

Э. О. Чухаджян\*, А. С. Gabrielyan, Эл. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни,  
Г. А. Паносян<sup>а</sup>

**ПРЕВРАЩЕНИЯ БРОМИДОВ ДИАЛКИЛ(4-ГИДРОКСИ-2-БУТИНИЛ)-  
(3-ФЕНИЛАЛЛИЛ)АММОНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КОН  
ИЛИ В ПРИСУТСТВИИ ПОРОШКА КОН**

Бромиды диалкил(4-гидрокси-2-бутинил)(3-фенилаллил)аммония под действием двукратного мольного количества КОН при нагревании в водном растворе, а также в условиях перегруппировки Стивенса (с использованием порошка КОН и небольшого количества метанола) образуют диалкил[4-(1-фенилаллил)-2,5-дигидро-2-фурил]амины. В этих же условиях имеет место также реакция перегруппировки-расщепления.

**Ключевые слова:** бромиды диалкил(4-гидрокси-2-бутинил)(3-фенилаллил)аммония, диалкил[4-(1-фенилаллил)-2,5-дигидро-2-фурил]амины, перегруппировка-расщепление, перегруппировка Стивенса.

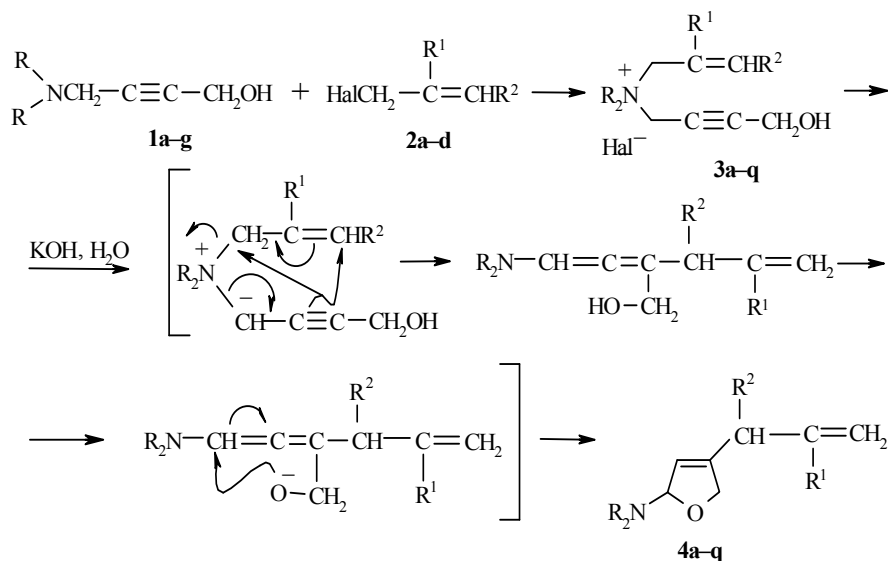
Ранее нами было установлено, что полученные алкилированием диалкил(4-гидрокси-2-бутинил)аминов **1a–f** бромистым аллилом (**2a**) или хлористым металлилом (**2b**) соли **3a–j** в водно-щелочной среде подвергаются перегруппировке Стивенса и внутримолекулярному О-алкилированию с образованием соответствующих производных фурана **4a–j** [1, 2] (схема 1).

На примере солей диалкил(4-гидрокси-2-бутинил)(кротил)аммония **3k,l** (продуктов алкилирования аминов **1c,d** бромистым кротилом **2c**) было чётко показано, что перегруппировка Стивенса протекает с переносом реакционного центра как в принимающей, так и в мигрирующей группе [2]. Отметим, что такая её разновидность впервые обнаружена нами.

С целью установления общего характера указанной реакции в настоящей работе нами изучено поведение бромидов диалкил(4-гидрокси-2-бутинил)(3-фенилаллил)аммония **3m–p** и (4-гидрокси-2-бутинил)(3-фенилаллил)морфолина (**3q**) в водном растворе КОН, а также в присутствии порошка КОН с добавлением небольшого количества метанола. Соли **3m–q** синтезированы впервые алкилированием 3-фенилаллилбромидом (**2d**) аминов **1g,a–c** (соответственно соли **3m–p**) или амина **1d** (соль **3q**). Их характеристики приведены в табл. 1.

Показано, что соли **3m–q** под действием двукратного мольного количества КОН (42% водный раствор) при 90–92 °С в течение 2 ч подобно солям **3a–l** подвергаются перегруппировке Стивенса с переносом реакционного центра как в принимающей, так и в мигрирующей группе

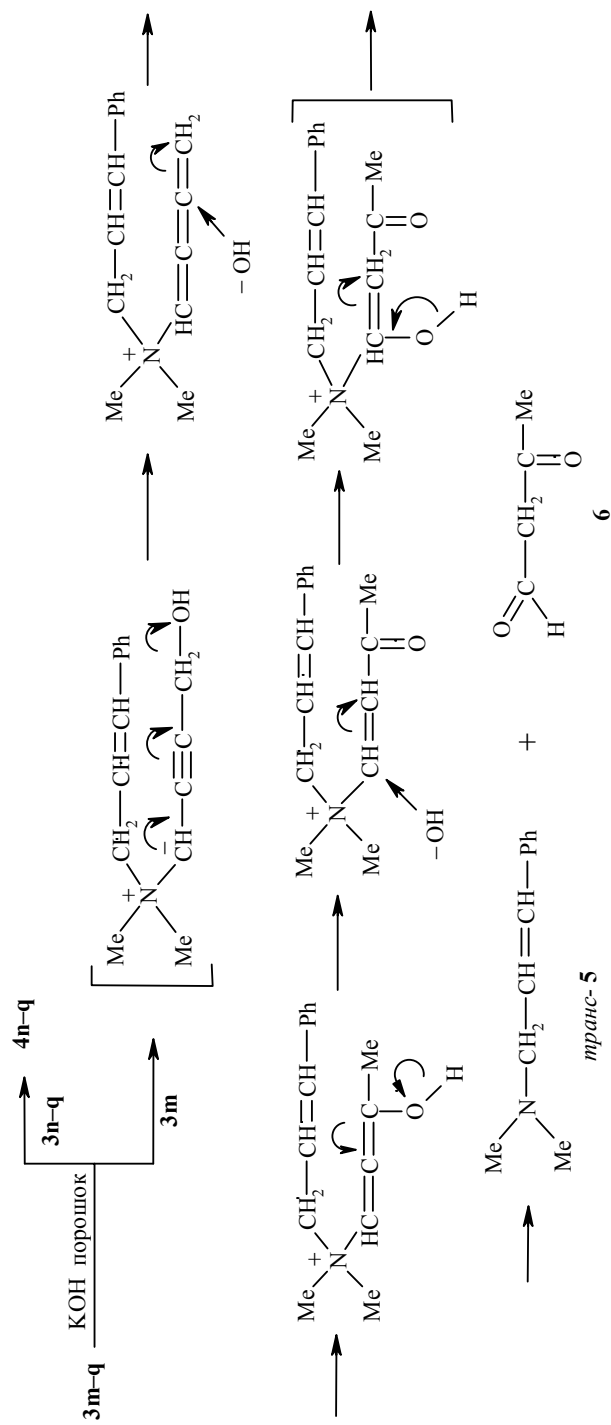
Схема 1



**1 a** R = Et, **b** R = Pr, **c** R = Bu, **d** R + R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **e** R + R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>,  
**f** R + R = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, **g** R = Me; **2 a** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, Hal = Br, **b** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, Hal = Cl,  
**c** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Me, Hal = Br, **d** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph, Hal = Br; **3,4 a-d** R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, Hal = Br,  
**a** R = Et, **b** R = Pr, **c** R = Bu, **d** R + R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; **e-j** R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H, Hal = Cl, **e** R = Et,  
**f** R = Pr, **g** R = Bu, **h** R + R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, **i** R + R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, **j** R + R = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>; **k, l** R<sup>1</sup> = H,  
R<sup>2</sup> = Me, Hal = Br, **k** R = Bu, **l** R + R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; **m-q** R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph, Hal = Br,  
**m** R = Me, **n** R = Et, **o** R = Pr, **p** R = Bu, **q** R + R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

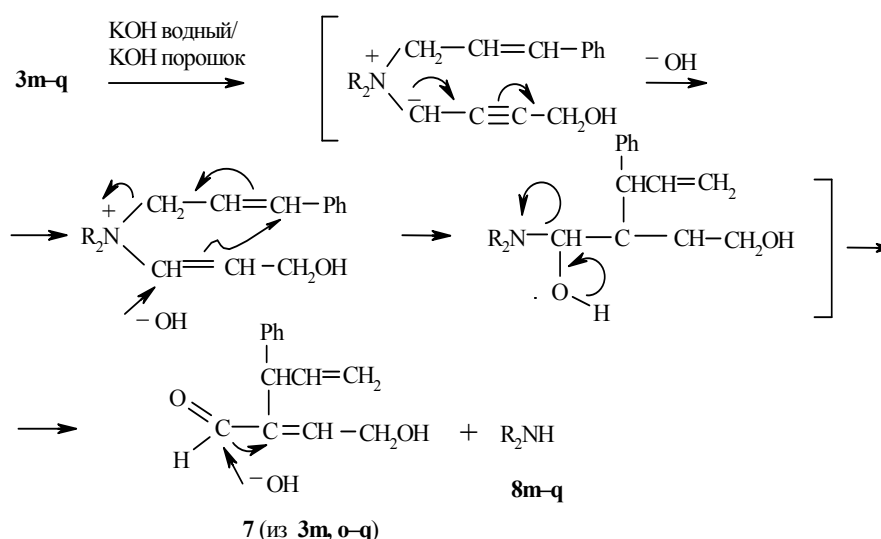
с последующей внутримолекулярной циклизацией (см. схему 1). В результате каждый раз образуется смесь двух диастереоизомерных аминов **4m-q** с общим выходом 24–39% (табл. 2). Соотношение стереоизомеров **4m-q**, по данным спектров ЯМР <sup>1</sup>H, составляет 3:2.

Соли **3n-q** подвергаются аналогичным превращениям и в условиях перегруппировки Стивенса, т. е. под действием двукратного мольного количества порошкообразного KOH в присутствии нескольких капель метилового спирта, и при этом образуются те же продукты **4n-q** (выходы 21–51%) (схема 2). В случае соли **3m** имеет место нуклеофильное замещение, приводящее к единственному продукту – *транс*-диметил-(3-фенилаллил)амину (**5**) с выходом 37%. Образование амина **5**, вероятно, происходит согласно схеме 2. Его строение подтверждают данные ИК спектра, в котором имеются полосы поглощения в областях 1630 (двузамещённая сопряжённая двойная связь), 1580, 1600, 3030 (ароматическое кольцо), 700, 720, 730 см<sup>-1</sup> (монозамещённое бензольное кольцо), а также спектров ЯМР <sup>1</sup>H (табл. 3) и <sup>13</sup>C (табл. 4). В спектре ЯМР <sup>1</sup>H форма сигналов протонов при двойной связи (д. т) и единственная достаточно большая КССВ (15.9 Гц) указывают на то, что соединение **5** имеет *транс*-конфигурацию. В качестве неаминного продукта из 3.1 г (10 ммоль) соли **3m** было получено 0.15 г соединения, предположительно формилацетона (**6**): оно даёт реакцию серебряного зеркала, имеет в ИК спектре полосы поглощения в областях 1690, 1700, 3060 (CHO) и 1690, 1700 см<sup>-1</sup> (C=O).



Следует отметить, что как в водном растворе KOH, так и в условиях перегруппировки Стивенса наряду с перегруппировкой-циклизацией имеет место также реакция перегруппировки-расщепления, приводящая (в случае солей **3m**, **o-q**) к образованию с выходом 5–12% соединения, предположительно 4-гидрокси-2-(3-фенилаллил)бут-2-еняля (**7**), и 4–10% соответствующего исходной соли **3m-q** вторичного амина **8m-q** (см. схему 3).

Схема 3



Альдегид **7** даёт реакцию серебряного зеркала и при вакуумной перегонке разлагается. В его ИК спектре имеются полосы поглощения в областях 840, 910, 970, 980, 1640, 3070, 3090 (монозамещённая двойная связь), 1630 (двузамещённая сопряжённая двойная связь), 1690 (сопряжённая C=O), 2720 (альдегидный водород), 1000, 1030, 1070, 1100, 3200–3500 (группа OH), 700, 720, 730 (монозамещённое бензольное кольцо) и 1600, 3010  $\text{cm}^{-1}$  (ароматическое кольцо). В случае соли **3n** соответствующий неаминный продукт не обнаружен.

Вторичные амины **8m-q** идентифицированы в виде пикратов, т. пл. которых совпадает с т. пл. заведомого образца [1].

Состав и строение солей **3m-q** (табл. 1) и продуктов **4m-q**, **5** (табл. 2) подтверждены результатами элементного анализа и данными ИК спектров, а аминов **4m-q**, **5** – также данными спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (табл. 3) и  $^{13}\text{C}$  (табл. 4). В ИК спектрах солей **3m-q** имеются полосы поглощения в областях 2230–2240 (двузамещённая ацетиленовая связь), 1020–1060, 1100, 3200–3500 (группа OH), 1610, 1630 (двузамещённая сопряжённая двойная связь), 690, 720, 740, 1930 (монозамещённое бензольное кольцо), 1580, 1600, 3010, 3040  $\text{cm}^{-1}$  (ароматическое кольцо). В ИК спектрах смеси диастерео-изомерных аминов **4m-q** наблюдаются полосы поглощения в областях 810, 840, 890, 900, 910, 990, 1630, 3070, 3100 (монозамещённая двойная связь), 680, 690, 700, 720, 740 (монозамещённое бензольное кольцо) 1600, 3030, 3040 (ароматическое кольцо), 1660–1670 (двузамещённая двойная

Т а б л и ц а 1

**Характеристики солей 3m–q**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %		Т. пл., °С	Выход, %
		Br	N		
<b>3m</b>	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> BrNO	<u>25.65</u>	<u>4.54</u>	97–98	98
		25.80	4.29		
<b>3n</b>	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> BrNO	<u>23.94</u>	<u>3.89</u>	94–95	97
		23.67	4.14		
<b>3o</b>	C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> BrNO	<u>21.49</u>	<u>4.07</u>	113–114	98
		21.86	3.82		
<b>3p</b>	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> BrNO	<u>20.53</u>	<u>3.35</u>	100–102	95
		20.30	3.55		
<b>3q</b>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> BrNO <sub>2</sub>	<u>22.38</u>	<u>4.23</u>	139–141	96
		22.73	3.98		

связь) и 1030, 1070 см<sup>-1</sup> (C–O–C в цикле). В пользу циклической структуры аминов **4m–q** свидетельствует отсутствие в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H сигнала группы OH и наличие в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C соединений **4m–o**, **5** двух сигналов группы CH. Так, сигнал в области ~100 м. д. отождествлен с асимметрическим атомом углерода группы OCHN. Наличие второго асимметрического центра в боковой цепи обуславливает образование смеси двух диастереоизомеров. Более детальное обсуждение структурных и спектральных характеристик соединений этого ряда с применением также двумерной спектроскопии NOE приведено в работе [1].

Т а б л и ц а 2

**Характеристики аминов 4m–q и 5**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. кип., °С (1–2 мм рт. ст.)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Выход, %
		C	H	N			
<b>4m</b>	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO	<u>78.21</u>	<u>8.15</u>	<u>6.36</u>	109–111	1.5347	24*
		78.60	8.29	6.11			
<b>4n</b>	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO	<u>79.73</u>	<u>9.18</u>	<u>5.19</u>	125–126	1.522	<u>39*</u>
		79.37	8.95	5.44			40**
<b>4o</b>	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> NO	<u>79.59</u>	<u>9.31</u>	<u>5.11</u>	137–139	1.5143	<u>34*</u>
		80.0	9.47	4.91			51**
<b>4p</b>	C <sub>21</sub> H <sub>31</sub> NO	<u>80.06</u>	<u>9.74</u>	<u>4.72</u>	148–150	1.5101	<u>32*</u>
		80.51	9.90	4.47			26**
<b>4q</b>	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	<u>75.64</u>	<u>8.02</u>	<u>5.01</u>	140–143	1.5375	<u>35*</u>
		75.27	7.75	5.17			21**
<b>5</b>	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N	<u>81.57</u>	<u>9.55</u>	<u>8.89</u>	100–102***	1.5380	37**
		81.98	9.32	8.69			

\* Выход в условиях водно-щелочного расщепления.

\*\* Выход в условиях перегруппировки Стивенса.

\*\*\* Т. пл. пикрата 110–112 °С (EtOH).

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  аминов **4m–q** и **5**

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
<b>4m</b>	2.19 и 2.24 (3.6H, с и 2.4H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.95 и 4.03 (0.6H, д, $^3J = 7.5$ и 0.4H, д, $^3J = 7.4$ , $\text{PhCH}_2$ ); 4.32–4.52 (2H, м, $\text{OCH}_2$ ); 4.86 и 5.09 (0.6H, д, т, $^3J = 17.0$ , $^2J = 1.5$ и 0.4H, д, т, $^3J = 17.0$ , $^2J = 1.5$ , $=\text{CH}_2$ ); 4.91 и 5.28 (0.6H, т, д, $^3J = 4.1$ , $^4J = 1.5$ и 0.4H, м, $\text{OCH}$ ); 5.03 и 5.13 (0.6H, д, т, $^3J = 10.1$ , $^2J = 1.5$ и 0.4H, д, т, $^3J = 10.1$ , $^2J = 1.5$ , $=\text{CH}_2$ ); 5.35 и 5.90 (0.4H, м и 0.6H, м, $\text{OCHCH}=\text{}$ ); 6.00 и 6.10 (0.4H, д, д, д, $^3J = 17.0$ , $^3J = 10.1$ , $^3J = 7.4$ и 0.6H, д, д, д, $^3J = 17.0$ , $^3J = 10.1$ , $^3J = 7.4$ , $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 7.09–7.28 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
<b>4n</b>	0.92 и 1.02 (3.6H, т, $^3J = 7.1$ и 2.4H, т, $^3J = 7.1$ , $(\text{CH}_3)_2$ ); 2.55 и 2.60 (2.4H, к, $^3J = 7.1$ и 1.6H, к, $^3J = 7.1$ , $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ); 3.93 и 4.02 (0.6H, д, $^3J = 7.4$ и 0.4H, д, $^3J = 7.4$ , $\text{PhCH}_2$ ); 4.35–4.52 (2H, м, $\text{OCH}_2$ ); 4.86 (0.6H, д, т, $^3J = 17.0$ , $^2J = 1.5$ , $=\text{CH}_2$ ); 5.01–5.14 (2H, м, $=\text{CH}_2$ и $\text{OCH}$ ); 5.35 и 5.86 (0.4H, м и 0.6H, м, $\text{OCHCH}=\text{}$ ); 5.47 (0.4H, т, д, $^3J = 4.1$ , $^4J = 1.6$ , $\text{OCH}$ ); 5.99 и 6.11 (0.4H, д, д, д, $^3J = 17.0$ , $^3J = 10.1$ , $^3J = 7.4$ и 0.6H, д, д, д, $^3J = 17.0$ , $^3J = 10.1$ , $^3J = 7.4$ , $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 7.08–7.28 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
<b>4o</b>	0.83 и 0.89 (3.6H, т, $^3J = 7.4$ и 2.4H, т, $^3J = 7.4$ , $(\text{CH}_3)_2$ ); 1.35 и 1.50 (2.4H, м и 1.6H, м, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ); 2.42 и 2.45 (2.4H, м и 1.6H, м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ); 3.99 и 4.05 (0.6H, д, $^3J = 7.5$ и 0.4H, д, $^3J = 7.5$ , $\text{PhCH}_2$ ); 4.35–4.55 (2H, м, $\text{OCH}_2$ ); 4.86 (0.6H, д, т, $^3J = 17.0$ , $^2J = 1.5$ , $=\text{CH}_2$ ); 5.00–5.16 (2H, м, $=\text{CH}_2$ и $\text{OCH}$ ); 5.37 и 5.91 (0.4H, м и 0.6H, м, $\text{OCHCH}=\text{}$ ); 5.48 (0.4H, т, д, $^3J = 4.1$ , $^4J = 1.6$ , $\text{OCH}$ ); 6.00 и 6.13 (0.4H, д, д, д, $^3J = 17.0$ , $^3J = 10.1$ , $^3J = 7.5$ и 0.6H, д, д, д, $^3J = 17.0$ , $^3J = 10.1$ , $^3J = 7.5$ , $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 7.09–7.39 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
<b>4p</b>	0.86 и 0.92 (3.6H, т, $^3J = 7.0$ и 2.4H, т, $^3J = 7.0$ , $(\text{CH}_3)_2$ ); 1.15–1.50 (8H, м, $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ ); 2.45 и 2.50 (2.4H, т, $^3J = 6.9$ и 1.6H, т, $^3J = 6.9$ , $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ); 3.96 и 4.02 (0.6H, д, $^3J = 7.4$ и 0.4H, д, $^3J = 7.6$ , $\text{PhCH}_2$ ); 4.35–4.54 (2H, м, $\text{OCH}_2$ ); 4.86 (0.6H, д, т, $^3J = 17.0$ , $^2J = 1.5$ , $=\text{CH}_2$ ); 5.00–5.15 (2H, м, $=\text{CH}_2$ и $\text{OCH}$ ); 5.37 и 5.90 (0.4H, м и 0.6H, м, $\text{OCHCH}=\text{}$ ); 5.46 (0.4H, т, д, $^3J = 4.1$ , $^4J = 1.5$ , $\text{OCH}$ ); 6.00 и 6.11 (0.4H, д, д, д, $^3J = 17.0$ , $^3J = 10.1$ , $^3J = 7.6$ и 0.6H, д, д, д, $^3J = 17.0$ , $^3J = 10.1$ , $^3J = 7.4$ , $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 7.09–7.28 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
<b>4q</b>	2.38–2.52 и 2.57–2.67 (2.4H, м и 1.6H, м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ); 3.50–3.60 (4H, м, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ ); 3.99 и 4.08 (0.6H, д, $^3J = 7.4$ и 0.4H, д, $^3J = 7.4$ , $\text{PhCH}_2$ ); 4.37–4.57 (2H, м, $\text{OCH}_2$ ); 4.90 (0.6H, т, д, $^3J = 4.2$ , $^4J = 1.5$ , $\text{OCH}$ ); 4.91 (0.6H, д, т, $^3J = 17.0$ , $^2J = 1.5$ , $=\text{CH}_2$ ); 5.05–5.17 (1.8H, м, $=\text{CH}_2$ и $\text{OCH}$ ); 5.54 и 5.98 (0.4H, м и 0.6H, м, $\text{OCHCH}=\text{}$ ); 6.09 и 6.17 (0.4H, д, д, д, $^3J = 16.9$ , $^3J = 10.1$ , $^3J = 7.4$ и 0.6H, д, д, д, $^3J = 16.9$ , $^3J = 10.1$ , $^3J = 7.4$ , $\text{CH}=\text{CH}_2$ ); 7.14–7.30 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ )
<b>5</b>	2.20 (6H, с, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.01 (2H, д, д, $^3J = 6.5$ , $^4J = 1.3$ , $\text{CH}_2$ ); 6.19 (1H, д, т, $^3J = 15.9$ , $^3J = 6.5$ , $=\text{CHCH}_2$ ); 6.46 (1H, д, т, $^3J = 15.9$ , $^4J = 1.3$ , $=\text{CHPh}$ ); 7.14–7.34 (5H, м, $\text{C}_6\text{H}_5$ )

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 для плёнок в хлороформе (соли **3m–q**) или в тонком слое (остальные продукты). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получены на спектрометре Varian Mercury 300 VX (300 и 75 МГц соответственно) при температуре 300 К в  $\text{DMSO-}d_6\text{-CCl}_4$ , 1:3, внутренний стандарт – остаточные сигналы нейдетерированного растворителя. Для отнесения сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  использованы методы DEPT и HMQC.

Известные исходные диалкил(4-гидроксипутин-2-ил)амины **1a–f** получены как описано ранее [3]. Т. пл. их пикратов совпадают с т. пл. заведомых образцов.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  аминов **4m–o** и **5**

Соединение	Химические сдвиги, $\delta$ , м. д.
<b>4m</b>	38.2 и 38.3 ( $\text{CH}_3$ ); 46.9 и 47.0 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}$ ); 73.3 и 73.4 ( $\text{OCH}_2$ ); 100.9 и 101.1 ( $\text{OCH}$ ); 114.7 и 115.3 ( $=\text{CH}_2$ ); 124.1, 125.7 ( $\text{OCH}\underline{\text{C}}\text{H}=\text{}$ ); 125.8 и 125.9 (С четв.); 127.6, 127.7, 127.8 и 127.8 (С Ph); 137.5 и 139.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ ); 139.8 и 140.9 (С четв.)
<b>4n</b>	13.2 и 13.3 ( $\text{CH}_3$ ); 41.0 и 41.2 ( $\text{NCH}_2$ ); 47.2 и 47.4 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}$ ); 72.4 и 72.5 ( $\text{OCH}_2$ ); 99.2 и 99.4 ( $\text{OCH}$ ); 114.6 и 115.1 ( $=\text{CH}_2$ ); 123.5 и 125.5 ( $\text{OCH}\underline{\text{C}}\text{H}=\text{}$ ); 125.8 и 125.9 (С четв.); 127.6, 127.6 и 127.7 (С Ph); 137.6 и 139.3 ( $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ ); 139.9 и 141.5 (С четв.)
<b>4o</b>	11.4 и 11.5 ( $\text{CH}_3$ ); 20.9 и 21.0 ( $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ); 47.1 и 47.3 ( $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}$ ); 49.7 и 49.8 ( $\text{NCH}_2$ ); 72.4 и 72.5 ( $\text{OCH}_2$ ); 99.2 и 99.5 ( $\text{OCH}$ ); 114.6 и 115.3 ( $=\text{CH}_2$ ); 123.8 и 125.5 ( $\text{NCC}\underline{\text{H}}$ ); 125.8 и 125.9 (С четв.); 127.6, 127.6 и 127.7 (С Ph); 137.6 и 139.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ ); 139.9 и 141.5 (С четв.)
<b>5</b>	44.6 ( $\text{CH}_3$ ); 61.3 ( $\text{NCH}_2$ ); 125.6 и 127.8 ( <i>o</i> -, <i>m</i> -С Ph); 126.6 ( <i>p</i> -С Ph); 127.1 ( $=\text{CH}$ ); 131.4 ( $=\text{CH}$ ); 136.4 ( <i>ipso</i> -С Ph)

**(4-Гидрокси-2-бутинил)диметиламин (1g).** Смесь 28 г (500 ммоль) пропарилового спирта, 15 г (500 ммоль) параформа, 24 г (530 ммоль) диметиламина, 0.1 г хлорного железа и 0.1 г  $\text{CuCl}$  в 150 мл диоксана выдерживают 60 ч при 90–95 °С. К реакционной массе при встряхивании добавляют 15% водный раствор  $\text{HCl}$  до кислой реакции, отгоняют диоксан, остаток подщелачивают, экстрагируют эфиром, экстракт высушивают  $\text{MgSO}_4$  и упаривают [3]. Из остатка вакуумной перегонкой выделяют 15 г продукта **1g**. Выход 25%. Т. кип. 80–85 °С (2 мм рт. ст.),  $n_D^{20} = 1.4705$ , т. пл. пикрата 78–79 °С (EtOH). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1030, 1090, 3100–3400 (ОН), 2230 (дизамещённая связь  $\text{C}\equiv\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (*J*, Гц): 2.21 (6H, с,  $\text{CH}_3$ ); 3.18 (2H, т,  $J = 1.9$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 4.07 (2H, т,  $J = 1.9$ ,  $\text{OCH}_2$ ); 4.54 (1H, уш. с, ОН). Найдено, %: С 63.32; Н 9.96; N 12.23.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ . Вычислено, %: С 63.71; Н 9.73; N 12.38.

**Бромиды диалкил(4-гидрокси-2-бутинил)(3-фенилаллил)аммония 3m–q** (общая методика). К раствору 20 ммоль амина **1a–d, g** в 20 мл абсолютного эфира и 7 мл ацетонитрила прибавляют 30 ммоль 3-фенилаллилбромида (**2d**). Реакционную смесь выдерживают при 70–75 °С в течение 3–4 ч, далее после её охлаждения отфильтровывают соль **3m–q**, которую промывают абсолютным эфиром (3×15 мл).

**Превращения солей 3m–q в водном растворе КОН** (общая методика). К раствору 15 ммоль соли **3m–q** в 4 мл воды прибавляют 30 ммоль КОН и смесь выдерживают 2 ч при 90–92 °С. Остывшую реакционную массу экстрагируют эфиром (3 × 35 мл). Суммарный эфирный экстракт, встряхивая с водой, титруют 0.1 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Результаты титрования показывают наличие в экстракте 49–55% амина (в расчёте на соль **3**). После титрования эфирный экстракт подкисляют, встряхивая его с 15% раствором  $\text{HCl}$  до кислой реакции. Эфирный слой, содержащий неаминные продукты, отделяют, высушивают  $\text{CaCl}_2$  и после отгонки эфира в случае солей **3m, o–q** получают 0.25–0.35 г соединения с предполагаемой структурой **7**, которое даёт реакцию серебряного зеркала и при пергонке разлагается. Солянокислый слой отделяют от эфирного, подщелачивают и экстрагируют эфиром, экстракт высушивают  $\text{MgSO}_4$  и упаривают. Из остатка вакуумной перегонкой выделяют амин **4m–q**. Из водного слоя после экстракции амина **4** отгоняют воду. В отогнанной воде и эфирной вытяжке из неё титрованием определяют суммарное количество (4–10%) соответствующего

вторичного амина **8m-q**, пикрат которого получают прибавлением раствора пикриновой кислоты к отогнанной воде. Температуры плавления полученных во всех случаях пикратов совпадают с приведёнными в литературе [1].

**Превращения солей 3n-q в присутствии порошка КОН (в условиях перегруппировки Стивенса)** (общая методика). К тщательно перемешанной смеси 10 ммоль соли **3m-q** (порошок) и 20 ммоль КОН (порошок) прибавляют несколько капель метилового спирта. Смесь разогревается и после самопроизвольного охлаждения её выдерживают 1 ч при комнатной температуре, а затем экстрагируют эфиром (2 × 30 мл). Суммарный эфирный экстракт, встряхивая с водой, титруют 0.1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Результаты титрования показывают наличие в экстракте 44–53% амина (в расчёте на соль **3**). В случае солей **3n-q** в результате описанной выше обработки эфирного экстракта выделяют соответствующие амины **4** и **8**, а также 0.15–0.25 г соединения с предполагаемой структурой **7**. В случае соли **3m** из эфирного слоя, содержащего неаминные продукты, выделяют 0.15 г предположительно формилацетона (**6**), а из солянокислого слоя после подщелачивания, экстракции эфиром, упаривания экстракта и перегонки получают 0.6 г (37%) амина **5**.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Э. О. Чухаджян, А. С. Габриелян, А. Р. Геворкян, Г. А. Паносян, Т. Д. Карапетян, *ХГС*, 354 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 284 (2009)].
2. Э. О. Чухаджян, А. С. Габриелян, Эл. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни, Г. А. Паносян, *ХГС*, 1622 (2009). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **45**, 1302 (2009)].
3. Э. О. Чухаджян, А. Р. Геворкян, Эл. О. Чухаджян, К. Г. Шахатуни, *ЖОрХ*, **36**, 1304 (2000).

*Институт органической химии  
Научно-технологического центра  
органической и фармацевтической химии  
НАН Республики Армения,  
ул. Закариа Канакерцы, 167А,  
Ереван 0014, Республика Армения  
e-mail: g.amali@mail.ru*

*Поступило 20.01.2010  
После доработки 28.08.2010*

<sup>a</sup>*Центр исследования строения молекул  
НАН Республики Армения,  
пр. Азатутян, 26, Ереван 0014,  
Республика Армения  
e-mail: henry@msrc.am*