

Краткие сообщения

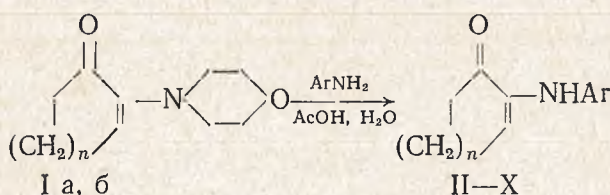
УДК 547.592

Г. И. ПОЛОЗОВ, И. Г. ТИЩЕНКО

ПЕРЕАМИНИРОВАНИЕ В РЯДУ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ α -ЕНАМИНОКЕТОНОВ

Реакция переаминирования является одной из наиболее используемых реакций в химии енаминов, применяемой как для синтеза новых енаминов, так и для получения различных гетероциклических соединений.

α -Енаминокетоны (ЕК) являются доступными и реакционноспособными соединениями, их синтез, строение и синтетические приложения рассмотрены в недавнем обзоре [1]. Переаминирование ЕК и родственных им соединений описано лишь в единичных случаях [2—4]. Как известно, диалкиламиногруппа в енаминах действием нуклеофильных реагентов замещается более легко, чем монозамещенная или незамещенная аминогруппа [5]. В настоящем сообщении изучено переаминирование алициклических ЕК ароматическими аминами и показано, что 2-морфолиноциклопентенон (Ia) и 2-морфолиноциклогексенон (Iб) являются удобными исходными объектами в синтезе 2-N-арилзамещенных ЕК (II—X), получение которых другими методами представляет определенные трудности [1]. Наиболее легко реакция переаминирования Ia, б ароматическими аминами протекает в водной уксусной кислоте, выход ЕК II—X при этом приближается к количественному (см. таблицу):



$n=1$, Ar=C₆H₅ (II), p-CH₃C₆H₄ (III), p-CH₃OC₆H₄ (IV), α -нафтил (V),
 $n=2$, Ar=C₆H₅ (VI), p-CH₃C₆H₄ (VII), p-CH₃OC₆H₄ (VIII), p-BrC₆H₄ (IX), o-НООСС₆H₄ (X).

2-N-Арилзамещенные ЕК (II—X) получали добавлением к раствору 0,001—0,01 моля Ia, б в 50 %-ной уксусной кислоте эквимолекулярного количества ароматического амина и выдерживанием реакционной смеси при комнатной температуре. Выпавшие продукты фильтровали, промывали водой и после сушки перекристаллизовывали из гексана. Данные о II—X представлены в таблице.

В ИК спектрах полученных соединений, записанных на спектрофотометре Sperecord IR-75 в растворе СС1₄, максимальная по интенсивности полоса карбонильного поглощения находится в области 1710—1690 см⁻¹ для II—V и в области 1675—1670 см⁻¹ для VI—X. Несколько меньшая по интенсивности полоса поглощения сопряженной двойной связи на-

Синтезированные соединения II—X

Соединение	Выход, %	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %			Формула	Вычислено, %			Спектры ПМР (δ , м. д., J , Гц)
			C	H	N		C	H	N	
II	90	109—110	76,14	6,54	7,95	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}$	76,28	6,40	8,09	7,3 м (5H), 6,47 т (1H, 3,0), 5,9 шс (1H), 2,7—2,2 (4H)
III	95	114—115	76,77	6,87	7,39	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$	76,98	6,99	7,48	7,2—6,6 м (4H), 6,43 т (1H, 3,0), 6,0 шс (1H), 2,6—2,2 м (4H), 2,2 с (3H)
IV	87	93—94	70,78	6,34	6,98	$\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{NO}_2$	70,92	6,45	6,89	7,0—6,5 м (4H), 6,26 т (1H, 3,0), 5,2 шс (1H), 3,64 с (3H), 2,6—2,2 м
V	90	87—88	80,43	5,95	6,07	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}$	80,69	5,87	6,27	8,0—7,0 м (7H), 6,7 шс (1H), 6,47 т (1H, 3,0), 2,6—2,2 м (4H),
VI	93	52—53*	—	—	—	—	—	—	—	7,3—6,7 м (5H), 6,3 шс (1H), 6,20 т (1H, 4,0), 2,6—1,6 м (6H)
VII	93	58—59	72,42	7,64	7,03	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$	77,58	7,51	6,96	7,1—6,5 м (4H), 6,0 шс (1H), 5,97 т (1H, 4,0), 2,6—1,6 (6H), 2,07 с (3H)
VIII	89	48—49	71,69	7,06	6,53	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$	71,87	6,96	6,45	7,0—6,5 м (4H), 6,0 шс (1H), 5,86 с (1H, 4,0), 3,63 с (3H), 2,6—1,6 м (6H)
IX	94	84—85	53,87	4,62	5,05	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrNO}$	54,16	4,54	5,26	7,3—6,6 м (4H), 6,2 шс (1H), 6,10 т (1H, 4,0), 2,5—1,6 м (6H)
X	92	163—164	67,38	5,81	5,93	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$	67,52	5,67	6,06	9,5 шс (1H), 7,9—7,0 м (4H), 6,6 шс (1H), 6,53 т (1H, 4,0), 2,6—1,6 м (6H)

* $t_{пл}$ 52—53,5 $^\circ\text{C}$ [6]

блюдается соответственно при 1640—1630 и 1630—1625 см⁻¹. Широкая интенсивная полоса с максимумом при 3370 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями NH-группы.

В спектрах ПМР, снятых на спектрометре Tesla BS 467 А в растворе ССl₄ с ГМДС в качестве внутреннего стандарта, сигнал винильного протона (см. таблицу) в виде триплета находится в слабом поле. Сигнал протона NH-группы имеет вид уширенного синглета и исчезает после встряхивания образца с тяжелой водой.

Список литературы

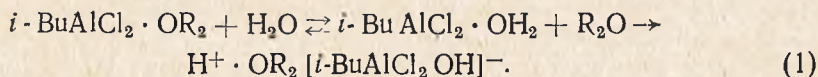
1. Полозов Г. И., Тищенко И. Г.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1984, № 3, с. 3.
2. Vaughan W. R., Gripp R. S.—J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4370.
3. Toda T., Ryu S., Nozoe T.—Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, p. 2028.
4. Sami S. M., Iyengar B. S., Tarnow S. E., Remers W. A., Brodner W. T., Schurig J. E.—J. Med. Chem., 1984, v. 27, p. 701.
5. Pietra F.—Chem. Rev., 1973, v. 73, p. 293.
6. Lewis J. W., Myers P. L., Ormerod J. A.—J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, N° 20, p. 2521.

УДК 547.256.2+541.49

В. П. МАРДЫКИН, А. В. ПАВЛОВИЧ,
П. Н. ГАПОНИК, Б. Л. ИРХИН

О ЛЬЮИСОВСКОЙ КИСЛОТНОСТИ ЭФИРАТОВ ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИДА

Из анализа электрофильной активности систем акцептор (кислота Льюиса) — электронодонорная добавка (основание) в превращении олефиновых мономеров следует, что в случае алкилалюминийдихлоридов проявляется дифференцирующий эффект в их действии на доноры [1]. В связи с этим представляет интерес установление льюисовской кислотности в ряду эфиратов изобутилалюминийдихлорида (ЭИБАДХ) общей формулы *i*-BuAlCl₂·OR₂, предложенных для олигомеризации пиперилена [2]. В качестве эфиров исследованы: этиловый (Et₂O), *n*-бутиловый (Bu₂O), *n*-гексильовый (Hex₂O), анизол (MeOPh), дифенилоксид (Ph₂O), 1,4-диоксан (Diox) и тетрагидрофуран (ТГФ). Следует отметить, что дифференцирующий эффект для эфиратов, как и их иницирующая способность, проявляется только в присутствии активного сокатализатора (воды). Образование активного центра в присутствии ЭИБАДХ можно представить схемой:



Для характеристики льюисовской кислотности изобутилалюминийгалогенидов и их комплексов воспользуемся значениями электроотрицательности атома алюминия ϵ_{Al} , для расчета которой было предложено уравнение [3]:

$$\epsilon_{\text{Al}} = 2,08 - 0,73 (\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}), \quad (2)$$

где $\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}_2}$ — величина внутреннего химического сдвига протонов радикала акцептора в ПМР спектрах. Значения ϵ_{Al} , полученные по (2), для *i*-BuAlCl₂ и его эфиратов позволяют расположить каталитические комплексы по их льюисовской кислотности в ряд, который не согласуется с общепринятыми представлениями о донорной способности эфиров [4] и с рядом данных тех же эфиратов этилалюминийдихлорида [3]. Однако, если для нахождения ϵ_{Al} использовать величину другого внутреннего химического сдвига — $(\delta_{\text{CH}} - \delta_{\text{CH}_2})$, получается ряд, лишенный отмеченных противоречий: