

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.878+547.333+539.125.4+555.33

КОРРЕЛЯЦИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ВТОРИЧНЫХ
ЕНАМИНОВ С ХИМСДВИГОМ β -ПРОТОНА
В СПЕКТРАХ ПМР

С. Г. АГБАЛЯН, А. И. РЕЗВУХИН, Г. В. ГРИГОРЯН и А. А. СТЕПАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)
Новосиби́рский институт органической химии СО АН СССР

Поступило 27 VI 1973

Изучена реакция алкилирования некоторых вторичных енаминов электрофильными олефинами. Показано, что реакционная способность енаминов в рассмотренных реакциях коррелирует с химсдвигом β -винильного протона в спектрах ПМР.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Согласно данным работ [1—4], реакционная способность третичных циклических енаминов коррелирует с величиной химсдвига β -винильного протона в спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР).

Ранее было показано, что N-замещенные β -аминокротоновые эфиры проявляют существенные различия в реакционной способности при взаимодействии с электрофильными олефинами, акрилонитрилом и метилакрилатом [5].

Мы попытались использовать метод ПМР для качественной оценки реакционной способности вторичных енаминов различного строения: аминокротоновых эфиров, аминокротоновых ацетилацетона, а также производных индола.

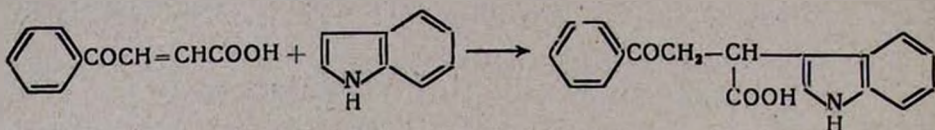
Согласно данным наших измерений, имеется определенная зависимость химсдвига β -винильного протона от наличия электронодонорных групп во втором и пятом положениях индольного ядра. Как и ожидалось, введение 2-метильной группы (IX) существенно изменяет величину химсдвига β -винильного протона, смещая его сигнал в сильное поле по сравнению с индолом XII. Метоксигруппа в положении 5 лишь слегка влияет на величину химсдвига VII, как и электронодонорные группы в положениях 1 в VIII, XI.

Напротив, 1-фенильная группа смещает сигнал винильного протона в слабое поле X.

Для сопоставления реакционной способности производных индола нужно было подобрать олефин, в котором двойная связь была бы актив-

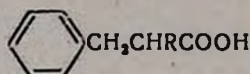
вирована в большей степени, чем в акрилонитриле, метилакрилате и в подобных электрофильных олефинах.

Нами было установлено, что реакция нуклеофильного присоединения индола и некоторых его производных по двойной связи бензоилакриловой кислоты идет с удовлетворительными выходами в отсутствие катализаторов и может быть использована для сравнения реакционной способности производных индола.



Судя по времени, требуемого для завершения реакции, и выходам полученных α -индолил- β -бензоилпропионовой кислоты и ее производных, индолы по реакционной способности располагаются в ряд, согласующийся с данными о величинах химсдвигов β -винильного протона (табл. 1).

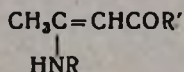
Таблица 1



R	Время, часы	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					най д е н о			в ы ч и с л е н о		
					С	Н	N	С	Н	N
1,2-Диметил-5-метоксиндолил-3	0,25	79,6	110	$C_{21}H_{21}NO_4$	71,45	6,23	4,19	71,77	6,02	3,98
2-Метилиндолил-3	0,25	55,3	145—147	$C_{19}H_{17}NO_3$	74,48	5,70	4,70	74,24	5,56	4,55
1-(β -Цианэтил)индолил-3	6	42,0	170	$C_{21}H_{16}N_2O_3$	73,11	5,51	7,80	72,83	5,20	8,09
Индолил-3	6	41,0	146	$C_{18}H_{15}NO_3$	74,00	5,20	4,55	73,70	5,15	4,77

Ранее при длительном кипячении аминокротонового эфира и N-фениламинокротонового эфира с акрилонитрилом нам не удалось осуществить их цианэтирование. В тех же условиях N-метил- и N-бензиламинокротоновые эфиры цианэтировались по β -углероду. Это было объяснено влиянием заместителей у азота, т. е. их способностью изменять нуклеофильность β -углерода енамина (при постоянном заместителе у α - и β -углеродах) [5].

Рассмотрение данных ПМР, приведенных в табл. 2, свидетельствует о том, что на величину химсдвига винильного протона в системе

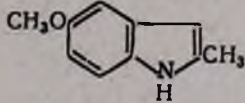
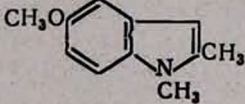
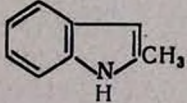
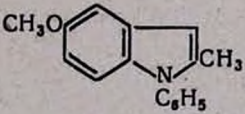
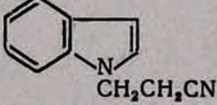
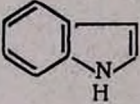


влияет, как и следовало ожидать, природа заместителя у азота и β -акцепторной группы (R'). Так, наибольшее смещение в сильное поле испы-

тывает сигнал винильного протона в соединении I. Сигнал винильного протона всех N-замещенных аминокроновых эфиров I—III смещен в более сильное поле по сравнению с аналогичным сигналом аминопроизводных ацетилацетона IV—VI. Это закономерно, поскольку COCH_3 -группа как более сильный акцептор, по сравнению с COOC_2H_5 -группой, смещает сигнал β -протона в слабое поле.

Таблица 2

Химсдвиги винильного протона в енаминах

№ соединения	Е н а м и н	Химсдвиг β -H относительно TMS, гц
I	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NHCH}_3)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	259,7
II	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	268,4
III	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	274,7
IV	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NHCH}_3)=\text{CHCOCH}_3$	290,9
V	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CHCOCH}_3$	293,4
VI	$\text{CH}_3\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)=\text{CHCOCH}_3$	302,4
VII		357,8
VIII		358,5
IX		363,6
X		370,5
XI		382,0
XII		382,4

Для подтверждения данных, полученных методом ПМР, мы вновь провели цианэтилирование ряда енаминов. Цианэтилированию подверглись енамины I и II, а III и VI в реакцию с акрилонитрилом не вступили. Для установления сравнительной реакционной способности I и II было

осуществлено их совместное цианэтилирование; судя по выходам, енамин I, сравнительно с енамином II, несколько более реакционноспособен.

Поскольку внутри каждой группы енаминов наибольшей реакционной способности отвечают соединения, химсдвиг β -винильного протона которых находится в более сильном поле (I, II и VIII, IX), можно заключить, что имеется корреляция реакционной способности вторичных енаминов в реакциях алкилирования электрофильными олефинами с химсдвигом β -винильного протона в ПМР спектрах.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР исходных енаминов (2—5%-ные растворы в CCl_4 , VIII, IX в CDCl_3 и $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$) записывали на спектрометре А-56/60А фирмы «Varian» при 42° . В качестве внутреннего стандарта применялся гексаметилдисилоксан (ГМС), химсдвиг которого в шкале δ принят за 0,04 м. д. Для сравнения реакционной способности различных енаминов по химсдвигам β -винильного протона с литературными данными химсдвиги приведены в герцах (рабочая частота спектрометра 60 мГц). Точность измерения химсдвигов $\pm 0,2$ гц.

Взаимодействие индола и его производных с β -бензоилакриловой кислотой. На водяной бане кипятили 0,01 моля индола или его производного с 1,76 г (0,01 моля) бензоилакриловой кислоты в 10 мл сухого бензола. Реакция с VIII и IX завершалась при кипячении в течение 10 мин., а XI и XII нагревали в течение 6 час. Выпавший осадок промывали бензолом, высушивали, затем растворяли в 5%-ном растворе едкого натра, отфильтровывали от примесей, подкисляли соляной кислотой. Образовавшийся осадок α -индолил- β -бензоилпропионовой кислоты и ее производных высушивали на воздухе.

При кипячении XI и XII с бензоилакриловой кислотой в течение 12 час. выходы возрастают до 57,6 и 67,9% соответственно.

Цианэтилирование. 0,1 моля соответствующего енамина кипятили с 6,9 г акрилонитрила в 25 мл диметилформамида в течение 18 час. После отгонки диметилформамида реакционную смесь перегоняли в вакууме. Енамины III и VI при перегонке были получены обратно. Продукт цианэтилирования I, β -(2-цианэтил)-N-метиламинокротоновый эфир; выход 4,6 г (46,9%), т. кип. $148^\circ/1$ мм. Найдено %: С 61,27; Н 8,30; N 14,23. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: С 61,22; Н 8,16; N 14,28. Т пл. пикрата 197° (спирт).

Продукт цианэтилирования III, β -(2-цианэтил)-N-бензиламинокротоновый эфир, выход 11,5 г (42,1%), т. кип. $210^\circ/3$ мм. Найдено %: С 70,29; Н 7,31; N 10,39. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 70,5; Н 7,40; N 10,28. Т. пл. пикрата 195° .

Цианэтилирование эквимольной смеси N-метил- и N-бензиламинокротонового эфиров. Смесь 14,3 г (0,1 моля) N-метиламинокротонового эфира, 21,9 г (0,1 моля) N-бензиламинокротонового эфира и 5,3 г (0,1 моля) акрилонитрила слабо кипятили 18 час. После перегонки в

вакууме получили 4,3 г (44,7%) β -(2-цианэтил)-N-метиламинокротонового эфира с т. кип. 148°/1 мм, т. пл. пикрата 197°, и 5,6 г (41,1%) β -(2-цианэтил)-N-бензиламинокротонового эфира с т. кип. 210°/3 мм, т. пл. пикрата 95°.

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԿՈՐՐԵԼԱՅԻԱՆ ՊՄՌ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐՈՒՄ β -ՊՐՈՏՈՆԻ ՏԵՂԱՇԱՐԺԻ ՀԵՏ

Ս. Դ. ԱՂԲԱԼԻԱՆ, Ա. Ի. ՌԵՉՎՈՒՇԻՆ, Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ Ե Ա. Ա. ՍՏԵՓԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է էլեկտրաֆիլ օլեֆիններով մի քանի երկրորդային ենամինների ալկիլումը, Յուլյը է տրված, որ ուսումնասիրված ռեակցիաներում ենամինների ռեակցիոնունակությունը կորրելացվում է ՊՄՌ սպեկտրներում β -վինիլային պրոտոնի տեղաշարժի հետ:

REACTIVITY CORRELATION OF SECONDARY ENAMINES WITH β -PROTON SHIFTS BY NMR SPECTRA

S. G. AGHBALIAN, A. I. RESVOUCHIN, G. V. GRIGORIAN and
A. A. STEPANIAN

Alkylation reactions of some secondary enamines with electrophilic olefines were studied. The reactivity of secondary enamines was correlated with the enamine β -proton shifts by NMR spectra.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. E. Kuehne, Th. Garback, J. Org. Chem., 35, 1555 (1970).
2. W. D. Gurowitz, M. A. Joseph, Tetrah. Let., 1965, 4439.
3. W. D. Gurowitz, M. A. Joseph, J. Org. Chem., 32, 3289 (1967).
4. K. Nagarajan, S. Rajappa, Tetrah. Let., 1969, 2293.
5. С. Г. Агбалин, Ж. А. Ханамирян, А. О. Ншанян, Арм. хим. ж., 21, 699 (1968).