с выходом 61%, остальная часть альдегида возвращается обратно. В тех же условиях взаимодействием 1-диметиламино-3,3-диметилпентадиена-1,4 с пиперидином был получен продукт переаминирования с выходом 63,7%.



Как и следовало ожидать, пиперидиновый аналог енамина с диметиламином в аналогичных условиях не подвергается переаминированию и возвращается обратно в неизменном виде. На основании этих результатов трудно отдать предпочтение одной из вышеприведенных схем.

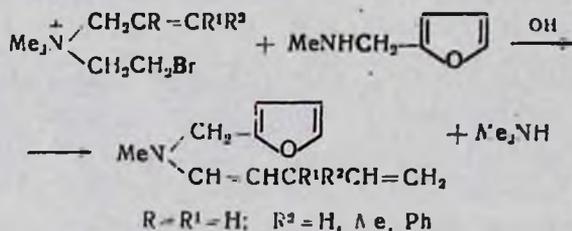
Таким образом, разработанный метод синтеза енаминов реакцией перегруппировки-расщепления диметиламмониевых солей, проводимой в присутствии вторичных аминов, представляет определенный практический интерес, поскольку позволяет получить с высокими выходами енамины с различным составом алкильных групп и исключает необходимость осуществляемого в жестких условиях многостадийного синтеза непредельных альдегидов [20].

В качестве вторичных аминов были использованы также аллилсодержащие вторичные амины [21], представляющие интерес с той точки зрения, что с их участием могли быть получены третичные амины, содержащие одновременно  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\gamma$ -непредельные группы.

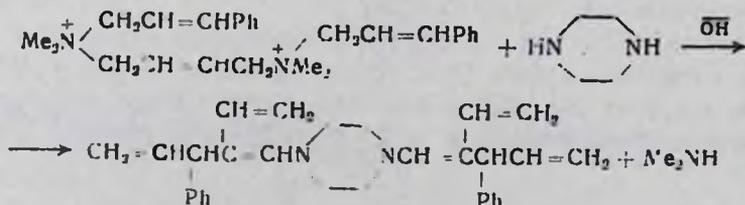


Отметим, что почти во всех случаях в результате реакции перегруппировки-расщепления образуется смесь енаминов, соответствующих как исходной аммониевой соли, так и взятому аллиламину. При температуре 90—95° не только сокращается продолжительность реакции, но и повышается относительное количество енамина добавленного вторичного амина. Заметное влияние оказывает на соотношение выходов енаминов природа алкильных групп добавляемого амина [22]. При проведении реакции в присутствии бензилаллиламина выход соответствующего ему енамина составляет всего 20,1%, в случае же фенилаллиламина с 82,2% выходом образуется исключительно енамин, соответствующий исходной соли.

Аналогичным путем были получены с 45—78% выходами енамины с фурфурильной группой [18].



Далее было показано, что в синтезе енаминов можно использовать 1,4-бис-(диметилаллил)аммониевые соли 2-бутениленовой общей группой [23]. Как и следовало ожидать, при использовании в качестве вторичного амина пиперазина имеет место образование соответствующего бис-енамина.

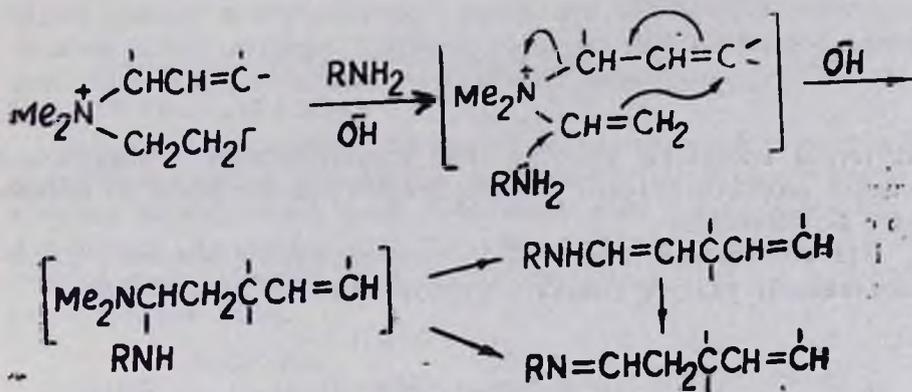


Однако в отличие от моноаммониевых солей [17] диаммониевые соли даже после длительного нагревания со вторичными аминами в отсутствие гидроксида калия образуют енамины всего с 20% выходом.

### Синтез иминов

Реакция «перегруппировка-расщепление» была успешно использована и для получения иминов. Как и следовало ожидать, взаимодействие с первичными аминами аллиламмониевых солей, содержащих потенциальную винильную группу, приводит к образованию иминов с 60—92% выходами [24, 25].

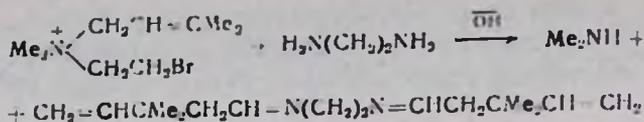
Предполагается, что реакция протекает по схеме, согласно которой, промежуточно образовавшаяся винилаллиламмониевая соль в результате атаки амина по  $\alpha$ -углеродному атому винильной группы и последующего внутримолекулярного  $\beta$ -С-алкилирования образует аминаль, который дезаминируется, либо непосредственно превращаясь в имин, либо образуя енамин, который в условиях реакции переходит в имин.



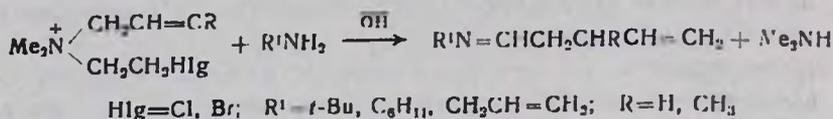
Реакция осуществлена с использованием большого числа ароматических и алифатических аминов [26]. Изучено влияние соотношения реагентов, природы первичных аминов, температуры и продолжительности реакции на выходы иминов. Как и в случае енаминов, наилучшие выходы достигаются при взаимодействии соли с 2,5-мольным количеством 25% водного раствора щелочи и эквивалентным количеством первичного амина при нагревании до 90—95°.

Природа первичного амина практически не влияет на выход иминов. Реакция протекает настолько легко, что такие слабоосновные амины, как анилин и 2,4-ксилидин, а также стерически затрудненный трет.-бутиламин в результате взаимодействия с солью диметил(2-галлоидэтил) (3-метилбутен-2-ил) аммония образуют имины 3,3-диметилпентенала с 83,8; 87,1 и 75,8% выходами, соответственно.

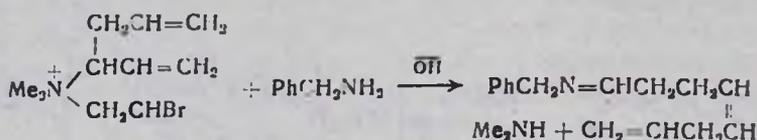
В реакцию с винилаллиламмониевыми солями были вовлечены и бис-первичные амины. Так, взаимодействие бромистого диметил(2-бромэтил) (3-метилбутен-2-ил) аммония с этилендиамином приводит к образованию диальдимина с высоким выходом.



Как и в случае вторичных аминов, реакция с первичными аминами идет настолько легко, что процесс не сопровождается кротоновой конденсацией альдегида, получающегося при проведении реакции в отсутствие аминов.

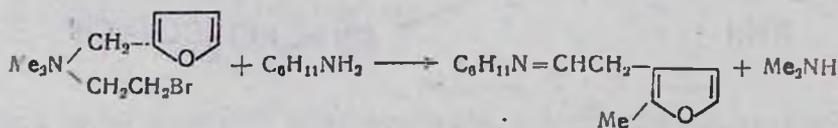


Даже в тех случаях, когда имеется большая теоретическая возможность  $\beta$ -расщепления, реакция идет лишь в сторону взаимодействия с первичным амином [27].



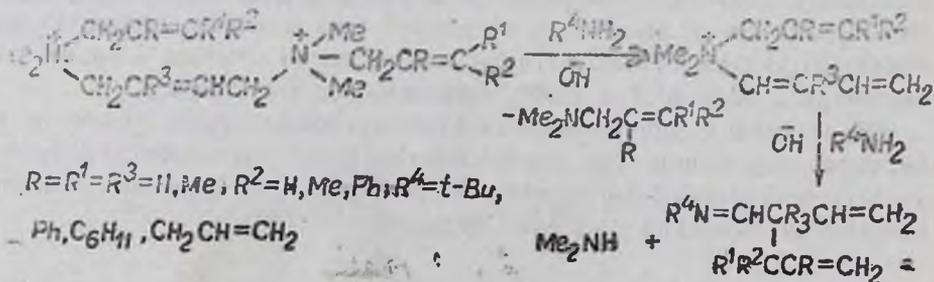
Отсутствие продуктов  $\beta$ -расщепления свидетельствует о значительно большей скорости реакции перегруппировки-расщепления по сравнению с  $\beta$ -отщеплением.

Взаимодействием диметил(2-бромэтил)фурфуриламмония с циклогексиламином удается получить фурфурилимин с выходом 66%.

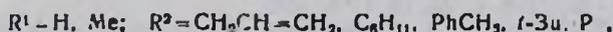
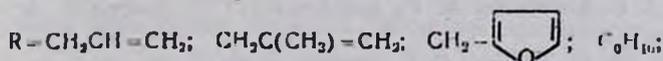
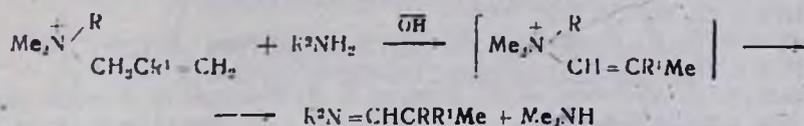


Увеличивая продолжительность реакции, можно осуществить синтез иминов и при комнатной температуре. В этих условиях выходы составляют 70—80%. Как и в случае енаминов, реакцию с первичными аминами можно проводить и в отсутствие щелочи.

В синтезе иминов в качестве потенциальных винилаллиламмониевых солей были использованы и 1,4-диаммониевые соли с бутен-2-иловым общим радикалом [23] и моноаммониевые соли, сочетающие в себе две аллильного типа группы [24, 27].

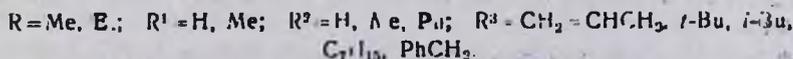
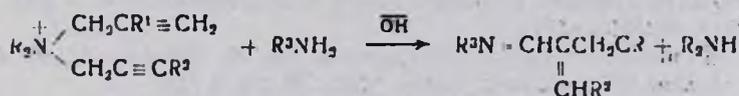


В случае диаммониевых солей реакция может осуществляться как в присутствии, так и в отсутствие щелочи. В случае же солей с двумя аллильного типа группами реакция протекает только при нагревании в присутствии щелочи [27].



Реакция диметилдиаллиламмонийбромида с первичными аминами в отличие от других диаллиламмониевых солей сопровождается нуклеофильным замещением одной из аллильных групп. Замена метильных групп на этильные в приведенном аммониевом катионе приводит исключительно к образованию имида, что объясняется, несомненно, подавляющим влиянием этильных групп на нуклеофильное замещение вследствие частичного понижения положительного заряда на азоте.

Исходя из большой склонности к прототропной изомеризации  $\beta,\gamma$ -тройной связи в аммониевом комплексе в щелочных условиях, в качестве потенциальной виниламмониевой соли в синтезе иминов использованы аммониевые соли, содержащие наряду с аллильного типа группой пропаргильную группу [28]. Реакция в этих случаях протекает настолько легко.



что уже в присутствии 10% водного раствора амина в отсутствие щелочи получаются имины с 55—75% выходами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мисарян С. О. — О взаимодействии N-бензилалд- и кетиминов со стиролом и изопреном в присутствии каталитических количеств щелочных металлов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1983, с. 5.
2. Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Мисарян С. О., Геолециян А. Н., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 649.
3. Авт. свид. 598833, (1978), СССР /Пахоннова А. Ф., Бабаель В. Г., Бебих Г. Ф. — Бюлл. изобр., 1978, № 11.
4. Постовский И. Я., Пушкина Н. Л., Мазалов С. А. — ЖОХ, 1962, т. 32, № 8, с. 2617.
5. Benzing E. — *Angew. Chem.*, 1959, B. 71, S. 521.
6. Stork G., Brizzolara A., Landesman H. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, v. 85, № 2, p. 207.

7. *Инджузп А. Т., Инджикян М. Г.* — Tetrah., 1964, v. 20, p. 1371.
8. *Бабаян А. Т.* — ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. 11, с. 2442.
9. *Минасян Р. Б., Инджикян М. Г., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 3, с. 234.
10. *Минасян Р. Б., Инджикян М. Г., Киноян Ф. С., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 23, с. 240.
11. *Инджикян М. Г., Минасян Р. Б., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 344.
12. *Бабаян А. Т., Инджикян М. Г., Минасян Р. Б., Григорян А. А.* — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 6, с. 516.
13. *Бабаян А. Т., Инджикян М. Г., Багдасарян Г. Б., Давтян Н. М.* — ЖОХ, 1964, т. 34, с. 416.
14. *Григорян Дж. В., Кочарян С. Т., Чобанян П. С., Калдрикян З. А., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 11, с. 909.
15. *Бабаян А. Т., Инджикян М. Г., Овакимян М. Ж., Минасян Р. Б.* — Арм. хим. ж., 1969, т. 32, № 1, с. 23.
16. Авт. свид. 602495 (1978), СССР/Бабаян А. Т., Григорян Дж. В., Чобанян П. С. — Бюлл. изобр., 1978, № 14.
17. *Бабаян А. Т., Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Чобанян П. С.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 12, с. 987.
18. *Геворкян А. Ж.* — Новый путь синтеза аминокислот-1,4- и расширение области их применения. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ИОХ, 1988, с. 4.
19. *Геворкян А. Ж., Григорян Дж. В., Сафарян А. А., Самвелян В. М., Джанполадян Е. Г., Бабаян А. Т.* — Хим.-фарм. ж., 1988, № 5, с. 546.
20. *Meuys A. I., Nabeya A., Agiches H. W* — J. Org. Chem., 1973, v. 38, № 1, p. 36.
21. *Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 789.
22. *Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Черкезян А. А., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 417.
23. *Геворкян А. Ж., Галоян А. М., Григорян Дж. В., Григорян Н. П., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 417.
24. *Бабаян А. Т., Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Галоян А. М.* — ДАН АрмССР, 1983, т. 76, № 5, с. 221.
25. Авт. свид. 1028664 (1983), СССР/Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Галоян А. М., Бабаян А. Т. — Бюлл. изобр., 1983, № 26, с. 73.
26. *Галоян А. М., Григорян Дж. В., Бабаян А. Т.* — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 3, с. 512.
27. *Галоян А. М., Григорян Дж. В., Черкезян А. А., Бабаян А. Т.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 382.
28. *Григорян Дж. В., Галоян А. М., Бабаян А. Т.* — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 11, с. 2296.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.ССУИИ. РЕГИОХИМИЯ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ  
N-(2,3-ДИБРОМПРОПИЛ)ПИРИДИНИЙБРОМИДА

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН, Н. О. МАРКАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

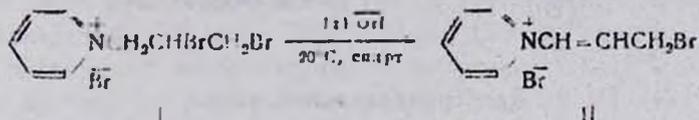
Поступило 23 VI 1989

Изучено дегидробромирование N-(2,3-дибромпропил)пиридинийбромиды и N,N-диметил-N-фенил-N-(2,3-дибромпропил)аммонийбромиды спиртовым раствором гидроксида калия. Показано, что отсутствие стерических затруднений делает возможным отрыв наиболее протоноподвижного  $\alpha$ -водородного атома. В случае диметилфенильного аналога соль с  $\alpha,\beta$ -кратной связью не образуется.

Библ. ссылок 6.

Аммониевые соли, содержащие 2,3-дибромалкильную группу, при взаимодействии со спиртовым раствором гидроксида калия образуют соединения с 2-бром- или 3-бромалкен-2-ильной группой, или их смесь. Состав продуктов реакции зависит от стерического радиуса алкильных групп, находящихся у аммонийного азота [1].

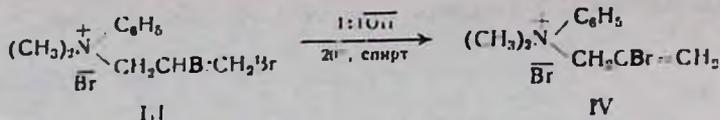
В настоящей работе нами показано, что дегидробромирование N-(2,3-дибромпропил)пиридинийбромиды (I)\* в тех же условиях приводит к N-(3-бромпропен-1-ил)пиридинийбромиду (II).



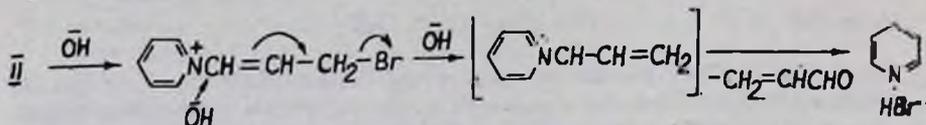
Образование аммониевой соли с  $\alpha,\beta$ -, а не  $\beta,\gamma$ -непредельной связью в данном случае можно объяснить как компланарностью пиридиниевого катиона, где «частично сохраняется ароматичность» [3, 4], делающей стерически возможным атаку основания на  $\alpha$ -H, так и большей электроакцепторностью пиридиниевого азота по сравнению с триалкиламмониевыми аналогами, приводящей к повышению протоноподвижности  $\alpha$ -H в соли I.

Образования небольших количеств соли с  $\alpha,\beta$ -кратной связью можно было ожидать и при дегидробромировании N,N-диметил-N-фенил-N-(2,3-дибромпропил)аммонийбромиды (III), поскольку известно, что фенильная группа у аммониевого катиона облегчает изомеризацию  $\beta,\gamma$ -двойной связи в  $\alpha,\beta$ -двойную в щелочной среде [5]. Однако дегидробромирование соли (II) привело однозначно к N,N-диметил-N-фенил-N-(2-бромпропен-2-ил)аммонийбромиду (IV).

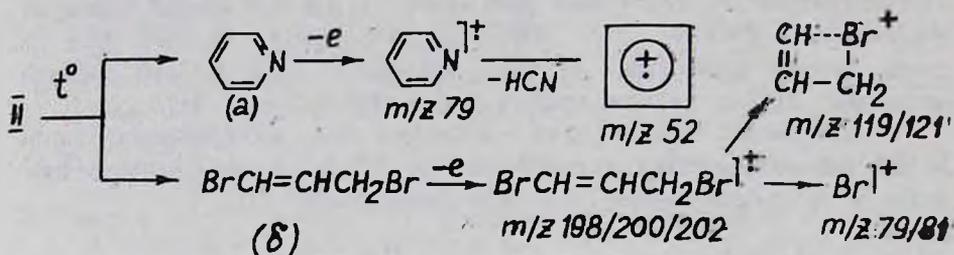
\* Соединение I описано в [2].



Структура соли IV доказана методами ИК и ПМР спектроскопии, а соли II—ИК и масс-спектрометрии, а также ее дальнейшим щелочным расщеплением. При щелочном расщеплении соли II происходит нуклеофильное замещение галогена с переносом реакционного центра, приводящее к пиридину и акролену, что доказывает приведенную структуру.



Масс-спектр соли II снимали при температуре 150° в ионизационной камере. При этом соль распадается на компоненты (а) и (б), фрагментацию которых под электронным ударом можно представить согласно схеме:



### Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборах „UR-20“ и „Specord-751R“ в вазелиновом масле, спектры ПМР — на приборе „Perkin-Elmer R12B“ с рабочей частотой 60 МГц, растворитель — D<sub>2</sub>O. Хим. сдвиги приведены относительно ГМДС. Масс-спектры снимали на приборе „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—этанол—вода—уксусная кислота, 10:7:6:4 (проявитель—пары йода), ГЖХ — на приборе „ЛХМ-8МД“ (колонка — Chromaton N-Super + 5% OV-17, l = 2 м, d = 3 мм), газ-носитель — He, V = 60–80 мл/мин. Соль III синтезирована бромированием N,N-диметил-N-аллил-N-фениламмонибромидом согласно [2] с выходом 80% в виде белых кристаллов с т. пл. 142–143°. ПМР спектр, δ, м. д.: 3,47 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 4,01–4,56 м (4H, NCH<sub>2</sub> и CH<sub>2</sub>Br), 5,10 м (1H, CHBr), 7,84 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Найдено, %: Br<sup>-</sup> 20,00, N 3,25. C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>N. Вычислено, %: Br<sup>-</sup> 19,90, N 3,42. M 400 (титрометрически) Выч. 402. R<sub>f</sub> 0,51.

*N*-(3-Бромпропен-1-ил)пиридинийбромид (II). К раствору 4,55 г (0,0126 моля) *N*-(2,3-дибромпропил)пиридинийбромида (I) в 5 мл этанола при комнатной температуре добавляли по каплям эквимольное количество 25% спиртового раствора гидроксида калия. Через 24 ч фильтрованием отделяли выпавший осадок бромистого калия, растворитель отгоняли под умеренным вакуумом (40—50 мм рт. ст.), остаток промывали абсолютным эфиром и высушили. Выделено 2,6 г (86,7%) *N*-(3-бромпропен-1-ил)пиридинийбромида (II) в виде бурых гигроскопичных кристаллов. Найдено, %: Br<sup>-</sup> 28,35; N 5,08. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>N. Вычислено, %: Br<sup>-</sup> 28,56; N 5,02. M 232 (титрометрически), выч. 279.

R<sub>f</sub> 0,54. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 560, 860, 940, 1630, 3020 (C—Br,

 N—CH=CH—). Масс-спектр,  $m/z$ : 202 (11), 200 (11), 198 (9), 121 (63), 119 (60), 81 (14), 79 (16), 52 (100).

*N,N*-диметил-*N*-фенил-*N*-(2-бромпропен-2-ил)аммонийбромид (IV). Аналогично предыдущему из 3,5 г соли III и 0,44 г гидроксида калия получено 2,1 г (84%) *N,N*-диметил-*N*-фенил-*N*-(2-бромпропен-2-ил)аммонийбромида (IV) в виде белых кристаллов с т. пл. 96—97°. Найдено, %: Br<sup>-</sup> 24,72; N 4,65. C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>Br<sub>2</sub>N. Вычислено, %: Br<sup>-</sup> 24,92; N 4,36. Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 3,80 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 4,90 с (2H, NCH<sub>2</sub>), 6,15 с (2H, =CH<sub>2</sub>), 7,80 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 580, 690, 770, 890, 1500, 1590, 1615, 3020, 3060, 3080 (C—Br, —CBr=CH<sub>2</sub>, однозамещенное бензольное кольцо). R<sub>f</sub> 0,43.

*Взаимодействие N*-(3-бромпропен-1-ил)пиридинийбромида (II) со спиртовым раствором гидроксида калия. В круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, нисходящим холодильником, соединенным с приемником и поглотителями с раствором 2,4-ДНФ-гидразина, помещали раствор 3,4 г (0,012 моля) соли II в 10 мл этанола. При комнатной температуре в реакционную колбу добавляли эквимольное количество 25% спиртового раствора гидроксида калия. После 4 ч стояния в этих условиях при небольшом подогреве (40—50°) часть растворителя отгоняли под умеренным вакуумом (40—50 мм рт. ст.). Из ловушек с раствором 2,4-динитрофенилгидразина выделено 0,85 г (28%) 2,4-динитрофенилгидраза акролеина с т. пл. 165° [6]. Не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 920, 950, 960, 990, 1500, 1580, 1620, 3100, 3280, (CH<sub>2</sub>=C—CH=N—NH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—). Подщелачиванием и экстрагированием эфиром реакционного остатка выделены 0,0118 моля (титрометрически, 98,5%) пиридина, идентифицированного с помощью ГЖХ. После обработки реакционного остатка водой выделили 0,5 г не содержащей азот смолы, представляющей собой, по-видимому, полимер акролеина. Найдено, %: C 62,70; H 7,06. Вычислено, %: C 64,24; H 7,10.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CCVIII. N-(2,3-ԴԻԲՐՈՄՊՐՈՊԻԼ)ՊԻՐԻՆԻՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻԴԻ ԴԵՀԻԴՐՈԲՐՈՄԱՑՄԱՆ  
ՌԵԳԻՈՔԵՄԻՍՏԱՆ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐԻԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ն. Հ. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է N-(2,3-դիբրոմպրոպիլ)պիրիդինիում քրոմիդի և N,N-դիմեթիլ-N-ֆենիլ-N-(2,3-դիբրոմպրոպիլ)ամոնիում քրոմիդի դեհիդրոբրոմացումը կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթով: Ցույց է տրված, որ տարածական դժվարություների բացակայությունը առաջին սդի դեպքում հնարավոր է դարձնում առավել պրոտոնաշարժունակ α-չրածնի պոկոմը: Դիմեթիլֆենիլ անալոգի դեպքում այդպիսի երևույթ չի նկատվում:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CCVIII. REGIOCHEMISTRY OF DEHYDROBROMINATION OF  
N-(2,3-DIBROMOPROPYL)PYRIDINIUM BROMIDE

A. Kh. GYULNAZARIAN, T. A. SAHAKIAN, N. H. MARKARIAN  
and A. T. BABAYAN

It has been shown that dehydrobromination of N-(2,3-dibromopropyl)pyridinium bromide by alcoholic solution of potassium hydroxide results in the formation of N-(3-bromopropen-1-yl)pyridinium bromide. In the case of N,N-dimethyl-N-phenyl-N-(2,3-dibromopropyl)ammonium bromide a salt with α,β-double bond has not been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1991, т. 27, вып. 5, с. 947.
2. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 129.
3. Иванский В. И. — Химия гетероциклических соединений. М., Высшая школа, 1978, с. 238.
4. Джоуль Дж., Смит Г. — Основы химии гетероциклических соединений. М., Мир, 1975, с. 16.
5. Бабалян А. Т., Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Лезиян Т. А. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 7, с. 569.
6. Словарь орг. соед. М., ИЛ, 1949, т. 1, с. 28.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ  
II АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

ССХIII. ВЛИЯНИЕ СТЕРИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА РЕГИОХИМИЮ  
ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ 2,3-ДИБРОМБУТИЛЬНУЮ ГРУППУ.  
СИНТЕЗ И АНТИВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ СОЛЕЙ  
С 2,2,3-ТРИБРОМПРОПИЛЬНОЙ ГРУППОЙ.

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН, Н. О. МАРКАРЯН, А. Н. ЕВСТРОПОВ,  
Л. Н. ГРИЩЕНКО, О. В. ШАЛАУРОВА, В. Е. ЯВОРОВСКАЯ и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армении, Ереван

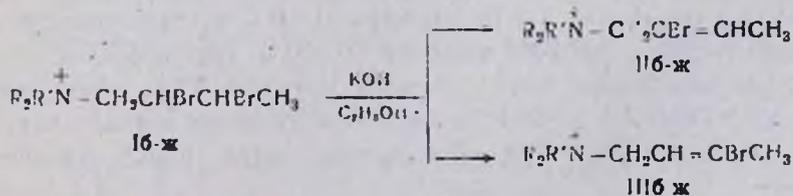
Новосибирский государственный медицинский институт

Поступило 15 III 1991

Изучено дегидробромирование аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромбутильную группу, под воздействием этанольного раствора гидроксидов калия. Показана зависимость региохимии реакции от стерического радиуса алкильных групп, находящихся у аммонийного азота. Бромированием солей, содержащих 2-бром-2-пропенильную группу, синтезированы соли с 2,2,3-трибромпропильной группой, в то время как бромирование солей с 2-бром-2-бутенильной группой не приводит к продуктам присоединения.

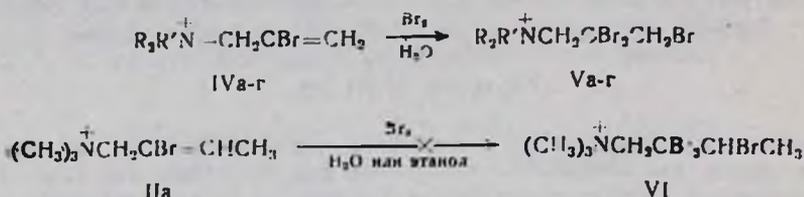
Табл. 2, библиографических ссылок 6.

Ранее было показано, что дегидробромирование триметил(2,3-дибромбутил)аммонийбромида (Ia) приводит однозначно к продукту отщепления атома брома из положения 3—триметил(2-бром-2-бутенил)аммонийбромиду (IIa). В то же время при дегидробромировании солей, содержащих 2,3-дибромпропильную группу, увеличение стерического радиуса заместителей при атоме азота обуславливает развитие конкурирующего направления—отщепление интернильного атома брома [1]. В связи с этим представлялось интересным выявить влияние ряда алкильных групп у аммонийного азота, в зависимости от их стерического радиуса, на региохимию дегидробромирования аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромбутильную группу (Iб-ж, табл. 1). Оказалось, что закономерности, наблюдаемые в работе [1], сохраняются и в этом случае. По мере увеличения стерического радиуса алкильных групп региоселективность дегидробромирования падает, сходя на нет в случае солей Iд-ж. При этом образуется смесь аммониевых соединений, содержащих 2-бром-2-бутенильную [соединения (IIб-ж)] и 3-бром-2-бутенильную группы [соединения IIIб-ж] в соотношении 85 : 15, 70 : 30, 60 : 40, 55 : 45 и 40 : 60, соответственно (ПМР).



F = CH<sub>3</sub> (г) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (д, е) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (ж); F<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (б, в); R' = CH<sub>3</sub> (б, д, ж).  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (в, г, е).

Следует отметить, что стерические факторы оказывают существенное влияние не только в реакциях дегидробромирования аммониевых солей, содержащих галоидалькильные группы, но, как оказалось, и в реакциях присоединения брома к солям с 2-бром-2-алкенильными группами. Так, аммониевые соединения, содержащие 2-бром-2-пропенильную группу (IVa-г) [1], легко присоединяют бром, образуя соли с 2,2,3-трибромпропильной группой (Va-г, табл. 2). В отличие от этого триметил(2-бром-2-бутил)аммонийбромид (IIa) продуктов присоединения с бромом не образует ни при комнатной температуре [условия бромирования солей IVa-г], ни при нагревании в этаноле до 60—70°, что кажется странным, т. к.



увеличение электронной плотности у кратной связи должно способствовать электрофильному присоединению брома. Можно было предположить, что наблюдаемое явление связано со стерическими затруднениями, создаваемыми метильной группой в положении 3 при антиатаке аниона брома на бромониевый интермедиат, учитывая, что при бромировании в присутствии солей аммония происходит преимущественно антиатака броманиона [2]. Окончательный вывод был сделан нами при попытке собрать молекулярную модель гипотетического продукта присоединения VI\*. Все наши попытки оказались тщетными вследствие стерической несовместимости указанной метильной группы и алкильных групп у аммонийного азота.

С учетом актуальности поиска антивируемых препаратов в ряду четвертичных солей аммония [3, 4] была определена антивирусная активность соединений Va-г. Оказалось, что увеличение количества атомов брома в трехуглеродной цепи не приводит к увеличению активности. Если диброманалоги солей Va, б—триметил- и метилдиэтил(2,3-дибромпропил)аммонийбромиды—обладают ощутимой активностью [5], то из исследуемых соединений лишь Vб проявляет слабую активность в отношении вируса Коксаки А13.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборах „UR-20“ и „Specord 75—IR“ в вазелиновом масле или в КВг, спектры ПМР—на спектрометре „Perkin-Elmer R-12B“ с рабочей частотой 60 МГц (растворители—D<sub>2</sub>O и CD<sub>3</sub>OD) относительно ТМС. Анализ методом ТСХ проводили на пластинках „Silufol UV—254“ в системе 1-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота, 10:7:6:4 (проявитель—пары йода). Аммониевые

\* Пространственные атомные модели Куртояда фирмы „Griffin and George Ltd“.

Аммониевые соли, содержащие 2,3-дибромбутильную группу (16-ж)  $R_2R'N^+-CH_2CHBrCHBrCH_2Br^-$ 

№ соли	R	R'	Выход %	Т. пл., °C	Найдено, % N	Брутто-формула	Вычислено % N	R <sub>f</sub>	Спектр ПМР, δ, м. д., J, Гц
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
16	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	136—137	4,02	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>3</sub> N	3,80	0,65	1,55 т (3H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ , J 8,0), 2,00 д (3H, CHCH <sub>3</sub> , J 7,5), 3,35 с (6H, $\overset{+}{N}CH_3$ ), 3,78 к (2H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ ), 4,13—4,69 м (1H, $\underline{CHBrCH_2}$ ), 4,91—5,22 м (1H, $\underline{CH_2CHBr}$ )
1в	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	75	143—144	3,58	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>3</sub> N	3,66	0,70	1,34 т (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ , J 8,0), 1,87 д (H, CHCH <sub>3</sub> , J 7,5), 3,16 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$ ), 3,58 к (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ ), 3,89—4,63 м (1H, $\underline{CHBrCH_2}$ ), 4,95—5,20 м (1H, $\underline{CH_2CHBr}$ )
1г	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	вязк.	3,75	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>3</sub> N	3,53	0,68	1,4) т (9H; $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ , J 8,0), 1,87 д и 1,91 д (3H, CHCH <sub>3</sub> , J 7,5), 3,58 к (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ ), 3,87—4,59 м (1H, $\underline{CHBrCH_2}$ ), 4,92—5,25 м (1H, $\underline{CH_2CHBr}$ )
1д	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>*</sup>	CH <sub>3</sub>	70	130—131	4,04	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> Br <sub>3</sub> N	3,55	0,62	1,80—2,25 м (6H, β,γ-CH <sub>2</sub> кольца), 2,00 д (3H, CHCH <sub>3</sub> , J 7,5), 3,33 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$ ), 3,42—3,80 м (H, α-CH <sub>2</sub> кольца), 4,11—4,56 м (1H, $\underline{CHBrCH_2}$ ), 4,95—5,20 м (1H, $\underline{CH_2CHBr}$ )

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Іе	$(\text{CH}_3)_6^*$	$\text{C}_2\text{H}_6$	60	вязк	3,66	$\text{C}_{11}\text{H}_{29}\text{S}_3\text{N}$	3,43	0,6
Іж	$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3$	80	вязк	3,62	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}$	3,41	0,6

\* Приведено значення  $R_f$ .

57	<p>1,40 т (3H, <math>\overset{+}{N}CH_2CH_3</math>, J 8.0) 1,9 д (3H, <math>CHCH_3</math>, J 7.5).  1,58 - 2,11 м (6H, <math>\beta</math>-<math>\gamma</math>-<math>CH_2</math> кольца). 3,22—3,54 м (6<sup>+</sup>,  <math>\overset{+}{N}CH_2CH_3</math> и <math>\alpha</math>-<math>CH_2</math> кольца). 4,15 - 4,69 м (1H, <math>CHBrCH_3</math>),  4,92—5,20 м (1H, <math>CH_2CHBr</math>)</p>
52	<p>1,60 м (6H, <math>\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3</math>). 1,85 д и 1,91 д (3H, <math>CHCH_3</math>,  J 7,5). 1,46 - 2,09 м (4H, <math>\overset{+}{N}CH_2CH_2CH_3</math>) 3,78 с (3H,  <math>\overset{+}{N}CH_3</math>). 2,93—3,63 м (4H, <math>\overset{+}{N}CH_2C_2H_5</math>) 3,16 - 4,60 м (1H,  <math>CHBrCH_3</math>). 4,90—5,12 м (1H, <math>CH_2CHBr</math>)</p>

Аммониевые соли содержащие 2,2,3-трибромпропильную группу (Va-г)  $R_2R'N^+-CH_2CBr_2CH_2Br^- Br^-$ 

№ соли	R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R <sub>f</sub>	Спектр ПМР, δ, м. д., J, Гц**
					Br <sup>-</sup>	N		Br <sup>-</sup>	N		
Va	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	75	108—109	20,00	3,70	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>3</sub> N	19,13	3,34	0,46	3,33 с (9H, $\overset{+}{N}CH_3$ ), 4,60 с (2H, CH <sub>2</sub> Br), 4,78 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2$ )
Vб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	76	87—88	17,87	3,34	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>3</sub> N	17,89	3,13	0,33	1,47 т (6H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ , J 7,2), 3,30 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$ ), 3,68 к (4H, $\overset{+}{N}CH_2CH_3$ ), 4,65 с (2H, CH <sub>2</sub> Br), 4,79 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2CBr_2$ )
Vв	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78	165—166	16,75	2,59	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>3</sub> N	16,16	2,82	0,41	3,23 с (6H, $\overset{+}{N}CH_3$ ), 4,66 с (2H, CH <sub>2</sub> Br), 4,80 уш. с (4H, $\overset{+}{N}CH_2Br$ и $\overset{+}{N}CH_2C_6H_5$ ), 7,80 м (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Vг	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> *	CH <sub>3</sub>	80	103—104	16,95	3,35	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> Br <sub>3</sub> N	17,40	3,05	0,45	1,67—2,44 м (6H, β,γ-CH <sub>2</sub> кольца), 3,47 с (3H, $\overset{+}{N}CH_3$ ), 3,80—4,11 м (4H, α-CH <sub>2</sub> кольца), 4,69 с (2H, CH <sub>2</sub> Br), 4,78 с (2H, $\overset{+}{N}CH_2$ ),

\* Приведено значение R<sub>2</sub>.\*\* В ИК спектрах солей (Va-г) имеются поглощения 580 см<sup>-1</sup>, характерные для связи C—Br, в случае соли Vв имеются поглощения и в области 750, 770, 1480 и 3065 см<sup>-1</sup>, характерные для однозамещенного бензольного кольца.

соли 16-ж получены бромированием соответствующих триалкил(2-бутенил)аммонийбромидов согласно методике [6]. Данные приведены в табл. 1.

*Взаимодействие аммониевых солей 16-ж с этанольным раствором гидроксида калия при 20—25°.* К раствору 0,02 моля солей 16-ж в 20 мл этанола при 20—25° прибавляли по каплям 0,02 моля 25% этанольного раствора гидроксида калия. После 24 ч выдерживания реакционной массы в тех же условиях фильтрованием отделяли выпавший осадок бромистого калия. Растворитель отгоняли в вакууме (40—50 мм рт. ст.). Остаток промывали абсолютным эфиром и сушили. В итоге получены смеси изомерных соединений II6-ж и III6-ж в соотношении 85:15; 70:30; 60:40; 55:45; 50:50 и 40:60, соответственно (согласно интегральной активности протонов  $\text{CBr}=\text{CH}-\text{CH}_3$  и  $\text{CH}=\text{CBrCH}_3$  групп при  $\delta$ , 7,02—7,04 и 6,44—6,46 м. д., соответственно). В ИК спектрах смеси солей имеются поглощения 595, 810, 1625, 3080  $\text{см}^{-1}$ , характерные для вышеуказанных групп.

*Синтез аммониевых солей, содержащих 2,2,3-трибромпропильную группу (Va-г).* К раствору 0,01 моля солей IVa-г в 25 мл воды при 20—25° прибавляли по каплям 0,03 моля брома. Через 4 ч осевший комплекс фильтровали, промывали водой и сушили. Разложение комплексов проводили их растворением в ацетоне марки «х.ч.». Через 6—8 мин выделяли осевшую соль, промывали абсолютным эфиром и сушили. Данные приведены в табл. 2. В случае соли IIa, как в вышеописанных условиях, так и при проведении реакции в этаноле при 60—70°, обратно получена исходная соль.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

ССХІІІ. ՏԱՐԱՍԱԿԱՆ ԳՈՐԾՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2,3-ԴԻԲՐՈՄՔՐՈՒՑԻ ԿՈՒՄՔ ԳԱՐՈՆԵԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԳԵՀԻՐՈՒՄԱՅԻՆ ՈՆԳԻՈՔԻՄԻԱՅԻ ՎՐԱ: 2,2,3-ՏՐԻԲՐՈՄՔՐՈՒՑԻ ԿՈՒՄՔ ԳԱՐՈՆԵԱԿՈՂ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱՎԻՐՈՒՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ:

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ե. Հ. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ա. Ե. ԵՎՍՏՐՈՊՈՎ, Լ. Ն. ԳՐԻՇԶԵՆԿՈ, Օ. Վ. ՇԱԱՌԻՐՈՎԱ, Վ. Ե. ՏԱՎՐՈՎՍԿԱՅԱ և Ա. Բ. ԲԱՐՅԱՆ

Ոչստանասիրվել է 2,3-դիբրոմմոմբուտիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի դեհիդրոբրոմացումը կալիումի հիդրօքսիդի ապիրտային լուծույթի ազդեցության տակ: Ցույց է տրվել ուսուցիչների ուսուցիչների վարակածությունը ամոնիումային ազոտի մոտ գտնվող ալիլի խմբերի տարածական շառավիղներով: 2-Բրոմ-2-պրոպենիլ խումբ պարունակող աղերի բրոմացմամբ ստացվել են 2,2,3-տրիբրոմպրոպիլ խումբ պարունակող աղեր, այն դեպքում երբ 2-բրոմ-2-պրոպենիլ խումբ պարունակող աղերի բրոմացումը չի բերում միացման արգամիքներին:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

### CCXIII. THE INFLUENCE OF THE STERIC FACTORS ON REGIOCHEMISTRY OF DEHYDROBROMINATION OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,3-DIBROMOBUTYL GROUP. SYNTHESIS AND ANTIVIRAL ACTIVITY OF AMMONIUM SALTS CONTAINING 2,2,3-TRIBROMOPROPYL GROUP

A. Kh. GYULNAZARIAN, T. A. SAHAKIAN, N. H. MARGARIAN,  
A. N. YEVSTROPOV, L. N. GRISHCHENKO, O. V. SHALAUROVA,  
V. E. YAVOROVSKAYA and A. T. BABAYAN

Dehydrobromination of ammonium salts containing 2,3-dibromobutyl group under the action of ethanolic solution of potassium hydroxide has been studied. The relationship between the regiochemistry of the reaction and the steric radius of alkyl groups at ammonium nitrogen has been found. By bromination of the salts containing 2-bromo-2-propenyl group the salts containing 2,2,3-tribromopropyl group have been synthesized, at the same time bromination of the salts containing 2-bromo-2-butenyl group doesn't result in the formation of addition reaction products.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Маркарян Н. О., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1991, т. 27, вып. 5, с. 947.
2. Buckles R. E., Badler J. M., Thurmzler R. J. — J. Org. Chem., 1962, v. 27, № 12, p. 4523.
3. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Евстропов А. Н., Яворовская В. Е., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 2, с. 752.
4. 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.
5. Маркарян Н. О., Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Евстропов А. Н. — Тезисы докладов X Конференции молодых ученых «Синтез и исследование биологически активных соединений», Рига, 1989, с. 36.
6. Гюльназарян А. Х., Саакян Т. А., Маркарян Н. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 2, с. 129.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 229—233 (1991 г.)*

УДК 547.333+547.313+547.314

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

#### ССХVI. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОПАРГИЛЬНУЮ И АЛЛИЛЬНОГО ТИПА ГРУППЫ

С. Т. КОЧАРЯН, А. М. ОСЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН,  
В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 1991

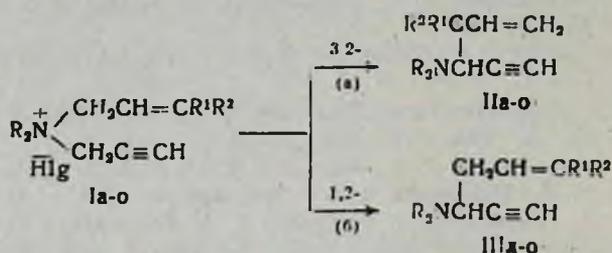
Показано, что соли аммония, содержащие наряду с пропаргильной группой аллильного типа, под действием бензольной суспензии гидроксида калия вступают в

перегруппировку Стивенса с образованием непредельных аминов с терминальной ацетиленовой связью. В случае солей с 3-метил-бутен-2-ильной группой образуется смесь продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок с преобладанием последних.

Табл. 3, библ. ссылок 4.

В литературе имеется сравнительно небольшое количество работ, посвященных изучению перегруппировки Стивенса аммониевых солей, содержащих пропаргильную группу [1—4]. Все эти работы относятся практически к таким аммониевым системам, в которых пропаргильная группа выступает в роли мигрирующей. Описывается лишь один пример, где пропаргильная группа выступает в качестве принимающей [4]. Так, было показано, что диэтилбензилпропаргиламонийбромид под действием порошка гидроксида калия с добавлением нескольких капель метанола образует 3-бензил-3-диэтиламинобутен-1 с 37% выходом.

Целью настоящей работы является изучение перегруппировки Стивенса аммониевых солей Ia-o, сочетающих пропаргильную и аллильную типа группы. Нами было показано, что при применении бензольной суспензии гидроксида калия (70—75°) указанные соли можно успешно вовлечь в перегруппировку, в результате чего получают непредельные амины с терминальной ацетиленовой связью (табл. 1).



а-д. R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H; е, ж, з. R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; и, к. R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; л-о. R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>; а, е, и, л. R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б, ж, к, м. R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; в R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; г, з, н. R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; д, о. R<sub>2</sub>=O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; Hlg=Cl (а); Br (а-к, м-о).

Из вышеприведенной схемы видно, что для солей Ia-o возможна как 3,2-перегруппировка (а), так и 1,2-перегруппировка Стивенса (б). Нетрудно заметить, что выбор между этими направлениями можно сделать только на основании результатов перегруппировки солей Ie-o, содержащих γ-заместитель в мигрирующей группе. Согласно экспериментальным данным, соли е кротильной и циннамильной группами (Ie-к) из возможных перегруппировок вступают только в 3,2-перегруппировку (данные ИК и ПМР спектров).

В случае солей с γ,γ-диметилаллильной группой (Il-o) образуется смесь продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок с большим преобладанием вторых. Образование продуктов 1,2-перегруппировки, по-видимому, можно объяснить наличием двух метильных групп в γ-положении мигрирующей группы, создающих дополнительные стерические препятствия для осуществления 3,2-перегруппировки Стивенса.

Было изучено влияние природы алкильных групп у атома азота на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок (табл. 2).

Таблица 1

Физико химические характеристики соединений IIa-к и IIo + III-o

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм. (т. пл., °С)	$n_D^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
IIa	43	55—60/48	1,4484	77,82	11,12	11,78	77,36	11,36	11,28
IIб	56	68—70/35	1,4456	78,03	11,21	9,79	78,88	11,92	9,20
IIв	50	68—70/40	1,4518	79,13	12,76	7,02	79,93	12,30	7,77
IIг	67	53—54/3	1,5110	80,74	10,89	8,05	80,43	11,05	8,53
IIд	79	68—70/2	1,4850	72,85	9,12	8,78	73,30	9,71	8,43
IIе	58	67/46	1,4478	78,89	11,15	10,01	78,21	11,67	10,13
IIж	54,5	79—82/25	1,4453	79,85	11,91	8,75	79,45	12,12	8,42
IIз	35	61—65/5	1,4746	80,13	11,91	7,05	80,84	11,31	7,85
IIи	41	98—105/3 (48—52)	—	83,15	9,75	6,13	83,95	9,06	6,99
IIк	35	102—110/4	1,527	84,00	9,00	6,99	84,16	9,71	6,13
IIл + IIIл	42	52—51/19	1,4521	78,11	11,12	9,87	78,88	11,92	9,20
IIм + IIIм	68	68—71/17	1,4516	80,11	11,15	7,12	80,38	11,80	7,81
IIн + IIIн	28	88—93/8	1,4760	81,15	11,71	7,53	81,61	11,06	7,32
IIо + IIIо	43	89—94/5	1,4817	74,03	9,98	7,86	74,57	9,90	7,25

Таблица 2

Влияние размера алкильных групп у азота на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок солей II-o

Соединение	R <sub>2</sub>	Содержание продуктов, %	
		1,2-перегруппировки	3,2-перегруппировки
IIл	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23	77
IIм	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	31	69
IIн	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	28	72
IIо	O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	29	71

Как видно из данных табл. 2, природа алкильных групп у атома азота существенно не влияет на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок солей II-o.

Строение продуктов перегруппировки установлено данными ИК и ПМР спектров, а чистота проверена методом ГЖХ.

В ИК спектрах соединений IIa-к имеются полосы поглощений, характерные для концевой винильной (915—925, 975—990, 1635—1645, 3080—3090 см<sup>-1</sup>) и ацетиленовой групп (2110—2120, 3300—3320 см<sup>-1</sup>), в случае же смеси продуктов 3,2- и 1,2-перегруппировок Стивенса IIл-o и IIIл-o наряду с вышеуказанными имеются также полосы поглощений в области 1680—1685 см<sup>-1</sup>, характерные для замещенной двойной связи.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборах „UR-20\*“ и „Specord IR-75\*“ в тонком слое, и спектры ПМР — на приборе „Perkin-Elmer R-12B\*“ (60 МГц) в  $\text{CCl}_4$ , внутренний стандарт — ГМДС. ГЖХ проводилась на приборах „ЛХМ-8МД\*“ и „ЛХМ-80\*“ с детектором по теплопроводности. Колонки — 15% „Arlezon L“ на хроматоне N-W-HMDS\*  $l = 2 \text{ м}$ ,  $d = 3 \text{ мм}$ , скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин,  $T = 150-220^\circ$ .

Соли Ia-o получены взаимодействием пропаргилбромида с соответствующими диалкил (алкен-2-ил) аминами.

*Общее описание перегруппировки Стивенса солей Ia-o.* К 0,02—0,08 моля соли в абс. бензоле порциями прибавляли 0,04—0,16 моля порошкообразного гидроксида калия\*. После окончания слабой экзотермической реакции реакцию смесь кипятили 30—40 мин. Бензольный раствор декантировали, реакционный остаток промывали эфиром, сушили сульфатом магния. Перегонкой выделяли продукты реакции (табл. 1). ПМР спектры некоторых продуктов перегруппировки приведены в табл. 3.

Таблица 3

Спектры ПМР соединений Ia, Ib, Ic, Id, Ie, If, Ig, Ih, Ii и Io

Соединение	Спектр ПМР ( $\text{CCl}_4$ ), $\tau$ , м. д.
Ia	1,1—2,7 м (3H, $\text{CH}_3$ , $\equiv \text{CH}$ ); 2,15 с (6H, $\text{NCH}_3$ ); 3,1—3,45 м (1H, $\text{NCH}$ ); 4,85—5,3 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,55—6,1 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
Ib	1,3—1,7 м (6H, $\beta$ - $\text{CH}_2$ ); 2,18 д (1H, $\equiv \text{CH}$ ); 2,2—2,8 м (6H, $\text{CHCH}_2$ , $\alpha$ - $\text{CH}_2$ ); 3,1—3,5 м (1H, $\text{NCH}$ ); 4,9—5,3 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,55—6,25 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
Ic	0,97 и 1,05 д (3H, $\text{CH}_2\text{CH}$ , $J=7 \text{ Гц}$ ); 2,04 д (1H, $\equiv \text{CH}$ ); 2,12 с (6H, $\text{NCH}_3$ ); 2,7—3,1 м (2H, $\text{NCHCH}$ ); 4,7—5,2 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,5—6,15 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
Id	1,90 д (1H, $\equiv \text{CH}$ ); 2,16 с (6H, $\text{NCH}_3$ ); 3,1—3,4 м (2H, $\text{NCHCH}$ ); 4,6—5,1 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,5—6,5 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ ); 7,14 с (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
Ie	0,87 т (6H, $\text{CH}_3$ ); 1,79 д (1H, $\equiv \text{CH}$ , $J=2,6 \text{ Гц}$ ); 2,28 к (4H, $\text{NCH}_2$ ); 3,2—3,5 м (2H, $\text{NCHCH}$ ); 4,5—5,1 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,6—6,5 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ ); 7,2 с (5H, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
If	0,92 т (6H, $\text{CH}_3$ ); 2,12 д (1H, $\equiv \text{CH}$ , $J=2,6 \text{ Гц}$ ); 2,38 к (4H, $\text{NCH}_2$ ); 3,07 д (1H, $\text{NCH}$ , $J=2,6 \text{ Гц}$ ); 4,7—5,1 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,78—6,3 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ ); 1,00 с и 1,06 с (6H, $\text{CH}_3\text{C}$ )
Ilg	0,98 т (6H, $\text{CH}_3$ ); 1,65 м (6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ); 2,12 д (1H, $\equiv \text{CH}$ ); 2,46 к (4H, $\text{NCH}_2$ ); 2,15—2,7 м (3H, $\text{CHCH}_2$ ); 4,9—5,3 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
Ih	1,01 с и 1,08 с (6H, $\text{CH}_3\text{C}$ ); 2,1—2,9 м (5H, $\equiv \text{CH}$ , $\text{NCH}_2$ ); 3,12 д (1H, $\text{NCH}$ , $J=2,6 \text{ Гц}$ ); 3,5—3,8 м (4H, $\text{OCH}_2$ ); 4,8—5,25 м (2H, $\text{CH}_2=$ ); 5,98—6,5 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
Iio	1,7 м (6H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ); 2,1—2,9 м (8H, $\equiv \text{CH}$ , $\text{NCHCH}_2$ , $\text{NCH}_2$ ); 3,5—3,8 м (4H, $\text{OCH}_2$ ); 4,8—5,2 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )

\* Для начала реакции добавляли несколько капель абс. метанола.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CCXVI. ԳՐՈՂԱՐԳԻՒ ԵՎ ԱԼԻԱՑԻՆ ՏԻՊԻ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ  
ԱՂԵՐԻ ՍՏՎԵՆՍՅԱՆ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ս. Տ. ԺՈՉԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՕՍՅԱՆ, Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ.

Ցույց է տրվել, որ պրոպարգիլ լամբի հետ մեկտեղ արլային տիպի խումբ պարունակող ամոնիոամալին աղերը կալիումի հիդրօքսիդի բենզոլային սուսպենզիայի աղղեցովյամբ ենթարկվում են Ստիվենսի 3,2-վերախմբավորման՝ առաջացնելով ծայրային ացետիլենային կապ պարունակող շհագեցած ամիններ: 3-Մեթիլբուտեն-2-իլ խումբ պարունակող աղերի դեպքում ստացվում են 1,2- և 3,2-վերախմբավորման արգասիքների խառնուրդ, վերջիններին գերակշռություն:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES  
AND AMMONIUM COMPOUNDS

(CXVI. STEVENS' REARRANGMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING  
PROPARGYL AND ALLYL TYPE GROUPS

S. T. KOCHARIAN, A. M. OSIAN, V. E. KARAPETIAN, V. V. GRIGORIAN  
and A. T. BABAYAN

It has been shown that ammonium salts containing propargyl group together with allyl type group undergo Stevens' rearrangement under the action of benzene suspension of potassium hydroxide resulting in the formation of unsaturated amines with terminal acetylenic bond. In the case of 4-methyl-2-butenyl group a mixture of the products of 1,2- and 3,2-rearrangement with prevailing of the latter is formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — ДАН АрмССР, 1974, т. 58, № 2, с. 100.
2. Кочарян С. Т., Восканян В. С., Разина Т. Л., Бабалян А. Т. — ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 9, с. 1881.
3. Кочарян С. Т., Карапетян В. Е., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 9, с. 586.
4. Бабалян А. Т., Ананян Э. С., Чухаджян Э. О. — Арм. хим. ж., 1969, т. 22, № 10, с. 894.

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СLXXXVI. ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 3,4,5-ТРИХЛОРТЕНИЛЬНУЮ ГРУППУ

В. Е. КАРАПЕТЯН, С. Т. КОЧАРЯН, А. Н. АКОПЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 V 1989

Показано, что аммониевые соли, содержащие наряду с 3,4,5-трихлортенильной (бензильную или аллильную) группу, под действием бензольной суспензии порошка едкого кали гладко подвергаются соответственно 1,2- или 3,2-перегруппировке Стивенса с образованием производных 3,4,5-трихлортиофена. Соли, содержащие 3-метил-2-бутенильную группу, в тех же условиях образуют смесь продуктов названных перегруппировок Стивенса.

Согласно полученным данным, 3,4,5-трихлортенильная группа во всех случаях выступает в качестве принимающей.

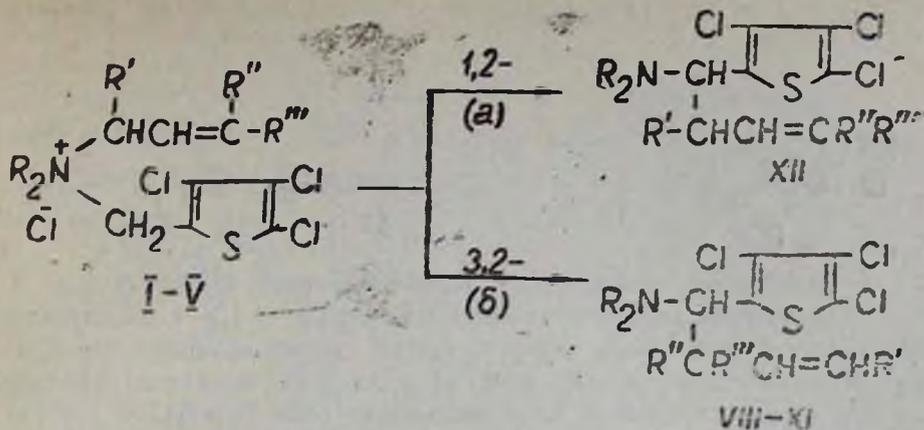
Табл. 2, библиографические ссылки 8.

Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих тенильную группу, известна в литературе [1—3]. В зависимости от структуры аммониевого иона тенильная группа может участвовать в перегруппировке как в качестве мигрирующей [1—3], так и принимающей [3].

Настоящее сообщение посвящено изучению стивенсовской перегруппировки аммониевых солей I—VII, содержащих наряду с группой аллильного типа или бензильной 3,4,5-трихлортенильную, под действием бензольной суспензии порошка едкого кали при 60—70°.

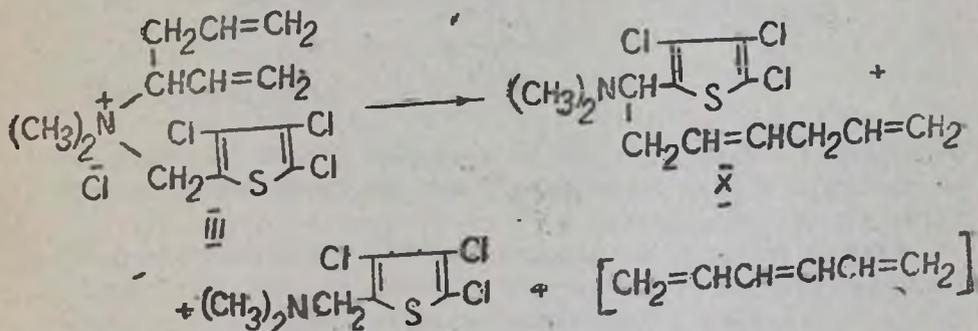
Предполагалось, что при перегруппировке солей I—VII благодаря наличию атомов хлора в тиофеновом кольце тенильная группа должна выступать в качестве принимающей. При этом в случае солей, содержащих группу аллильного типа, можно было ожидать образования продуктов как 1,2-, так и 3,2-перегруппировок Стивенса. Однако не исключаются и другие возможные направления перегруппировки, когда в роли принимающей выступает уже аллильная группа.

Опыты показали (табл. 1, 2), что в указанных условиях соль с аллильной группой I образует индивидуальное соединение VIII. Согласно данным ИК и ПМР спектров, перегруппировка соли с кротильной группой II сопровождается аллильной изомеризацией мигрирующей группы с образованием диастереомерных соединений с соотношением ~3:1, т. е. 3,4,5-трихлортенильная группа как и предполагалось, участвует в перегруппировке в качестве принимающей. Данные, полученные относительно соли II, дают основание предположить, что и в случае соли I 3,4,5-трихлортенильная группа является принимающей, а миграция аллильной группы сопровождается инверсией.



III, R' = R'' = R''' = H; II, IX, R = R'' = H, R''' = CH<sub>3</sub>; III, X, R' = CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, -R''' = H; IV, V, XI, XII, R = H, R' = R''' = CH<sub>3</sub>; I-IV, XIa, XIIa, R = CH<sub>3</sub>; V, XIb, XIIb, R<sub>2</sub> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.

Изучена также перегруппировка соли III, содержащей α-аллильный заместитель в мигрирующей группе. Как и следовало ожидать, перегруппировка соли III происходит с аллильной изомеризацией мигрирующей группы с образованием продукта X с длинной углеродной цепью (3,2-перегруппировка).

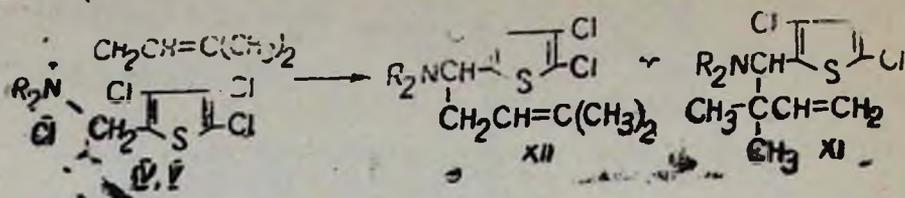


Следует отметить, что наряду с продуктами перегруппировки образуются и продукты β-отщепления, что, по-видимому, можно объяснить наличием подвижного β-водородного атома в β,γ-непредельной группе в соли III. Процентное соотношение продукта перегруппировки X и диметил-(3,4,5-трихлортенил)амин составляет ~75:25, соответственно (ПМР).

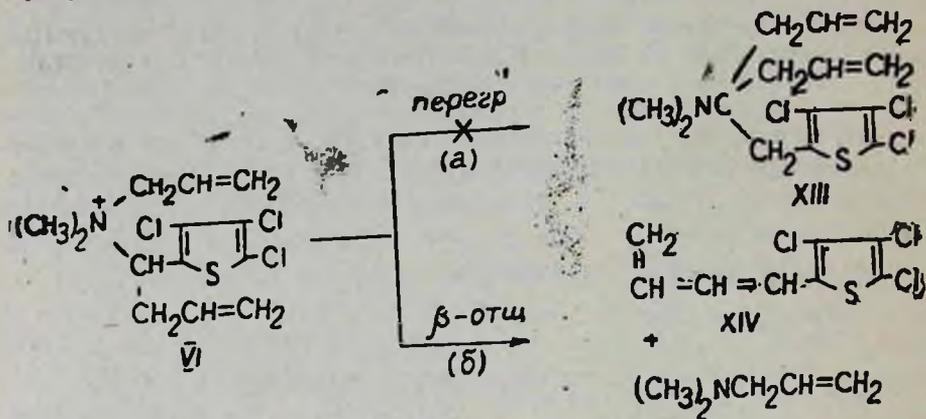
Согласно спектральным данным, при перегруппировке аммониевых солей IV и V, содержащих 3-метил-2-бутенильную группу, получается смесь продуктов 1,2- и 3,2-перегруппировок Стивенса (табл. 1). Такое поведение солей IV и V, по всей вероятности, объясняется дополнительными стерическими затруднениями, вызванными двумя метильными группами в γ-положении мигрирующей группы.

Как видно из данных табл. 1, природа алкильной группы у азота не оказывает заметного влияния на конкуренцию 1,2- и 3,2-перегруппировок. Так, при перегруппировке солей IV и V процентное соот-

ношение этих продуктов составляет ~ 45:55 и ~ 50:50, соответственно (ПМР).



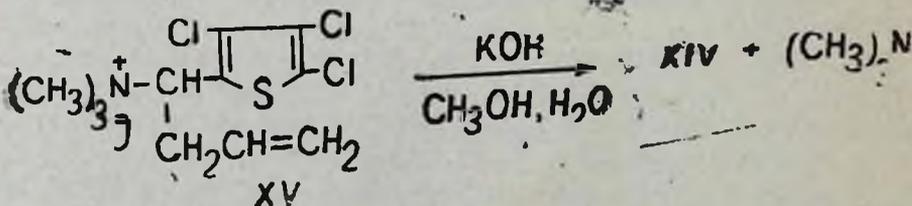
Определенный интерес представляло изучение поведения соли VI, в случае которой, аналогично соли III, наряду с 1,2- и 3,2-перегруппировками может иметь место и третья конкурирующая реакция — β-отщепление. Для синтеза соли VI в качестве исходного аминного продукта служил продукт перегруппировки соли I—VIII.



Эксперимент показал, что соль VI в отличие от соли III подвергается β-отщеплению с образованием 2-(1,3-бутадиенил)-3,4,5-трихлортиофена (XIV) и диметилаллиламина.

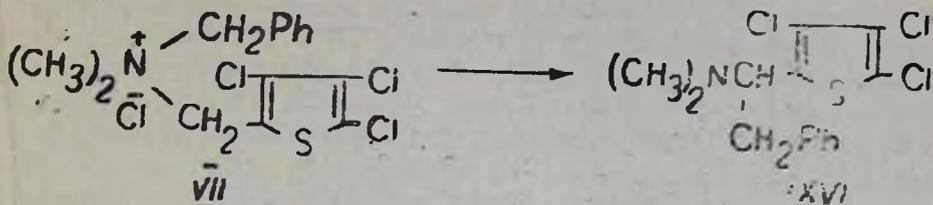
Следует отметить, что аналоги соли VI, содержащие вместо 3,4,5-трихлортиофенильной карбоалкокси- [4], ацетил- [5] или циано- [6] группу, в основном подвергаются перегруппировке.

Строение соединения XIV подтверждено данными ИК и ПМР спектров, а также расщеплением триметил-(α-аллил-3,4,5-трихлортиофенил)аммонийиодида (XV), в результате которого с высокими выходами получены 2-(1,3-бутадиенил)-3,4,5-трихлортиофен (XIV) и триметиламин.



В случае соли с бензильной группой VII теоретически возможны как перегруппировка Стивенса, так и Соммле. Согласно данным ИК и ПМР спектров, при взаимодействии соли VII с порошком едкого

кали и в бензоле, и в диоксане получается только продукт перегруппировки Стивенса XVI. В ПМР спектре продукта перегруппировки XVI наблюдаются сигналы, характерные для протонов в CH<sub>2</sub>CH фрагменте (ABX система) (табл. 2).



Исходя из данных ПМР спектров, трудно сделать вывод, какая из двух групп—бензильная или 3,4,5-трихлортенильная является принимающей при перегруппировке соли VII. Однако в виду того, что обычно мигрирующая способность бензильной группы больше аллильной [7], а в аммониевых солях I—VI всегда мигрирует аллильная группа, можно предположить, что при перегруппировке соли VII 3,4,5-трихлортенильная группа выступает в роли принимающей.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров (табл. 1, 2).

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборах «UR-10» и «UR-20», спектры ПМР— в CCl<sub>4</sub> на приборах „Perkin-Elmer R-12B» и «Tesla BS 467» с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены относительно ТМС. ГЖХ анализ проводили на приборе «ЛХМ-8МД», колонка— силиконовый эластомер Е-301 5% на хроматоне N—AW—НМДС (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 180—220°, l = 2 м, d = 3 мм.

*Общее описание перегруппировки солей I—VII.* К 0,01—0,02 моля соли в ~20 мл абс. бензола добавляли 0,02—0,04 моля порошка едкого кали и нагревали при 60—70° в течение 30—45 мин\*. Затем добавляли воду, отделяли органический слой, а водный экстрагировали эфиром. Объединенные бензольно-эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После отгонки растворителей продукты VIII, IX и XIa+XIIa выделяли перегонкой в вакууме в атмосфере азота. В случае солей III и VII продукты реакции подкисляли, промывали эфиром, к остатку добавляли эфир и обрабатывали поташем. Отделяли эфирный слой и сушили его сульфатом магния. После отгонки эфира остаток выдерживали в вакууме (5 мм рт ст) при 45—50° и идентифицировали. Соединения XIб+XIIб идентифицировались после отгонки растворителей.

Аналогично проводилось взаимодействие соли VII в диоксане при 60—70°.

Для начала реакции добавляли несколько капель абс. метанола.

Таблица 1

Результаты перегруппировки солей I—V, VII под действием порошкообразного едкого кали в бензоле 60—70°

Исходная соль (т. пл., °C)	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	ИК сп-ктр, см <sup>-1</sup>	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
I (15—167)	VIII	72,5	135—136/4	1,5550	930, 990, 1050, 1520, 1540, 1640, 3080	42,10	4,36	11,18	42,20	4,25	11,26
II (160—168)	IX	69	121—125/1	1,5568	920, 990, 1020, 1050, 1640, 3080,	44,46	5,01	10,20	44,24	4,72	10,73
III (—*)	X	44	—	—	920, 990, 970, 1055, 1620, 1540, 1640, 1680, 3080	48,57	4,35	9,39	48,69	4,97	9,67
IV (169—170)	XIa + XIIa	47	133—136/3	1,5570	810, 930, 990, 1055, 1510, 1640, 1680, 3080	46,45	5,10	10,72	46,10	5,16	10,25
V (146—147)	XIb + XIIb	93	—	—	820, 940, 995, 1050, 1520, 1640, 1600, 3080	51,00	5,60	9,30	51,08	5,72	9,60
VII (181—182)	XVI	66,1	—	—	710, 740, 1050, 1520, 1540, 1600, 3030, 360, 3080	50,28	4,59	9,5	50,24	4,22	9,59

\* Соль гигроскопична.

*Перегруппировка диметил-(3-гексадиенил-1,5) (3,4,5-трихлортенил)-аммонийхлорида (III).* Аналогично общему описанию из 4,9 г (0,014 моля) соли III и 1,6 г (0,028 моля) порошка едкого кали после отгонки растворителей получили 3,2 г вещества, подкислением и последующим подщелочением которого выделили 0,5 г смолообразного псаминного продукта и 2,2 г смеси 2-(1-N,N-диметиламино-3,6-гептадиенил)-3,4,5-трихлортиофена (X) и диметил-(3,4,5-трихлортенил)amina. Из этой смеси в атмосфере азота отогнали 0,4 г (20%) диметил-(3,4,5-трихлортенил)amina (при температуре масляной бани 145—150°), т. кип. 106°/2,  $n_D^{20}$  1,5580 [8]. Отогнанный диметил-(3,4,5-трихлортенил)амин идентифицировали методом ГЖХ сравнением с заводским образцом. В реакционной колбе остается 2 г (44%) практически чистого продукта X.

Таблица 2

Спектры ПАР соединений VIII—XII и XVI

Соединение	$\nu, \text{м. д.} (\text{Cl}_2)$
VIII	2,20 с (6H, NCH <sub>3</sub> ); 2,2—2,6 м (2H, CH <sub>2</sub> ); 3,85 д.д (1H, NCH, 8,6; 6,6 Гц); 4,7—5,2 м (2H, CH <sub>2</sub> -); 5,6 м (1H, CH=, 17,2; 9,4; 6,1 Гц)
IX	0,98 и 1,15 д (3H, CCH <sub>3</sub> , 6,6 Гц); 2,25 и 2,27 с (6H, NCH <sub>3</sub> ); 2,2—2,8 м (1H, NCH <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ); 3,92 и 3,97 д (1H, NCH, 9,3 Гц); 4,9—5,2 м (2H, CH <sub>2</sub> =); 5,4—6,2 м (1H, CH-)
X	2,19 с (6H, NCH <sub>3</sub> ); 2,2—2,6 м (4H, CH <sub>2</sub> ); 3,81 д.д (1H, NCH, 8,6; 6,6 Гц); 4,7—5,2 м (2H, CH <sub>2</sub> -); 5,2—6,0 м (3H, CH=)
XIa	0,97 и 1,20 с (6H, CH <sub>3</sub> C); 2,24 с (6H, NCH <sub>3</sub> ); 4,05 с (1H, NCH); 4,9—5,2 м (2H, CH <sub>2</sub> -); 6,03 д.д (1H, CH=, 17,3; 9,4 Гц)
XIa	1,53 и 1,65 уш. (6H, CH <sub>3</sub> C=); 2,24 с (6H, NCH <sub>3</sub> ); 2,2—2,6 м (2H, CCH <sub>3</sub> ); 3,83 д.д (1H, NCH, 8,0; 5,8 Гц); 5,05 м (1H, CH=)
XIb	0,96 и 1,20 с (6H, CH <sub>3</sub> C); 1,3—1,8 м (6H, $\beta$ , $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 2,1—2,8 м (4H, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 4,06 с (1H, NCH); 4,9—5,3 м (2H, CH <sub>2</sub> =); 6,04 д.д (1H, CH=, 17,4; 9,5 Гц)
XIb	1,3—1,8 м (12H, CH <sub>3</sub> C=, $\beta$ , $\gamma$ -CH <sub>2</sub> ); 2,1—2,8 м (6H, CH <sub>2</sub> C=, $\alpha$ -CH <sub>2</sub> ); 3,82 д.д (1H, NCH, 8,0; 5,8 Гц); 5,03 м (1H, CH=)
XVI	2,30 с (6H, NCH <sub>3</sub> ); 2,77 и 3,15 м (2H, CH <sub>2</sub> , 13,9; 9,3; 5,9 Гц); 4,13 д.д (1H, NCH); 7,0—7,3 м (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

*Взаимодействие диметилаллил-( $\alpha$ -аллил-3,4,5-трихлортенил)аммонийбромид (VI) с едким кали в кипящем бензоле.* Аналогично предыдущему опыту из 3 г (0,0074 моля) соли VI и 0,8 г (0,015 моля) порошка едкого кали получили 1,6 г красной очень вязкой жидкости. После промывания гексаном получили 0,9 г (50%) не раствори-

мого в гексане 2-(1,3-бутадиенил)3,4,5-трихлортиофена (XIV). Най-  
дено, %: С 40,53; Н 2,41; Cl 44,53.  $C_{11}H_5Cl_3S$ . Вычислено, %: С 40,11;  
Н 2,10; Cl 44,40. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 920, 950, 960, 995, 1605, 1630, 3040,  
3100. ПМР спектр,  $\delta$ , м.  $\delta$ .: 5,1—5,6 м (2H,  $CH_2=$ ); 6,1—6,8 м (3H,  
 $CH=$ ).

При стоянии соединение XIV постепенно полимеризуется.

*Щелочное расщепление триметил(- $\alpha$ -аллил-3,4,5-трихлортиенил)ам-  
монийиодида (XV). К 1,5 г (0,0035 моля) соли XV в ~6 мл бензола и  
~2 мл метанола добавили водный раствор 0,6 г (0,01 моля) едкого  
кала и нагревали при 60—70° в течение 30 мин. Органический слой  
отделили от водного, водный несколько раз экстрагировали эфиром.  
Объединенные эфирно-бензольные вытяжки сушили сульфатом магния.  
После отгонки растворителей получили 0,8 г (94%) 2-(1,3-бутади-  
нил)-3,4,5-трихлортиофена (XIV).*

Для улавливания образующегося триметиламина была поставлена  
ловушка с титрованным раствором соляной кислоты. Количество три-  
метиламина определяли обратным титрованием соляной кислоты. От-  
титровано 88% триметиламина, т. пл. пикрата 215—216°.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLXXXVI. 3,4,5-ՏՐԻՔԼՈՐԹԵՆԻԿ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՑԱՆ  
ՎԵՐԱԵՄԲԱՎՈՐՈՒՄԸ

Վ. Ե. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ա. Ն. ՀԱԿՈԲՅԱՆ Լ Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 3,4,5-տրիքլորթենիլ խմբի հետ մեկտեղ բենզիլ կամ  
ալիլային տիպի խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը փոշի կաշիումի  
հիդրօքսիդի բենզոլային սուսպենդիայի ազդեցությամբ ենթարկվում են հա-  
մապատասխանաբար ստիվենսյան 1,2- կամ 3,2-վերախմբավորումների՝  
առաջացնելով 3,4,5-տրիքլորթիոֆենիլ ածանցյալներու 3-Մեթիլ-2-բուտենիլ  
խումբ պարունակող ամոնիումային աղերը նույն պայմաններում առաջաց-  
նում են ստիվենսյան նշված վերախմբավորումների արգասիքների խառնուրդ:  
Համաձայն ստացված տվյալների 3,4,5-տրիքլորթենիլ խումբը բոլոր  
դեպքերում հանդես է գալիս որպես ընդունող խումբ:

## INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXXXVI. STEVENS' REARRANGEMENT OF AN AMMONIUM SALTS  
CONTAINING 3,4,5-TRICHLOROETHENYL GROUP

V. Ye. KARAPETIAN, S. T. KOCHARIAN, A. N. HAKOPIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that ammonium salts containing 3,4,5 trichloro-  
thenyl group together with benzyl or allyl type group readily undergo  
Stevens' 1,2-rearrangement or 3,2-rearrangement respectively under the  
action of benzene suspension of potassium hydroxide resulting in the  
formation of 3,4,5-trichlorothiophene. The salts containing 3-methyl-2-

butenyl group under similar conditions form the mixture of the above mentioned Stevens' rearrangement products.

According to data obtained 3,4,5-trichlorothenyl group in all cases acts as acceptor.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабалян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджян С. М. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 403.
2. Paul S., Tchelitcheff S. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, № 5, p. 2134.
3. Glumant A. G., Lombini C., Lercher G., Lepley A. R. — J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 217.
4. Кочарян С. Т., Григорян В. В., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 11, с. 833.
5. Григорян В. В., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 6, с. 451.
6. Кочарян С. Т., Григорян В. В., Восканян В. С., Паносян Г. А., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 9, с. 562.
7. Thomson T., Stevens J. S. — J. Chem. Soc., 1932, № 1, p. 69.
8. Саякян А. М., Сафарян А. А., Аюбян А. Н. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 826.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 241—245 (1991 г.)

УДК 547.759.4'677+541.128

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### ССХІV. ПОВЕДЕНИЕ ХЛОРИСТЫХ ДИАЛКИЛМЕТАЛЛИЛ(3- $\alpha$ -НАФТИЛ-ПРОПАРГИЛ)АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Э. О. ЧУХАДЖЯН, К. Г. ШАХАТУНИ, Э. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 1991

Хлористые диалкилметаллил(3- $\alpha$ -нафтилпропаргил)аммониевые соли в условиях основного катализа в основном подвергаются внутримолекулярной диевовой конденсации, образуя 2,2-диалкил-3 $\alpha$ -метил-3 $\alpha$ ,4-дигидронафт[*f*]изоиндолиновые соли.

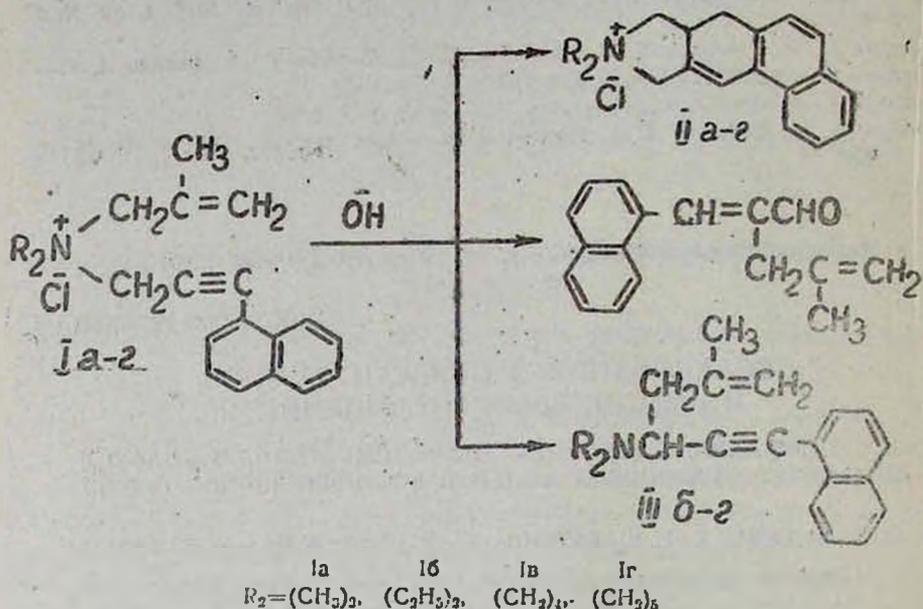
Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Известно, что диалкилметаллил(3-фенилпропаргил)аммониевые соли в отличие от 3-алкенилпропаргильных аналогов [1, 2] в условиях основного катализа не циклизуются, подвергаются исключительно перегруппировке-расщеплению. Наблюдаемое явление можно объяснить большей склонностью металлильной группы вовлекаться в перегруппировку-расщепление в качестве  $\beta$ ,  $\gamma$ -непредельной группы [3] и меньшей нуклеофильностью орто-положения ароматического кольца 3-фенилпропаргильной группы по сравнению с  $\omega$ -углеродным атомом 3-алкенилпропаргильной группы.

В продолжение исследований в этой области изучено взаимодействие хлористых диалкилметаллил(3- $\alpha$ -нафтилпропаргил)аммониевых

солей Ia-г с водной щелочью. Следовало ожидать, что 3- $\alpha$ -нафтилпропаргильная группа по сравнению с 3-фенилпропаргильной должна обладать большей склонностью вступать в циклизацию в качестве потенциального диенового фрагмента, т. к. энергия, необходимая для нарушения ароматичности одного из колец нафталина, меньше таковой бензольного кольца.

Действительно, соли Ia-г в отличие от 3-фенилпропаргильных аналогов в присутствии 0,2 г-экв водной щелочи на 1 г-моль исходной соли при нагревании (90—92°) в течение 2—3 ч в основном подвергаются внутримолекулярной диеновой конденсации с образованием хлористых 2,2-диалкил-3 $\alpha$ -метил-3 $\alpha$ ,4-дигидронафт[1]изоиндолиниевых солей IIa-г с 54—62% выходами.



Имеет место также перегруппировка-расщепление (8—10%). В случае солей Ib и Ig были выделены продукты стивенсовской перегруппировки (6 и 10%, соответственно).

Таким образом, разработан доступный способ получения конденсированных аналогов дигидроизоиндолиниевых солей с метильным заместителем в положении 3 $\alpha$  изоиндолиниевского цикла, синтез которых иными путями трудно доступен.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20». Образцы готовили в виде таблеток с KBr или в вазелиновом масле. УФ спектры получены в этаноле на приборе «Specord UV-vis». ТСХ выполнена на пластинках «Silufol UV-254» в системе *n*-бутанол—этанол—вода—уксусная кислота (8:2:3:1).

Исходные соли Ia-г количественно получены взаимодействием диалкил-3- $\alpha$ -нафтилпропаргиламинов с хлористым металллом в ацето-

Характеристики исходных (Ia-г) и циклических (I'a-г) солей

Соединение (т. пл., °С, из этанола)	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$ (УФ спектр, $\lambda_{\text{max}}, \text{н.м.}$ )	Найдено, %		Вычислено, %		Брутто- формула	Соединение (т. пл., °С, из этанола)	Найдено, %		$R_f$	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$ (УФ спектр $\lambda_{\text{max}}, \text{н.м.}$ )	Выход, %
		N	Cl	N	Cl			N	Cl			
Ia (139)	780, 1500, 1640, 1590, 1640, 2240 (222, 205, 287, 310)	4,65	11,55	4,67	11,85	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClN}$	IIa (236)	4,95	12,07	0,34	730, 755, 770, 810, 1520, 1590, 1650 (238, 320, 335)	54
Iб (141)	730, 780, 940, 1590, 1640, 2230 (230, 29), 305, 318)	4,30	11,07	4,27	10,84	$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{ClN}$	I'б (242)	4,45	10,92	0,32	730, 780, 820, 1510, 1585, 1610, 3040, 3060, 3080 (240, 305, 320, 335)	62
Iв (149)	730, 780, 1600, 1640, 2230, 360 (225, 285, 295, 315)	4,17	11,12	4,30	10,91	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ClN}$	IIв (300)	4,30	10,91	0,35	730, 780, 820, 1510, 1585, 3040 (235, 320, 335)	62
Iг (55)	750, 780, 785, 1510, 1585, 2240 (228, 290, 305, 312)	4,39	10,19	4,12	10,46	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ClN}$	IIг	4,00	10,39	0,30	745, 770, 810, 1515, 1590, 1620 (235, 305, 320, 335)	60

\* В ИК спектрах циклических солей IIа-г отсутствуют полосы поглощения двузамещенной  $\text{C}\equiv\text{C}$  при  $2230-2240 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{>C}-\text{CH}_2$  при  $1640 \text{ см}^{-1}$ , характерные для солей Ia-г; обнаружены характерные полосы поглощения 1,2,2,4-тетразамещенного бензольного кольца при  $810 \text{ см}^{-1}$ .

В УФ спектрах циклических солей наблюдается смещение характерных для нафталинового кольца максимумов поглощения в более длинноволновую область.

нитриле. Синтез исходных аминов приведен в работах [4, 5]. Физико-химические характеристики, относящиеся к исходным и циклическим солям, приведены в таблице.

*Общая методика циклизации хлористых солей диалкилметаллил(3- $\alpha$ -нафтилпропаргил)аммония (Ia-г).* К раствору, содержащему 0,008—0,009 моля исходной соли в 5—6 мл воды, через капельную воронку прибавляют 0,8—0,9 мл 2 н раствора едкого кали (молярное соотношение соль:основание, 5:1). Саморазогревания не наблюдается. Реакционную смесь нагревают при 90—92° в течение 3 ч, затем экстрагируют эфиром для удаления побочных продуктов. Из водного раствора фильтрованием выделяют продукт циклизации (табл.). Эфирный экстракт подкисляют соляной кислотой и солянокислый слой отделяют от эфирного. Из эфирного слоя в качестве неаминного продукта во всех случаях получают  $\alpha$ -металлил- $\beta$ -( $\alpha$ -нафтил)пропеналь с 16, 8, 15 и 17% выходами, соответственно; т. пл. 73°. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 930, 950, 1640 (несопр. двойная связь), 1510, 1590 (сопр. двойная связь), 1680 ( $\alpha, \beta$ -непредельная  $\text{C}=\text{C}-\text{CHO}$ -группа), 2720 (альдегидный  $\text{CH}$ ), 3040 (аром.  $\text{CH}$ ). Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 181°. Найдено, %: С 66,99; Н 5,00; N 13,31.  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: С 66,35; Н 4,81; N 13,46.

Подщелочением солянокислого слоя лишь в случае солей Iб, г получают диэтил-1-металлил(3- $\alpha$ -нафталпропаргил)амин (IIIб) и 1-металлил(3- $\alpha$ -нафталпропаргил)пиперидин с 6 и 7,5% выходами, соответственно. Соединение IIIб. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1510, 1550, 1590, 3060 (аром. кольцо), 2230 (двузамещ. тройная связь), 1650 (незамещ. двойная связь). Пикрат плавится при 125—126°. Найдено, %: N 10,82.  $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7$ . Вычислено, %: N 10,77. Соединение IIIг. ИК спектр аналогичен ИК спектру соединения IIIб. Т. пл. пикрата 144°. Найдено, %: N 10,31.  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_7$ . Вычислено, %: N 10,52.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

ССХIV. ԳԻԱԿԻԼՄԵԹԱԿԻ (3- $\alpha$ -ՆԱՖԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԱՐՔԸ ԶՐԱ-ԶԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Է. Հ. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ, Ք. Գ. ՇԱՀԵԱԹՈՒՆԻ, ԷԼ. Հ. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ Լ Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Հաստատվել է, որ դիալկիլմեթալիլ (3- $\alpha$ -նաֆթիլպրոպարգիլ)ամոնիում քլորիդները հիմնային կատալիզի պայմաններում հիմնականում ենթարկվում են ներմոլեկուլային դիենային կոնդենսման՝ առաջացնելով 2,2-դիալկիլ-3- $\alpha$ -նաֆթիլ-3 $\alpha$ ,4-դիհիդրոնաֆթիլ-ի-դոտին դոլիներումային աղեր:

**INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS**

CCXIV. THE BEHAVIOUR OF DIALKYLMETHALLYL(3- $\alpha$ -NAPHTHYLPROPARGYL)-AMMONIUM SALTS IN AQUEOUS ALKALINE MEDIUM

E. H. CHUKHAJIAN, K. G. SHAKHATUNI, EI. H. CHUKHAJIAN and A. T. BABAYAN

It has been found that dialkylmethallyl(3- $\alpha$ -naphthylpropargyl)ammonium chlorides undergo mainly intramolecular dienic condensation

under basic catalysis conditions forming 2,2-dialkyl-3a-methyl-3a,4-dihydroisoindolinium salts.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чухаджян Э. О., Габриелян Г. Л., Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 2, вып. 2, с. 325.
2. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Бабаян Г. Т., Чухаджян Эл. О., Киноян Ф. С. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 2, с. 149.
3. Инджикян М. Г., Авазова Р. А., Бабаян А. Т. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1965, т. 18, № 5, с. 500.
4. Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Шахатуни К. Г., Линделан С. В., Стручков Ю. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 37, № 1, с. 44.
5. Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Шахатуни К. Г., Бабаян А. Т. — ХГС, 1989, № 5, с. 615.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 245—249 (1991 г.)

УДК 542.947+547.333/656/657

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

#### ССХV. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛКИЛЬНЫХ ГРУПП У АЗОТА НА РЕАКЦИЮ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ $\alpha$ -НАФТИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Дж. В. ГРИГОРЯН, Н. Р. ОГАНЕСЯН и А. Т. БАБАЯН

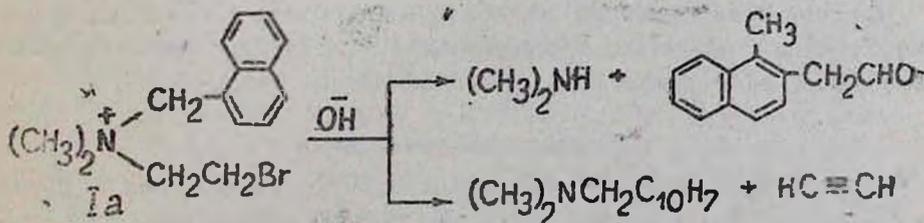
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 V 1991

Изучено влияние алкильных групп у азота на реакцию ароматического нуклеофильного замещения в четвертичных аммониевых солях (ЧАС), содержащих  $\alpha$ -нафтилметильную группу наряду с 2-бромэтильной или 1-этоксиг-2-бромэтильной группой. Показано, что региоселективность реакции сильно зависит от характера заместителей у четвертичного азота.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

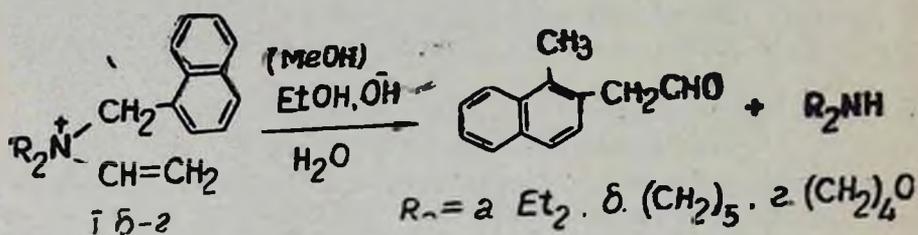
Ранее нами было показано [1], что потенциальные енаммониевые соли, содержащие  $\alpha$ -нафтилметильную группу, под действием водной щелочи подвергаются ароматическому нуклеофильному замещению, и что в случае аммониевой соли, содержащей в качестве потенциальной винильной группы 2-бромэтильную, реакция сопровождается  $\beta$ -отщеплением винильной группы.



Известно, что в ЧАС, содержащих наряду с группами аллильного типа потенциальные  $\alpha, \beta$ -непредельные группы, при замене у четвертичного азота метильных групп на этильные увеличивается доля реакции перегруппировки-расщепления [2].

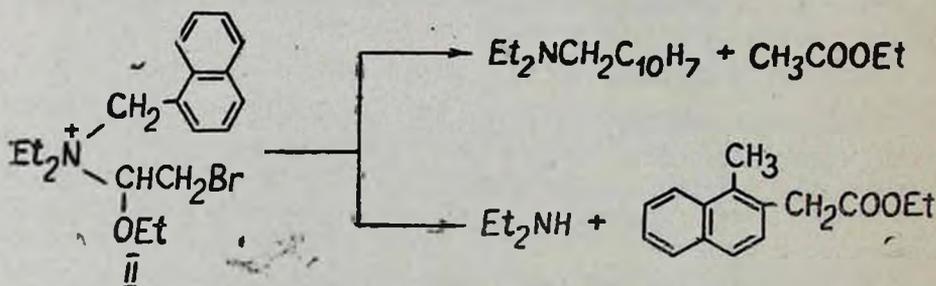
В настоящей работе изучено влияние природы алкильных групп у азота на ход реакции перегруппировки-расщепления на примере солей Ia-г и II, содержащих  $\alpha$ -нафтилметильную группу. В отличие от диметил(2-бромэтил)(1-нафтилметил)аммония (Ia), диэтильные (Iб), пиперидининовые (Iв) и морфолининовые (Iг) аналоги почти не растворимы в воде. Поэтому расщепление проводили метанольно-водной и этанольно-водной щелочью. Исследования показали, что в отличие от [2] замена метильных групп на этильные приводит к резкому понижению доли перегруппировки-расщепления.

Аналогично ведут себя в этих же условиях соли, содержащие пиперидининовые и морфолининовые группы. Результаты приведены в табл. 1.



В продуктах реакции не обнаружен уксусный альдегид, что указывает на отсутствие гидратации винильной группы в аммониевом комплексе, наблюдающейся в солях с  $\alpha$ -ацетиленовой группировкой [3, 4]

Расщепление соли II метанольной щелочью привело к образованию наряду с продуктами перегруппировки-расщепления диметил(1-нафтилметил)амин и этилацетата.



В продуктах реакции не обнаружены следы этоксиацетилена. Образование этилацетата протекает либо в результате нуклеофильного замещения, либо гидратации этоксивинильной группы [5].

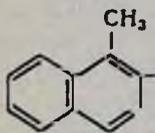
#### Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на приборе «UR-20» в вазелиновом масле или в виде брикетов с КВг. ТСХ четвертичных аммониевых солей про-

ведена на пластинках «Silufol UV-254», элюент—бензол:этанол:уксусная кислота:вода, 1:7:6:4. Проявитель—пары йода. Чистоту и идентичность контролировали ГЖХ на приборе «ЛХМ-8МД» с детектором по теплопроводности (колонка—Сromaton N-AW-НМДС+ 5%, Е-301, l = 2 м, d = 3 мм). Газ-носитель—гелий (V = 60—80 мл/мин). Температура 50—200°.

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей Ia-г и II с едким кали в водно-метанольной среде

Исходная соль	Продукты реакции (выход %)	
	б. азотистый продукт	амин
Ia	альдегид I (67,9)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH (58,6)
	HC≡CH —	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (22,2)
Iб	альдегид Iа (27,3)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH (22,6)
	HC≡CH —	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (66,1)
Iв	альдегид III (14,3)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH (12,8)
	HC≡CH —	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (66,7)
Iг	альдегид I I (12,9)	O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH 4,5
	HC≡CH —	O(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (60,1)
II	 (17,2)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH (19,6)
	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (50,8)	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> (59,1)

**Получение ЧАС.** Диалкил(2-бромэтил)(1-нафтилметил)аммониевые соли получали взаимодействием диалкил(1-нафтилметил)аммина с 3-кратным мольным количеством дибромэтана на кипящей водяной бане в течение 2—3 дней. Соль II получали по [1]. Выходы, т. пл., данные ТСХ и ИК спектров приведены в табл. 2.

**Щелочное расщепление соли Ia.** К 5,4 г (0,0144 моля) соли в 19,2 мл метанола добавляют 8,4 г (0,036 моля) едкого кали, растворенного в 6 мл воды, и нагревают при 90—92° в течение 2 ч в колбе с обратным холодильником, соединенным последовательно со склянками Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты и раствор Илловская. После этого реакцию смесь экстрагируют эфиром, эфирный экстракт подкисляют соляной кислотой, отделяют эфирный слой и сушат. После отгонки эфира получают 1,8 г (67,9%) 2-(метил)нафтилуксусного альдегида (III) с т. пл. 192° [1]. 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 119° и не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Подщелочением солянокислого слоя выделяют 0,6 г (22,2%) диметил(1-нафтилметил)аммина, идентифицированного по ГЖХ, т. пл. пикрата 121—122°. Обратным титрованием солянокислого раствора обнаруживают

0,00844 моля (58,6%) диметиламина с т. пл. пикрата 154—155°. Во время реакции выделяется ацетилен, дающий темно-красный осадок с раствором Илловсая. В остатке из реакционной колбы титрованием обнаруживают 0,01296 г-ат нонного брома.

Таблица 2

Данные элементного анализа и физико-химические константы аммониевых солей 16-г

Соли	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %		R <sub>f</sub>	ИК спектр, $\nu$ , см <sup>-1</sup>
			Br	N		Br	N		
1б	98,3	92	39,26	3,00	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NBr <sub>2</sub>	39,80	3,49	0,42	710, 760, 1520, 1580, 1600, 3030, 3060 (нафт. кольцо)
1в	95,1	165	38,50	3,78	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NBr <sub>2</sub>	38,74	3,39	0,48	730, 790, 1520, 1600, 3015, 3050 (нафт. кольцо)
1г	90,0	151	39,21	3,00	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NBr <sub>2</sub>	40,10	3,51	0,40	

**Расщепление соли 1б.** Аналогичным образом из 12,8 г (0,03 моля) соли 1б, 4,2 г (0,075 моля) едкого кали, 12,6 мл метанола и 3 мл воды получают 1,5 г (27,3%) альдегида III с т. пл. 192° и с т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 119°, 4,2 г (66,1%) диэтил(1-нафтилметил)-амина с т. кип. 138—139°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,5895 и 0,00678 моля (22,6%) диэтиламина (по титрованию), т. пл. оксалата 217—218°, идентифицированных по ГЖХ.

**Расщепление соли 1в.** Аналогичным образом из 12,4 г (0,03 моля) соли 1в, 4,2 г (0,075 моля) едкого кали, 20 мл метанола и 3 мл воды получают 0,8 г (14,3%) альдегида III с т. пл. 192° и с т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 119°, 4,3 г (66,7%) N-(1-нафтилметил)пиридина с т. кип. 154—155°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5995 и 0,00384 моля (12,8%) пиперидина (по титрованию), т. пл. пикрата 151—152°, идентифицированных по ГЖХ.

При проведении реакции в присутствии этанола из тех же количеств исходных соединений получают 1,2 г (22,4%) альдегида III, 0,00657 моля (21,9%) пиперидина и 4 г (60%) N-(1-нафтилметил)пиперидина.

**Расщепление соли 1г.** Аналогичным образом из 12,0 г (0,03 моля) соли 1г, 4,2 г (0,075 моля) едкого кали, 20 мл метанола и 3 мл воды получают 0,7 г (12,9%) альдегида III с т. пл. 192° и с т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 119°, 4,1 г (60,1%) N-(1-нафтилметил)морфолина с т. кип. 153—155°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,6025 и 0,00345 моля (4,5%) морфолина (по титрованию) с т. пл. пикрата 145—146°, идентифицированных по ГЖХ.

*Расщепление соли II.* Аналогично предыдущему из 15,3 г смеси, состоящей из 0,02 моля соли II и 0,02 моля гидробромида диэтил(1-нафтилметил)амин, 3,92 г (0,07 моля) едкого кали, 13 мл метанола и 3 мл воды получают 0,00392 моля (19,6%) диэтиламина (по титрованию), 6,8 г (0,0318 моля) диэтил(1-нафтилметил)амин с т. кип. 135°/4 мм, идентифицированных по ГЖХ, 0,9 г (50,8%) этилацетата с т. кип. 70—71°/680 мм, идентифицированного по ГЖХ и 0,8 г (17,2%) этилового эфира 2-(1-метил)нафтилуксусной кислоты с т. пл. 214—215° [1].

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

**CCXV. ԱԶՈՏԻ ՄՈՏ ԳՏԿՎՈՂ ԱԿԻԼ ԵՄԵՐԻ ԲՆՈՒՑԹԻ ԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ α-ՆԱՓԹԻԼՄԵԹԻԼ ԿՈՒՄՔ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՃԵՂԳՄԱՆ ՎԵՐԱԵՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ՎՐԱ**

**Ձ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ն. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ Է Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ**

*Ուսումնասիրվել է ազոտի մոտ գտնվող ալկիլ խմբերի ազդեցությունը 1-նաֆթիլմեթիլ խմբի հետ մեկտեղ 2-բրոմէթիլ- կամ 1-էթօքսի-2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող շորրորդային ամոնիումային աղերում արոմատիկ նոսկւ- չեթիլ տեղակալման ռեակցիայի վրա: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի ըն- թացքը խիստ կախված է ալկիլ խմբերի բնույթից:*

**INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS**

**CCXV. THE INFLUENCE OF ALKYL GROUP AT NITROGEN ATOM ON THE REACTION OF REARRANGEMENT-CLEAVAGE OF THE AMMONIUM SALTS CONTAINING α-NAPHTHYLMETHYL GROUP**

**J. V. GRIGORIAN, N. R. HOVHANNISSIAN and A. T. BABAYAN**

The influence of alkyl group at nitrogen atom on the reaction of aromatic nucleophilic substitution reaction in quaternary ammonium salts containing 1-naphthylmethyl group together with 2-bromoethyl or 1-ethoxy-2-bromoethyl group has been studied. It has been shown that the regioselectivity of the reaction depends markedly on the nature of the substituents at quaternary nitrogen atom.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Оганесян Н. Р., Григорян Дж. В., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 700.
2. Инджикян М. Г., Айвазова Р. А., Овакимян М. Ж., Бабалян А. Т. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1965, т. 18, № 6, с. 560.
3. Бабалян А. Т., Григорян А. А., Григорян А. Н. — ЖОХ, 1957, т. 27, с. 1827.
4. Бабалян А. Т., Григорян Дж. В., Чобанян П. С., Бабалян Г. Т. — ДАН АрмССР, 1979, т. 68, № 1, с. 42.
5. Минасян Р. Б., Инджикян М. Г., Бабалян А. Т. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 3, с. 234.

## СИНТЕЗ, НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ПРОТИВОСУДОРОЖНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ 3-ОКСОТИОПИРАНО/3,4-с/ПИРИДИНОВ

Е. Г. ПАРОНИКЯН, С. Н. СИРАКАНЯН, А. С. НОРАВЯН и Дж. А. МЕЛКОЧЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна  
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 X 1990

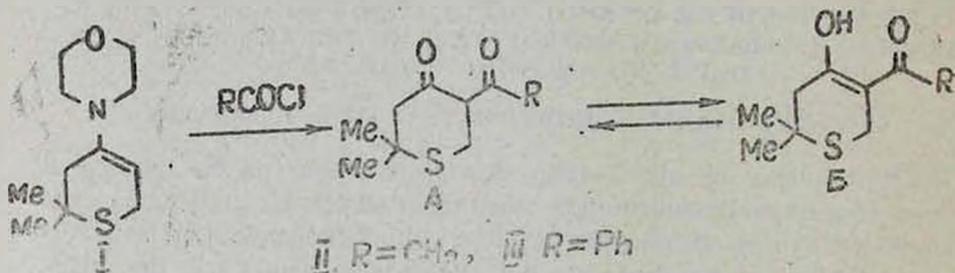
На базе 2,2-димиллтетрагидропиран-4-она разработан метод синтеза производных 3-оксотиопирано/3,4-с/пиридинов, проведены некоторые их превращения. Изучена противосудорожная активность синтезированных соединений.

Библ. ссылок 6.

В последние годы значительно возрос интерес к изысканию биологически активных соединений в ряду конденсированных пиридинов [1, 2]

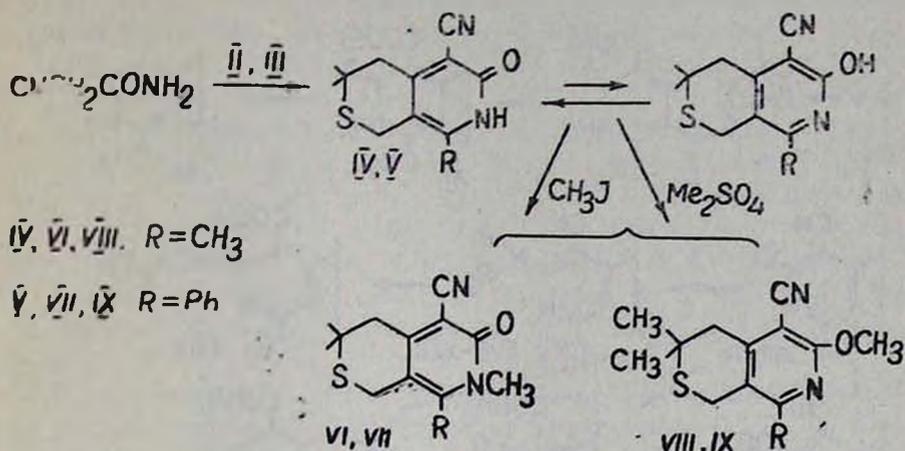
Ранее нами были получены производные 1-оксо(тио)тиопирано/3,4-с/пиридинов [3, 4]. В настоящей работе разработан метод получения 3-оксотиопирано/3,4-с/пиридинов, синтезированы некоторые их производные.

Синтез основан на взаимодействии 2,2-диметил-4-(N-морфолино)-2,3-дигидро-6Н-тиопирана (I) с хлорангидридами кислот. В результате реакции выделены соответствующие  $\alpha$ -ацилтиопиран-4-оны II, III.



Изучение ПМР спектров соединений II и III показало, что в растворах (CDCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>) соединение II существует в таутомерной форме Б (об этом свидетельствуют триплетные сигналы метиленовых групп в области 2,45 и 3,4 м. д.), тогда как соединение III—в смеси двух таутомерных форм (А и Б). ПМР спектр соединения III довольно сложен для интерпретации. Однако наличие в спектре двух дублетов в области 4,58 (J = 5 Гц) и 4,7 м. д. (J = 5 Гц), характерных для протона у углерода 5-ого положения кольца (а-а, а-е взаимодействие) (форма А), помимо двух триплетных сигналов метиленовых групп (положении 3 и 6 кольца) в области 2,35 и 3,64 м. д. (форма Б), доказывает существование в растворе смеси двух таутомерных форм (А и Б).

Конденсацией  $\alpha$ -ацилтиопиран-4-онов II, III с цианацетамидом синтезированы 3-оксотиопирано/3,4-с/пиридины IV, V. Данные ИК спектров соединений IV, V показывают, что они существуют в лактамной таутомерной форме, однако их метилирование протекает по обоим реакционным центрам.



Соотношение метилированных продуктов в основном зависит от электрофильных эффектов заместителей в положении 1 кольца и характера метилирующих агентов (йодистый метил и диметилсульфат). Данные ПМР исследования показали, что при метилировании соединения IV йодистым метилом исключительно получается N-метилированный продукт (соединение IV), в случае же диметилсульфата—образуется смесь N- и O-метилированных изомеров (VI и VIII) в соотношении 5:2. При R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> с обоими метилирующими агентами, в отличие от метилирования 3-оксопирано/3,4-с/пиридинов, образуется смесь продуктов с преобладанием O-метилированного изомера IX. Соотношение изомеров VII и IX при метилировании йодистым метилом составляет 1:2, диметилсульфатом—2:3.

При сопоставлении данных метилирования 3-оксопирано/3,4-с/пиридинов [5] и 3-оксотиопирано/3,4-с/пиридинов видно, что на соотношение продуктов метилирования влияет также характер гетероатома конденсированного с пиридином цикла.

С целью изучения биологических свойств на основе синтезированных 3-оксотиопирано/3,4-с/пиридинов получен ряд производных за счет изменения функции в положениях 3 и 4 кольца. Так, омылением оксонитрила IV 25% водным раствором гидроксида натрия получена оксокислота X, которая затем превращена в соответствующий эфир XI и гидразид XII. Хлорированием оксонитрилов IV и V хлорокисью фосфора синтезированы хлорпроизводные XIII, XIV. Соединение XIII под действием метилата натрия превращено в 3-метоксипроизводное VIII. Омылением XIII 3% водным раствором гидроксида калия получен оксоамид XV. При гидролизе XIII в присутствии перекиси водорода происходит как превращение нитрильной группы в амидную (XVI), так и одновременное окисление атома серы



S 17,22. Соединение III: выход 75%. т. кип. 150°/2 мм. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1600 (C=C), 1670 (CO), 1730 (CO), 3300—3600 (OH). Найдено, %: C 67,66; H 6,41; S 19,79.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено, %: C 67,72; H 6,49; S 19,91.

1-Замещенные-6,6-диметил-5,6-дигидро-3-оксо-4-циан-8H-тиопирано-3,4-с/пиридины (IV, V) получены аналогично [6]. Соединение IV: выход 65%, т. пл. 249—250°.  $R_f$  0,51 (гептан—этанол—хлороформ, 1:2:3). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1590 (C=C ар.), 1640 (CO), 2230 (CN). Спектр ПМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. о.: 3,6 т (2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 2,9 т (2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,31 с (3H,  $\text{CH}_3$ ); 1,3 с (6H,  $2\text{CH}_3$ ). Найдено, %: C 61,49; H 6,14; N 12,20; S 13,99.  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ . Вычислено, %: C 61,52; H 6,02; N 11,95; S 13,69. Соединение V: выход 55%, т. пл. 292—293°.  $R_f$  0,78 (пиридин—этанол, 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1580 (C=C ар.), 1660 (CO), 2220 (CN). Спектр ПМР (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,4 с ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 3,38 т (2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 2,93 т (2H,  $\text{CH}_2$ ); 1,3 с (6H,  $2\text{CH}_3$ ). Найдено, %: C 68,71; H 5,38; N 9,36; S 10,65.  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$ . Вычислено, %: C 68,90; H 5,44; N 9,45; S 10,79.

5,6-Дигидро-3-оксо-1,2,6,6-тетраметил-4-циан-8H-тиопирано-3,4-с/пиридин (VI). К смеси 1,2 г (0,005 моля) соединения IV, 5 мл 10% водного раствора гидроокиси калия и 160 мл ацетона при перемешивании прибавляют по каплям 24 г (0,16 моля) йодистого метила. Смесь кипятят при перемешивании 2 ч. После охлаждения отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют этанолом. Получают 0,78 г (63,3%) соединения VI, т. пл. 178—180°.  $R_f$  0,75 (хлороформ—эфир, 3:2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 (C=C ар.), 1680 (CO), 2240 (CN). Спектр ПМР (пиридин- $d_5$ ),  $\delta$ , м. д.: 3,66 т (2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); 3,5 с (3H, N- $\text{CH}_3$ ); 3,0 т (2H,  $\text{CH}_2$ ); 2,23 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,3 с (6H,  $2\text{CH}_3$ ). Найдено, %: C 62,74; N 11,17; H 6,41; S 12,74.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$ . Вычислено, %: C 62,89; H 6,49; N 11,27; S 12,89.

Аналогично проведено метилирование соединения V. Получена смесь N-метилированного (VII) и O-метилированного (IX) продуктов с общим выходом 64,5%. Анализ с помощью ТСХ подтверждает наличие двух веществ:  $R_f$  равны 0,66 и 0,84 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5). Количественное соотношение N- и O-метилированных продуктов, определенное по интенсивности сигналов соответствующих метильных групп в ПМР спектрах, равно 1:2 для VII и IX.

Метилирование 3-оксотиопирано-3,4-с/пиридинов IV и V диметилсульфатом проведено аналогично [5]. Получена смесь N-метилированных (VI, VII) и O-метилированных (VIII, IX) продуктов с общими выходами VI и VIII—66%, VII и IX—53%.  $R_f$  0,75 и 0,83 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5) для VI и VIII; 0,52 и 0,73 (этилацетат—хлороформ, 3:1) для VII и IX. Количественное соотношение N и O-метилированных продуктов, определенное по интенсивности сигналов соответствующих метильных групп в ПМР спектрах, равно 5:2 для VI и VIII, 2:3 для VII и IX.

5,6-Дигидро-4-карбокси-3-оксо-1,6,6-триметил-8H-тиопирано-3,4-с/пиридин (X). Смесь 1,2 г (0,005 моля) соединения IV и 20 мл 25% водного раствора гидроокиси натрия кипятят 40 ч с обратным холо-

дильником. После охлаждения смесь подкисляют конц. раствором хлористоводородной кислоты и экстрагируют дважды хлороформом (50 мл). Отгоняют хлороформ и получают 0,55 г (44%), соединения X, т. пл. 223—224° (этанол).  $R_f$  0,67 (пиридин—этанол, 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1580 (C=C ар.), 1630 (CO амид.), 1710 (CO кисл.), 3260—3320 (NH, OH). Спектр, ПМР (DMCO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 3,58 т (2H, CH<sub>2</sub>S); 3,5 т (2H, CH<sub>2</sub>); 2,33 с (3H, CH<sub>3</sub>); 1,23 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 56,75; Н 5,78; N 5,48; S 12,48. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 56,91; Н 5,97; N 5,53; S 12,63.

*5,6-Дигидро-3-оксо-1,6,6-триметил-4-этоксикарбонил-8Н-тиопиранол-3,4-с/пиридин (XI)*. Смесь 1,3 г (0,005 моля) оксокислоты X, 25 мл этанола, 0,2 мл конц. серной кислоты, 20 мл бензола кипятят с обратным холодильником 48 ч. Отгоняют растворители досуха, добавляют 20 мл воды и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Получают 1,1 г (75,7%) соединения XI, т. пл. 174—175° (этанол).  $R_f$  0,71 (этанол—вода, 2:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1560 (C=C ар.), 1620 (CO амид.), 1720 (CO). Спектр, ПМР (DMCO- $d_6$ ),  $\delta$ , м. д.: 4,2 к (2H, C-1<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J=7 Гц); 3,66 т (2H, CH<sub>2</sub>S); 3,58 т (2H, CH<sub>2</sub>); 2,43 с (3H, CH<sub>3</sub>); 1,15—1,38 м (9H, 3CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 59,65; Н 6,75; N 4,88; S 11,29. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NS. Вычислено, %: С 59,79; Н 6,81; N 4,98; S 11,37.

*5,6-Дигидро-4-карбазоил-3-оксо-1,6,6-триметил-8Н-тиопиранол-3,4-с/пиридин (XII)*. К раствору 1,4 г (0,005 моля) оксоэфира XI в 15 мл этанола прибавляют 2 мл гидразингидрата и кипятят с обратным холодильником 4 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой. Получают 1 г (70%) соединения XII, т. пл. 246—247° (этанол).  $R_f$  0,82 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:4:5). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1620 (CO амид.), 1650 (CO гид.), 3260—3300 (NHNH<sub>2</sub>). Найдено, %: С 53,87; Н 6,36; N 15,58; S 11,84. C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 53,92; Н 6,41; N 15,72; S 11,97.

*5,6-Дигидро-1,6,6-триметил-3-хлор-4-циан-8Н-тиопиранол-3,4-с/пиридин (XIII)*. Смесь 2,34 г (0,01 моля) соединения IV и 25 мл хлорокиси фосфора кипятят с обратным холодильником 3 ч. Отгоняют избыток хлорокиси фосфора досуха, к остатку при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавляют 20 мл 10% гидроокиси калия. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой. Получают 2,5 г (98,1%) соединения XIII, т. пл. 114—115° (метанол).  $R_f$  0,59 (этанол—эфир, 1:8). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1580 (C=C ар.); 2230 (CN). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 3,68 т (2H, CH<sub>2</sub>S), 3,0 т (2H, CH<sub>2</sub>); 2,53 с (3H, CH<sub>3</sub>), 1,31 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 56,82; Н 5,14; N 10,93; Cl 13,90. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>SCl. Вычислено, %: С 56,97; Н 5,18; N 11,07; Cl 14,04.

Аналогично получен хлорнитрил XIV. Выход 84,6%, т. пл. 139—140° (метанол).  $R_f$  0,61 (этанол—эфир, 1:4). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1570 (C=C ар.), 2240 (CN). Спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7,43 с (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 3,71 т (2H, CH<sub>2</sub>S); 3,05 т (2H, CH<sub>2</sub>); 1,4 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 64,77; Н 4,75; N 8,84; Cl 11,14. C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>SCl. Вычислено, %: С 64,71; Н 4,81; N 8,91; Cl 11,27.

*5,6-Дигидро-3-метокси-1,6,6-триметил-4-циан-8Н-тиопирано[3,4-с]-пиридин (VIII)* получен аналогично [5]. Выход 67,5%, т. пл. 83—84° (метанол).  $R_f$  0,76 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1580 (C=C ар), 2230 (CN). Спектр ПМР (пиридин-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 3,98 с (3Н, ОСН<sub>3</sub>); 3,56 т (2Н, СН<sub>2</sub>S); 3,1 т (2Н, СН<sub>2</sub>); 2,43 с (3Н, СН<sub>3</sub>); 1,31 с (6Н, 2СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 54,11; Н 6,07; N 10,34; S 11,88. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: С 54,07; Н 6,04; N 10,50; S 11,99.

*5,6-Дигидро-3-оксо-4-карбамоил-1,6,6-триметил-8Н-тиопирано[3,4-с]-пиридин (XV)*. Смесь 2,5 г (0,01 моля) хлорнитрила XIII и 50 мл 7% водного раствора гидроокиси калия и 20 мл диоксиана кипятят с обратным холодильником 28 ч. Отгоняют растворитель, добавляют 18% раствор хлористоводородной кислоты до нейтральной реакции, выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получают 1 г (39,6%) соединения XV, т. пл. 196—197° (этанол).  $R_f$  0,71 (этилацетат—хлороформ, 2:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1570 (C=C ар), 1620 (CO), 1670 (CONH<sub>2</sub>), 3160, 3340 (NH<sub>2</sub>). Спектр ПМР (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7,75 и 8,01 сс (по 1Н, NH<sub>2</sub>); 3,88 т (2Н, СН<sub>2</sub>S); 2,86 т (2Н, СН<sub>2</sub>); 2,53 с (3Н, СН<sub>3</sub>); 1,35 с (6Н, 2СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 57,07; Н 6,27; N 11,12; S 12,54. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 57,13; Н 6,39; N 11,10; S 12,68.

*5,6-Дигидро-4-карбамоил-1,6,6-триметил-3-хлор-8Н-тиопирано[3,4-с]-пиридин (XVI)* получен аналогично [5]. Выход 36%, т. пл. 265—266° (этанол).  $R_f$  0,51 (хлороформ—этанол, 3:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1560 (C=C ар), 1670 (CO), 3150, 3300 (NH<sub>2</sub>). Спектр ПМР (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7,8 и 8,06 сс (по 1Н, NH<sub>2</sub>); 4,63 т (2Н, СН<sub>2</sub>S); 3,36 т (2Н, СН<sub>2</sub>); 2,23 с (3Н, СН<sub>3</sub>); 1,43 с (6Н, 2СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 53,17; Н 5,49; N 10,27; Cl 13,07. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OСCl. Вычислено, %: С 53,23; Н 5,58; N 10,34; Cl 13,11.

Аналогично получено соединение XVII, только взаимодействие проведено при кипячении в течение 20 ч. Выход 35%, т. пл. 303—304° (ДМСО).  $R_f$  0,75 (пиридин—этанол, 1:1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1360 (SO<sub>2</sub>), 1560 (C=C ар), 1670 (CO), 3130, 3300 (NH<sub>2</sub>). M=302 (масс-спектрометрически). Найдено, %: С 47,54; Н 4,84; N 9,17; S 10,51. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SCl. Вычислено, %: С 47,60; Н 4,99; N 9,25; S 10,56.

*3-Амино-5,6-дигидро-1,6,6-триметил-4-циан-8Н-тиопирано[3,4-с]-пиридин (XVIII)* получен аналогично [5]. Выход 96%, т. пл. 178—179° (пित्रометан).  $R_f$  0,81 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1580 (C=C ар), 1660 (NH<sub>2</sub> деф.), 2230 (CN), 3155, 3320, 3380 (NH<sub>2</sub>). Спектр ПМР (ДМСО-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 6,33 с (2Н, NH<sub>2</sub>); 3,58 т (2Н, СН<sub>2</sub>S); 2,73 т (2Н, СН<sub>2</sub>); 2,2 с (3Н, СН<sub>3</sub>); 1,16 с (6Н, 2СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 61,74; Н 6,41; N 18,11. C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>S. Вычислено, %: С 61,78; Н 6,48; N 18,01.

*3-Бензиламино-5,6-дигидро-1,6,6-триметил-4-циан-8Н-тиопирано[3,4-с]-пиридин (XIX)* получен аналогично [5]. Выход 72,3%, т. пл. 175—176° (этанол).  $R_f$  0,51 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1580 (C=C ар), 2220 (CN), 3360 (NH). Спектр ПМР (пиридин-d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7,26—7,63 м (5Н, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4,83—4,93 м (2Н, СН<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3,53 т (2Н, СН<sub>2</sub>S), 2,9 т (2Н, СН<sub>2</sub>), 2,2 с (3Н, СН<sub>3</sub>), 1,15 с

(6H, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 70,44; Н 6,41; N 12,87. C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 70,56; Н 6,54; N 12,99.

Аналогично получено соединение XXI. Выход 82,2%, т. пл. 89—90° (этанол). R<sub>f</sub> 0,69 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1560 (C=C ар), 2220 (CN). Спектр ПМР (ДМСО—d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 2,06—2,43 м (12H, 6CH<sub>2</sub>); 1,6 с (3H, CH<sub>3</sub>); 1,1 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 63,21; Н 6,81; N 13,64; S 10,41. C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: С 63,34; Н 6,97; N 13,85; S 10,54.

3-Бензилметиламино-5,6-дигидро-1,6,6-триметил-4-циан-8H-тиопиранол/3,4-с/пиридин (XX). Смесь 1,25 г (0,005 моля) хлорнитрила XIII, 7 мл метилбензиламина и 5 мл n-бутанола кипятят с обратным холодильником в течение 10 ч. После охлаждения образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и этанолом. Получают 1,1 г (65,5%) соединения XX, т. пл. 152—153° (этанол). R<sub>f</sub> 0,63 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1560 (C=C ар), 2220 (CN). Спектр ПМР (пиридин—d<sub>5</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7,26—7,46 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 4,9 с (2H, CH<sub>2</sub>N); 3,66 т (2H, CH<sub>2</sub>S); 3,2 с (3H, CH<sub>3</sub>N); 3,05 т (2H, CH<sub>2</sub>); 2,33 с (3H, CH<sub>3</sub>); 1,3 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 71,09; Н 6,58; N 12,38; S 9,34. C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 71,19; Н 6,87; N 12,45; S 9,49.

Аналогично получено соединение XXII. Выход 74,9%, т. пл. 90—91° (этанол). R<sub>f</sub> 0,71 (бутанол—уксусная кислота—вода, 4:2:5). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1550 (C=C ар), 2220 (CN). Спектр ПМР (СДCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 3,43—3,66 м (6H, 3CH<sub>2</sub>); 2,91 т (2H, CH<sub>2</sub>); 2,4 с (3H, CH<sub>3</sub>); 1,6—1,8 м (6H, 3CH<sub>2</sub>); 1,36 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 67,58; Н 7,69; N 13,86; S 10,47. C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S. Вычислено, %: С 67,74; Н 7,69; N 13,94; S 10,61.

3-Бензиламино-5,6-дигидро-4-карбамоил-1,6,6-триметил-8H-тиопиранол/3,4-с/пиридин (XXIII) получен аналогично [5]. Выход 58,3%, т. пл. 185—186° (этанол). R<sub>f</sub> 0,8 (пиридин—этанол, 1:1). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1580 (C=C ар), 1670 (CO), 3150, 3360, 3430 (NH, NH<sub>2</sub>). Спектр ПМР (ДМСО—d<sub>6</sub>),  $\delta$ , м. д.: 7,45 и 7,75 сс (по 1H, NH<sub>2</sub>); 7,1—7,3 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 5,93 т (1H, NH); 4,48 д (2H, CH<sub>2</sub>N, J=6 Гц); 3,6 т (2H, CH<sub>2</sub>S); 2,7 т (2H, CH<sub>2</sub>); 2,23 с (3H, CH<sub>3</sub>); 1,2 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 66,71; Н 6,58; N 12,28; S 9,46. Вычислено, %: С 66,85; Н 6,79; N 12,31; S 9,37.

**3-ՕՔՍՈԹԻՈՊԻՐԱՆՈ (3,4-С) ՊԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ,  
ՌԸՂՇ ՓՈՆՍԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ԵՎ ՀԱԿԱՑՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Ս. Ն. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱԿՅԱՆ Ե Զ. Ա. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ**

2,2-Դիմեթիլտետրահիդրոթիոպիրան-4-օնի հիման վրա մշակված է 3-օքսիթիոպիրանոլ(3,4-с)պիրիդինների ածանցյալների ստացման եղանակ, կատարված են դրանց որոշ փոխարկումները: Ուսումնասիրված է տիմթեզված միացությունների հակացնցումային ակտիվությունը:

# SYNTHESIS, TRANSFORMATIONS AND ANTICONVULSANT ACTIVITY OF 3-OXOTHIOPYRANO/3,4-c PYRIDINE DERIVATIVES

Ye. G. PARONIKIAN, S. N. SIRAKANIAN, A. S. NORAVIAN and J. A. MELKONIAN

A method for synthesis of 3-oxothiopyrano/3,4-c/pyridine derivatives from 2,2-dimethyltetrahydrothiopyran-4-one has been elaborated. The resulting compounds have been subjected to some transformations. The anticonvulsant activity of the synthesized compounds has been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Gills P. M., Haemers A., Pattin P. R.* — *Antimicrob. Agents Chemother.*, 1978, v. 13, p. 533.
2. *Tamura Y., Chen L. C., Fujita M., Kita Y.* — *Chem. pharm. Bull.*, 1982, v. 30, p. 1257.
3. *Пароникян Е. Г., Мирзоян Г. В., Норавян А. С., Варганян С. А.* — ХГС, 1987, № 7, с. 989.
4. *Пароникян Е. Г., Норавян А. С., Варганян С. А.* — *Арм. хим. ж.*, 1987, т. 40, № 9, с. 587.
5. *Пароникян Е. Г., Сираканиан С. Н., Норавян А. С., Пароникян Р. Г.* — *Арм. хим. ж.*, 1989, т. 42, № 12, с. 766.
6. *Пароникян Е. Г., Сираканиан С. Н., Линдеман С. В., Алексанян М. С., Карапетян А. А., Норавян А. С., Стручков Ю. Т.* — ХГС, 1989, № 8, с. 1137.

*Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 257—259 (1991 г.)*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.724

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ. СИНТЕЗ 3-ЦИАНО-4-ДИБРОММЕТИЛ-5,5-ДИМЕТИЛ- $\Delta^3$ -БУТЕНОЛИДА

А. А. АВETИСЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

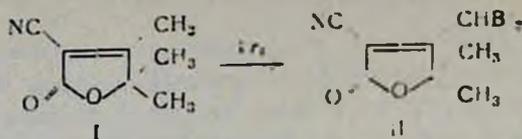
Ереванский государственный университет

Поступило 27 XII 1990

В синтезе природных соединений и их аналогов, содержащих в структуре бутенолидный цикл, успешно используются галогенометилзамещенные ненасыщенные  $\gamma$ -лактоны, способы получения которых в основном сводятся к циклизации различных галогенпроизводных линейного строения [1]. Определенный интерес представляет непосредственное галогенирование лактонов.

Ранее было показано, что бромирование 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолида приводит к образованию 3-карбэтокси-4-бромметил-5,5-диметил- $\Delta^3$ -бутенолида [2]. Однако аналогичная реакция не имела места в случае 3-циано-4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолида (I) [3]. При бромировании N-бромсукцинимидом или молекулярным бромом

в присутствии перекиси бензоила при 70° в течение 6 ч при мольном соотношении реагентов лактон: бром, 1:2 выделен индивидуально чистый продукт—3-циано-4-дибромметил-5,5-диметил- $\Delta^3$ -бутенолид (II).



При использовании 20% избытка брома продукт реакции представлял собой трудноразделимую смесь моно- и дибромпроизводных. Строение соединений доказано данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров.

Результаты по бромированию хорошо согласуются с данными по реакции дейтерообмена лактона I. Известно, что метильные группы в ряде гетероциклических соединений способны вступать в реакцию дейтерообмена. Нами отмечен легкий дейтерообмен у метильной группы при C<sub>4</sub> [1]. (CD<sub>3</sub>CD<sub>2</sub>OD, 10 ч, 44°) с замещением двух атомов водорода. В спектре ПМР имеются следующие сигналы,  $\delta$ , м. д.: 1,50 с (6H, 2CH<sub>3</sub>); 2,27 с (1H, CH). Как и следовало ожидать, дейтерирование метильных групп при C<sub>5</sub> не наблюдалось. Такое поведение соединения I можно объяснить более сильным электроноакцепторным действием нитрильной группы, что затрудняет гомолитический разрыв C—H связи метильной группы при C<sub>4</sub> [4].

#### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20» в вазелиновом масле, ПМР—на «Tesla BS-497» 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС.

3-Циано-4-дибромметил-5,5-диметил- $\Delta^3$ -бутенолид (II). а) Смесь 1,51 г (0,01 моля) 3-циано-4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолида, 0,001 г перекиси бензоила, 3,2 г (0,02 моля) молекулярного брома в 20 мл сухого четыреххлористого углерода нагревали при 70—75° до прекращения выделения бромоводорода (4 ч). После удаления растворителя остаток перекристаллизовали из этанола. Получили 2,57 г (87%) 3-циано-4-дибромметил-5,5-диметил- $\Delta^3$ -бутенолида, т. пл. 138—139°. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1776 (C=O), 1654 (C=C), 2240 (C≡N). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 6,25 с (H, CH), 1,62 с (6H, 2CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 31,14; Н 2,21; N 4,48. C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 31,07; Н 2,28; N 4,51.

б). Смесь 1,51 г (0,01 моля) 3-циано-4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолида, 0,001 г перекиси бензоила, 3,56 г (0,02 моля) N-бромсукцинимида в 20 мл сухого четыреххлористого углерода нагревали при 70—75° 3—4 ч до полного выделения кристаллов сукцинимида. Осадок отфильтровали, отогнали растворитель и перекристаллизовали остаток из этанола. Получили 2,53 г (82%) 3-циано-4-дибромметил-5,5-диметил- $\Delta^3$ -бутенолида с т. пл. 138—139°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тьшорский В. И., Тищенко И. Г., Субоч В. П., Кухарев А. С. — ЖОрХ, 1987, т. 36, № 1, с. 85.
2. Аветисян А. А., Овсепян В. В., Тогмаджян Г. Г. — ХГС, 1984, № 6, с. 740.
3. Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 708.
4. Матве Ж., Панико Р. — Курс теоретических основ органической химии М., Мяр, 1975, с. 423.

Армянский химический журнал, т. 44, № 4, стр. 259—261 (1991 г.)

УДК 547.852.2

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИПЕРИДАЗИНА

V\*. СИНТЕЗ 1,2-БИС-АЛКОКСИКАРБОНИЛГЕКСАГИДРОПИРИДАЗИН-4-ОНОВ

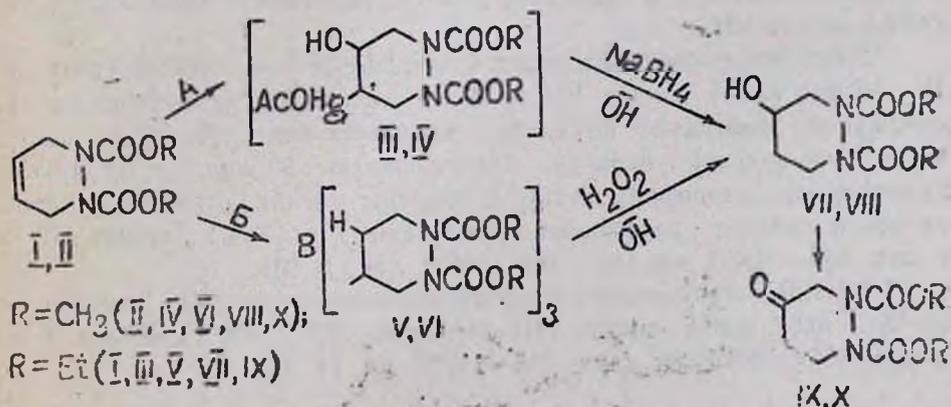
Р. С. ВАРТАНЯН, А. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и А. Х. ХАНАМИРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяндожяна  
АН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 VI 1990

Способ получения 1,2-бис-алкоксикарбонилгексагидропиридазин-4-онов впервые был описан нами [1, 2] и заключался в циклоприсоединении 2-метоксибутадиена с азодикарбоновыми эфирами, с последующим кислотным гидролизом образующихся при этом виниловых эфиров.

В настоящем сообщении предлагается новый способ синтеза этих же кетонов, исходя из более доступного бутадиена. Конденсацией последнего с азодикарбоновыми эфирами были получены соответствующие тетрагидропиридазины [3], подвергнутые далее оксимеркурированию ацетатом (путь А) или нитратом ртути (путь Б) и последующему восстановлению боргидридом натрия до соответствующих спиртов VII, VIII. Гексагидропиридазин-4-олы получены также гидроборированием I, II и окислением полученных алкилборанов V, VI перекисью водорода без выделения. Последние далее были окислены хромовой кислотой [4] до искомым кетонов IX, X.



\* Сообщения I и II см в [1, 2]. Сообщение III и IV в печать.

## Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», в вазелиновом масле, спектры ПМР—на «Varian T-60» в  $\text{CDCl}_3$  с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. ТСХ проводилась на пластинках «Silufol UV-254» в системе гексан—ацетон, 2:1.

А. *1,2-бис-Этоксикарбонилгексагидропиридазин-4-ол (VII)*. К раствору 31,9 г (0,01 моля) ацетата ртути в 50 мл воды добавляют по каплям 25,4 г (0,1 моля) соединения I в 50 мл ТГФ. Образуется желтый комплекс, окраска которого постепенно исчезает за 10 мин. Смесь оставляют на 10 ч. Добавляют 80 мл 3 М гидроокиси натрия и прикапывают 1 моль боргидрида натрия в 80 мл 3 М гидроокиси натрия. Затем отгоняют ТГФ, водную фазу экстрагируют хлороформом, сушат сульфатом магния, хлороформ отгоняют и остаток перегоняют. Получают 23,5 г (92%) спирта VII с т. кип. 170—178°/2 мм,  $R_f$  0,58. Найдено, %: С 46,58; Н 7,27; N 10,42.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 46,87; Н 7,08; N 10,93. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1730 (C=O); 3470 (OH). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 4,32—3,34 м (8H; CH, OH, 3CH<sub>2</sub>); 3,83 кв (4H; 2OCH<sub>2</sub>; J=6 Гц); 1,24 т (6H; 2CH<sub>3</sub>; J=6 Гц).

*1,2-бис-Метоксикарбонилгексагидропиридазин-4-ол (VIII)*. Аналогично из 31,9 г (0,1 моля) ацетата ртути и 20 г (0,1 моля) II получают 20,7 г (95%) спирта VIII с т. кип. 165—170°/1 мм,  $R_f$  0,61. Найдено, %: С 44,13; Н 6,35; N 12,42.  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 44,03; Н 6,47; N 12,84. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1730 (C=O); 3460 (OH). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 4,30—3,35 м (8H, CH, OH, 3CH<sub>2</sub>); 3,77 с (6H, 2CH<sub>3</sub>).

Реакции нитрата ртути с соединениями I и II проводят аналогично вышеописанному.

Б. В раствор 5 г (0,02 моля) соединения I в 50 мл абс. эфира пропускают  $\text{B}_2\text{H}_6$ , перемешивают 1 ч, продувают систему аргоном и при охлаждении добавляют по каплям 3 мл воды. Перемешивают до полного разрушения избыточного количества боргидрида. Водный слой отделяют, прибавляют 10 мл 10% раствора гидроксида натрия и при охлаждении ледяной водой прикапывают 10 мл перекиси водорода за 0,5 ч. Перемешивают 2 ч, нейтрализуют 20% соляной кислотой при охлаждении, большую часть воды удаляют и экстрагируют хлороформом. Хлороформ отгоняют, остаток перегоняют. Получают 2,1 г (42%) спирта VII.

*1,2-бис-Этоксикарбонилгексагидропиридазин-4-он (IX)*. К раствору 10 г (0,041 моля) спирта VII в 20 мл воды при перемешивании и охлаждении добавляют по каплям хромовую смесь [3, 4] до получения буро-красной окраски. Перемешивают 30 мин, экстрагируют хлороформом, хлороформ сушат сульфатом магния, отгоняют растворитель и остаток перегоняют. Получают 7 г (71%) кетона IX с т. кип. 145—148°/1 мм (лит. 145—148°/1 мм [1, 2]).

*1,2-бис-Метоксикарбонилгексагидропиридазин-4-он (X)*. Аналогично из 15 г (0,07 моля) спирта VIII получают 10,7 г (72%) кетона X с т. кип. 155—160°/2 мм (лит. 155—160°/2 мм [1, 2]).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Ханамирян А. Х. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 9, с. 596.
2. Вартанян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Ханамирян А. Х. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 9, с. 569.
3. Diels O., Blom I. H., Koll W. — Ann., 1925, v. 433, p. 242.
4. Grow R., Fan M. — J. Org. Chem., 1974, v. 39, № 18, p. 352.