

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rykowski A., van der Plas H. C., van Veldhuizen A. // *Rec. Trav. Chim.* — 1978. — Vol. 97. — P. 73.
2. Rykowski A., van der Plas H. C. // *Synthesis*. — 1985. — N 9. — P. 884.
3. Алексеев С. Г., Чарушин В. Н., Чупахин О. Н., Шоршнев С. В., Чернышев А. И., Клюев Н. А. // *ХГС*. — 1986. — № 11. — С. 1535.

С. Г. Алексеев, С. В. Шоршнев, Б. В. Рудаков

Екатеринбургское пожарно-техническое училище МВД РФ, Екатеринбург 620066

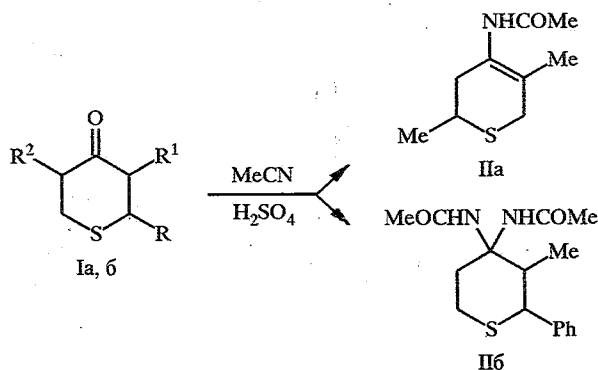
Поступило в редакцию 21.11.96
После переработки 09.01.97

ХГС. — 1997. — № 5. — С. 713.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С АЦЕТОНИТРИЛОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Ранее мы показали [1], что взаимодействие замещенных 4-пиперидонов с ацетонитрилом (соотношение реагентов 1 : 4) в присутствии серной кислоты приводит к образованию соответствующих бисамидов — 4,4-диацетиламинопиперидинов. Представлялось интересным изучить возможность получения бисамидов из других насыщенных гетероциклических кетонов.

Мы предприняли попытку получить бисамиды по аналогии с работой [1] из некоторых тетрагидротиопиран- и тетрагидропиран-4-онов.



I, IIa R = R² = Me, R¹ = H; 6 R = Ph, R¹ = Me, R² = H

Мы установили, что 2,5-диметил- и 3-метил-2-фенилтетрагидротиопиран-4-оны (Ia, 6) реагируют с ацетонитрилом (соотношение реагентов 1 : 4 и 1 : 2, 1 сут при 20 °С). В случае кетона Ia после экстракции горячим гексаном из реакционной смеси был выделен с выходом 30% 4-ацетиламино-3,6-диметил-5,6-дигидро-2H-тиопиран (IIa), *T*_{пл} 107...108 °С (из гексана). ИК спектр: ~1510 (NH деф.), 1630...1670 (C=O, амид и C=C), ~3200 см⁻¹ (NH вал.). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,28 (3H, д, 6-CH₃); 1,7 (3H, с, 3-CH₃); 2,04 (3H, с, COCH₃); 2,15 и 2,63 (5-CH₂); 2,92 и 3,45 (2-CH₂); 3,05 (1H, м, 6-Ha); 6,75 м. д. (1H, уш. с, NH), *J*_{2a2e} = *J*_{5a5e} = 17,1; *J*_{5a6a} = 10,2; *J*_{5e6a} = 3,9; *J*_{6a3H} = 6,84 Гц. В тех же условиях из кетона Ib получена смесь соединений, в которой по спектру ПМР основным компонентом является диамид IIб. Спектр ПМР (CDCl₃): 0,86 (3H, д, 3-CH₃); 1,99 (3H, с, COCH₃); 2,16 (3H,

с, COCH_3); 2,7...3,3 (5- CH_2 и 6- CH_2); 3,82 м. д. (1H, д, 2- H_a). Однако очистить диамид Пб от примесей нам не удалось.

Реакция с ацетонитрилом в кислой среде для 3,5-диметил-2,6-дифенилтетрагидропиран-4-она в тех же условиях сопровождается размыканием цикла по данным ПМР с образованием смеси ациклических соединений, строение которых не изучалось.

Интересно отметить, что при проведении реакции 1-ацетил-4-пиперидона (III) с ацетонитрилом в кислой среде (соотношение реагентов 1 : 2 и 1 : 4) при 20 °С в течение 12 дней и при 60 °С в течение 2 ч во всех случаях из реакционной смеси был выделен количественно исходный пиперидон III. Таким образом, понижение основности делает невозможным образование бисамидов даже в ряду 4-пиперидонов.

Нами предпринята попытка превратить 1-метил-4-пиперидон (IV) в соответствующий амидокетон — 2-(4-ацетиламино-1-метил-4-пиперидил)-1-метил-4-пиперидон по аналогии с работой [2], в которой на примере циклогексанона был обнаружен аналогичный процесс. Однако в этих условиях пиперидон IV не вступает в реакцию, а при соотношении пиперидон—ацетонитрил 1 : 4 превращается в 4,4-диацетиламино-1-метилпиперидин (V) [1]. Следует отметить, что, используя методику получения бисамидов из альдегидов, предложенную в работе [2] (соотношение альдегид—ацетонитрил 1 : 2, 20 °С, 10 сут), нам удалось выделить в чистом виде и охарактеризовать бисамид V, $T_{\text{пл}}$ 230...231 °С, выход 56%. Найдено, %: С 55,54; Н 8,62; N 19,09. $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: С 56,31; Н 8,98; N 19,70. Спектр ПМР (CDCl_3): 1,93 (6H, с, COCH_3); 2,27 (3H, с, N— CH_3); 2,40 (8H, ш. с, протоны цикла); 6,34 м. д. (2H, с, NH).

Таким образом, образование бисамидов из кетонов не является общей реакцией и весьма сильно зависит от природы и строения исходных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколова Т. Д., Бойко И. П., Черкаев Г. В., Московкин А. С., Дубровина Н. В. // ХГС. — 1995. — № 1. — С. 76.
2. Хорлин А. Я., Чижов О. С., Кочетков Н. К. // ЖОХ. — 1959. — Т. 29. — С. 3411.

Т. Д. Соколова, Г. В. Черкаев, И. П. Бойко

Московская государственная академия
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, Москва 117571

Поступило в редакцию 27.12.96