

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. О. Баданян, Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 33, 899 (1980).
2. И. З. Эгенбург, Усп. хим., 47, 900 (1978).
3. К. Е. Sahulte, J. Sci. Industr. Res., 24, 470 (1965).
4. А. А. Петрова, Ю. Н. Порфирьева, К. С. Мингальева, Н. И. Светлова, ЖОрХ, 31, 3525 (1961).
5. Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 501 (1978).
6. C. S. L. Baker, S. R. Landor, P. D. Landor, J. Chem. Soc., 1965, 4659.
7. A. G. Catchpole, E. D. Hughel, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1948, 11.

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 527—533 (1982 г.).

УДК 547.233+547.316+546.492+547.37

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХС. МЕТОКСИ-, АЦЕТОКСИ- И АМИНОМЕРКУРИРОВАНИЕ-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГКСЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 XI 1981

Установлено, что метоксимеркурирование-демеркурирование циклогексенилацетиленов приводит к метил-1-циклогексенилкетону (V) и метил-1-циклогексенилкарбинолу (VI), а ацетоксимеркурирование-демеркурирование—к диеновым ацетатам. Показана возможность непосредственного аминирования циклогексенилацетиленов.

Табл. 1, библиографические ссылки 7.

Изучение электрофильного присоединения различных нуклеофильных реагентов к изопропенилацетилену в присутствии ацетата ртути как в полярных, так и в аполярных растворителях позволило установить, что в ряде случаев образование конечных продуктов реакции происходит посредством вторичных превращений первоначально образующихся аддуктов. Ход реакции зависит от природы нуклеофила и растворителя, мольных отношений исходных веществ, а также процесса восстановления промежуточных ртутноорганических соединений [1—3].

В свете полученных данных представлялось целесообразным расширить область применения этой реакции, в частности, вовлечением циклогексенилацетиленов в процессы алкокси-, ацетокси- и аминимеркурирования и демеркурирования. Исследования показали, что при метоксимеркурировании и демеркурировании циклогексенилацетиленов в отличие от изопропенилацетиленов, где получают ненасыщенные кетали [1], основными продуктами взаимодействия являются продукты гидратации тройной связи—метил-1-циклогексенилкетон (V) (35,6%) и продукт его восстановления—метил-1-циклогексенилкарбинол (VI) (33,8%).

Можно предположить, что V получен в результате непосредственного гидроксимеркурирования-демеркурирования циклогексенилацетиленов (сх. 1) или присоединения метанола к интермедиату II с промежу-

точным образованием ртутноорганических соединений VII и их демеркурирования в воднощелочной среде, так же сопровождающимся гидролизом.

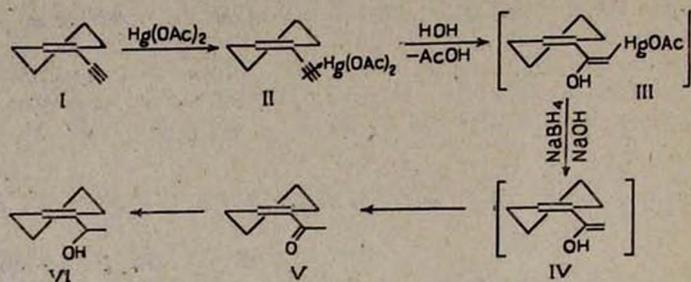


Схема 1.

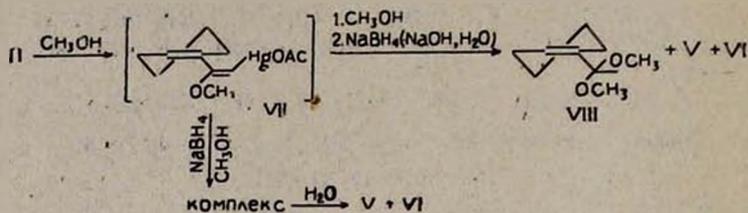


Схема 2.

В связи с полученными результатами было исследовано гидрокси-меркурирование-демеркурирование (ДМ) циклогексенацетилен в условиях метоксимеркурирования. Выяснилось, что при этом с низким выходом (9%) образуется кетон V. Следовательно, образование кетона V во время метоксимеркурирования и ДМ не происходит не только в результате гидроксимеркурирования.

Следует указать, что при восстановлении промежуточных ртутноорганических комплексов порошкообразным боргидридом натрия (БГН) нам не удалось выделить индивидуальные продукты. При этом была получена неперегоняющаяся масса, которая при обработке водой превратилась в кетон V. В ИК спектре неперегоняющейся массы обнаружена полоса поглощения при 1610 см^{-1} , которая может быть отнесена к сопряженной диеновой структуре.

При метоксимеркурировании циклогексенацетилен наряду с кетоном образуется также кеталь VIII с низким выходом (8%). Повышение температуры реакции и изменение соотношения исходных веществ не привели к существенному изменению наблюдаемой картины. Рассмотренные примеры дают возможность предположить, что образование кетона V более вероятно по второй схеме.

Далее было показано, что ацетокоимеркурирование—ДМ циклогексенацетилен приводит к диеновому ацетату X (30,0%) и кетону V (32%).

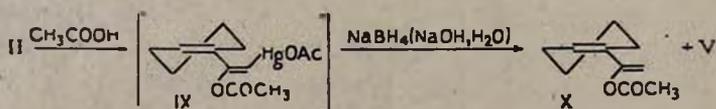
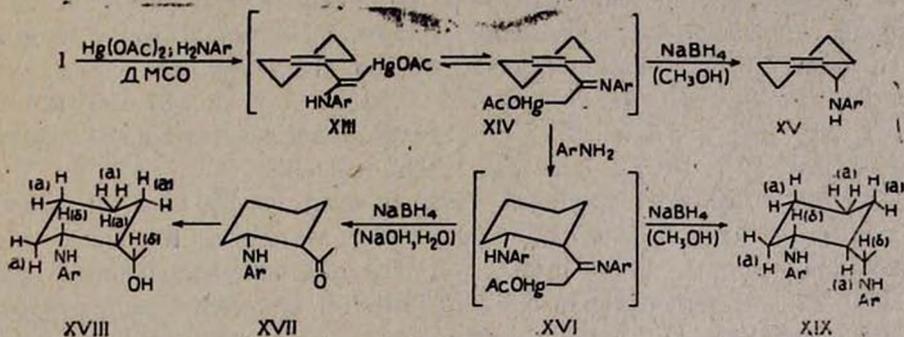
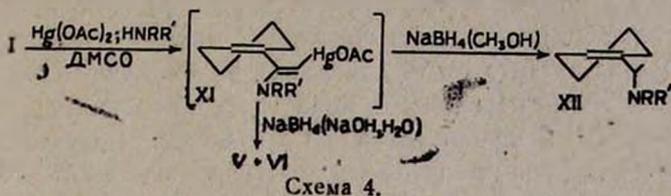


Схема 3.

Известно, что циклогексенилацетилен не реагирует с аминами [4]. Однако нам удалось в условиях реакции аминомеркурирования и демеркурирования присоединить вторичные алифатические и ароматические амины при 30—35° к циклогексенилацетилену, причем ДМ реакционной смеси в 3М растворе едкого натра в случае вторичных алифатических аминов привело к смеси кетона V и спирта VI. В отличие от алифатических ароматические амины при этом образуют аминокетоны (XVII) и аминок спирты (XVIII). При ДМ XI в абсолютном метаноле выделены алкениламины XII, при применении же ароматических аминов образуются также диамины XIX (сх. 4 и 5).



Состав всех полученных соединений находится в согласии с данными элементного анализа, а их строение подтверждено ИК и ПМР спектрами, а также идентификацией с известными образцами.

Полученные данные позволяют заключить, что в реакциях сопряженного электрофильного присоединения трехзамещенная двойная связь циклогексенилацетилена по сравнению с двойной связью изопропилацетилена не активна. Различное поведение вторичных алифатических и ароматических аминов в указанных реакциях, вероятно, можно объяснить возможностью образования интермедиатов XIV в случае ароматических аминов (сх. 5).

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД 3 модели, колонка длиной 1,2 м × 3 мм, заполненная хроматоном N-AW (0,160—0,200 меш), предварительно обработанным кислотой и пропитанным 5% SE-30, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин при 80—230°. ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin--Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц.

1. Присоединение метанола к циклогексенилацетилену. К смеси 50 мл абс. метанола и 16 г (0,05 моля) ацетата ртути при перемешивании прикалывали 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена. Температура

реакционной смеси поднялась до 45°. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 27°, затем 4 ч при 60°. Восстанавливали 1,8 г (0,05 моля) БГН при 35—40°. Перемешивание продолжали еще 2,5 ч и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой и сушили над сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 2,2 г (35,6%) V, т. кип. 87—89°/12 мм, n_D^{20} 1,4905; 2,1 г (33,8%) VI, т. кип. 83°/11 мм, n_D^{20} 1,4830 [5]; и 0,7 г (8%) VIII, т. кип. 60°/3 мм, n_D^{20} 1,4630 [6].

2. *Гидроксимеркурирование-ДМ циклогексенилацетилена.* Реакцию проводили по вышеописанному методу и получили 0,5 г (9%) V.

3. *Присоединение уксусной кислоты к циклогексенилацетилену.* К 16 г (0,05 моля) ацетата ртути добавляли 50 мл уксусной кислоты. Перемешивали при нагревании до полного растворения ацетата ртути. Охлаждали до 20° и прикапывали 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена. Перемешивали при 60° 4 ч и восстанавливали 2,7 г (0,075 моля) БГН в 50 мл 3М раствора едкого натра. Реакционную смесь перемешивали еще 1 ч и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой и сушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 2 г (32%) V, т. кип. 87—89°/12 мм, n_D^{20} 1,4905 [5]; и 2,5 г (30%) ацетат(циклогексенил-1-ил)-1-винила (X), т. кип. 104—105°/12 мм, n_D^{20} 1,4996, d_4^{20} 0,9589 [7].

3. *Восстановление продукта присоединения морфолина к циклогексенилацетилену БГН в 3М растворе едкого натра.* К смеси 16 г (0,05 моля) ацетата ртути и 25 мл ДМСО при перемешивании в течение 15 мин прикапывали 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена белые кристаллы. Продолжали перемешивать еще 30 мин и при 20° в течение 15 мин прикапывали 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена. Температура реакционной смеси поднялась до 35°. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при этой же температуре и восстанавливали 1,8 г (0,05 моля) БГН, растворенного в 50 мл 3М раствора едкого натра. Температуру во время восстановления поддерживали 30—35°. Перемешивание продолжали еще 2 ч и трижды экстрагировали эфиром по 50 мл. Эфирный экстракт промывали водой и сушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 0,7 г (11%) V и 1,9 г (30%) VI.

4. *Восстановление порошкообразным БГН в абсолютном метаноле.* К реакционной массе, полученной по 3 из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 0,15 моля амина (табл.) и 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена в 30 мл ДМСО, небольшими порциями добавляли 1,8 г (0,05 моля) порошкообразного БГН. Поддерживали температуру реакционной смеси 35—40°. Перемешивали 2 ч и прикапывали 50 мл метанола, через 2 ч добавляли 50 мл эфира, затем 50 мл воды. После обработки из нейтрального экстракта выделено 0,5—1,4 г (7,8—22,5%) V, 0,3—0,5 г (4,6—7,8%) VI. Из сырой смеси выделено также 0,5—1 г (9—18%) циклогексенилацетилена. Из аминного экстракта перегнаны алкениламины XII (табл.).

5. *Восстановление продукта присоединения анилина к циклогексенилацетилену БГН в 3М растворе едкого натра.* Аналогично 3 из 16 г

Алкениламинны XII

Втор. амин	Выход, %	Т. кип., °C, мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	N, %		ИКС, ν_{max} , см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д.; J, Гц
					найдено	вычислено		
R=R'=CH ₃	33	77-78/13	1,4740	0,8246	8,70	9,15	920, 940, 970, 1015, 1663, 3050 (CH=)	1,05 д (CH_2CH , 3H, J 7 Гц), 1,5-1,7 м. м. (CH_2CH_2 , 4H), 1,9-2,1 м. м [2X ($\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$), 4H], 2,07 с [N(CH ₃) ₂ , 6H], 2,45 квд (CH_2CH , 1H, J 7 Гц), 5,50 ш (=CH, 1H)
R R' = (-CH ₂) ₃ _	44	126/12	1,4990	0,8667	7,40	7,25	920, 930, 960, 1000, 1655, 3050 (CH=)	1,05 д (CH_2CH , 3H, J 7,5 Гц), 1,4-1,7 м. м ($\beta,\beta,\gamma\text{-CH}_2$ пиперидина, CH ₂ CH ₂ , 10H), 1,9-2,0 м. м (2X, CH ₂ CH=, 4H), 2,2-2,4 м. м ($\alpha,\alpha\text{-CH}_2$ пиперидина, 4H), 2,59 квд (CH_2CH , 1H, J 7,5 Гц), 5,47 ш (=CH, 1H)
R R' = (-CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ _	44	127/12	1,4960	1,0071	7,23	7,18	920, 940, 970, 1010, 1665, 3055 (CH=)	1,05 д (CH_2CH , 3H, J 6,1 Гц), 1,5-1,7 м. м (CH_2CH_2 , 4H), 1,8-2,1 м. м (2X, CH ₂ C=, 4H), 2,2-2,4 м ($\alpha,\alpha\text{-CH}_2$ морфолина, 4H), 2,55 квд (CH_2CH , 1H, J 6,1 Гц), 3,45-3,60 м ($\beta,\beta\text{-CH}_2$ морфолина, 4H, J 5 Гц), 5,50 ш (=CH, 1H).

(0,05 моля) ацетата ртути, 14 г (0,15 моля) анилина, 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена в 30 мл ДМСО получено 4,1 г (37%) XVIII с т. кип. $161^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5660. Найдено %: N 6,53. $C_{14}H_{21}NO$. Вычисле-

но %: N 6,39. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,08 д ($\underline{CH_3CH}$, 3H, J 7 Гц),

1,0—2,4 м. м ($H^{(a)}$, 9H), 2,85—4,05 м. м (OH , $>NH$, $2H^{(b)}$, 4H), 6,48—7,32 м (C_6H_5 , 5H). Из нейтрального экстракта выделено 1,9 г (31%) V.

6. Восстановление порошкообразным БГН в абсолютном метаноле.

а. К продукту, полученному по 3 из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 14 г (0,15 моля) анилина, 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена в 30 мл ДМСО, небольшими порциями добавляли 1,8 г (0,05 моля) порошкообразного БГН. Температуру реакционной смеси поддерживали в интервале $35-40^{\circ}$ Перемешивали еще 2 ч и прикапывали 50 мл воды. После отделения неорганической части остаток подкисляли 18% соляной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой и высушивали над сульфатом магния. После отгонки эфира нерастворимого остатка не наблюдали. Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой и сушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено: 1) 3,5 г (35%) XV, т. кип. $123^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5650, d_4^{20} 0,9508. Найдено %: N 7,36. $C_{14}H_{19}N$. Вычислено %: N 6,96. ИК спектр, ν_{max} , cm^{-1} : 920, 995, 1660,

3050 ($=CH$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,25 д ($\underline{CH_3CH}$, 3H, J 6 Гц), 1,4—

1,7 м. м (CH_2CH_2 , 4H), 1,8—2,1 м. м ($2XCH_2C=$, 4H), 3,38 ш ($>NH$, 1H), 3,74 квд ($\underline{CH_3CH}$, 1H, J 6 Гц), 5,7 ш ($=CH$, 1H), 6,3—7,3 м (C_6H_5 , 5H).

2) 5,9 г (43%) XIX, т. кип. $203-204^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5970. Найдено %: N 9,52. $C_{18}H_{26}N_2$. Вычислено %: N 10,02. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,03 и

1,12 два д ($\underline{CH_3CH}$, 3H), 3,50 ш ($2X >NH$, 2H), 6,4—7,2 м ($2X C_6H_5$, 10H).

б) Аналогично 6 из 8 г (0,025 моля) ацетата ртути, 8 г (0,075 моля) м-толуидина, 2,7 г (0,025 моля) циклогексенилацетилена в 15 мл ДМСО выделено: 1) 1,3 г (25,5%) XV, т. кип. $123-124^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5590, d_4^{20} 0,9612. Найдено %: N 6,68. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 6,51. ИК

спектр, ν_{max} , cm^{-1} : 920, 1000, 1660, 3050 ($=CH$). ПМР спектр, δ , м. д.:

1,20 д ($\underline{CH_3CH}$, 3H, J 7 Гц), 1,4—1,6 м. м (CH_2CH_2 , 4H), 1,7—2,0 м. м

($2X, CH_2C=$, 4H), 2,16 с ($CH_2C_6H_4$, 3H), 3,35 с ($>NH$, 1H), 3,72 квд

($\underline{CH_3CH}$, 1H, J 7 Гц), 5,74 ш ($=CH$, 1H), 6,1—7,1 м ($CH_2C_6H_4$, 4H).

2) 3,1 z (57%) XIX, т. кип. 193°/1 мм, n_D^{20} 1,5860. Найдено %: N 8,13. $C_{23}H_{30}N_2$. Вычислено %: N 8,69. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,0—1,2 м ($\underline{CH_2}CH$, 3H), 2,10 и 2,20 м. м (2X, $\underline{CH_2}C_6H_4$, 6H), 3,30 ш (2X, >NH), 3,80 м (CH_2CH , 1H), 6,1—7,1 м (2X, CH_2CH , 8H).

ՉԶԱԿԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XC. ՑԻԿԼՈՅԵՏՈՆԵԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՄԵՏՕՔՍԻ-, ԱՑԵՏՕՔՍԻ- ԵՎ ԱՄԻՆՈՄԵՐԿՈՒՐԱՑՈՒՄ-ԴԵՄԵՐԿՈՒՐԱՑՈՒՄԸ

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

Ցիկլոհեքսենիլացետիլենի մետոքսիմերկուրացման-դեմերկուրացման (ԴՄ) հետևանքով առաջանում է մեթիլ-1-ցիկլոհեքսենիլկետոն և մեթիլ-1-ցիկլոհեքսենիլկարբինոլ: Ացետոքսի մերկուրացում-ԴՄ-ը բերում է դիենային ացետատի: Ցույց է տրված ցիկլոհեքսենիլացետիլենի անմիջական ամինացման հնարավորությունը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XC. ALKOXY, ACETOXY AND AMINOMERCURIZATION AND DEMERCURIZATION OF CYCLOHEXENYLACETYLENE

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

It has been shown that methoxymercuration-demercuration of cyclohexenylacetylene brings to methyl-1-cyclohexenylketone and methyl-1-cyclohexenylcarbinol, while acetoxymercuration-demercuration leads to dienic acetates. A possibility of the direct amination of cyclohexenylacetylene has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 589 (1980).
2. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 1003 (1980).
3. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 854 (1981).
4. Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, Химия непредельных соединений, под. ред. С. Г. Мацояна, Вып. 1., Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1979, стр. 7.
5. Normand Dufort, Eddy Flamand, Can. J. Chem., 46, 1043 (1968).
6. И. А. Фаворская, Л. В. Федорова, ЖОХ, 24, 242 (1954).
7. С. В. Plaisance, G. Revesgue, Makromol. Chem., 179, 321 (1978).