

УДК 547.233+547.316+546.492

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXIII. АМИНОМЕРКУРИРОВАНИЕ—ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ
ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Ж. А. ЧОБАНЯН, С. Ж. ДАВТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1980

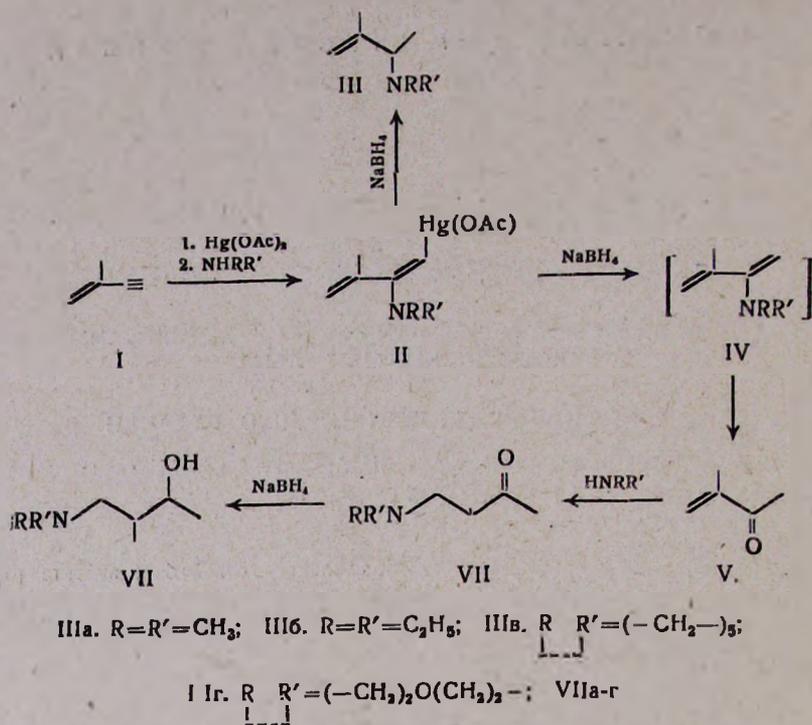
Путем использования способности электрофильного содействия ацетата ртути в реакции сопряженного присоединения разработан метод получения непредельных аминов и аминспиртов. Впервые показана возможность непосредственного аминирования изопропенилацетиленна.

Табл. 8, библиографические ссылки 15.

Проблема непосредственного введения аминной функции в непредельное соединение всегда вызывала большой интерес. Несмотря на многочисленные исследования, посвященные вопросу взаимодействия аминов с енинами, в литературе имеются скудные данные, касающиеся изопропенилацетиленна и его гомологов [1]. Сообщается, что электронодонорные заместители в положениях 2 и 4 винилацетиленовой системы тормозят реакцию присоединения аминов, в то время как электроноакцепторные заместители в тех же положениях способствуют ее протеканию [1, 2]. Известно, что многие реакции сопряженного присоединения катализируются солями ртути, причем роль комплексов ртути сводится к их способности разрыхлять, а следовательно, и понижать кратность связей, что приводит к увеличению положительного заряда на углеродных атомах и соответственно к облегчению атаки электрофила [3].

Исходя из этих данных, а также в продолжение начатых ранее исследований по применению солей ртути в реакциях сопряженного присоединения [4] мы предприняли работы по осуществлению присоединения аминов к изопропенилацетилену в присутствии ацетата ртути. Как показали опыты, при 25—30° изопропенилацетилен гладко реагирует с аминными комплексами ацетата ртути, после восстановления интермедиата II натрийборгидридом в 3 M растворе едкого натра получают алкениламины III с параллельным выделением аминспиртов VII, являющихся основными продуктами взаимодействия.

Установлено, что, кроме алкениламинов III и аминспиртов VII, образуются также аминокетоны VI.



Следует отметить, что аминомеркурирование-демеркурирование изопрпенилацетиленa как метод получения аминоспиртов VII позволяет применять существенно более мягкие условия и устранять образование побочных продуктов, имеющее место при других способах [5]. Значение сказанного заключается в том, что аминоспирты VII являются исходными соединениями для синтеза некоторых лекарственных препаратов, таких как пропиван [6], тразентин [7], пентафен [8], арпенал [9], ганглерон, кватерон [10], нашедших широкое применение в клинической медицине. Кроме того, они являются исходными соединениями для синтеза гербицидов [11].

Исходя из сказанного представлялось интересным выяснить химизм образования алкениламинов III и аминоспиртов VII и направить реакцию в сторону образования последних. Оказалось, что выходы продуктов реакции аминомеркурирования-демеркурирования изопрпенилацетиленa зависят от среды. Выяснено, что при увеличении полярности среды выход алкениламинов уменьшается, а аминоспиртов—увеличивается (табл. 1).

Было выяснено, что выход аминоспиртов повышается пропорционально увеличению количества ацетата ртути (табл. 2) и достигает максимума при употреблении ацетата ртути и изопрпенилацетиленa в стехиометрических количествах. При этом предпочтительно применять 3-кратный избыток аминного компонента (табл. 3).

Таблица 1

Зависимость выходов непредельного амина III и аминокспирта VII от применяемого растворителя (соотношение морфолина, изопропенилацетилен и ацетата ртути в молях 2:1:1) при 25—30°

Растворитель	Дипольный момент растворителей, Д	В ы х о д, %		
		III	VI	VII
Пентан	0	32	2	19
Гексан	0	32	2	21
Бензол*	0	21	28	26
Диоксан	0,45	4	3	58
Ацетонитрил	3,51	1	1	61
ДМФА	3,85	1	—	63
ДМСО	3,9	1	—	70

* При увеличении продолжительности гидрирования VI превращается в VII.

Таблица 2

Зависимость выхода VII в ДМСО от количества ацетата ртути

Количество исходных веществ, моли			Выход VII, %
морфолин	изопропенил-ацетилен	ацетат ртути	
0,3	0,1	—	0
0,3	0,1	0,005	3
0,3	0,1	0,0125	24
0,3	0,1	0,1	83

Таблица 3

Зависимость выходов VII в ДМСО от количества аминов

	Количество исходных веществ, моли			Выход VII, %
	амин	изопропенил-ацетилен	ацетат ртути	
Морфолин	0,1	0,1	0,1	25
	0,2	0,1	0,1	70
	0,3	0,1	0,1	83
Диметиламин	0,2	0,1	0,1	58
	0,3	0,1	0,1	75
Диэтиламин	0,2	0,1	0,1	42
	0,3	0,1	0,1	71

Мы предполагаем, что после сопряженного аминомеркурирования изопропенилацетилена промежуточно образуются ртутьорганические аддукты II, которые в дальнейшем путем гидрогенолиза в щелочной среде превращаются в алкениламины III или диенамины IV. По всей вероятности, IV подвергаются гидролизу с образованием непредельного кетона V, который, реагируя с аминами [12], дает аминокетоны VII, а восстановлением последних натрийборгидридом получают аминок спирты VII.

Для подтверждения сказанного, а также установления строения и полной идентификации соединений VI и VII осуществлены независимый синтез 2-метил-1-диметиламино-3-бутанола VI по известным методам [13], и его восстановление в условиях меркурирования-демеркурирования последних натрийборгидридом получают аминок спирты VII.

Газо-жидкостная хроматография [колонок заполнены хроматоном N-AW-DMCS (0,125—0,160 мм), пропитанным 15% ПЭГ 20000] соединения VII, независимо от способа получения, выявила два пика, где $R < 1$, которые можно приписать к прео- и эритроформам 2-метил-1-амино-3-бутанола. Наличие двух диастереомерных форм аминок спиртов подтверждается также методом ПМР спектроскопии. Так, например, в спек-

тре ПМР соединения $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NCH}_2\text{C}_1^*(\text{CH}_3)\text{C}_2^*\text{H}(\text{OH})\text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$ наблюдаются

два дублетных сигнала для метильной группы у атома углерода C_1^* при $\delta = 0,72$ и $0,75$ м. д. и два синглетных при $\delta = 2,18$ и $2,13$ м. д., для метильных групп—у атома азота. Отнесение этих сигналов к разным диастереоизомерным формам из-за наличия асимметрического атома углерода C_1^* , а не к двум неэквивалентным метильным группам азота,

подтверждается тем, что в соединении $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NC}_1^*\text{H}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$

в котором имеется один асимметрический атом углерода, две метильные группы у атома азота проявляются в виде одного сигнала. Отметим, что протон у C_1 в соединении VII имеет более сложную спектральную картину, чем это следовало бы из анализа спектров типа ABX_2 .

Таблица 4

Зависимость соотношения диастереомеров VII от характера растворителя (по ГЖХ)

Растворитель	Изомер с малым временем удерживания	Изомер с большим временем удерживания
Гексан	1,4	1,0
DMCO	1,0	1,0
Бензол	1,0	1,0
Ацетонитрил	1,0	1,3

Таблица 5

Зависимость соотношения диастереомеров VII от природы аминов в DMCO (по ГЖХ)

Амины	Изомер с малым временем удерживания	Изомер с большим временем удерживания
Морфолин	1,0	1,0
Диметиламин	1,4	1,0
Диэтиламин	1,1	1,0

Интересно, что соотношение элимеров зависит как от характера растворителя, что показано на примере морфолина (табл. 4), так и от природы амина (табл. 5), что хорошо согласуется с данными о частичной региоселективности процесса восстановления несимметричных замещенных кетонов гидридными реагентами [14].

Кроме этого, было показано, что выходы аминспиртов VII обратно пропорциональны основности аминов (табл. 6), что хорошо согласуется с тем фактом, что устойчивость комплексов приводит к уменьшению их активности в реакции электрофильного присоединения [3].

Таблица 6
Зависимость выхода аминспиртов VII от основности амина (при мольных соотношениях ацетата ртути, изопропенилацетилену и амина 0,1:0,1:0,3)

А м и н	РК _a	Выход VII, %
Морфолин	8,33	83
Диметиламин	10,61	75
Диэтиламин	11,09	71
Пиперидин	11,123	64

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на приборе «Хром-4» с пламенным ионизационным детектором, колонка длиной 1,2 м, заполненная хроматоном N-AW-DMCS, пропитанным 15% ПЭГ-20000 и ЛХМ-8МД 3 модели, колонка 2 м, заполненная хроматоном N-AW-DMCS (зернением 0,125—0,160 меш), пропитанным 15% реплекса 400, в хроматоне N-AW (0,160—0,200 меш), предварительно обработанном кислотой и пропитанном 5% SE-30, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин при 100—180°. ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта употребляется ТМС. Масс-спектры снимались на приборе MX-1320 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 60 эВ, температуре напуска 60°.

Общее описание опытов по присоединению аминов к изопропенилацетилену

К смеси 50—100 мл растворителя (табл. 1) и ацетата ртути при перемешивании прикапывали амин с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 40°. Охлаждали до 20°, прикапывали изопропенилацетилен. Количество исходных веществ приведено в табл. 5 и 6. Перемешивание продолжали 7 час (продолжительность

Непредельные амины III (а-г)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	N, %		ИКС, cm^{-1}	ПМР (δ , м. д., J, Гц)
					найде- но	вычис- лено		
IIIa	32	84—86/680	1,4220	0,7865	12,86	12,39	890, 1655, 3085	1,1 д (3H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$, J=6,9), 1,67 д (3H, $=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$, J=1,5), 2,22 с (6H, $-\text{N}(\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 3,41 квд (1H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$), 4,71 и 4,77 м (2H, $=\text{C}\text{H}_2$)
IIIб	39	53—55/15	1,4340	0,8020	9,81	9,94	890, 1645, 3080, 3090	1,03 д (3H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$, J=6,7), 1,72 д (3H, $=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$, J=1,3), 0,95 т (6H, $-\text{N}(\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3)_2$, J=7,0), 2,47 м (4H, $-\text{N}(\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2)$), 3,16 квд (1H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$), 4,81 м (2H, $=\text{C}\text{H}_2$)
IIIв	30	67—68/12	1,4645	0,8699	9,16	9,15	890, 1645, 3075, 3095	1,07 д (3H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$, J=6,7), 1,68 д., (3H, $=\overset{ }{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$, J=1,5), 1,70 и 2,35 м (10H, $\text{N}(\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2)_5$), 3,75 квд (1H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$), 4,80 м (2H, $=\text{C}\text{H}_2$)
IIIг	32	78—80/12	1,4650	0,9321	9,03	10,01	885, 1640, 3080	1,13 д (3H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$, J=6,5), 1,70 д (3H, $=\overset{ }{\text{C}}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$, J=1,4, 0,9), 2,38 м (4H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2-\overset{ }{\text{N}}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2-$), 3,61 м (4H—, $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2-\overset{ }{\text{O}}-\overset{ }{\text{C}}\text{H}_2-$), 2,73 квд (1H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$), 4,80 и 4,86 м (2H, $=\text{C}\text{H}_2$)

Аминоспирты VII (а-г)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	N, %		ПМР, (в, м. д., J, Гц)	Масс-спектры
					найденно	вычислено		
VIIa	75	56—58/13	1,4365	0,8485	10,86	10,76	0,72 и 0,75 д (3H, —CH ₂ CHCH ₃ , J=6,4), 1,03 д (3H, —CH(OH)CH ₃ , J=6,7), 2,18 и 2,13 с (6H, —NMe ₂), 3,3—3,8 м (1H, —CH(OH)CH ₃)	M ⁺ 131 (40), 98 (16), 72 (40), 58 (100) [5, 15]
VIIб	71	69/15	1,4420	0,8631	9,53	8,80	0,72 и 0,72 д (3H, CH ₂ CHCH ₃ , J=6,4), 0,99 и 1,01 д (3H, —CH(OH)CH ₃ , J=6,5), 1,02 и 1,05 т (6H, —N(CH ₂ CH ₂) ₂ , J=6,7), 3,2—3,7 м (1H, —CH(OH)CH ₃)	M ⁺ 159 (42), 86 (100) [5, 15]
VIIв	64	103/13	1,4660	0,8753	8,43	8,12	0,70 и 0,73 д (3H, —CH ₂ CHCH ₃ , J=6,5), 1,01 д (3H, CH(OH)CH ₃ , J=6,4), 1,3—1,8 м (6H, β,β,γ —CH ₂ -пиперидина), 2,3—2,6 (4H, —CH ₂ —N—CH ₂ —), 3,2—3,8 м (1H, —CH(OH)CH ₃)	M ⁺ 171 (50), 156 (123), 127 (8), 98 (100) [5]
VIIг	83	119/13	1,4670	1,0026	8,84	8,09	0,80 и 0,83 д (3H, —CH ₂ CH ₃ , J=6,4), 1,1 д (3H, CH(OH)CH ₃ , J=6,5), 2,53 м (4H, —CH ₂ —N—CH ₂ —), 3,68 м (4H, —CH ₂ —O—CH ₂ —), 3,2—3,8 м (1H, CH(OH)CH ₃)	M ⁺ 173 (40), 154 (4), 100 (100)

реакции 21 час) и восстанавливали 1,8 г (0,05 моля) натрийборгидрида в 40 мл 3 н NaOH при 25—30°. Смесь перемешивали при этой температуре 4 часа. После отделения неорганической части остаток подкисляли 10% соляной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт высушили над сульфатом магния и после отгонки эфира остатка не оставалось. Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром. Эфирный раствор сушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Выходы непредельных аминов III и аминоспиртов VII, в зависимости от растворителя, природы применяемого амина и исходных реагентов, приведены в табл. 1—3, 6, физико-химические константы полученных непредельных аминов III и аминоспиртов VII—в табл. 7 и 8.

ՉՀԱԿԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXIII. ԻՋՈՊՐՈՊՆԵԿԱՅԵՏԻԼՆԵ ԱՄԻՆՄԵՐԿՈՒՐԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԴԵՄԵՐԿՈՒՐԱՑՈՒՄԸ

Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ, Ս. Ջ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Անդրիկի ացետատի էլեկտրոֆիլ ազդեցությունն օգտագործվել է զուգորդված միացման ռեակցիաներում: Մշակվել է չհաղեցած ամինների և ամինասպիրտների ստացման մեթոդ: Անալիզին անգամ ցույց է տրվել իզոպրոպենիլացետիլենի անմիջապես ամինացման հնարավորությունը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXIII. THE AMINOMERCURIZATION AND DEMERCURIZATION OF ISOPROPENYLACETYLENE

Zh. A. CHOBANIAN, S. Zh. DAVTIAN and Sh. O. BADANIAN

The conjugated aminomercurization and demercurization of isopropenylacetylene is an excellent method for the syntheses of alkenylamines and aminoalcohols. The possibility of direct amination of isopropenylacetylene has been reported for the first time.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Օ. Բադանյան, Докт. дисс., ЕрГУ, Ереван, 1971.
2. А. А. Петров, Усп. хим., 29, 1050 (1960).
3. Л. Н. Балятинская, Усп. хим., 48, 774 (1979).
4. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 589 (1980).
5. А. Л. Минджоян, Л. В. Гюльбудагян, Изв. АН Арм. ССР, 9, 17 (1956); О. Л. Минджоян, Г. А. Геворкян, Арм. хим. ж, 26, 220 (1973); Э. А. Маркарян, М. Т. Григорян, В. М. Назарян, Авт. свид. СССР № 522175. Бюлл. изобр., № 27 (1976); Э. А. Маркарян, С. А. Минасян, В. М. Назарян, С. А. Восканян, Арм. жим. ж., 31, 847 (1978).

6. *B. N. Helperrn, P. Vuio*, Arch. Intern. Phormacodyn., 59, 149 (1937); C. A., 32, 9260 (1938).
7. *K. Мишер, К. Гофман*, Пат. США, 2143491 (1939); C. A., 33, 3077, (1939).
8. *Ch. Tilford, M. G. Van Compen, R. S. Shelton*. J. Am. Chem. Soc., 69, 2902 (1947).
9. «Арпенал», под ред. *А. Л. Мнджояна*, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1964, стр. 49.
10. *А. Л. Мнджоян, А. А. Саркисян, Н. Е. Акопян*, Арм. хим. ж., 21, 143 (1968).
11. *В. В. Довлатян, Э. Н. Амбарцумян*, Изв. АН Арм.ССР, 18, 304 (1965).
12. *П. Вацулик*, Химия мономеров, ИЛ, М., 1, 1960, стр. 345.
13. *C. Mannich, J. Braun*, Ber., 53, 1873 (1920).
14. *D. C. Wigfield*, Tetrah., 35, 449 (1979).
15. *А. П. Енгоян, Н. Л. Лукьяненко, Л. В. Хажакян, С. А. Минасян, В. М. Назарян, Э. А. Маркарян*, Арм. хим. ж., 31, 828 (1978).