

УДК 547.333+547.754

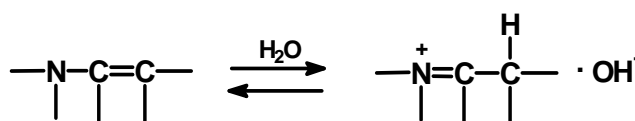
РЕАКЦІЇ ЄНАМІНІВ З ЕЛЕКТРОФІЛЬНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Фаринюк Ю.І., Онисько М.Ю., Лендєл В.Г.

Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород. вул.Підгірна 46

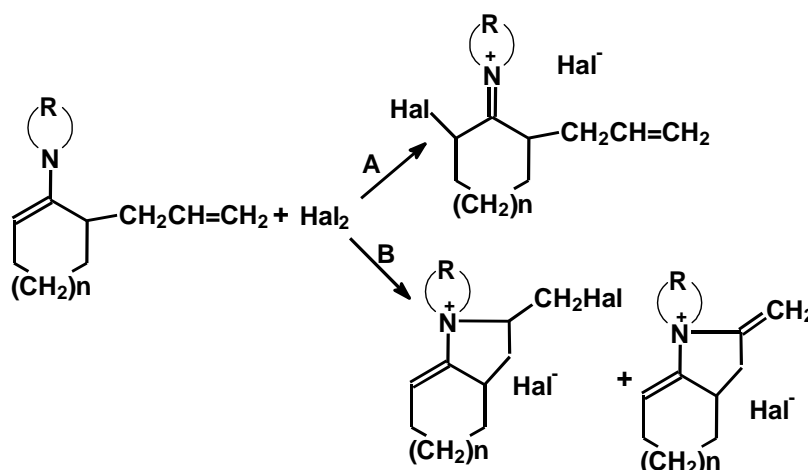
Єнаміни легко вступають в реакції з різними електрофільними реагентами, навіть при умовах, в яких звичайний подвійний зв'язок не реагує взагалі. Така реакційна здатність пояснюється високою основністю єнамінів в порівнянні з відповідними

насиченими аналогами [1]. Підвищення основності єнамінів пояснюється тим, що у водному розчині встановлюється рівновага між ними і четвертинною амонійною основою, в якій сильніші основні властивості:



Так, навіть при низьких температурах (-50-60°C) єнамін легко йодується [2]. В залежності від умов проведення процесу і

електрофільного агента, при галогенуванні можуть утворюватися імінієві солі, продукти гетероциклізації і елімінування [2]:



$n = 0, 1$; $R = (\text{CH}_2)_4, (\text{CH}_2)_5, (\text{CH}_2)_6, (\text{CH}_2)_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2$;

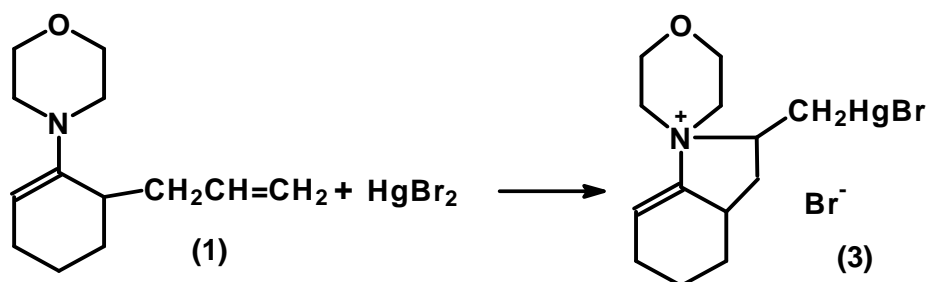
$\text{Hal} = \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2$.

Йодування амінів, які одержували відновленням відповідних єнамінів, приводить до утворення лише гетероциклічних сполук [3, 4].

Враховуючи вищенаведене, цікаво було дослідити взаємодію єнамінів з іншими

електрофільними реагентами – бромідом ртуті та тетрабромідом селену.

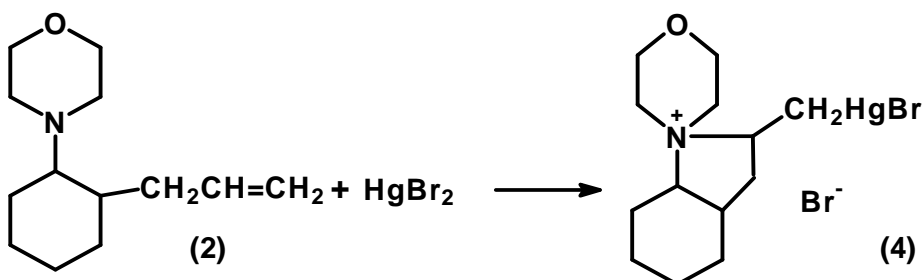
Взаємодія 1-N-морфоліно-6-аліл-циклогексену-1 з бромідом ртуті в спиртовому розчині приводить до утворення з високим виходом (80%) продукту гетероциклізації:



Будова одержаного продукту підтверджена елементним аналізом і ПМР-спектроскопією. В ПМР-спектрі 2-бромомеркурометилена-2,3,3а,4,5,6-гексагідроіндоліній-1-спіро-1'-морфоліній броміду відсутні сигнали алільної групи. В той же час чітко проявляється сигнал енамінного протону [H(7)] в слабому полі при 7.95 м.ч., що вказує на участь в процесі циклізації алільного фрагменту. Сигнал протону [H(2)] проявляється у вигляді мультиплету при 4.97 м.ч., що

суттєво відрізняється від характеру сигналу вихідної речовини і добре узгоджується з теоретично розрахованим спеткром. І, накінець, протони групи $-\text{CH}_2\text{HgBr}$ проявляються у вигляді мультиплету в області 3.7-4.16 м.ч.

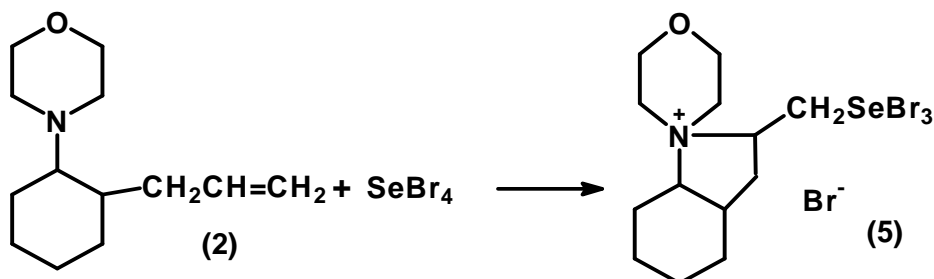
При взаємодії продукту відновлення енаміну – 1-N-морфоліно-6-алілциклогексану з бромідом ртуті в аналогічних умовах також спостерігається утворення продукту гетероциклізації з високим виходом – 85%:



В ПМР-спектрі 2-бромомеркурометиленактагідроіндоліній-1-спіро-1'-морфоліній броміду проявляються протони групи $-\text{CH}_2\text{HgBr}$ у вигляді мультиплету в області 3.7-4.16 м.ч.

Реакція 1-N-морфоліно-6-алілциклогексану-1 з тетрабромідом селену в середовищі абсолютного діетилового етеру проходила енергійно, але в її результаті

одержували нестабільну маслоподібну масу, з якої виділити індивідуальні сполуки не вдалося. Взаємодія продукту відновлення - 1-N-морфоліно-6-алілциклогексану з тетрабромідом селену в аналогічних умовах проходила з випаданням відносно стабільного кристалічного продукту жовтого кольору:



Елементним аналізом і ПМР-спектром підтверджено, що в даному випадку пройшла гетероциклізація з утворенням 2-трибромоселенометилена-октагідроіндоліній-1-спіро-1'-морфоліній бромід. Сигнали протонів групи $-\text{CH}_2-$ змістилися в сильне поле і проявляються у вигляді мультиплету в інтервалі 2.48-2.52 м.ч. (у вихідній речовині мультиплет в області 3.70-3.85 м.ч.). протон $[\text{H}(2)]$ проявляється у вигляді мультиплету з центром 4.49 м.ч. (у вихідному продукті мультиплет з центром 4.95 м.ч.). Протони групи CH_2SeBr_3 (H13) проявляються у вигляді мультиплету з центром 4.01 м.ч. Таким чином, зміщення сигналів вказаних протонів в сильне поле підтверджує запропоновану структуру циклічного продукту.

Висновки

Досліджено, що в результаті взаємодії енамінів і продуктів їх відновлення – амінів з такими електрофільними реагентами як бромід ртуті і тетрабромід селену, утворюються виключно продукти гетероциклізації на відміну від сполук, що утворюються при галогенуванні енамінів.

Експериментальна частина

2-Бромомеркурометилена-2,3,3а,4,5,6-

гексагідроіндоліній-1-спіро-1'-морфоліній бромід (3). 2.7 г (0.012 моль) 1-N-морфоліно-6-алілциклогексену-1 розчиняють в 10 мл етанолу і додають 1.5 г (0.004 моль) ртутій бромід, розчиненого в 20 мл етанолу. Випадав осад білого кольору, який фільтрують і сушать. Перекристалізують з суміші диметилформамід-етанол. Вихід 2.15 г (79.6%). $T_{\text{топл}}$ 85°C (ДМФА-етанол). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.ч.): м 2.30-2.44 (2H; CH_2), м 3.7-4.16 (2H; CH_2Hg), м 4.97 (H; CH), д 7.95 (H; =CH). $\%N_{\text{зн}}$ 2.85. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{HgNO}$. $\%N_{\text{об}}$ 2.91.

2-Бромомеркурометиленапероктагідроіндоліній-1-спіро-1'-морфоліній бромід (4).

2 г (0.009 моль) 1-N-морфоліно-6-алілциклогексану розчиняють в 10 мл етанолу і додають 2.6 г (0.007 моль) ртутій бромід, розчиненого в 20 мл етанолу. Випадає осад білого кольору, який фільтрують, сушать. Перекристалізують з суміші диметилформамід-етанол. Вихід 1.7 г (85%). $T_{\text{топл}}$ 120°C (ДМФА-етанол). $\%N_{\text{зн}}$ 2.09. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{HgNO}$. $\%N_{\text{об}}$ 2.16.

2-Трибромоселенометиленапероктагідроіндоліній-1-спіро-1'-морфоліній бромід (5).

1 г (0.005 моль) 1-N-морфоліно-6-алілциклогексану розчиняють в 15 мл абсолютного діетилового етеру і прикапують 0.2 г (0.005 моль) селен тетрабромід, розчиненого в 5 мл діетилового етеру. Випадає осад світло-жовтого кольору, який фільтрують і сушать у вакуум-ексікаторі над хлористим кальцієм. Перекристалізують з хлороформа. Вихід 0.73 г (61%). $T_{\text{топл}}$ 92°C з розкладом (хлороформ). Спектр ПМР (CDCl_3 , δ , м.ч.): м 2.48-2.52 (2H; CH_2), м 4.01 (2H; CH_2Se), м 4.49 (H; CH). $\%N_{\text{зн}}$ 2.23. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Br}_4\text{NOSe}$. $\%N_{\text{об}}$ 2.30.

Література

1. Agaws R., Mahan I.E./ J.Am.Chem.Soc.-1942.-v. 64.-P. 2588.
2. Фаринюк Ю.И. Элиминирование в реакциях электрофильной гетероциклізації ненасыщенных аминсоединений./ Канд. дисс., Ужгород.-1976.-С. 67.
3. Геваза Ю.И., Фаринюк Ю.И., Коряк Е.Б., Станинец В.И. Йодциклізація 1-N,N-диалкиламіно-2-алілциклопентанов (циклогексанов)/ ЖОрХ.-1977.-т.13.-№ 7.-6с.
4. Геваза Ю.И., Фаринюк Ю.И., Купчик І.П., Станинец В.І. Йодциклізація енамінів 2-алкенілциклогексанону./ XIX Укр. конф. з орг. хімії, Львів.-2001.-С.4.

REACTIONS OF ENAMINES WITH ELECTROPHILIC REAGENTS

Farin Yu.I., Onysko M.Yu., Lendel V.G.

Heterocyclic systems with exocyclic mercurium and selenium have been received by interaction enamines and products of their reduction with electrophilic reagents .