

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 546.492. 547.31. 547.442.3

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИЭТИЛАМИНА И МОРФОЛИНА
С ПРОПАРГИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ПРИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ СО-
ДЕЙСТВИИ АЦЕТАТА РТУТИ (II)**

А. Л. ПЕТРОСЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: aida_pet1982@mail.ru

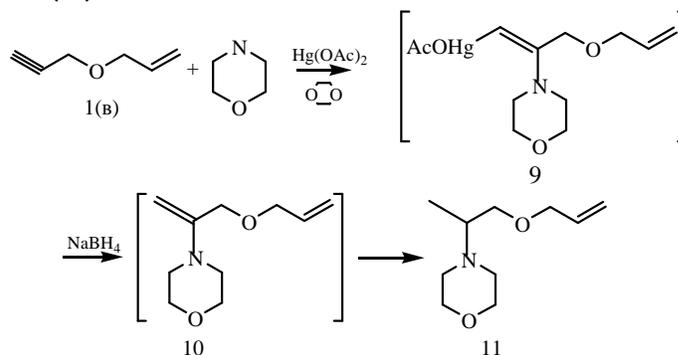
Поступило 12 VII 2011

Исследовано взаимодействие диэтиламина и морфолина с алкил- и аллилпропаргильными эфирами при электрофильном содействии ацетата ртути (II). Показана возможность получения вследствие демеркурирования как продуктов прямого N-алкилирования, так и N-алкилирования с последующим замещением.

Библ. ссылок 8,

Ранее нами были подробно исследованы реакции сопряженного аминамеркурирования-демеркурирования изопронил-, циклогексенил-, винил-, метилвинил- и пропенилацетиленов различными NH-нуклеофилами. Было показано, что в зависимости от положения заместителей в субстрате, полярности среды, основности аминов и условий демеркурирования меняются регио- и хемоселективность присоединения аминов к единам [1]. Далее было доказано, что при проведении реакции аминамеркурирования-демеркурирования терминальных ацетиленовых производных диаминами и аминоэтанолом в диоксане, вместо винилированных продуктов, получают симметричные диацетиленовые производные [2]. И в последние годы интерес к превращениям пропаргильных эфиров не ослаб: в литературе сообщается о взаимодействии замещенных пропаргильных эфиров с аминами, осуществляемом в присутствии переходных металлов [3], и возможности получения на их основе гетероциклических соединений [4, 5].

на по сравнению с диэтиламинем [6]. По всей вероятности, реакция протекает по пути образования енаминного ртутопроизводного **9**, восстанавливаемого боргидридом натрия в интермедиат **10**, восстановлением которого получается продукт прямого N-алкилирования тройной связи – 4-(1-аллилокси)пропан-2-ил) морфолин (**11**).



Таким образом, как видно из изложенного материала, при взаимодействии некоторых NH-нуклеофилов с алкил- и аллилпропаргиловыми эфирами, в зависимости от нуклеофильности используемых аминов и условий демеркурирования, получают как продукты прямого N-алкилирования, так и N-алкилирования с последующим замещением.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе "Varian Mercury-300 VX " с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО, внутренний стандарт–ТМС. Значения J приведены в Гц. За ходом реакции следили по ТСХ 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% carbowax-20M, скорость газа-носителя – 40 мл/мин, температура детектора (250°C, испарителя (200°C. Аллилпропаргиловый эфир получен по методике [7], алкилпропаргиловые – по [8].

Взаимодействие алкилпропаргиловых эфиров с аминами. К 0.05 моля алкилпропаргиловых эфиров **1a,б** в 20 мл диоксана прибавляли 8.1 г (0.025 моля) ацетата ртути и перемешивали при 25°C. К полученному комплексу ацетата ртути и алкилпропаргиловых эфиров по каплям добавляли 0.05 моля NH-нуклеофила (диэтиламин или морфолин). Смесь перемешивали 48 ч при 25°C. Восстановительное демеркурирование проводили добавлением 1 г (0.026 моля) порошкообразного боргидрида натрия и смесь перемешивали еще 1 ч. По каплям, во избежание разогревания, прибавляли 25 мл воды, перемешивали 30 мин, затем экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделили:

1) 4.05 г (51%) 1-этокси-N,N-диэтилпропан-2-амина (**4a**) с т. кип. 110°C (3 мм рт ст). n_D^{20} 1.4345. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.98 (м, 9H, OCH_2CH_3 , NCH_2CH_3 , $J=6.4$), 1.11(д, 3H, $\text{C}(3)\text{CH}_3$, $J=6.4$), 2.40 (кв, 4H, NCH_2CH_3 , $J=6.4$), 3.12 (м, 1H, H(2)), 3.41-3.56 (м, 4H, OCH_2CH_3). Найдено, %: С 67.89; Н 13.5; N 8.95. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ON}$. Вычислено, %: С 67.92; Н 13.21; N 8.8.

2) 4.86 г (52%) 1-бутокси-N,N-диэтилпропан-2-амина (**4б**) с т.кип. 60°C (2 мм рт ст). n_D^{20} 1.4573. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.98-1.00 (м, 9H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.11(д, 3H, $\text{C}(3)\text{CH}_3$, $J=6.4$), 1.33-1.46 (м, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.40 (кв, 4H, NCH_2CH_3 , $J=6.4$), 3.12 (м, 1H, H(2)), 3.30-3.56 (м, 4H, H(2), $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Найдено, %: С 70.35; Н 13.5; N 7.39. $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{ON}$. Вычислено, %: С 70.59; Н 13.37; N 7.49.

3) 4.32 г (50%) 4-(1-этоксипропан-2-ил) морфолина (**4в**) с т.кип. 69°C (15 мм рт ст). n_D^{20} 1.4792. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.11 (м, 6H, CH_3), 2.37 (м, 4H, CH_2N), 3.12 (м, 1H, NCH), 3.30-3.56(м, 8H, OCH_2). Найдено, %: С 62.61; Н 11.02; N 8.12. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено, %: С 62.43; Н 10.98; N 8.09.

4) 4.44 г (48%) 4-(1-бутоксипропан-2-ил) морфолина (**4г**) с т.кип. 75°C (15 мм рт ст). n_D^{20} 1.4826. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.96 (т, 3H, $J=6.4$, CH_3), 1.11(д, 3H, $J=6.4$, CH_3), 1.33-1.46 (м, 4H, CH_2CH_2), 2.37 (м, 4H, CH_2N), 3.12(м, 1H, NCH), 3.30-3.56(м, 8H, OCH_2). Найдено, %: С 65.78; Н 11.54; N 7.01. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено, %: С 65.67; Н 11.44; N 6.97.

Взаимодействие аллилпропаргилового эфира с аминами. К 0.04 моля аллилпропаргиловых эфиров **1в** в 20 мл диоксана прибавляли 13 г (0.04 моля) ацетата ртути и перемешивали при 25°C. К полученному комплексу ацетата ртути и аллилпропаргилового эфира по каплям добавляли 0.04 моля NH-нуклеофила (диэтиламин или морфолин). Смесь перемешивали 48 ч при 25°C. Восстановительное демеркурирование проводили добавлением 1.6 г (0.042 моля) боргидрида натрия в 32 мл 3М раствора NaOH. Реакционную смесь подкислили 18% соляной кислотой, отделяли водную и органическую части.

1) Из органической части в случае применения в качестве нуклеофила диэтиламина выделяли 2.69 г (58%) 1-аллилоксипропан-2-ола (**8**) с т. кип. 65°C (25 мм рт ст), с данными, идентичными [8], а из водной фракции – непрореагировавший диэтиламин. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц, **8**: 1.14 (д, 3H, CH_3 , $J=6.4$), 2.02 (с, 1H, OH), 3.22 (дд, 1H, $^2J=9.3$, $^3J=8.0$, CH_2CH), 3.41(дд, 1H, $^2J=9.3$, $^3J=3.1$, CH_2CH), 3.94 (м, 1H, CH), 4.01 (ддд, 2H, $^2J=5.6$, $^4J=1.6$, $^4J=1.3$, CH_2Al), 5.18 (ддт, 1H, $^3J=10.4$, $^2J=1.6$, $^4J=1.3$, CH_2), 5.26 (дк, 1H, $^3J=17.2$, $^2J=^4J=1.6$, CH_2), 5.89 (ддт, 1H, $^3J=17.2$, $^3J=10.4$, $^3J=5.6$, CH).

2) Из водной фракции в случае применения в качестве нуклеофила морфолина выщелачиванием поташем выделяли 3.77 г (58%) 4-(1-аллилоксипропан-2-ил) морфолина (**11**) с т.кип. 74°C (6 мм рт ст). n_D^{20} 1.4653. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц, **11**: 1.1 (д, 3H, CH_3 , $J=6.4$), 2.37 (м, 4H,

CH₂N), 3.12(м, 1H, NCH), 3.31-4.04(м, 8H, OCH₂), 5.18(ддт, 1H, ³J= 10.4, ²J= 1.6, ⁴J= 1.3, CH₂), 5.26 (1H, дк, ³J= 17.2, ²J= ⁴J= 1.6, CH₂), 5.9(ддт, 1H, ³J= 17.2, ³J= 10.4, ³J= 5.6, CH). Найдено, %: C 64.91; H 10.35; N 7.65. С₁₀H₁₉O₂N. Вычислено, %: C 64.86; H 10.27; N 7.57.

**ՍՆԻԿԻ (II) ԱՅԵՏԱՏԻ ԷԼԵԿՏՐՈՖԻԼ ԱԶԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ ԸՆԹԱՑՈՂ
ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ԵՎ ՄՈՐՖՈԼԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Ա. Լ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Հետազոտվել է դիէթիլամինի և մորֆոլինի փոխազդեցությունը ալկիլ- և ալիլպրոպարգիլային էթերների հետ՝ սնդիկի (II) ացետատի էլեկտրոֆիլ աջակցությամբ: Ցույց է տրվել, որ կիրառվող ամինի բնույթից և դեմերկուրացման պայմաններից կախված առաջանում են ինչպես ուղղակի, այնպես էլ տեղակալմամբ ուղեկցվող N-ալկիլացման արգասիքներ:

**INTERACTION OF DIETHYLAMINE AND MORPHOLINE WITH
PROPARGYL ETHERS AT ELECTROPHILIC ASSISTANCE OF MERCURY
ACETATE (II)**

A. L. PETROSYAN

The Scientific Technological Center of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
e-mail: aida_pet1982@mail.ru

The interaction of diethylamine and morpholine with alkyl- and allylpropargyl ethers with the assistance of mercury(II) acetate in dioxane has been investigated. It has been established that depending on the characteristic of the amine used and the conditions of demercuration are obtained products of both direct N-alkylation and N-alkylation followed by substitution.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чобанян Ж.А., Давтян С.Ж., Баданян Ш.О. // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, ¹12, с. 1003.
- [2] Чобанян Ж.А., Балян К.В., Петросян А.Л., Обосян Н.Г. // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, ¹3-4, с. 118.
- [3] Pal M., Parasuraman K., Yelaswarapu K.R. // Organic Lett., 2003, v. 5, p. 349.
- [4] Barluenga J., Trincado H., Rubio E., Gonzalez J.M. // Angew. Chem. Int. Ed., 2003, v. 42, p. 2406.
- [5] Yue D., Yao T., Larock R.C. // J.Org.Chem., 2006, v. 71, p. 62.
- [6] Давтян С.Ж. Автореф. дисс. "Амино-, алкокси- и ациоксимеркурирование-демеркурирование некоторых енинов" канд. хим. наук, Ереван, 1984.
- [7] Brandsma L., Verkruijse H.D. Synthesis of acetylenes, allenes and cumulenes, Elsevier, 1981, 275.
- [8] Варданян Р.С., Казарян Ж.В., Кучеров В.Ф. // Арм. хим. ж., 1974, т. 27, ¹4, с. 295.