

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХСII. О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИМЕТИЛАМИНА К 2-МЕТИЛ-5-ГЕКСЕН-3-ИН-2-ОЛУ

Р. Г. АГАБАБЯН, А. П. ХРИМЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 I 1982

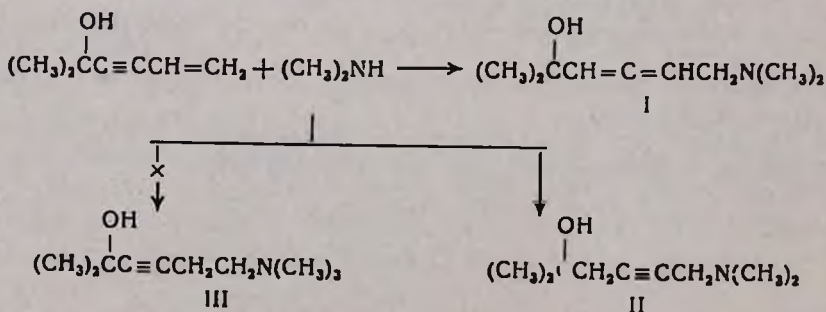
Показано, что присоединение диметиламина к 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олу протекает только в протонных растворителях и приводит к смеси 6-диметиламино-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола и 6-диметиламино-2-метил-4-гексин-2-ола в соотношении 3:1.

Изучена зависимость соотношения полученных аминов от температуры и продолжительности реакции. Обсуждаются ПМР и масс-спектры полученных соединений.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

Реакция ениновых систем с аминами изучалась как потенциальный способ получения алленовых аминов [1—5]. Имеющиеся в литературе сведения позволяют заключить, что присоединение аминов к енинам в основном протекает региоселективно как 1,4-присоединение, путем связывания атома азота с конечным углеродным атомом терминальной винильной группы [1, 2]. Наряду с алленовыми аминами выделялись продукты, свидетельствующие о возможности протекания вторичных реакций, в частности, прототропных превращений [1, 5]. Однако характер этих побочных процессов, степень их протекания в зависимости от внешних и внутренних факторов досконально не выявлены.

Целью настоящей работы является изучение процесса присоединения аминов к енинам, выявление возможной связи общего выхода продуктов реакции и региоселективности от температуры, растворителя и соотношения реагентов на примере взаимодействия 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола и диметиламина. Показано, что эта реакция приводит к смеси 6-диметиламино-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (I) и 6-диметиламино-2-метил-4-гексин-2-ола (II) в соотношении 3:1, причем с наибольшим общим выходом, равным 62,5%, она протекает в запаянной ампуле, в водной среде при 100° в течение 20 ч и молярном соотношении реагентов 1:3. Наряду с I и II в результате реакции образуются в незначительной степени низкокипящие продукты, которые ввиду их малого количества не исследовались. Следует отметить, что продукт 1,2-присоединения III—ацетиленовый аминспирт нами не был обнаружен.



Индивидуальные продукты I и II разделены методом колоночной хроматографии на силикагеле. Строение их доказано при помощи ИК, ПМР и масс-спектров.

В спектре ПМР алленового изомера I имеются два синглета от метильных групп фрагментов $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$ и $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ при 1,21 и 2,19 м. д., соответственно. Протон гидроксильной группы появляется в более слабом поле (3,78 м. д.) по сравнению с ацетиленовым изомером. Метиленовая группа образует при 2,88 м. д. дублет дублетов с $J_1=5$ и $J_2=3$ Гц, а алленовые протоны—мультиплет в области 5,10—5,40 м. д. В спектре ПМР ацетиленового изомера II наблюдаются два шестипротонных синглета от четырех метильных групп при 1,20 и 2,20 м. д. Гидроксильная группа обнаруживается в виде уширенного синглета при 3,56 м. д. Две метиленовые группы резонируют при 2,27 и 3,13 м. д. с образованием двух триплетов с дальней константой спин-спинового взаимодействия, равной 2,5 Гц.

В масс-спектрах этих соединений максимальным по массовому числу является пик иона с m/e 155 (15% для I и 90% для II), соответствующий молекулярной массе I и II. В масс-спектре II максимальное значение

пика иона с m/e 59, имеющего строение $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{OH}^+ \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ (такой состав

доказан данными масс-спектра дейтерированного при кислороде аналога этого соединения), обусловлено α -разрывом относительно как гетероатома кислорода, так и ацетиленового углерода. Наличие этого иона в II может служить прямым доказательством верности приписываемой структуре. Что касается конкурентного α -разрыва, инициируемого локализацией заряда на атоме азота и приводящего к образованию фрагмента

$\text{CH}_2=\text{N}^+\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ с m/e 58, то он в данном случае несколько подавлен

и соответствующий пик в масс-спектре имеет интенсивность, равную 9,2%. В масс-спектре I доминирующим является процесс образования аммониевого иона с m/e 58 (100%), в то время как конкурентный α -разрыв почти не наблюдается. Это подтверждает, что кратная связь (по данным ИК и ПМР спектроскопии, алленовая группировка) находится непосредственно рядом с группой $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$.

Исследование влияния растворителя на ход реакции показало, что взаимодействие протекает только в протонных растворителях, причем суммарный выход продуктов присоединения падает по мере уменьшения способности растворителя образовывать водородные связи: вода > гликоль > спирт. Интересно, что в апротонных неполярных (бензол, гексан) и полярных (диметилформамид, диметилсульфоксид) растворителях присоединение не имеет места. Указанные факты позволяют рассматривать присоединение диметиламина к 2-метил-5-гексен-3-ину как нуклеофильный процесс, протекающий при обязательном электрофильном воздействии. В данном случае протонный растворитель, возможно, вследствие образования π -комплекса с двойной связью исходного спирта, облегчает присоединение амина. Вполне вероятно также, что он участвует в реакции, являясь донором протона.

Проведенные исследования показали, что увеличение температуры реакции и его продолжительности приводит к увеличению доли алленового изомера I в смеси (табл.). Проведение реакции при 160° в течение 5 ч позволяет выделять II в качестве единственного продукта присоединения. При этом, однако, существенно понижается его выход.

Таблица

Зависимость соотношения I:II от продолжительности реакции, растворителя и температуры

Растворитель температура, °C	В р е м я, ч					
	1	2,5	5	10	15	20
вода/100	2,2:1	2,22:1	2,26:1	2,33:1	2,96:1	2,96:1
вода/130	1,8:1	2,6:1	3,1:1	3,1:1	3,4:1	4,3:1
гликоль/100	1:1	1,12:1	1,18:1	1,23:1	1,44:1	1,59:1
гликоль/130	1,27:1	1,39:1	1,94:1	3,0:1	5,4:1	9,65:1

Изменение соотношения I:II в ходе реакции можно было объяснить прототропной изомеризацией ацетиленового II изомера в алленовый I, хотя имеющиеся литературные данные говорят о том, что более вероятным является обратный процесс [1, 5, 6]. Для проверки возможного взаимопревращения I и II нами с помощью ГЖХ изучались индивидуальные образцы в условиях реакции. Оказалось, что ни при 100, ни при 130°, ни в одном из вышеуказанных растворителей не происходит превращения I в II и наоборот. Вместе с тем было замечено, что ацетиленовый изомер II гораздо быстрее алленового I подвергается осмолению, что объясняет изменения соотношения I и II в ходе реакции, которое особенно заметно при высоких температурах (табл.). Тот факт, что прототропная изомеризация II в I, но не наоборот, принципиально возможна [1], подтвержден использованием сильного основания—трет-бутилата калия в диметилсульфоксиде.

Таким образом, на основании полученных данных можно заключить, что при взаимодействии 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола с диметиламином происходит 1,4-присоединение по ениновой системе, приводящее к алленовому аминспирту I. Характер параллельного процесса, приводящего к ацетиленовому изомеру, не выяснен.

Экспериментальная часть

Анализ с помощью ГЖХ проводился на приборе ЛХМ-8МД 5 модели, колонка стальная 1 м×3 мм с насадкой 15% реоплекса 400 на хроматоне N-AW-DMCS (0,125—0,160 мм), газ-носитель—гелий (60 мл/мин). ИК спектры сняты в тонком слое на спектрометре UR-10, спектры ПМР—на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). Масс-спектры записаны на приборе DS-50 с прямым вводом образца в область ионизации, температура напуска 20°, ионизирующее напряжение 70 эВ.

Присоединение диметиламина к 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олу в водном растворе. а) Смесь 11 г (0,1 моля) 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола и

39 г (0,3 моля диметиламина) 35% водного раствора диметиламина нагревают в закрытой ампуле 20 ч при 100°. Реакционную смесь обрабатывают соляной кислотой до кислой реакции, экстрагируют эфиром. Получают 1,3 г смеси исходного спирта с низкокипящим соединением. Нейтрализацией потаном солянокислого раствора с последующим экстрагированием эфиром выделившихся аминов получено 9,7 г (62,5%) смеси 6-диметиламино-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (I) и 6-диметиламино-2-метил-4-гексен-2-ола (II) в соотношении 3 : 1 (по ГЖХ), т. кип. смеси 63—65°/2 мм рт.ст. 1,4805.

б) При проведении процесса аналогично предыдущему, с той разницей, что реакцию проводят в гликоле, получают: 8 г (51,6%) смеси I и II в соотношении 1,59 : 1, а в спирте—1 г (6,5%) смеси I и II в соотношении 1,4 : 1.

г) Смесь 5,5 г (0,05 моля) 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола и 22,5 г 30% гликолевого раствора диметиламина (0,15 моля диметиламина) нагревают при 160° 5 ч. К смеси добавляют 25 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный слой высушивают над $MgSO_4$ и перегоняют. Выделяют: I фр. 3 г смеси, т. кип. 87—97°/15 мм, II фр. 4,5 г смеси гликоля и I, т. кип. 98—100°/15 мм (I, 50%).

Разделение смеси 6-диметиламино-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (I) и 6-диметиламино-2-метил-4-гексин-2-ола (II). 500 мг смеси аминов I и II в соотношении 42,8 : 57,2 (по ГЖХ) подвергалось разделению на колонке размером 7×550 мм, заполненной 50 г силикагеля "Woelm A" (40/100 мкм), элюент — метанол. Выделено: I фр. 155 мг ацетиленового изомера (II), R_f 0,40 (метанол), $t_{удерж}$ 10,1 мин (гексан), температура колонки 136°. ИК спектр, cm^{-1} : 2210, 2240, 2260 ($C\equiv C$), 3320—3360 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,2 с $[(CH_3)_2C]$, 2,2 с $[C(CH_3)_2N]$, 2,27 т $(CH_2CONH, J=2,5 \text{ Гц})$, 3,13 т $(CH_2N, J=2,5 \text{ Гц})$, 3,5 с (ОН), II фр. 52 мг смеси изомеров I и II; III фр. 95 мг алленового изомера (I), R_f 0,26 (метанол), $t_{удерж}$ 8,8 мин (гексан), температура колонки 136°. ИК спектр, cm^{-1} : 1950 ($C=C=C$) 3300—3360 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,21 с $[(CH_3)_2C]$, 2,19 с $[(CH_3)_2N]$, 2,88 д. д $(CH_2N, J_1=5 \text{ Гц}, J_2=3 \text{ Гц})$, 3,78 с (ОН); 5,1—5,4 м ($HC=C=CH$).

Изомеризация I в II. 5 г (0,03 моля) смеси I и II в соотношении 3 : 1 добавляют к 30 мл 11,3% раствора трет-бутилата калия в диметилсульфоксиде. Полученную смесь нагревают при 50—60° 1,5 ч, охлаждают и выливают в 50 мл ледяной воды. Смесь экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$ и перегоняют. Выделяется 1,4 г (28%) ацетиленового амина II, т. кип. 106—108°/17 мм, n_D^{20} 1,4720. Чистота 98% (по ГЖХ).

ՀԱՄԱՅՆՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

ХСН. 2-ՄԵԹԻԼ-5-ՀԵՔՍԵՆ-3-ԻՆ-2-ՕԼԻՆ ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԻ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԴՈՍՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Գ. ԱՂԱՐԱՅԱՆ, Ա. Պ. ԿՐԻՄՅԱՆ, Ռ. Տ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիմեթիլամինի միացումը 2-մեթիլ-5-հեքսեն-3-ին-2-օլին ընթանում է միայն պրոտոնային լուծիչներում և բերում է 6-դիմեթիլ-

ամինո-2-մեթիլ-3,4-հեքսադիեն-2-օլի և 6-դիմեթիլամինո-2-մեթիլ-4-հեքսին-2-օլի խառնուրդի՝

Получены аминированные с соответствующими вторичными и третичными α-кетоспиртами с замещенными циануксусными эфирами

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XCII. ABOUT THE REGIOSELECTIVITY OF THE ADDITION OF DIMETHYLAMINO TO 2-METHYL-5-HEXEN-3-YN-2-OL

R. G. AGABABIAN, A. P. KHRIMIAN, R. T. GRIGORIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been shown that the addition of dimethylamino to 2-methyl-5-hexen-3-yn-2-ol takes place in protonic solvents only yielding a mixture of 6-dimethylamino-2-methyl-3,4-hexadiene-2-ol and 6-dimethylamino-2-methyl-4-hexyn-2-ol in the ratio of 3:1. The dependence of the proportion of the obtained amines on the reaction temperature and duration has been studied. The PMR and mass spectra have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
2. Ш. О. Баданян, С. К. Вартапетян, в кн. «Химия непредельных соединений», Изд. АН Арм. ССР, 1979, стр. 7.
3. С. А. Вартапетян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян. Изв. АН Арм. ССР, 17, 407 (1964).
4. Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, Г. В. Асратян, М. Г. Восканян, С. А. Вартапетян, Арм. хим. ж., 27, 401 (1974).
5. С. А. Вартапетян, С. А. Мелконян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 671 (1967).
6. Ш. О. Баданян, Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киоян, С. К. Вартапетян, Арм. хим. ж., 33, 899 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 382—386 (1983 г.)

УДК 547.473.2

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXII. СИНТЕЗ γ-ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ВТОРИЧНЫХ И ТРЕТИЧНЫХ α-КЕТОСПИРТОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЦИАНОКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Р. Г. НАЗАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 I 1982

Показано, что замещенные циануксусные эфиры в присутствии поташа легко вступают в конденсацию со вторичными и третичными α-кетоспиртами с образованием соответствующих α-циано-β-окси-α,β,γ-триалкил- и α-циано-β-окси-α,β,γ,γ-тетраалкил-γ-бутиролактонов с выходами 50–64%. Изучались кислотный гидролиз и взаимодействие α-циано-β-окси-α-алкил-β,γ,γ-триметил-γ-бутиролактонов с бензоил-, ацетил- и п-бутоксibenzoилхлоридами.

Табл. 2, библиограф. ссылки 7.