Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 364—369 (1985 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.364+547.233

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CXXIII. ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОМЕРНЫХ АЛЛЕНОВЫХ И АЦЕТИЛЕНОВЫХ АМИНОСПИРТОВ ПРИ РЕАКЦИИ ЕНИНОЛОВ СО ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Р. Г. АГАБАБАЯН, А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

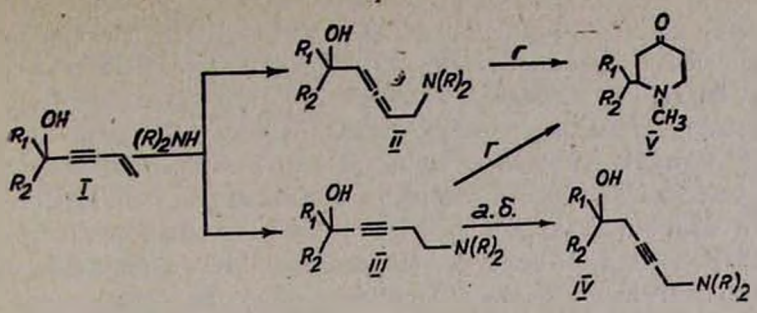
Поступило 11 XII 1984

Присоединение диметиламина и пиперидина к винилацетиленовым спиртам осуществляется по 1,2- и 1,4-положениям ениновой системы. В случае 4-пентен-2-ин-1-ола и 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола выделяются аминоспирты пропаргильного типа, свидетельствующие о возможности прототропных превращений в ходе присоединения.

Библ. ссылок 4.

Региоселективность присоединения аминов к енинам на протяжении ряда лет являлась предметом интенсивного исследования [1—3]. Согласно большинству данных, присоединение протекает по 1,4- и 1,2-направлениям с преобладанием первого. Менее изучены взаимопревращения аддуктов и пути образования аминов пропаргильного типа в условиях реакции.

В настоящей работе упомянутые вопросы рассмотрены на различных непредельных спиртах I. Изучение реакции 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола (Ia) с диметиламином на ранней стадии превращения (100°, 40 *мин*) показало, что наряду с алленовым изомером IIa образуется продукт 1,2-присоединения, IIIa, образующий в спектре ПМР характерный мультиплет при 2,35 *м. д.* от $C{\equiv}CCH_2CH_2$ группировки [3]. При увеличении продолжительности реакции (10—20 *ч*) аминоспирт IIIa исчезает, и вместо него образуется аминоспирт пропаргильного типа, IVa [4]. Аналогично при взаимодействии 4-пентен-2-ин-1-ола с диметиламином были выделены продукты 1,2- и 1,4-присоединения, IIIб и IIб, а также изомерный аминоспирт IVб. Контроль за составом реакционной смеси, проведенный с помощью ГЖХ, показал, что в этом случае также первоначально образующийся ацетиленовый изомер IIIб со временем исчезает и взамен получается пропаргильный аминоспирт IVб, отсутствующий на ранней стадии превращения. Показано, что индивидуальные IIб и IVб не переходят друг в друга в условиях реакции, а аминоспирт IIIб быстро изомеризуется в IIб и IVб.



а. $R_1=R_2=CH_3$; б. $R_1=R_2=H$, $R=CH_3$; в. $R_1=R_2=H$, $(R)_2=(CH_2)_5$;
г. $R_1=$*изо*-C_3H_7, $R_2=H$, $R=CH_3$; д. $R_1=$*изо*-C_3H_7, $R_2=H$, $(R)_2=(CH_2)_5$;
е, $R_1=C_2H_5$, $R_2=R=CH_3$; ж. $R_1=C_4H_9$, $R_2=R=CH_3$; з. R_1, $R_2=(CH_2)_5$, $R=CH_3$.

Вторичный ениновый спирт Iг при взаимодействии с диметиламином и пиперидином также образует алленовый, IIг, и ацетиленовый, IIIг, изомеры. Соотношение 1,2- и 1,4-аддуктов зависит от среды. При проведении реакции в воде оно составляет 37 : 52, в гликоле—60 : 40. Преимущественное образование ацетиленового изомера в гликолевой среде отличает ениновый спирт Iг от вышеупомянутых аналогов Iа и Iб, приводящих в основном к алленовому изомеру. Соединение IIг было выделено в виде смеси диастереомеров, имеющих различные времена удерживания при газо-жидкостном хроматографировании на carbowax 20 M. Диастереомеры различаются также химсдвигами групп $(CH_3)_2CH$ и $(CH_3)_2N$—(см. экс. ч.). Контроль за ходом реакции Iг с диметиламином показал, что со временем изменяется соотношение IIг и IIIг и образуется вторичный продукт, идентифицированный как 1-метил-2-изопропил-4-пиперидон (V). Исследованием поведения индивидуальных изомеров IIг и III г в условиях реакции показано, что пиперидон V является результатом циклогидратации указанных соединений. При этом ацетиленовый изомер легче подвергается этой побочной реакции, чем и объясняется изменение соотношения IIг и IIIг со временем. Показано, что IIг и IIIг не переходят друг в друга и, следовательно, являются кинетическими продуктами реакции Iг с диметиламином.

Поведение двух третичных спиртов Iе,з в реакции с диметиламином в основном сходно с Iг, т. е. образуется смесь продуктов 1,2- и 1,4-присоединения с преобладанием последнего. Аминоспирт IV при этом не обнаружен, о чем свидетельствует отсутствие в спектрах ПМР триплета с J=2 *Гц* при 3,12—3,15 *м. д.* Низкокипящие продукты, образованные в результате дальнейших превращений аддуктов II и III, не были исследованы.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборах ЛХМ-8 МД 5-модели и ЛХМ-72 с катарометром. Колонка 1 *м*×3 *мм*, насадка 10% carbowax 20 M на инертоне AW-HMDS, 0,20—0,25 *мм*. Приведены времена удерживания (t удерж.), (t° колонки) относительно ацетона. Газ-носитель—гелий (40 *мл/мин*). ТСХ анализ осуществлен на

пластинах silufol UV-254, обнаружение—парами йода. Колоночная хроматография проведена на силикагеле L 40/100 μ. ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц* и «Tesla» с частотой 100 *МГц* (в случае IIг).

Взаимодействие Iа с диметиламином. Смесь 4,4 *г* (0,02 моля) Iа и 16 *г* 33% водного диметиламина нагревали в ампуле 40 *мин* при 100°. Ампулу охладили, вскрыли, содержимое вылили на сухой NaCl и экстрагировали эфиром. Эфирный слой высушили над сернокислым магнием и концентрировали в вакууме. По данным ГЖХ, сырая смесь состояла из 0,86% IIIа, 2,55% IIа и 96,6% исходного Iа. Смесь разделили на колонке. Выделено: 1фр—63 *мг* IIIа, $t_{удерж.}$ 10′00″ (118°). Спектр ПМР (CCl_4), δ, *м. д.*: 1,32 с [$(\underline{CH_3})_2COH$], 2,18 [$(CH_3)_2N$], 2,35 м ($CH_2\underline{CH_2}$), 3,42 (OH); II фр. — 113 *мг* смеси IIа [4] и IIIа в соотношении 3 : 1.

Взаимодействие Iб с диметиламином. а) 4,1 *г* (0,05 моля) Iб и 20,4*г* 33% водного диметиламина нагревали 20 *ч* при 100°. Смесь подкислили при 0° 20% раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром, водную часть обработали сухим поташом, выделившиеся органические основания вновь экстрагировали эфиром. Из нейтрального экстракта выделили обратно 1,5 *г* карбинола Iб. Основной экстракт высушили над $MgSO_4$ и перегнали. Выделено 2,7 *г* (42%) смеси IIб и IVб, т. кип. 73—74/°1 *мм*, n_D^{20} 1,4860. Найдено %: C 65,75; H 10,11; N 10,91. $C_7H_{13}ON$. Вычислено %: C 66,14; H 10,23; N 11,02. Соотношение IIб и IVб 54,5 : 45,5. 1 *г* смеси разделили на колонке, содержащей 70 *г* сорбента, элюент—метанол. Выделено: 1 фр—250 *мг* IVб, $t_{удерж.}$ 10′40″ (132°). ИК спектр (CD_3OD), $см^{-1}$; 2240 (C≡C), 3300 (OH). Спектр ПМР (CD_3OD), δ, *м. д.*: 2,18 с [$N(CH_3)_2$], 2,35 м ($CH_2C{\equiv}C$), 3,12 т (CH_2N, J=2,0 *Гц*), 3,58 т ($\underline{CH_2}OH$, J=7,0 *Гц*); II фр. — 312 *мг*, IIб, $t_{удерж.}$ 9′00″ (132°). ИК спектр (CD_3OD), $см^{-1}$: 1970 (CH=C=CH), 3300 (OH). Спектр ПМР (CD_3OD), δ, *м. д.*: 2,18 с [$N(CH_3)_2$], 2,90 д. д. (CH_2N, J_1 = 7,0, J_2 = 3,0 *Гц*), 3,98 д. д. ($\underline{CH_2}OH$, J_1 = 7,0, J_2 = 3,0 *Гц*), 5,2 м (CH=C=CH).

б) 3 *г* карбинола Iб нагревали с 15 *г* 33% водного диметиламина 45 *мин* при 100°. После обработки, указанной в эксперименте с Iа, выделено 3 *г* смеси Iб, IIб, IIIб в соотношении 70,4 : 25,3 : 4,6. Смесь хроматографировали на колонке, элюент—метанол. Выделено: 1 фр—Iб; II фр. — 30 *мг* IIIб, $t_{удерж.}$ 13′10″ (135°). ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*: 2,19 с [$N(CH_3)_2$], 2,39 м ($\underline{CH_2}\underline{CH_2}$), 4,05 м ($\underline{CH_2}OH$), 4,50 (OH); III фр.— 837 *мг* смеси IIб и IIIб.

в) Смесь 0,3 *г* Iб и 1,5 *г* 33% водного диметиламина разделили на 8 равных по объему частей и нагревали при 100 и 120°. Через определенные промежутки времени ампулы вскрывали и содержимое анализировали с помощью ГЖХ. Аналогичным образом проверяли поведение индивидуальных IIб и IIIб в условиях реакции.

Взаимодействие Iв с пиперидином. Смесь 4,1 *г* (0,05 моля) карбинола Iб, 25,5 *г* (0,3 моля) пиперидина и 51,8 *г* воды нагревали в запаянной ампуле 30 *ч* при 100°. После обычной обработки из основного экстракта выделено 4,8 *г* (57%) смеси IIв и IVв в соотношении 85,1 : 14,9,

т. кип. 114°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5175, $t_{удерж.}$ IIв 13′15″ (165°), IVв 16′05″ (165°). Найдено %: C 71,43; H 9,98; N 8,71, $C_{10}H_{17}NO$. Вычислено %: C 71,85; H 10,17; N 8,38. ИК спектр, $см^{-1}$: 1970 (CH=C=CH), 2230 (C≡C сл.), 3200, 3400 (OH). ПМР (CCl_4), δ. *м. д.*: 1,47 м [6H, $(CH_2)_3$], 2,40 м (4H, CH_2NCH_2), 2,93 д. д. (CH_2N, IIв, $J_1 = 7,0$, $J_2 = 3,0$ *Гц*), 3,10 т (CH_2N, IVв, J=2,0 *Гц*), 2,20 м ($CH_2CH_2C{\equiv}C$), 3,58 т (CH_2OH, IVв, J=7,0 *Гц*), 4,0 д. д. (CH_2OH IIв), 4,70 (OH), 5,20 м (CH=C=CH).

Взаимодействие I г с диметиламином. а) 12,4 *г* (0,1 моля) карбинола I *г* нагревали с 40,8 *г* 33% водного диметиламина 20 *ч* при 100°. После обычной обработки из нейтрального экстракта выделено 2,0 *г* низкокипящей фракции, т. кип. 69°/10 *мм* n_D^{20} 1,4760. Из основного экстракта выделено 8,5 *г* (50%) смеси IIг и IIIг в соотношении 69,3 : 30,7, т. кип. 89—90°/2 *мм*. n_D^{20} 1,4818. Найдено %: C 70,86; H 11,12; N 8,81. $C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: C 71,00; H 11,24; N 8,28. 500 *мг* этой смеси хроматографировали на колонке, элюент—метанол: эфир, 1 : 1. Выделено: 1 фр—130 *мг* IIIг, $t_{удерж.}$. 19′ 30″ (128°). ИК спектр (CCl_4), $см^{-1}$: 2230 (C≡C), 3200, 3380 (OH). Спектр ПМР, δ, *м. д.*: 0,9 д [$(CH_3)_2$, J=6,0 *Гц*], 1,65 м [$CH(CH_3)_2$], 2,2 с [$(CH_3)_2N$), 2,4 м (CH_2CH_2), 3,95 д. т (CHOH, $J_1 = 5,0$, $J_2 = 2,0$ *Гц*), 4,1 (OH); I фр, — 107 *мг* алленового изомера IIг, $t_{удерж.}$ 14′35″ и 16′25″ (125°) для двух диастереомеров. ИК спектр (CCl_4), $см^{-1}$: 1950, 860, 880 (CH=C=CH), 3200, 3400 (OH). ПМР спектр [$(CD_3)_2CO$], δ, *м. д.*: 0,91 и 0,88 д. д. [$(CH_3)_2$, J = 7,0 *Гц*], 1,65 д. к. [$(CH_3)_2CH$, $J_1 = J_2 = 7,0$ *Гц*), 2,16 и 2,20 с. с. [$(CH_3)_2N$], 2,90 м (NCH_2), 3,76 м (CHOH), 4,7 (OH), 5,15 м (CH=C=CH).

Тестирование индивидуальных изомеров в условиях реакции в водной и гликолевой среде, а также контроль реакции Iг с диметиламином проводили аналогично примеру Iб.

б) 12,4 *г* (0,1 моля) Iг нагревали с 40,8 *г* 33% диметиламина 33 *ч* при 120°. После обычной обработки из основной фракции выделено 2,2 *г* (14%) пиперидона V с т. кип. 77—78°/11 *мм*, n_D^{20} 1,4530. Найдено %: C 69, 61; H 10,60; N 8,86. $C_9H_{17}NO$. Вычислено %: C 69,67; H 10,96; N 9,03. ИК спектр, $см^{-1}$: 1700, 1710 (C=O). Спектр ПМР, δ, *м. д.*; 0,95 и 0,98 д. д. [$(CH_3)_2$, J = 7,0 *Гц*], 1,5—2,2 м [5H, CH_2COCH_2 и $CH(CH_3)_2$], 2,22 с (NCH_3), 2,55—3,25 м (CH_2N и CHN).

Взаимодействие Iг с пиперидином. Смесь 6,2 *г* (0,05 моля) Iг, 25,5 *г* (0,3 моля) пиперидина и 51,8 *г* воды нагревали 30 *ч* при 100°. Выделено 3,3 *г* смеси IId и IIId с соотношением 55 : 45, т. кип. 115°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5040. Iг этой смеси хроматографировали на колонке (Al_2O_3, нейтр. II степ. акт., хлороформ, насыщенный водным аммиаком: гексан, 20 : 1). Выделено I фр—40 *мг* IId, в виде двух диастереомеров, $t_{удерж.}$ 18′20″ и 19′40″ (185°). ИК спектр (CCl_4), $см^{-1}$: 1955 (CH=C=CH), 3200—3400 (OH). ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*: 0,87 д [$(CH_3)_2$, J=6 *Гц*, уш.], 1,32—1,72 м [7H, $CH_2(CH_2)_3CH_2$, $CH(CH_3)_2$], 2,35 м (4H, CH_2NCH_2), 2,85 м ($=CHCH_2N$), 3,75 м (CHOH), 4,65 (OH), 5,17 м (2H, CH=C=CH), II фр. — 67 *мг* ацетиленового изомера IIId, $t_{удерж.}$ 22′50″ (185°).

ИК спектр (CCl_4), $см^{-1}$: 2240, 2260 (*см*). Спектр ПМР, δ, *м. д.*: 0,90 д [$(CH_3)_2$, $J = 6{,}5$ *Гц*], 1,3—1,7 м [7H, $CH_2(CH_2)_3CH_2$, $CH(CH_3)_2$], 2,27—2,50 м (4H, CH_2NCH_2), 2,40 м (4H, $C{\equiv}CCH_2CH_2N$), 3,85 (OH), 3,90 д. т. (CHOH, $J_1 = 5{,}0$, $J_2 = 2{,}0$ *Гц*).

Взаимодействие карбинолов I е, ж, з с диметиламином. 0,1 моля карбинола I нагревали с 0,3 моля водного диметиламина 20 *ч* при 100°. После обычной обработки выделены смеси II и III. В случае Ie выход 67%, т. кип. 75°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4810, соотношение IIe и IIIe 65 : 35, $t_{удерж.}$ 7′00″ IIe, 8′35″ IIIe (130°). Найдено %: C 70,68; H 11,02; N 8,09. $C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: C 71,00; H 11,24; N 8,28. ИК спектр, $см^{-1}$: 1970 (CH=C=CH), 2240 (C≡C), 3200, 3400 (OH). ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*: 0,86 т. наруш. (CH_3CH_2, IIe), 0,92 т. наруш. (CH_3CH_2, IIIe), 1,18 с (CH_3COH, IIe), 1,30 с (CH_3COH, IIIe), 1,45 кв. (CH_3CH_2, IIe, IIIe), 2,20 с [$(CH_3)_2N$, IIe, IIIe), 2,38 м (4H, CH_2CH_2, IIIe), 2,92 д. д. (CH_2N, IIe, $J_1 = 7{,}0$, $J_2 = 3{,}5$ *Гц*), 4,32 (OH), 5,20 м (CH=C=CH). Отсутствует сигнал при 3,15, характерный для изомера IV.

В случае Iж выход 40%, т. кип. 96°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4789. Соотношение IIж и IIIж 55,8 : 44,2. $t_{удерж.}$ 4′10″ и 4′40″ IIIж (164°). Найдено %: C 72,70; H 11,45; N 7,01. $C_{12}H_{23}NO$. Вычислено %: C 73,09; H 11,67: N 7,10. ИК спектр, $см^{-1}$: 1970 (CH=C=CH), 2240 (C≡C), 3200—3400 (OH). ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*: 0,88 т. наруш. (CH_3CH_2, IIж, IIIж), 1,18 с (CH_3COH, IIж), 1,28 с (CH_3COH, IIIж), 1,2—1,5 м [$CH_3(CH_2)_3$, IIж, IIIж], 2,18 с [$N(CH_3)_2$, IIж, IIIж], 2,35 м (4H, CH_2CH_2N, IIIж), 2,90 д.д (CH_2N, IIж, $J_1 = 7{,}0$, $J_2 = 3{,}0$ *Гц*), 3,6 (OH), 5,20 м (CH=C=CH).

В случае IIз выход 59%, т. кип. 118°/3 *мм*, соотношение IIз и IIIз 42 : 55, $t_{удерж.}$ 28′10″ для IIз и 35,45″ для IIIз (138°). Найдено %: C 73,45; H 10,65; N 6,93. $C_{12}H_{21}NO$. Вычислено %: C 73,84; H 10,65; N 7,17. ИК спектр, $см^{-1}$: 1970 (CH=C=CH), 2240 (C≡C), 3200, 3400 (OH). ПМР спектр (CCl_4), δ, *м. д.*; 1,5 м [$(CH_2)_5$], 2,20 с [$N(CH_3)_2$, IIз, IIIз], 2,38 м (NCH_2CH_2, IIIз), 2,90 д. д. (CH_2N, IIз, $J_1 = 7{,}0$, $J_2 = 3{,}0$ *Гц*), 4,6 (OH), 5,25 м (CH=C=CH).

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXXIII. ԻԶՈՄԵՐ ԱԼԵՆԱՅԻՆ ԵՎ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՈՒԼԻՆԵՐԸ ՆԻՒՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ռ. Գ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ, Ա. Գ. ԽՐԻՄՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Դիմեթիլամինի և պիպերիդինի միացումը վինիլացետիլենային սպիրտներին տեղի է ունենում ենթնային սիստեմի 1,2- և 1,4- դիրքերին։ 4-Ֆենտեն-2-ին-1-ոլի և 2-մեթիլ-5-հեքսեն-3-ին-2-ոլի դեպքերում անջատվել են պրոպարգիլային կառուցվածք ունեցող ամինոսպիրտներ, որոնք վկայում են միացման ռեակցիայի պայմաններում պրոտոտրոպային վերախմբավորման հնարավորության մասին։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXIII. ROUTES OF ISOMERIC ALLENIC AND ACETYLENIC AMINOALCOHOLS FORMATION DURING THE REACTION OF ENYNOLS WITH SECONDARY AMINES

R. G. AGHABABIAN, A. P. KHRIMIAN and Sh. O. BADANIAN

The addition of dimethylamine and piperidine to vinylacetylenic alcohols takes place at the 1,2- and 1,4-positions of the enynic system. In the case of 4-penten-2-yn-1-ol and 2-methyl-5-hexen-3-yn-2-ol propargyl type aminoalcohols have been isolated, indicating the possibility of a prototropic rearrangement under addition reaction conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *V. A. Engelhardt*, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
2. *Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян*, в кн. «Химия непредельных соединений», Изд. АН Арм. ССР, 1979, стр. 7.
3. *А. А. Ахрем, Л. Н. Ухова, А. П. Марочкин, В. М. Горулько, Н. И. Гарбуз*, ХГС, 1976, 940.
4. *Р. Г. Агабабян, А. П. Хримян, Р. Г. Григорян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 36, 378 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 369—377 (1985 г.)

УДК 547.241

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ФОСФОНАТОВ

Р. А. ХАЧАТРЯН, С. А. ОВСЕПЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН, Г. А. ПАНОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 IV 1985

Разработан способ получения фосфонатов, содержащих β,γ- или α,β-непредельные группы, алкилированием диэтилфосфита соответствующими галогенидами в присутствии межфазных катализаторов. Установлено, что при алкилировании бромистым аллилом в зависимости от природы применяемого основания может быть выделен либо первоначальный продукт нуклеофильного замещения—О,О-диэтилаллилфосфонат, либо продукт его прототропной изомеризации—О,О-диэтил-*транс*-пропенилфосфонат. Реакция с бромистым пропаргилом сопровождается двойственной реакционной способностью субстрата и прототропной изомеризацией.

Библ. ссылок 18.

Благодаря фундаментальным исследованиям Макоши [1] в последние годы в органическую химию прочно вошел принцип межфазного катализа (МФК), внесший коренное изменение проведения самых разнообразных реакций синтетической органической химии. С помощью этого принципа в значительной степени упростились методы реакций алкилирования, элиминирования, требовавшие до этого применения ще-