ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 542.947+547.12+547.333+547.362

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CCXXX. СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ДИАМИНОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛ-α-АЛЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОПАРГИЛАМИНОВ

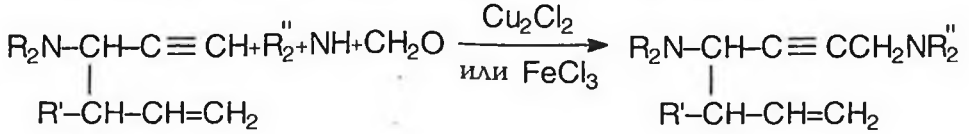
А. М. ОСЯН, В. Е. КАРАПЕТЯН, В. В. ГРИГОРЯН, С. Т. КОЧАРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 VIII 1996

Ранее нами было показано, что аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа пропаргильную группу, под действием гидроксида калия в бензоле при нагревании претерпевают перегруппировку Стивенса с образованием α-аллилзамещенных аминов с концевой ацетиленовой связью [1]. Известно, что соединения с терминальной ацетиленовой связью, в том числе и N,N-замещенные аминоацетилены, вступают в реакцию Манниха [2-5]. В качестве катализатора обычно применяют треххлористовое железо [2-5], или однохлористую медь [3,4].

Целью настоящей работы являлось изучение поведения ацетиленовых аминов I-IV в реакции Манниха (табл.1).



I–IV V–XII

I: R = CH_3, R' = H; II: R = C_2H_5, R' = H; III: R_2 = $(CH_2CH_2)_2O$, R' = H; IV: R = R' = CH_3; V: R = R'' = CH_3, R' = H; VI: R = CH_3, R' = H; R'' = C_2H_5; VII: R = CH_3, R' = H, R''_2 = $(CH_2)_5$; VIII: R = C_2H_5, R' = H, R''_2 = $(CH_2)_5$;

IX: $R_2=(CH_2CH_2)_2O$, $R'=H$, $R''_2=C_2H_5$; X: $R=R'=R''=CH_3$;

XI: $R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$; XII: $R=R'=CH_3$, $R''_2=(CH_2)_5$.

Таблица 1

Результаты взаимодействия аминов I-IV с вторичными аминами и параформом в присутствии однохлористой меди

Исходные амины	Продукт реакции	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	ПМР спектр, δ, м.д.
I	V	26	83-84/4	1,4660	2,17с и 2,20с (12H, NCH_3); 2,1-2,5м (2H, $CH_2C=$); 3, 1-3,6м (3H, $NCH_2C\equiv$, NCH); 4,8-5,25м (2H,$CH_2=$); 5,5-6,2м (1H,CH=)
I	VI	64	92-93/3	1,4680	0,98т (6H, $NCH_2\underline{CH_3}$, J=6,7); 2,15с (6H,NCH_3); ~2,1-2,6м (2H, $CH_2C=$); 2,45к(4H, $N\underline{CH_2}CH_3$); 3,1-3,5м (3H, $NCH_2C\equiv$ и NCH); 4,8-5,3м (2H, $CH_2=$); 5,5-6,05м (IH, CH=)
I	VII	40	135-137/6	1,4906	–
II	VIII	55	108-110/3	1,4846	1,04т (6H, $NCH_2\underline{CH_3}$, J=6,8); 1,3-1,7м (6H, β, γ-CH_2); 2,1-2,8м (6H, $N\underline{CH_2}CH_3$,$\underline{CH_2}-CH=$); 2,2-2,6м (4H, α-CH_2); 3,2-3,6м (3H, $NCH_2C\equiv$, NCH); 4,9-5,3м (2H,$CH_2=$); 5,5-6,2м (1H,CH=)
III	IX	53,3	129-132/5	1,4862	–
IV	X	32	74-75/4	1,4685	–
IV	XI	80	89-90/2	1,4665	1,03т (6H, $NCH_2\underline{CH_3}$, J=6,7); 1,08 и 1,18А (3H, $\underline{CH_3}CH$, J=6,8); 2,17с (6H, NCH_3); 2,15-2,8м (7H, $N\underline{CH_2}CH_3$, $CH_2C=$, $CH_3\underline{CH}-$); 3,1-3,45м (3H, $NCH_2C\equiv$, NCH); 4,8-5,3м (2H,$CH_2=$); 5,5-6,2м (1H,CH=)
IV	XII	83	142-146/9	1,4859	1,08 и 1,19А (3H, $\underline{CH_3}CH$, J=6,7); 1,4-1,7м (6H,β,γ-CH_2); 2,17с (6H, NCH_3); 2,2-2,6м (5H, α-CH_2, $CH_3\underline{CH}$); 3,0-3,4м ($NCH_2C\equiv$, NCH); 4,8-5,3м (2H,$CH_2=$); 5,5-6,2м (1H,CH=)

При этом в первую очередь надо было выяснить, какой из указанных катализаторов является лучшим. Для выяснения этого реакция была изучена на примере ацетиленовых аминов I и II. В качестве вторичных аминов были использованы диметил- и диэтиламины. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2

Влияние природы катализатора на выход продукта реакции

Исходные амины	Катализатор	Продукт реакции	Выход, %
I, $(CH_3)_2NH$	$\frac{Cu_2Cl_2}{FeCl_3}$	V	$\frac{26}{17}$
I, $(C_2H_5)_2NH$	$\frac{Cu_2Cl_2}{FeCl_3}$	VI	$\frac{64}{6}$
I, $(CH_3)_2NH$	$\frac{Cu_2Cl_2}{FeCl_3}$	X	$\frac{32}{-}$

Как видно из данных табл.2, при использовании в качестве катализатора треххлористого железа ожидаемые ацетиленовые диамины либо не образуются, либо образуются с очень низкими выходами (6-17%). При замене треххлористого железа на однохлористую медь выходы продуктов повышаются, но не в одинаковой степени. Так, если в случае диамина V выход повышается от 17 до 26%, то в случае диамина VI — почти в одиннадцать раз (от 6 до 64%). Из ацетиленового амина IV в присутствии однохлористой меди диамин X образуется с 32% выходом, в то время как в присутствии треххлористого железа он не образуется вовсе (табл.2).

Таким образом, исходя из данных табл.2 можно утверждать, что для синтеза ацетиленовых диаминов по реакции Манниха лучшим катализатором является однохлористая медь.

Как видно из данных табл.1, на выход целевых продуктов, кроме катализатора, определенное влияние оказывает также природа вторичного амина и β-заместителя исходного диалкилпропаргиламина. Так, при использовании диметиламина выходы ацетиленовых диаминов низкие (32-35%), а при применении пиперидина и диэтиламина целевые продукты реакции получаются с сравнительно высокими выходами, и это особенно заметно, когда в качестве исходного используется амин IV. При этом выходы продуктов реакции высокие (80-83%).

Исходя из данных табл.1 можно предположить, что, по-видимому, в случае амина IV на выход продуктов реакции (XI,XII) благотворное влияние оказывает метильный заместитель в β-положении у атома азота, хотя в случае диметиламина оно не очень заметно и ацетиленовый диамин X получается всего с 32% выходом.

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии (табл.1), а чистота проверена методом ГЖХ. В ИК спектре соединений V-XII найдены полосы поглощений, характерные для концевой винильной (915-920, 980-990, 1640-1645, 3080-3100 $см^{-1}$) и ацетиленовой (2130-2140, 3330-3335 $см^{-1}$) групп.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометрах "UR-20" и "Specord 75IR". Спектры ПМР измеряли на спектрометре "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 *МГц* относительно ТМС в CCl_4. ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-80, колонка 10% апиезон I на инертоне AW(0,20-0,25 *мм*), скорость газа-носителя (He) 60 *мл·мин*, $t^o = 150\text{-}220^o$ (16 ^{o}/*мин*), l = 2 *м*, d = 3 *мм*.

Общее описание получения α-аллилзамещенных 1,4-бисдиалкиламино-2-бутинов (V-XII). Смесь 0,03 *моля* 3-диалкиламино-5-гексен-1-инов, 0,03 *моля* диалкиламина, 0,035 *моля* параформа и 0,002 *моля* катализатора (Cu_2Cl_2 или $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) в 25 *мл* диоксана нагревали в запаянной стеклянной ампуле (в случае диметил- и диэтиламинов) или в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане 7 *ч*, после чего диоксан декантировали, остаток дважды промывали абсолютным эфиром. Объединенные диоксановый и эфирный экстракты перегоняли. Данные приведены в табл.1.

Работа выполнена и финансирована государственными централизированными источниками РА в рамках научной темы с шифром 96209.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кочарян С.Т., Осян А.М., Карапетян В.Е., Григорян В.В.* – Арм. хим. ж., 1991, т.44, №4, с.229.
2. *Назаров И.Н., Мистряков Е.А.* – Изв. АН СССР, ОХН, 1958, №3, с.335.
3. *Азербаев И.Н., Сарбаев Т.Г., Ержанов К.Б.* – Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 1967, №2, с.79.
4. *Азербаев И.Н., Маконов У., Касимханова Р.Ф., Антонов В.Н., Омарова Т.А.* – Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 1969, №5, с.82.
5. *Coffman D.D.* – J. Am. Chem. Soc., 1935, v.57, №7-12, p.1978.