

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, Ш. Л. Шахбатян, Арм. хим. ж., 31, 236 (1978).
2. Г. М. Шахназарян, там же, 34, 606 (1981).
3. Г. М. Шахназарян, Ш. Л. Шахбатян, там же, 34, 701 (1981).
4. Л. М. Яеупольский, Е. А. Чайка, ЖОрХ, 2, 1741 (1966).
5. Y. Ogata, H. Nakamura, J. Org. Chem., 21, 1170 (1956).
6. W. R. Dolbler, Yun, C. A. Norman, Chem. Soc. Chem. Comm., 1971, 150.
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, ДАН СССР, 78, 717 (1951).
8. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибин, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР № 197570 (1967).
Бюлл. изобр. № 13 (1967).
9. D. G. Kundtger, H. Pledger, L. E. Oil, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
10. L. F. Hatch, L. B. Cordon, J. J. Russ, J. Am. Chem. Soc., 70, 1093 (1948).
11. D. G. Kundtger, H. Pledger, Jr. J. Am. Chem. Soc., 78, 6101 (1956).
12. A. E. Montagna, L. G. Hess, Пат. США 3055954 (1962); С. А., 58, 7828 (1963).
13. Т. А. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2715.

Армянский химический журнал. т. 36, № 8, стр. 508—514 (1983 г.)

УДК 547.233+547.316+546.492

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХСVII. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ДИАМИНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ АМИНОМЕРКУРИРОВАНИЯ-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

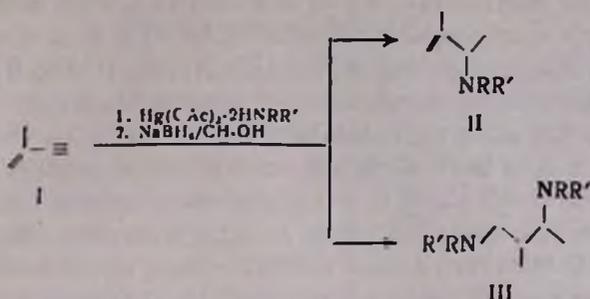
Поступило 23 VI 1982

Разработан метод синтеза смешанных диаминов на основе реакции аминомеркурирования-демеркурирования изопрпенилацетилена.

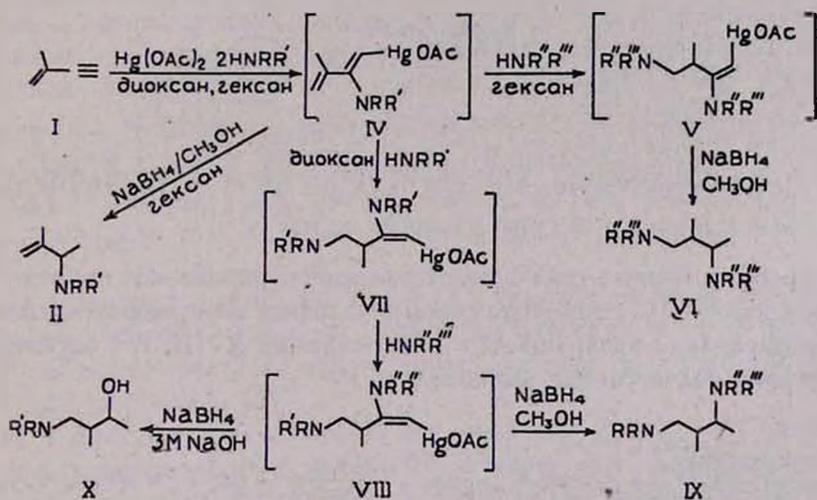
Библ. ссылок 7.

Недавно полученные результаты по сольвомеркурированию-демеркурированию (ДМ) винил-, изопрпенил-, циклогексенил-, пропенил- и метилвинилацетиленов показали, что региохимия и реакционная способность в основном определяются углеродным скелетом енина. При этом в случае винил- и пропенилацетилена амины в первую очередь ориентируются на двойную связь, а в остальных случаях атаке подвергается тройная связь [1—4].

С целью детального исследования реакции сопряженного присоединения к изопрпенилацетилену представлялось важным сравнить поведение свободных и координированных аминов. В связи с этим были получены донорно-акцепторные комплексы последних с ацетатом ртути с координационным числом 2 [5] и исследовано их взаимодействие с изопрпенилацетиленом. При этом после восстановления реакционной смеси порошкообразным боргидридом натрия (БГН) в абс. метаноле были выделены алкениламины II и диамины III с более низкими выходами, чем при использовании свободных аминов [1, 2].



С целью синтеза смешанных диаминов, а также выявления региохимии процесса совместно с координированным аминным комплексом в реакционную среду вносился несвязанный амин. Оказалось, что при следующей последовательности добавления исходных соединений: аминный комплекс, изопропенилацетилен и амин—независимо от основности последнего с конечным углеродным атомом изопропенильной группы связывается координированный амин, со вторым же углеродным атомом тройной связи—свободный амин. Если к координированному комплексу добавляется сначала свободный амин, а затем амин, то при применении более основного свободного амина вследствие обмена лигандами связь с изопропенильной группой образует новый лиганд.

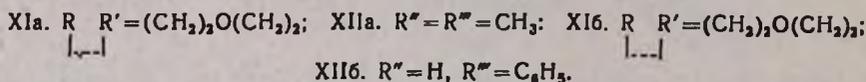
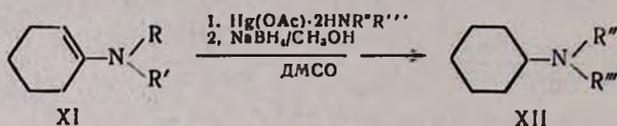


IXa. R=H, R'=C₆H₅, R''=R'''=CH₃; б. R=R'=CH₃, R''=H, R'''=C₆H₅;
 в. R R'=(CH₂)₂O(CH₂)₂, R''=R'''=CH₃, г. R=R'=CH₃, R'' R'''=(CH₂)₂O(CH₂)₂

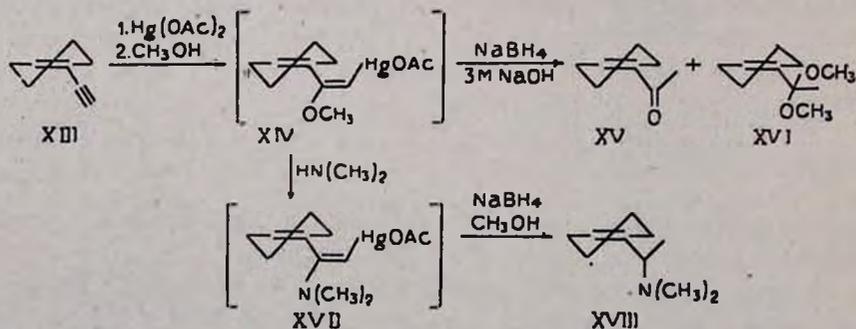
Таким образом, варьируя последовательностью прибавления исходных соединений и природой амина, можно синтезировать желаемые смешанные диамины IX. Положение аминных остатков в смешанных диаминах подтверждено восстановлением реакционной смеси БГН в 3М растворе едкого натра. Образующиеся при этом аминоспирты X содержат аминный остаток, входящий в состав комплекса. В случае одновременного наличия в молекуле ароматической и алифатической аминных групп их положение можно определить с помощью ПМР спектров. Так, например,

в спектре ПМР соединения IX б ($R=R'=CH_3$, $R''=H$, $R'''=C_6H_5$) метиленовые протоны проявляются в области 1,8—2,5 м. д. в виде сложного мультиплета. Для соединения IX а ($R=H$, $R'=C_6H_5$, $R''=R'''=CH_3$) мультиплетный сигнал метиленовых протонов наблюдается в области 2,8—3,1 м. д. Сигналы протонов метильных групп в соединении IX б проявляются в виде двух дублетов, значительно отличающихся по химическому сдвигу (0,82 и 1,07 м. д.), тогда как в соединении IX а эти протоны наблюдаются при 0,83 и 0,94 м. д. Другая отличительная черта в спектрах ПМР этих соединений состоит в том, что сигнал протонов метильных групп у атома азота в соединении IX б проявляется при 2,17 м. д. в виде синглета, тогда как в соединении IX а наблюдаются два синглетных сигнала, обусловленных наличием двух диастереомеров в приблизительно равном соотношении.

В пользу переаминирования в комплексах свидетельствует тот факт, что если при взаимодействии изопропенилацетилен с аминным комплексом ацетата ртути в гексане образуется алкениламин II [$R' = (CH_2)_2O(CH_2)_2$] [1, 2], то при прибавлении свободного амина до восстановления реакционной смеси образуются диамины VI ($R''=R'''=CH_3$ и $R''=H$, $R'''=C_6H_5$). Кроме того, было установлено, что енамины XI в условиях аминотеркурирования-ДМ обмениваются аминотруппами и превращаются в насыщенные амины XII.



В ходе работ выяснено также, что метоксимеркурированное промежуточное соединение XIV с диметиламино в условиях аминотеркурирования-демеркурирования превращается в алкениламин XVIII, т. е. алкоксильная группа подвергается аминолитизу.



Любопытно также отметить, что из винилацетилена в вышеуказанных условиях нам не удалось синтезировать смешанные диамины.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в четыреххлористом углероде с внутренним стандартом—ГМДС. ИК спектры снимали на спектрометре UR-20 в тонком слое. ГЖХ анализы проводили на хроматографе ЛХМ-8МД 3 модели, детектор—катарометр, газ-носитель—гелий, 40 мл/мин, при 100—180°. Колонки: А—стальная, 2 м×3 мм, жидкая фаза—15% реоплекс 400, носитель—хроматон N-AW-DMCS (0,125—0,160 меш); Б—стальная, 1,2 м×3 мм, жидкая фаза—5% SE-30, носитель—хроматон N-AW (0,160—0,200 меш).

а) 1-Анилино-2-метил-3-диметиламинобутан (IXa). К смеси 50 мл диоксана и 16 г (0,05 моля) ацетата ртути при перемешивании прибавляли 9,3 г (0,1 моля) анилина. Перемешивали до прекращения экзотермической реакции и прикапывали 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилену. Перемешивание продолжали 4 ч, после чего в смесь пропускали 4,5 г (0,1 моля) диметиламина. Перемешивали еще 4 ч и восстанавливали 1,8 г (0,047 моля) порошкообразного БГН. Через 2 ч прикапывали 50 мл абс. метанола, еще через 2 ч добавляли 50 мл эфира, затем 50 мл воды. После отделения неорганической части остаток подкисляли 18% соляной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой и сушили над сульфатом магния, после отгонки эфира ничего не оставалось. Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки промывали водой и сушили над сульфатом магния. Эфир отгоняли, остаток перегоняли. Получили 6 г (58%) IXa с т. кип. 113°/3 мм, n_D^{20} 1,5330, d_4^{20} 0,9684. Найдено %: N 13,85. $C_{13}H_{22}N_2$. Вычислено %: N 13,59. Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,83 и 0,94 д (6H, $J = 6$ Гц, $2 \times CH_2CH_3$), 2,16 и 2,20 с [6H, $N(CH_3)_2$], 1,8—2,5 м [2H, 2(CH)], 2,8—3,1 м (2H, NCH_2), 4,8 ш (1H, NH), 6,4—7,2 м (5H, C_6H_5) и 1,8 г (14%) 1,3-дианилино-2-метилбутана [2].

б) 1-Анилино-2-метил-3-бутанол (X). Восстановлением реакционной смеси, полученной по вышеприведенной методике, 1,8 г (0,047 моля) БГН в 50 мл 3M раствора едкого натра получено 5,6 г (62%) X, т. кип. 123°/3 мм, n_D^{20} 1,5535 [2].

в) 1-Диметиламино-2-метил-3-анилинобутан (IXб). В реакционную колбу помещали 16 г (0,05 моля) ацетата ртути и конденсировали при—15° 30 мл диметиламина. Перемешивали при комнатной температуре до полного испарения амина, добавляли 50 мл диоксана и прикапывали 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилену. Продолжали перемешивать 4 ч и добавляли 9,3 г (0,1 моля) анилина. Дальнейшую обработку и выделение продукта проводили аналогично вышеприведенным для IXa. Получили 3,3 г (32%) IXб, т. кип. 104°/3 мм, n_D^{20} 1,5270, d_4^{20} 0,9586. Найдено %: N 13,78. $C_{13}H_{22}N_2$. Вычислено %: N 13,59. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,82 и 1,07 д (6H, $J = 6$ Гц, $2 \times CH_2CH_3$), 1,8—2,5 м (3H, NCH_2 , CH_2CH_3), 2,17 с [6H, $N(CH_3)_2$], 3,40 м (1H, NCH), 4,40 ш (1H, NH), 6,4—7,2 м (5H, C_6H_5).

г) Восстановлением реакционной смеси, полученной по в) взаимодействием реагентов в последовательности ацетат ртути, анилин, диме-

тиламин, изопропенилацетилен, порошкообразным БГН получено 2,3 г (23%) IXб, 0,8 г (11%) 1,3-дидиметиламино-2-метилбутана.

д) 1-Диметиламино-2-метил-3-бутанол (X). После восстановления реакционной смеси, полученной по в), 1,8 г (0,047 моля) БГН в 50 мл 3М раствора едкого натра, получили 2,5 г (37,6%) X [1].

е) 1-Морфолино-2-метил-3-диметиламинобутан (IXв). Аналогично IXа из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 8,7 г (0,1 моля) морфолина, 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилена, 4,5 г (0,1 моля) диметиламина в 50 мл диоксана получили 2,4 г (24%) IXв, т. кип. $117^{\circ}/12$ мм, n_D^{20} 1,4650, d_4^{20} 0,9183. Найдено %: N 13,95. $C_{11}H_{24}N_2O$. Вычислено %: N 14,00. Получено также 1,6 г (20%) 1,3-дидиметиламино-2-метилбутана и 0,8 г (7%) 1,3-диморфолино-2-метилбутана [2].

ж) 1-Морфолино-2-метил-3-бутанол (X). После восстановления реакционной смеси, полученной по методике е), 1,8 г (0,047 моля) БГН в 50 мл 3М раствора едкого натра, получили 2,6 г (30%) X и 1,4 г (21,3%) 1-диметиламино-2-метил-3-бутанола.

з) 1-Диметиламино-2-метил-3-морфолинобутан (IXг). Аналогично IXб из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 4,5 г (0,1 моля) диметиламина, 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилола, 8,7 г (0,1 моля) морфолина в 50 мл диоксана получили 2,1 г (21%) IXг, т. кип. $100^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4720, d_4^{20} 0,9304. Найдено %: N 13,91. $C_{11}H_{24}N_2O$. Вычислено %: N 14,00. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,86 и 0,92 д (6H, $2 \times CH_2$), 2,12 с [6H, $N(CH_2)_2$], 1,5—3,00 м [8H, $N(CH_2)_2$, $CHCH_3$, NCH], 3,58 м [4H, $O(CH_2)_2$]. Получено также 2 г (25%) 1,3-дидиметиламино-2-метилбутана.

и) Восстановлением реакционной смеси, полученной по вышеприведенной методике, 1,8 г (0,047 моля) БГН в 50 мл 3М раствора едкого натра получили 3,2 г (49%) X.

1-(1-Циклогексенил)этилдиметиламин (XVIII). К смеси 100 мл абс. метанола и 16 г (0,05 моля) ацетата ртути при перемешивании прикапывали 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена. Через 1 ч температуру в реакционной колбе довели до 60° и перемешивали еще 5 ч. Затем в смесь пропускали 4,5 г (0,1 моля) диметиламина, перемешивали 4 ч и восстанавливали 1,8 г (0,047 моля) порошкообразного БГН. Через 2 ч прибавили 50 мл эфира, затем 50 мл воды. Эфирный слой отделяли, а водный дважды экстрагировали эфиром по 50 мл. Эфирные вытяжки промывали водой и сушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перепоняли в вакууме. Получили 4 г вещества, содержащего 55% XVIII, 28,6% ацеталя XVI и 16,4% кетона XV ГЖХ [3].

N,N-Диметилциклогексилламин (XIIа) получен по методике а) из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 7,3 г (0,05 моля) N-1-циклогексенилморфолина, 4,5 г (0,1 моля) диметиламина в 30 мл ДМСО. Выход 6 г (94%), т. кип. $50-51^{\circ}/12$ мм, n_D^{20} 1,4570 [6].

N-Циклогексиланилин (XIIб) получен по вышеприведенной методике из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 7,3 г (0,05 моля) N-1-циклогексенилморфолина, 9,3 г (0,1 моля) анилина в 30 мл ДМСО. Выход 4,6 г (53%), т. кип. $120^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5580 [7].

1,3-Дидиметиламино-2-метилбутан (VI). К 16 г (0,05 моля) ацетата ртути в 50 мл гексана при перемешивании прибавляли 8,7 г (0,1 моля) морфолина. Перемешивали 30 мин и прикапывали 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилену. Перемешивание продолжали 4 ч, после чего в смесь пропускали 4,5 г (0,1 моля) диметиламина. Перемешивали еще 4 ч и восстанавливали 1,8 г (0,047 моля) порошкообразного БГН. Через 2 ч прикапывали 50 мл абс. метанола, еще через 2 ч добавили 50 мл эфира, затем 50 мл воды. После обработки, описанной для IXа, получили 1,9 г (24%) VI и 1,3 г (16%) 2-метил-3-морфолино-1-бутена (II) $[R \ R'=(CH_2)_2O(CH_2)_2]$.

1,3-Дианилино-2-метилбутан. Аналогично вышеописанному из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 8,7 г (0,1 моля) морфолина, 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилену, 9,3 г (0,1 моля) анилина в 50 мл гексана получили 2,3 г (26%) 1,3-дианилино-2-метилбутана и 0,9 г (12%) 2-метил-3-морфолино-1-бутена.

Взаимодействие комплекса (координационное число 2) ацетата ртути и амина с изопропенилацетиленом. а) К 20,5 г (0,05 моля) комплекса ацетата ртути с диметиламином добавляли 50 мл диоксиана и прикапывали 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилену. Перемешивали 4 ч и восстанавливали 1,8 г (0,047 моля) порошкообразного БГН. Через 2 ч прибавляли по каплям 50 мл абс. метанола, еще через 2 ч добавляли 50 мл эфира, затем 50 мл воды. После обработки, описанной для IX а, получено 0,1 г (1,7%) 2-метил-3-диметиламино-2-бутена (II) и 1,4 г (18%) 1,3-дидиметиламино-2-метилбутана (III) $[R=R'=CH_3]$.

б) Аналогично вышеописанному из 24,7 г (0,05 моля) комплекса ацетата ртути с морфолином, 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилену в 30 мл ДМСО получено 1,2 г (15%) 2-метил-3-морфолино-1-бутена (II) и 0,9 г (7,4%) 1,3-диморфолино-2-метилбутана (III) $[R \ R'=(CH_2)_2O(CH_2)_2]$.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

ХСVII. ԻՋՈՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԱՄԻՆՈՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ ԴԵՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԽԱՌԸ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Ժ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ և Ե. Հ. ՐԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազատ և կոորդինացված ամինների վարքը իզոպրոպենիլացետիլենի զուգորդված միացման ուսկցիաներում: Ցույց է տրված, որ առաջին ակտում կոորդինացված ամինը միանում է ենինային սիստեմի եռակի կապին համաձայն Մարկովնիկովի կանոնի: Ազատ ամինը փոխազդեցության մեջ է մտնում ուսկցիայի երկրորդ ակտում: Այն ծախսվում է միջանկյալ ենամինների վերամիանցման համար: Հաստատված է, որ ազատ ամինի առավել հիմնային լինելու դեպքում նախ ընթանում է լիզանդի փոխանակում և ապա զուգորդված միացում նշված հաջորդականությամբ: Օգտագործելով հայտնաբերված օրինաչափությունը մշակվել է ցանկալի կառուցվածքով խառը դիամինների ստացման եղանակ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XCVII. SYNTHESIS OF MIXED DIAMINES ON THE BASIS OF AMINOMERCURIZATION-DEMERCURIZATION REACTION OF ISOPROPENYLACETYLENES

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

It was been developed method of synthese mixed diamines on the base of reaction aminomercurization—demercurization of Isopropenylacetylenes.

A method of mixed diamine synthesis has been developed on the basis of aminomercuration—demercuration reaction of Isopropenylacetylenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 1003 (1980).
2. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 854 (1981).
3. С. Ж. Давтян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 527 (1982).
4. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 36, 422 (1983).
5. Л. Н. Балятинская, Усп. хим., 48, 774 (1979).
6. R. A. Venkater, R. F. Lambert, P. W. Ryan, D. G. Stoffey, J. Am. Chem. Soc., 80, 6573 (1958).
7. R. A. Selbert, F. W. Bergstrom, J. Org. Chem., 10, 544 (1945).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 514—519 (1988 г.)

УДК 547.23+547.233/223+542.951.8+542.958

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИИ

CLXVI. СИНТЕЗ 1,4-бис-ТРИАЛКИЛАММОНИЙ-2-МЕТИЛ-2-БУТЕНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ БРОМА С 1,4-бис- ТРИАЛКИЛАММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ С 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ОБЩЕЙ ГРУППОЙ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Т. А. СААКЯН, Н. Г. ХАЧАТРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VI 1982

Взаимодействием комплекса 1,4-бис-триалкиламмоний-2-метил-2-бутендибромид-бром (1/1) со смесью третичного амина и изопрена синтезированы 1,4-бис-триалкиламмоний-2-метил-2-бутендибромиды. Обсужден вероятный механизм реакции.

Библ. ссылок 14.

1,4-бис-Триалкиламмоний-2-бутендибромиды можно получить с хорошими выходами исходя из 1,4-дибромидов 1,3-диенов [1, 2].

В синтезе аналогичных аммониевых солей нами были использованы также бромаммонийбромиды [4—7], образующиеся при взаимодействии третичных аминов с бромом [3]. При этом аммониевые соли получались взаимодействием брома со смесью 1,3-диена и третичного амина, не со-