

СИНТЕЗ ДИАЛКИНИЛПРОИЗВОДНЫХ РТУТИ  
И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ДИКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ  
ПРОПАРГИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.Г.ОБОСЯН<sup>1,2</sup>, Л.М.ГЕНДЖОЯН<sup>2</sup>, Р. С. НЕРСИСЯН<sup>2</sup>,  
В.В.АКОПЯН<sup>1</sup>, К.В.БАЛЯН<sup>1</sup>, Ж.А.ЧОБАНЯН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии Научно-технологического центра  
органической и фармацевтической химии НАН Республики Армении,  
0014, Ереван, пр.Азатулян, 26

<sup>2</sup>Армянский государственный педагогический университет  
им. Х. Абовяна, 0010, Ереван, пр. Тигран Меци 17  
e-mail: [ninahobosyan@mail.ru](mailto:ninahobosyan@mail.ru)

Поступила в редакцию 1 октября 2013г.

*Исследована региохимия взаимодействия пропаргиловых производных с натриймалоновым эфиром в присутствии ацетата ртути. Показана возможность образования симметричных меркуропроизводных в ДМСО и диоксане как в случае аминных, так и алкоксипроизводных. Выявлены условия получения аддуктов алкилирования и последующих прототропий по замещенному углеродному атому тройной связи алкилпропаргиловых эфиров.*

*Ключевые слова: пропаргиловые производные, ацетат ртути, меркуропроизводные, амино- и метоксимеркурирование, натриймалоновый эфир.*

Комплексы переходных металлов, в частности, ртути

применяются в качестве промежуточных продуктов в металлорганических и каталитических синтезах с участием алкинов и играют большую роль в современной органической химии [1].

Ранее было установлено, что на основе реакции аминамеркурирования-демеркурирования ацетиленовых углеводородов с высокими выходами получают физиологически активные аминокетоны и аминспирты, являющиеся основой для получения лекарственных препаратов ганглерона и кватерона, а также 1,3-диаминоалканов [2]. В продолжение исследований в этой области нами в качестве субстратов выбраны этил- и бутилпропаргиловые эфиры, в которых оптимально сочетаются терминальный ацетиленовый фрагмент и алкоксигруппа, способная внести коррективы в региохимию исследуемой реакции.

Оказалось, что при взаимодействии пропаргиловых эфиров **1a** и **б** с натриевой солью малонового эфира в диоксане с последующим демеркурированием промежуточного ртутисодержащего соединения как боргидридом натрия, так и соляной кислотой были выделены смеси непредельных дикетопроизводных– этиловых эфиров 2-карбэтокси-3-метилен-4-этоксипутановой (**3a**) и 2-карбэтокси-3-метил-4-этокси-2-бутеновой кислот (**4a**), а также 2-карбэтокси-3-метилен-4-бутоксипутановой (**3б**) и 2-карбэтокси-3-метил-4-бутоксипутановой кислот (**4б**), идентифицированные данными ЯМР<sup>1</sup>H. В ходе реакции наблюдалось выделение белых кристаллов предположительно ртутиорганического соединения **2**, разлагающегося при перегонке. Дальнейшие работы были направлены на исследование региохимии присоединения натриевой соли малонового эфира к терминальной тройной связи и природы промежуточных меркурокомплексов. Исследования показали, что при взаимодействии пропаргиловых эфиров **1a** и **б** с вышеуказанной СН-кислотой в диоксане симметричные диалкоксиацетиленовые меркуропроизводные **2** получают даже без восстановления соответствующими демеркурирующими реагентами. В пользу указанного подхода свидетельствует наличие в конечной реакционной смеси натриймалонового эфира.



Silufol UV-254, проявитель –  $\text{KMnO}_4$ , элюент – гексан : эфир, 2 :1. ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-80 МД" (модель3), на колонке длиной 1.5 м, заполненной инертном AW-NMDC, пропитанным 10% carbox-20M, скорость газа-носителя (гелий) –40 мл/мин, температура детектора – 250°C, испарителя– 200°C. ИК спектры записаны на приборах "UR-20" и "IR-75" в тонком слое.

#### **Получение бис(алкоксипроп-1-инил) ртутных производных.**

К 8,0 г (0,025 моля) ацетата ртути, растворенного в 30мл диоксана, постепенно добавляли 0,025 моля алкоксипропаргиловых эфиров 1а и б. Наблюдали помутнение раствора. При 20°C перемешивали 30 мин и добавляли 0,05 моля натриймалонового эфира в диоксане с такой скоростью, чтобы температура не превышала 30°C. Наблюдали выпадение белого осадка. Через 12 часов к полученному осадку прибавляли воду, перемешивали в течение 20 мин, экстрагировали эфиром, экстракты сушили  $\text{MgSO}_4$ . После удаления растворителя в вакууме и перекристаллизации из  $\text{CCl}_4$  выделяли:

а) 2 г (43.5%) бис(этоксипроп-1-инил)ртути (2а),  $R_f$  0.57.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д., Гц, 2а : 1.10т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=6,4$ ), 3.5 (кв, 4H,  $J=6,4, \text{OCH}_2$ ), 4.2 (с, 4H,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  2а: 14,5 ( $\text{CH}_3$ ), 57.55 ( $\text{OCH}_2$ ), 63.94 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 95.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 118.7 ( $\text{Hg}-\text{C}\equiv$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , 2а: 2150, 440, 520.

б) 2.6 г (42.3 %) бис(бутоксипроп-1-инил) ртути (2б) с  $R_f$  0.5

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д., Гц, 2б: 0.96т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=6,4$ ), 1.45-1.51 (м, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.71 (т, 4H,  $J=6,4, \text{OCH}_2$ ), 4.15 (с, 4H,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  2б: 13,5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.72, 31.3 ( $\text{CH}_2$ ), 57.8, 68.4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 95.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 117.3 ( $\text{Hg}-\text{C}\equiv$ ). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ , 2б: 2150, 440, 520.

**Получение этиловых эфиров замещенных алкоксибутановых и алкоксибутеновых кислот.** 8 г ацетата ртути (0.025 моля) растворяли в 50 мл диоксана и по каплям прибавляли 0,05 моля соответствующего алкилпропаргилового эфира (1а,б), полученного по известной методике [6]. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 25°C. Отдельно к 20 мл малонового эфира добавляли 1.2 г (0.05 моля) натрия и 10 мл диоксана, интенсивно перемешивали 30 мин, наблюдали серое окрашивание. К полученному раствору прибавляли заранее приготовленный комплекс ацетата ртути и пропаргилового эфира, наблюдали зеленое окрашивание. Смесь перемешивали 12 ч

при 25°C. Восстановительное демеркурирование проводили добавлением 1.2 г (0.03 моля) порошкообразного боргидрида натрия или 20 мл 15%-ой соляной кислоты. По каплям, во избежание экзотермии, прибавляли 50 мл воды, перемешивали 30 мин, затем экстрагировали эфиром, экстракты сушили над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделяли:

а) 6.44 г смеси этиловых эфиров 2-карбэтокси-3-метилен-4-этоксипутановой (3а) и 2-карбэтокси-3-метил-4-этокси-2-бутеновой (4а) кислот с т.кип. 85-90°C (4 мм.рт.ст).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д., Гц, 3а: 1.19 (т, 3H, J=7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.29 (т, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.45 (кв, 2H, J=7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.05 (т, 2H, J≈1, OCH<sub>2</sub>C=), 4.21 (кв, 4H, J=7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.28 (с, 1H, CH), 5.24 и 5.48 (д, 1H, J≈0.8, =CH<sub>2</sub>), (д, 1H, J≈1, =CH<sub>2</sub>).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д., Гц, 4а: 1.21 (т, 3H, J=7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.29 (т, 6H, J=7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.88 (с, 3H, CH<sub>3</sub>C=), 3.48 (кв, 2H, J=7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.13 (с, 2H, OCH<sub>2</sub>C=), 4.25 (кв, 4H, J=7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

б) 6.07 г смеси этиловых эфиров 2-карбэтокси-3-метилен-4-бутоксипутановой (3б) и 2-карбэтокси-3-метил-4-бутоксипутановой (4б) кислот с т.кип. 82-84°C (3 мм.рт.ст).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д., Гц 3б: 0.94 (т, 3H, J=7.2, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.29 (т, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (м, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.57 (м, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.45 (кв, 2H, J=7.0, OCH<sub>2</sub>), 4.05 (т, 2H, J≈1, OCH<sub>2</sub>C=), 4.21 (кв, 4H, J=7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.28 (с, 1H, CH), 5.24 и 5.48 (д, 1H, J≈0.8, =CH<sub>2</sub>), (д, 1H, J≈1, =CH<sub>2</sub>).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д., Гц 4б: 0.94 (т, 3H, J=7.2, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.29 (т, 6H, J=7.0, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (м, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.57 (м, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.8 (с, 3H, CH<sub>3</sub>C=) 3.45 (кв, 2H, J=7.0, OCH<sub>2</sub>), 4.13 (т, 2H, OCH<sub>2</sub>C=), 4.21 (кв, 4H, J=7.1, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

#### Получение бис (3-(диэтиламино)проп-1-инил) ртути (6)

К 8,0 г (0,025 моля) ацетата ртути, растворенного в 30мл ДМСО, постепенно добавляли 0,025 моля N,N- диэтилпроп-2-иниламина 5. Отдельно получили 0.25 моль метилата натрия в метаноле, к которому добавили меркурокомплекс. Наблюдали помутнение раствора и выпадение белого осадка. Через 12 ч к реакционной смеси прибавляли воду, перемешивали в течение 20 мин, экстрагировали эфиром, экстракты сушили MgSO<sub>4</sub>. После удаления

растворителя в вакууме и перекристаллизации из  $\text{CCl}_4$  выделяли **2.35 г (45%)** бис (3-(диэтиламино)проп-1-инил) ртути **6**.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д., Гц, **6** : 1.02т (12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J=6,4$ ), 2.41(м, 8H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J=6,4$ ), 3.18 (с, 4H,  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  **6**: 12.2 ( $\text{CH}_3$ ), 49.4 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 45.3( $\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}$ ), 95.5 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 115.7 ( $\text{Hg}-\text{C}\equiv$ )

### ЛИТЕРАТУРА

1. Боев В.И., Москаленко А.И., Боев А.М. Успехи химии, 1997, т. 66, № 9, с.874-900.
2. Чобанян Ж.А. Дис. на соиск. уч.ст. д.х.н. 2005, Ереван.
3. Обосян Н.Г., Балян К.В., Петросян А.Л., Чобанян Ж.А. Материалы III научной конференции Армянского химического общества «Успехи в области органической и фармацевтической химии», Ереван, 2013, с.104.
4. Franke W., Schulz S. Comprehensive Natural Products Chemistry. V8. Amsterdam: Elsevier, 1999, p.197.
5. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с.234
6. Вартамян Р. С., Казарян Ж. В., Кучеров В. Ф. Арм. хим. ж., 1974, № 4, в.27, с. 295-301.

**ԱՄՓՈՓՈՒՄ**  
**ՄՆԴԻԿԻ ԴԻԱԼԿԻՆԻԼԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ**  
**ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԴԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ**  
**ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻՄՆԱՆ ՎՐԱ**  
**Ն.Գ.ՀՈԲՈՍՅԱՆ Լ.Մ.ԳԵՆՋՈՅԱՆ, Հ.Ս.ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ,**  
**Վ.Վ.ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Բ.Վ.ԲԱԼՅԱՆ, Ժ.Ա.ՉՈԲԱՆՅԱՆ**

Հետազոտվել է պրոպարգիլային ածանցյալների և մալոնաթթվական նատրիումի փոխազդեցության տեղընտրողականությունը սնդիկի ացետատի ներկայությամբ: Հիմնավորվել է համաչափ մերկուրոմիացությունների առաջացման հնարավորությունը դիօքսանում և ԴՄՍՕ-ում ինչպես ամինային, այնպես էլ ալկոքսիածանցյալների կիրառմամբ: Հաստատվել է ալկոքսիպրոպարգիլային եթերներով եռակի կապի տեղակալված ածխածնի ատոմի ալկիլման հնարավորությունը: Գործընթացն ուղեկցվում է պրոտոտրոպիայով՝ հանգեցնելով դիկարբոնիլային տաուտոմերների առաջացմանը:

**SUMMARY**  
**SYNTHESIS OF DIACETYLENE DERIVATIVES OF MERCURY**  
**AND UNSATURATED SUBSTITUTED DIKETONES**  
**BASED ON PROPARGYLIC COMPOUNDS**  
***N.G.HOBOSYAN, L.M.GENJOYAN, H.S.NERSISYAN,***  
***V.V.HAKOBYAN, Q.V.BALYAN, ZH. A.CHOBANYAN***

Regiochemistry of interaction of propargylic derivatives with sodium salt of diethyl malonate in the presence of mercuric acetate was investigated. The possibility of formation of symmetric mercuric derivatives in DMSO and dioxane as in the case of amine and alkoxy derivatives were found. The conditions for obtaining of alkylation and prototropic adducts substituted on a carbon atom of the triple bond of alkylpropargylic ethers have been revealed.