

УДК 547.233+547.46.054+547.852 2

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ЕНОЛИЗИРУЮЩУЮСЯ
КАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУV. ВЗАМОДЕЙСТВИЕ БРОМ- и ДИБРОММАЛЕИНОВЫХ ГИДРАЗИДОВ
И ИХ СУЛЬФОЭФИРОВ С АМИНАМИ

Г. А. ГАЛОЯН, С. Г. АГБАЛЯН и Г. Т. ЕСАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 25 VI 1969

Гидразиды бром- и диброммалеиновых кислот, а также их сульфэфиры реагируют с аммиаком, гидразином и вторичными аминами с образованием иммониевых солей II и VI, которые легко превращаются в соответствующие енамины III и VII и кетоны IV, VIII.

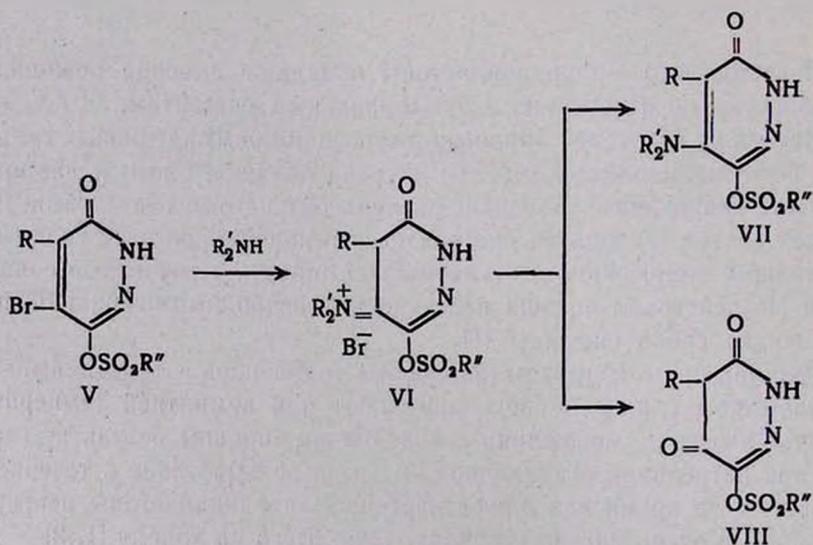
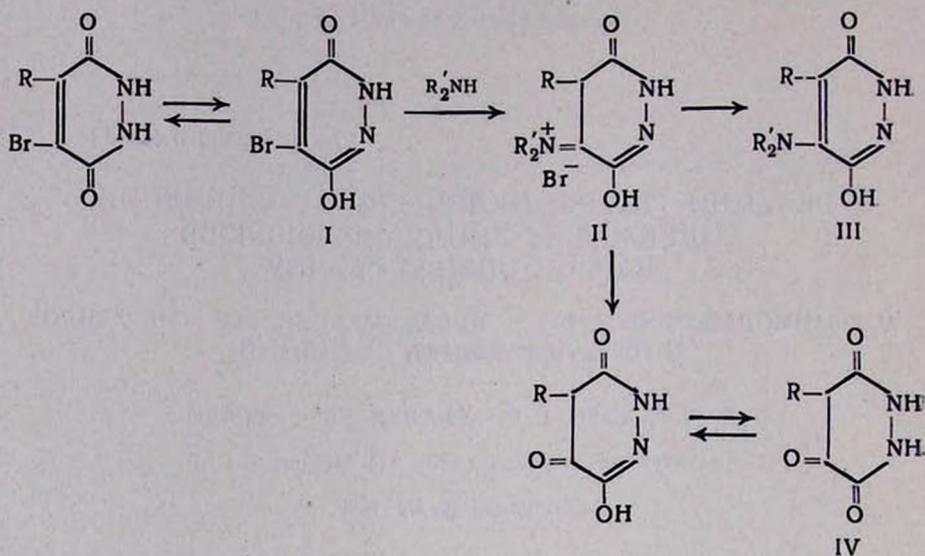
Табл. 4, библиограф. ссылки 3.

Известно, что β -хлорвинилкетоны обладают высокой реакционной способностью по отношению к нуклеофильным реагентам.

Исходя из некоторой аналогии в строении броммалеиновых гидразидов с β -галлоидвинилкетонами, мы изучали реакцию бром- и диброммалеинового гидразидов с различными нуклеофильными реагентами. В настоящей статье приводятся данные по взаимодействию этих гидразидов с аммиаком, гидразином и вторичными аминами. Полученные соли иммония II действием поташа переведены в свободные основания, представляющие собой енамины III.

Реакции бром- и диброммалеиновых гидразидов с диметиламином и диэтиламином в водной среде протекают при комнатной температуре. В случае аммиака, морфолина и пиперидина хорошие результаты получены при нагревании реакционной смеси на водяной бане в течение 8—10 часов, в то время как алифатические β -хлорвинилкетоны реагируют с аминами в очень мягких условиях, чаще всего на холоду [1, 2].

Гидролизом иммониевых солей, осуществляемым кипячением в растворе разбавленной уксусной кислоты [2], получены кетосоединения строения IV. Эти же превращения были осуществлены с рядом сульфэфирос бром- и диброммалеинового гидразидов, из которых получены соли иммония VI, енамины VII и кетосульфэфиры VIII. Замечено, что при гидролизе эфира бутансульфонокислоты ($R=C_4H_9$) вместо ожидаемого кетона VIII получен продукт гидролиза IV.



В ИК спектрах солей иммония найдены полосы поглощения, характеризующие иммониевую соль ($2672\text{--}2178\text{ см}^{-1}$) и карбонильную группу ($1653\text{--}1667\text{ см}^{-1}$), а в енаминах — частоты, характерные для $\text{C}=\text{C}$ связи ($1560\text{--}1570\text{ см}^{-1}$) и карбонильной группы ($1643\text{--}1660\text{ см}^{-1}$).

Строение полученных кетосоединений подтверждается данными ИК спектроскопии. В ИК спектрах не были обнаружены полосы, характерные для иммониевой соли.

Экспериментальная часть

Взаимодействие бром- и диброммалеинового гидразидов с аммиаком. К 10 мл 40% водного раствора аммиака постепенно прибавляли 0,02 моля соответствующего гидразида. Смесь нагревали на водяной бане 6 часов. Полученную бромистоводородную соль промывали ледяной водой, высушивали. Аналогично идет реакция бром- и диброммалеинового гидразидов с морфолином и пиперидином.

Взаимодействие бром- и диброммалеинового гидразидов с диметил- и диэтиламинами. К 15 мл 25%-ного водного раствора амина, охлажденного льдом, постепенно прибавляли 0,02 моля соответствующего гидразида. Смесь перемешивали в течение 1 часа, упаривали на водяной бане до половины объема, охлаждали. Выпавшие кристаллы иммониевой соли промывали ледяной водой, отфильтровывали, высушивали.

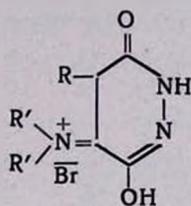


Таблица 1

R	NR'R''	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %			
					найдено		вычислено	
					N	Br	N	Br
H	H ₂ N	70	185—187	C ₄ H ₇ BrN ₂ O ₂	20,50	37,75	20,09	38,27
H	(CH ₃) ₂ N	65	275—276	C ₆ H ₁₁ BrN ₂ O ₂	17,28	34,00	17,72	34,18
H	(C ₂ H ₅) ₂ N	58	287—288	C ₈ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	16,24	31,00	15,90	30,53
H		65	256—257	C ₈ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	15,57	29,00	15,10	28,92
H		80	275—277	C ₉ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	15,46	28,65	15,16	28,88
H	H ₂ NNH	75	155—157	C ₄ H ₇ BrN ₄ O ₂	24,65	35,00	25,11	35,71
Br	H ₂ N	80	306—308	C ₄ H ₆ Br ₂ N ₂ O ₂	14,39	54,50	14,68	55,55
Br	(CH ₃) ₂ N	66	270—271	C ₆ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₂	13,74	49,28	13,29	50,63
Br	(C ₂ H ₅) ₂ N	75	150—151	C ₈ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂	11,78	45,90	12,24	46,50
Br		80	170—172	C ₈ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	11,38	47,51	11,79	47,91
Br		73	222—224	C ₉ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂	12,10	44,00	11,82	44,66
Br	H ₂ NNH	75	192—194	C ₄ H ₇ Br ₂ N ₄ O ₂	18,64	52,28	18,48	52,80

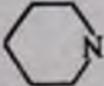
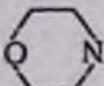
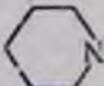
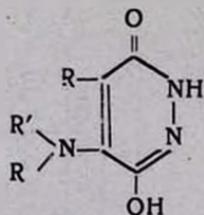
R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула
H	H ₂ N	75	150—152	C ₄ H ₅ N ₃ O ₂
H	(CH ₃) ₂ N	71	260—261	C ₆ H ₉ N ₃ O ₂
H	(C ₂ H ₅) ₂ N	71	272—273	C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₂
H		55	279—281	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₃
H		83	343—344	C ₆ H ₁₃ N ₃ O ₂
H	H ₂ NNH	86	214—216	C ₄ H ₆ N ₃ O ₂
Br	H ₂ N	78	205—207	C ₄ H ₄ BrN ₃ O ₂
Br	(CH ₃) ₂ N	66	242—243	C ₆ H ₈ BrN ₃ O ₂
Br	(C ₂ H ₅) ₂ N	76	175—177	C ₈ H ₁₂ BrN ₃ O ₂
Br		61	246—247	C ₆ H ₁₀ BrN ₃ O ₂
Br		78	327—328	C ₆ H ₁₂ BrN ₃ O ₂
Br	H ₂ NNH	72	310—311	C ₄ H ₅ BrN ₄ O ₂

Таблица 2



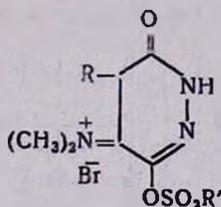
А н а л и з, %							
най д е н о				в ы ч и с л е н о			
N	C	H	Br	N	C	H	Br
33,66	37,36	4,30	—	33,93	37,80	3,93	—
27,22	46,62	6,00	—	27,09	46,45	5,80	—
22,75	52,00	7,42	—	22,95	52,45	7,10	—
21,75	48,34	5,82	—	21,32	48,73	5,57	—
21,85	54,83	6,42	—	21,59	55,38	6,66	—
39,01	—	—	—	39,43	—	—	—
14,11	—	—	38,00	14,68	—	—	38,83
17,48	—	—	33,41	17,94	—	—	34,18
16,26	—	—	31,40	16,03	—	—	30,53
14,91	—	—	28,44	15,21	—	—	29,00
16,58	—	—	30,00	17,01	—	—	29,19
25,87	—	—	35,55	25,38	—	—	26,19

Взаимодействие бром- и диброммаленинового гидразидов с гидразином. 0,01 моля соответствующего гидразида в 5 мл этанола перемешивали при комнатной температуре с 0,32 г (0,01 моля) гидразина. Реакция экзотермична. На следующий день отфильтровывали иммониевые соли. Характеристики полученных иммониевых солей даны в таблице 1.

Преобразование иммониевых солей в енамины. Для получения свободных оснований иммониевые соли обрабатывали 10%-ным раствором поташа, раствор слегка упаривали. Образовавшийся осадок бромистого калия отфильтровывали. Из фильтрата при охлаждении выпадали кристаллические енамины (табл. 2).

Взаимодействие 2,3-дигидро-3-кето-5-бром-6-пиридазинилового и 2,3-дигидро-3-кето-4,5-дибром-6-пиридазинилового эфиров сульфокислот с диметиламином. К 25 мл 25%-ного водного раствора диметиламина при умеренном нагревании и перемешивании постепенно прибавляли 0,02 моля соответствующего сульфозфира. Из загустевшей смеси отфильтровывали, промывали ледяной водой и высушивали иммониевые соли (табл. 3).

Таблица 3



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
					N	Br	S	N	Br	S
H	C ₆ H ₅	67	85—90	C ₁₀ H ₁₃ BrN ₃ SO ₄	11,29	21,75	8,56	11,75	22,35	8,96
H	C ₆ H ₅	63	215—217	C ₁₂ H ₁₅ BrN ₃ SO ₄	10,73	20,40	8,38	11,13	21,18	8,48
H	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	84	120—121	C ₁₂ H ₁₄ BrN ₃ ClSO ₄	9,71	20,35	8,00	10,20	19,41	7,77
Br	C ₆ H ₅	66	160—161	C ₁₂ H ₁₄ Br ₂ N ₃ SO ₄	9,63	36,00	7,70	9,23	35,12	7,03
Br	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	75	140—142	C ₁₂ H ₁₃ Br ₂ N ₃ ClSO ₄	8,15	32,80	6,21	8,56	32,57	6,52

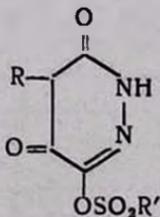
Взаимодействие 2,3-дигидро-3-кето-5-бром-6-пиридазинилового эфира бензолсульфокислоты с гидразином. Смесь эквимолекулярных количеств бензолсульфозфира броммаленинового гидразида и гидразина в среде этилового спирта слегка нагрели и оставили на ночь. Получили иммониевую соль с т. пл. 145—146°. Найдено %: N 15,00; S 8,25. C₁₀H₁₁BrN₄SO₄. Вычислено %: N 15,47; S 8,83.

Свободный амин плавится при 225—226°. Найдено %: N 19,75; C₁₀H₁₁BrN₄SO₄. Вычислено %: N 19,85; S 11,34.

Гидролиз иммониевых солей. Раствор 4 г иммониевой соли (II, R=H) в 10 мл уксусной кислоты кипятили в течение 10 часов. Выпавший

R	R'	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула
H	C ₆ H ₅	76	122—123	C ₁₀ H ₈ N ₂ SO ₅
H	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	82	188—189	C ₁₀ H ₇ N ₂ ClSO ₅
Br	C ₆ H ₅	88	190—191	C ₁₀ H ₇ BrN ₂ SO ₅
Br	<i>n</i> -ClC ₆ H ₄	92	202—204	C ₁₀ H ₆ BrClN ₂ SO ₅

Таблица 4



А н а л и з, %

най д е н о

в ы ч и с л е н о

най д е н о				в ы ч и с л е н о			
N	Br	S	Cl	N	Br	S	Cl
10,42	—	11,40	—	10,44	—	11,94	—
9,53	—	10,00	12,12	9,25	—	10,57	11,71
8,52	23,75	8,87	—	8,07	23,02	9,22	—
7,45	20,93	8,21	9,87	7,06	21,22	8,52	9,43

по охлаждении осадок отфильтровали, промыли ледяной водой и высушили. Получили белые кристаллы с т. пл. 220—221°. Выход 2,25 г (90%).
Найдено %: N 21,58. $C_4H_3N_2O_3$. Вычислено %: N 22,04.

Аналогично из 4 г иммониевой соли (II, R=Br) получили 2,5 г (87%) темных кристаллов с т. пл. 230—231°. Найдено %: N 13,28.
 $C_4H_2O_3N_2Br$. Вычислено %: N 13,59.

Смесь соли VI (R=H, R'=CH₃) и 20 мл уксусной кислоты кипятили в течение 6 часов. Образовавшийся по охлаждении осадок отфильтровывали, перекристаллизовали из воды, высушили.

Аналогично из иммониевой соли VI (R=Br, R'=CH₃) получен соответствующий кетосульфозфир VIII (табл. 4).

**ԵՆՈՒԱՑՎՈՂ ԿԱՐՔՈՆԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ**

V. ԲՐՈՄ- ԵՎ ԴԻԲՐՈՄՄԱԿԵՆԱԹՔՎԻ ՀԻՐԱՑԻՊՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՍՈՒՆՈՒՄՔԵՆԵՐԻ ՓՈՒՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ա. ԳԱՒՈՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՂԲԱՂՅԱՆ և Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ բրոմ- և դիբրոմմալեինաթթվի հիդրազիդները, ինչպես նաև նրանց սուլֆոնատները ռեակցիայի մեջ են մտնում ամոնիակի, հիդրազիդի և երկրորդային ամինների հետ, գոյացնելով իմոնիոմային աղեր II, VI, որոնցից ստացվել են ենամիններ III, VII և կետոններ IV, VIII:

Ստացված կետոմիացուլոնների կառուցվածքը հաստատված է իվ սպեկտրներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. К. Кочетков, ДАН СССР, 82, 593 (1952); И. К. Кочетков, Я. В. Домбровский, А. В. Баженова, Е. С. Северин, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 172; А. Н. Несмеянов, И. К. Кочетков, Я. В. Домбровский, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 179.
2. И. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 991; К. Dury, Angew. Chem., 77 282 (1965).