

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №3–4, 2008** Химический журнал Армении

УДК 547.31 + 547.12

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 2-АЦЕТОКСИ-2-МЕТИЛ-3-БУТИНА
С СН- И NH-КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА РТУТИ**

К. В. БАЛЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. З.Саркавага, 167^a
E-mail: kbal@mail.ru

Поступило 29 VII 2008

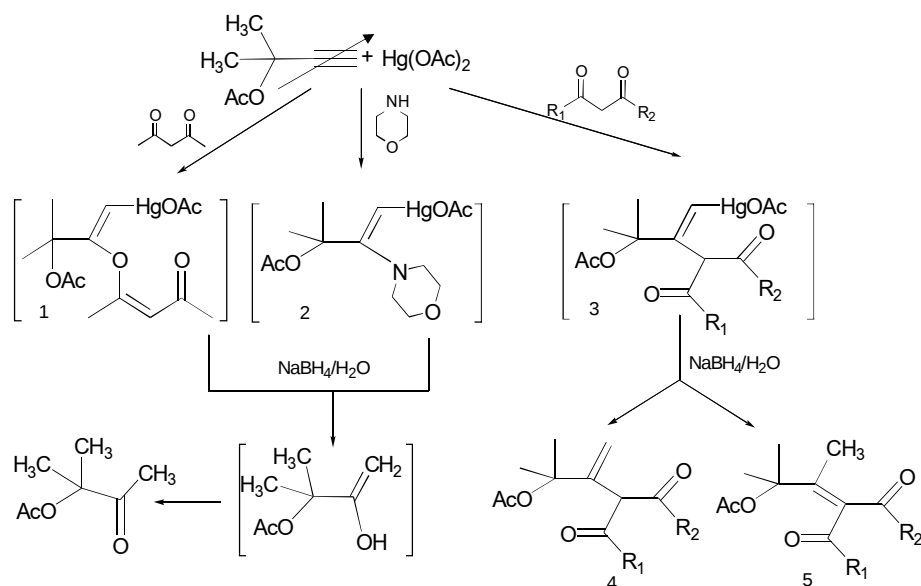
Исследовано взаимодействие 2-ацетокси-2-метил-3-бутина с СН- и NH- нуклеофилами при электрофильном содействии ацетата ртути. Выявлено, что в присутствии ацетилацетона и морфолина единственным продуктом реакции является 2-ацетокси-2-метил-3-бутанон, а при применении в качестве нуклеофила ацетоуксусного и малонового эфиров получается также смесь изомерных алкилированных продуктов.

Библ. ссылок 7.

Комплексы ацетиленовых производных с металлами играют важную роль в реакции гидратации тройной связи. Однако механизм открытой М.Г. Кучеровым еще в 1881 г. реакции гидратации алкинов, протекающей в присутствии солей ртути и катализируемой кислотами, достаточно сложен и содержит много спорных моментов. В частности, неясна роль ионов ртути и образования винил-катиона в качестве промежуточной частицы, поскольку реакция протекает в присутствии сильного нуклеофила – воды (1).

Согласно известным в литературе данным, при алкокси-, ацетокси- и аминомеркурировании винил- и изопропенилацетиленов при мольном соотношении ацетат ртути-енин-нуклеофил 1:1:1 при 25–30°C были выделены непередельные кетоны. При увеличении количества нуклеофила протекало присоединение последнего к активированной двойной связи, приводящее к соответствующим аминокетонам и восстановленным боргидридом натрия аминоспиртам (2). Логическим продолжением этих работ было выяснение поведения ряда нуклеофилов (СН- и NH-кислот) во взаимодействии с модельной молекулой с терминальной тройной связью – 2-ацетокси-2-метил-3-бутином, при электрофильном содействии ацетата ртути. В качестве нуклеофилов были

выбраны морфолин, ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры. Однако продукты присоединения морфолина и ацетилацетона к тройной связи не были выделены даже увеличением количества нуклеофилов. Оказалось, что при проведении реакции как при комнатной температуре, так и при нагревании до 50°C и восстановлении реакционной смеси боргидридом натрия получается только продукт гидратации тройной связи – 2-ацетокси-2-метил-3-бутанон, одним из методов синтеза которого является гидратация диметилэтинилкарбинола при 95-100°C в присутствии ацетата ртути (3,4). Следует отметить, что выход 2-ацетокси-2-метил-3-бутанона без нагревания составляет 60%. При проведении той же реакции при нагревании выход увеличивается до 72%. Исходя из полученных экспериментальных и вышеприведенных литературных данных мы предполагаем, что протекает сопряженное присоединение нуклеофилов к комплексу ацетата ртути и исходного ацетиленового производного с образованием интермедиатов **1**, **2**, **3**. Мы склонны считать реальным существование в вышеуказанных промежуточных соединениях настоящей σ -вязи (5), хотя не исключаем участие интермедиатов других типов (π -комплексов и ониевого соединений) в качестве их предшественников (6). Демеркурированием интермедиатов **1** и **2** получается продукт гидратации тройной связи 2-ацетокси-2-метил-3-бутина (2-ацетокси-2-метил-3-бутанон).



где а) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$, б) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$.

При применении в качестве нуклеофилов ацетоуксусного и малонового эфиров, кроме продукта гидратации (до 10% по ГЖХ), была выделена смесь предположительно изомерных продуктов С-алкилирования (**4** и **5**).

Возможно, при использовании в качестве нуклеофила морфолина образуется неустойчивый енаминный интермедиат **2**, демеркурируемый боргидридом натрия в 2-ацетокси-2-метил-3-бутанон. При применении же в качестве нуклеофила ацетилацетона осуществляется присоединение енольной таутомерной формы вышеуказанной СН-кислоты, изначально доминирующей в равновесной смеси, к терминальной тройной связи. Образующийся, согласно правилу Корнблума, неустойчивый продукт О-алкилирования **1** в условиях демеркурирования стабилизируется выбросом нуклеофила в 2-ацетокси-2-метил-3-бутанон. В случае ацетоуксусного и малонового эфиров доля енольного таутомера резко уменьшается и более вероятным становится С-алкилирование с образованием смеси изомерных продуктов присоединения **4** и **5**.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на приборах "IR-75" в тонком слое (на пленке из хлороформа и вазелинового масла), спектры ЯМР ^1H – на "Varian Mercury-300 VX" с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО- d_6 /CCl $_4$:1/3, внутренний стандарт – ТМС. Анализ ТСХ проводили на пластинках "Silufol UV-254", проявитель – KMnO $_4$. ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ – 80МД" (модель 3), на колонке длиной 1,5 м, заполненной инертном AW-NMDC, пропитанным 10% carbox-20M, скорость газа-носителя – 40 мл/мин, температура детектора – 250°C, испарения – 200°C.

2-Ацетокси-2-метил-3-бутанон. 1) 16 г (0,05 моля) ацетата ртути растворяли в 50 мл ДМСО, по каплям прибавляли 13 г (0,15 моля) морфолина. Наблюдали образование белых кристаллов. Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. К полученному раствору прибавляли 6,3 г (0,05 моля) 2-ацетокси-2-метил-3-бутана. Температура реакционной смеси поднялась до 30°C. Смесь перемешивали 12 ч при 25°C, восстановление осуществляли 1,8 г (0,047 моля) порошкообразного боргидрида натрия. Через 2 ч по каплям прибавляли 50 мл абсолютного метанола, еще через 2 ч – 50 мл воды, затем 50 мл эфира. После отделения неорганической части остаток подкисляли 18% соляной кислотой. Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташем, экстрагировали эфиром, сушили MgSO $_4$. После выщелачивания из аминного экстракта был выделен непрореагировавший морфолин [7]. Из нейтрального экстракта после удаления растворителя перегонкой в вакууме получили 4,32 г (60%) 2-ацетокси-2-метил-3-бутанона с физико-химическими данными, идентичными литературным (3,4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,5с (6H, CH $_3$), 2,01 с (3H, CH $_3$ COO), 2,09 с, (3H, CH $_3$ CO).

2) 16 г (0,05 моля) ацетата ртути растворяли в 50 мл ДМСО, по каплям прибавляли 6,3 г (0,05 моля) 2-ацетокси-2-метил-3-бутина. Отдельно получали 0,05 моля натриевой соли соответствующей СН-кислоты и прибавляли к полученному комплексу. Смесь перемешивали 12 ч при 50°C, восстановление осуществляли 1,8 г (0,047 моля) порошкообразного боргидрида натрия, добавляли водно-эфирную смесь в соотношении 2:1, экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили MgSO₄, после отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделили 5,18 г (72%) 2-ацетокси-2-метил-3-бутанона с физико-химическими данными, идентичными литературным (3,4).

**2-ԱՅԵՏՕՔՍԻ-2-ՄԵԹԻԼ-3-ԲՈՒՏԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՇԻ-
ԵՎ NH-ՆՈՒՎԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ ՄՆԴԻՎԻ ԱՅԵՏԱՏԻ ՆԵՐՎԱՑՈՒԹՅԱՄԲ**

Բ. Վ. ԲԱԼՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2-ացետօքսի-2-մեթիլ-3-բուտինի փոխազդեցությունը մի շարք ՇԻ- և NH թթուների հետ սնդիկի ացետատի ազդեցությամբ: Պարզվել է, որ ՇԻ- և NH նուկլեոֆիլների միացման փոխարեն տեղի է ունեցել եռակի կապի հիդրատացում՝ 2-ացետօքսի-2-մեթիլ-2-բուտանոնի առաջացմամբ: Առաջարկվել է ռեակցիայի ընթացքի ուղի:

**ABOUT INTERACTION OF 2-ACETOXY-2- METHYL-3- BUTHYNE
WITH SOME CH- AND NH-ACIDS IN THE PRESENCE OF MERCURY ACETATE**

K. V. BALYAN

The Scientific Technological Center
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
Armenia, 0091, Yerevan, Z. Sarkavag str., 167a
E – mail: kbal@mail.ru

Synthesis of 2-acetoxy-2-methyl-3-buthanone on the basis of 2-acetoxy-2-methyl-3-butyne under the action of some CH- and NH-acids in the presence Hg(OAc)₂ has been realized. Optimum conditions of the reaction have been revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П.* // Органическая химия, в 4-х частях. М., 2004, т. 1, с. 567.
- [2] *Чобанян Ж.А.* Автореф. дисс. “Превращения диеновых и ацетиленовых систем посредством магний- и ртутьорганических соединений” доктора хим. наук. Ереван, 2005, 304 с.
- [3] *Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А.* Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология. М., Химия, 1991, с. 416.
- [4] *Вацулик П.* // Химия мономеров. М., Мир, 1975, т. 1, с 355.
- [5] *Макарова Л.Г., Несмеянов А.Н.* Методы элементарорганической химии. Ртуть. М., Наука, 1965, с 393.
- [6] *Бартон Д., Оллис У.Д.* Общая органическая химия. М., Химия, 1984, т. 7, с 77.
- [7] *Чобанян Ж.А., Давтян С.Ж., Баданян Ш.О.* // Арм. хим. ж, 1981, т. 34, №10, с 854.