

УДК 546.492;547.31;547.37;547.442.3

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИМЕДОНА С АМИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА РТУТИ(II)

© 2020 г. Н. Г. Обосян^{а,*}, К. В. Балян^а, Р. С. Нерсисян^а, Л. М. Галечян^а,
А. Б. Саргсян^а, Р. А. Тамазян^б, А. Г. Айвазян^б

^а Институт органической химии Научно-технологического центра органической и фармацевтической химии
Национальной академии наук Армении, пр. Азатутян 26, Ереван, 0014 Армения

^б Центр исследования строения молекул Национальной академии наук Армении, Ереван, 0014 Армения

*e-mail: ninahobosyan@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 августа 2020 г.

После доработки 11 августа 2020 г.

Принято к печати 24 августа 2020 г.

Исследована региохимия взаимодействия N-замещенных пропаргиламинов с димедоном в присутствии ацетата ртути(II). Получены ксантеновое и диеновое производные, а также симметричные аминокпропиды ртути, для одного из которых приведены кристаллографические параметры.

Ключевые слова: димедон, ксантендион, аминокпропиды ртути, ацетат ртути(II)

DOI: 10.31857/S0044460X20120197

Сопряженное присоединение димедона к алкил- и фенилацетиленам и к пропаргилацетату в присутствии ацетата ртути(II) сопровождается внутримолекулярной циклизацией образующихся на промежуточной стадии ненасыщенных дикарбонильных соединений в производные фурана и тетрагидробензофурана [1]. Нами расширены пределы применимости вышеуказанной реакции меркурирования-демеркурирования путем использования в качестве реагентов азотсодержащих соединений с терминальной ацетиленовой группировкой.

При использовании в качестве пропаргилпроизводных *N,N*-диэтилпроп-2-ин-1-амина **1** и 4-(проп-2-ин-1-ил)морфолина **5** региохимия их реакций с димедоном отличается от приведенной в литературе [2]. Взаимодействие натриевой соли димедона **2** с *N,N*-диэтилпроп-2-ин-1-амином **1** в метаноле или в ДМСО в присутствии ацетата ртути(II) с последующей обработкой реакционной смеси соляной кислотой приводит к 3,3,6,6,9-пентаметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8-(2*H*)-диону **3** (схема 1). Производные ксантена прояв-

ляют антивирусную [3], противовосполительную [4, 5] и противобактерицидную активность [6]. Из описанных в литературе способов получения ксантеновых аналогов отметим метод, основанный на взаимодействии 1,3-оксазинанов и оксазолидинов с расплавленными пиранами [7], а также одностадийный синтез на основе димедона и карбонильных соединений, инициируемый наночастицами гетерогенного катализатора [8]. Предложенный нами способ отличается от упомянутых путей синтеза 3,3,6,6,9-пентаметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8-(2*H*)-диона простотой эксперимента. В условиях демеркурирования образуется также бис[3-(диэтиламино)проп-1-ин-1-ил]ртуть **4**.

В пользу образования симметричной структуры **4** и отсутствия взаимодействия между атомами азота и ртути в молекуле соединения **4** свидетельствуют снятые в хлороформе электронные спектры, в которых не наблюдается характерных максимумов поглощения. Структура соединения **4** подтверждена данными ЯМР ¹H, ¹³C и ИК спектроскопии. Кристаллографические параметры соединения **4** депонированы в Кембриджском центре

Схема 1.

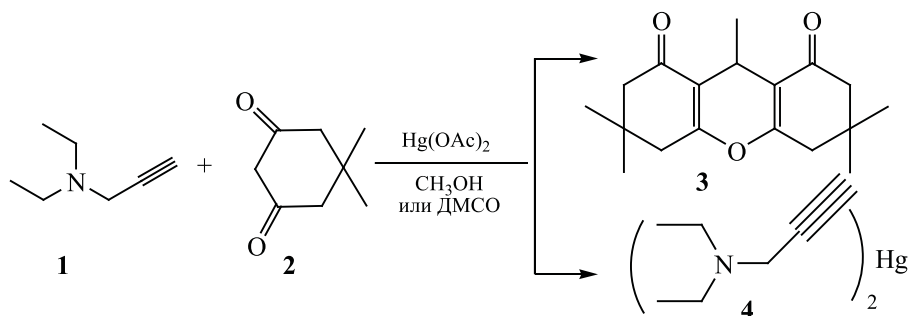
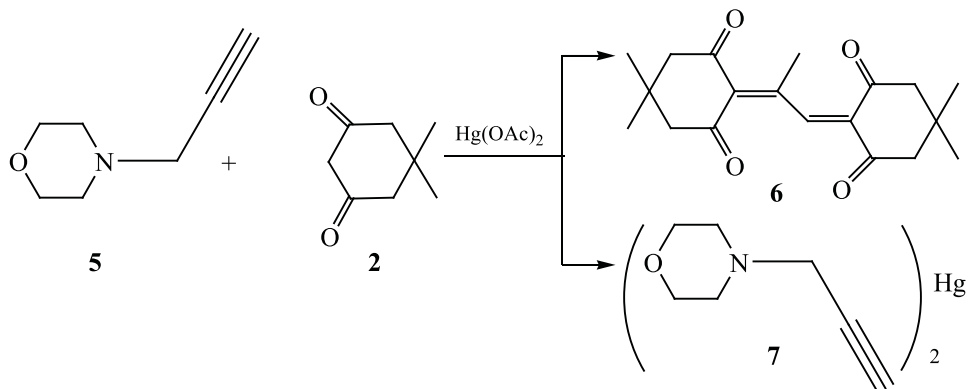


Схема 2.



кристаллографических данных (номер депозита CCDC 996070). Основные кристаллографические и экспериментальные данные рентгеноструктурного анализа приведены в таблице. Структура молекулы бис[3-(диэтиламино)проп-1-ин-1-ил]ртути **4** представлена на рисунке. Эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний изображены с 50%-ной вероятностью.

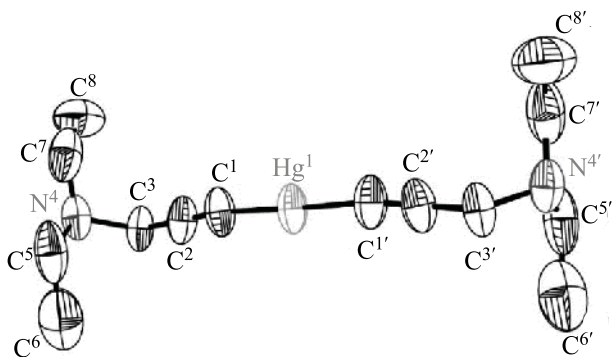
При использовании в качестве реагента 4-(проп-2-ин-1-ил)морфолина **5** получены 2,2'-(пропан-1,2-диилиден)бис(5,5-диметилцикло-

гексан-1,3-дион) **6** и бис[3-(морфолин-4-ил)проп-1-ин-1-ил]ртути **7** (схема 2). Присутствие диенового фрагмента подтверждается данными ЯМР ^1H : в спектрах присутствует сигнал винильного протона при 4.29 м. д.

Соединение **7** образуется, как и соединение **4**, в реакции с пропаргилдиэтиламино в условиях восстановления соляной кислотой (схема 2).

В спектрах ЯМР ^{13}C соединения **7** химический сдвиг связанных с ртутью атомов C_{sp} равен 115.982 м. д. По обе стороны от вышеуказанного сигнала присутствуют расщепленные сигналы с δ_{C} 99 и 133 м. д. ($J_{\text{CHg}} = 2540.0$ Гц), обусловленные спин-спиновым взаимодействием ядер ртути и атомов C_{sp} . Наличие фрагмента $\equiv\text{C}-\text{Hg}$ в полученном симметричном алкиниде ртути **7** подтверждается характерным поглощением в ИК области при 440, 520 cm^{-1} .

Таким образом, при взаимодействии производных пропаргиламина с димедоном в присутствии ацетата ртути(II) с последующим восстановлением соляной кислотой получены ксантеновые и диеновые производные димедона, а также аминоалкиниды ртути.



Общий вид молекулы бис[3-(диэтиламино)проп-1-ин-1-ил]ртути **4** в кристалле с произвольной нумерацией атомов.

Основные кристаллографические характеристики и параметры уточнения структуры бис[3-(диэтиламино)проп-1-ин-1-ил]ртути **4**

Параметр	Значение
Формула	C ₁₄ H ₂₄ HgN ₂
<i>M</i>	420.94
Сингония	Орторомбическая
Пространственная группа	<i>Pbcn</i>
<i>a</i> , Å	13.298(3)
<i>b</i> , Å	12.380(3)
<i>c</i> , Å	9.756(2)
<i>V</i> , Å ³	1606.1(6)
<i>Z</i>	4
<i>d</i> _{выч.} , г/см ³	1.741
μ(MoK _α), мм ⁻¹	9.567
<i>F</i> (000)	808
Размер кристалла, мм	0.25×0.32×0.40
<i>T</i> , К	293
λ, Å	0.71073
θ _{min} , θ _{max} , град	2.2, 27.0
Область сканирования	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 0, 0 ≤ <i>k</i> ≤ -15, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 12
Число измеренных отражений	3312
Число наблюдаемых отражений [<i>I</i> > 2.0σ(<i>I</i>)]	976

Взаимодействие *N,N*-диэтилпроп-2-ин-1-аминна **1 с димедоном.** К 16 г (0.05 моль) ацетата ртути(II) прибавляли 15 мл ДМСО (или метанола) и 5.6 г (0.05 моль) соединения **1**. Отдельно получали натриевую соль 5,5-диметилциклогексан-1,3-диона **2** в метаноле из 1.2 г (0.05 моль) натрия и 7 г (0.05 моль) димедона. К полученной соли прибавляли приготовленный комплекс ацетата ртути(II) и соединения **1**, полученную смесь перемешивали 3 ч при 25°C. К реакционной смеси прибавляли 30 мл 15%-ной соляной кислоты, перемешивали 5 ч при 25°C, затем фильтровали, и отгоняли метанол. Нейтральные органические вещества экстрагировали диэтиловым эфиром (3 × 30 мл). Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток кристаллизовали из CCl₄. Выход пентаметил-3,4,5,6,7,9-гексагидро-1*H*-ксантен-1,8(2*H*)-диона (**3**) 5.148 г (36%). Спектральные данные идентичны приведенным ранее [9]. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.00 д (3H, CH₃, *J* = 6.5), 1.09 с (6H, CH₃), 1.11 с (6H, CH₃), 2.19 д (2H, CH₂, *J* = 16.1), 2.22 д (2H, CH₂, *J* = 16.1), 2.33 д (2H, CH₂, *J* = 17.5), 2.39 д. д (2H, CH₂, *J*₁ = 17.5, *J*₂ = 1.2), 3.41 уш. к (1H, CH, *J* = 6.5). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 20.1 (CH), 21.1 (CH₃), 26.6 (2C, CH₃), 28.7 (2C, CH₃), 31.4 (2C), 40.0(2C,

CH₂), 50.1 (2C, CH₂), 115.7 (2C), 161.5 (2C), 194.8 (2C, CO).

Водный слой после экстракции эфиром подщелачивали раствором карбоната натрия, органические вещества экстрагировали эфиром (3 × 30 мл). Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток кристаллизовали из CCl₄. Выход бис[3-(диэтиламино)проп-1-ин-1-ил]ртути (**4**) 4.23 г (20%). ИК спектр, см⁻¹: 2140, 2170, 440, 520. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.02 т (12H, CH₃, *J* = 6.7), 2.48 к (8H, CH₂), 3.28 с (4H, CH₂). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 12.2 (CH₃), 49.4 (CH₂N), 45.3 (NCH₂C≡C), 95.5 (Hg-C≡C), 115.7 (Hg-C≡C).

Взаимодействие 4-(проп-2-ин-1-ил)морфолина **5 с натриевой солью димедона.** К 16 г (0.05 моль) ацетата ртути(II) прибавляли 15 мл метанола и 6.25 г (0.05 моль) 4-(проп-2-ин-1-ил)морфолина **5**. Отдельно получали раствор натриевой соли димедона в метаноле из 1.2 г (0.05 моль) натрия и 7 г (0.05 моль) димедона, к которому прибавляли приготовленный комплекс ацетата ртути(II) и соединения **5**. Полученную смесь перемешивали 3 ч при 25°C, затем прибавляли 20 мл 15%-ной соляной кислоты и перемешивали еще 5 ч при 25°C.

После фильтрования отгоняли метанол, остаток обрабатывали эфиром (3 × 30 мл). Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток кристаллизовали из CCl₄. Получили 6.6 г (41.8%) **2,2'-(пропан-1,2-диилден)бис(5,5-диметилциклогексан-1,3-диона) (6)**. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.06 с (6H, CH₃), 1.12 с (6H, CH₃), 2.20 д (4H, CH₂, J = 16.0), 2.42 с (3H, CH₃), 2.46 д (4H, CH₂, J = 16.0) 4.29 с (1H, =CH).

Водный слой после экстракции эфиром подщелачивали раствором карбоната натрия, органические вещества экстрагировали эфиром (3 × 30 мл). Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток кристаллизовали из CCl₄. Получили 5.2 г (23.2%) **бис[3-(морфолин-4-ил)проп-1-ин-1-ил]ртути (7)**. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 2.50 м (8H, CH₂N), 3.22 с (4H, CH₂), 3.60 т (8H, CH₂O, J = 6.7). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д. (J, Гц): 47.848 (CH₂N), 51.29 (α-CH₂), 65.66 (OCH₂), 99.901 (C≡), 115.982 (≡C), 133 (≡C–Hg, J_{CHg} = 2540.0).

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре Varian Mercury-300 VX с частотами 300.077 и 75.462 МГц соответственно. Химические сдвиги приведены для раствора ДМСО-d₆–CCl₄ (1:3) относительно внутреннего стандарта (TMC) при 303 К. Отнесение сигналов сделано на основании данных 2D спектров DEPT и HMQC. ИК спектры записаны на приборе и IR-75 в тонком слое. За ходом реакции следили с помощью ТСХ на пластинах Silufol UV-254, проявители – KMnO₄ и пары иода.

Дифракционные измерения кристаллов проведены при комнатной температуре на автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 [графитовый монохроматор, λ(MoK_α) = 0.71073 Å, θ/2θ-сканирование]. Все расчеты проводили с использованием комплекса программ SHELX TL [10]. Учет поглощения сделан по экспериментальным кривым азимутального сканирования (T_{min} = 0.03495, T_{max} =

0.20260) [11]. Структуры расшифрованы прямым методом. Координаты атомов водорода определены по геометрическим расчетам и уточнены по модели *наездника*. Структура уточнена полнома-тричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и в изотропном – для атомов водорода.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баданян Ш.О., Чобанян Ж.А., Тиракян М.Р., Даниелян А.О. // ХГС. 1998. Т. 34. № 7. С. 904; *Badanyan Sh.O., Chobanyan Zh.A., Tirakyan M.R., Danielyan A.O.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1998. Vol. 34. N 7. P. 781. doi 10.1007/BF02251682
2. El Ashry E.S.H., Awad L.F., El Kilany Y., Ibrahim E.I. // Adv. Heterocycl. Chem. 2009. Vol. 98. P. 1. doi 10.1016/S0065-2725(09)09801-8
3. Knight D.W., Little P.B. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. 2001. N 14. P. 1771. doi 10.1039/B103834F
4. Vazquez R., de la Fuente M.C., Castedo L., Dominguez D. // Synlett. 1994. N 6. P. 433. doi 10.1055/s-1994-22878
5. Ishibashi H., Takagaki K., Imada N., Ikeda M. // Synlett. 1994. N 1. P. 49. doi 10.1055/s-1994-22734
6. Jha A., Beal J. // Tetrahedron Lett. 2004. Vol. 45. P. 8999. doi 10.1016/j.tetlet.2004.10.046
7. Singh K., Singh J., Singh H. // Tetrahedron. 1996. Vol. 52. P. 14273. doi 10.1016/0040-4020(96)00879-4
8. Khalafi-Nezhad A., Panahi F., Mohammadi S., Foroughi H.O. // J. Iran. Chem. Soc. 2012. Vol. 10. P. 189. doi 10.1007/s13738-012-0140-1
9. Castillo A.M., Patiny L., Wist J. // J. Magn. Reson. 2011. Vol. 209. P. 123. doi 10.1016/j.jmr.2010.12.008
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2007. Vol. 64. P. 112. doi 10.1107/S0108767307043930
11. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta Crystallogr. (A). 1968. Vol. 24. P. 351. doi 10.1107/S0567739468000707

Features of the Reaction of Dimedone with Some Amines in the Presence of Mercury(II) Acetate

N. G. Hobosyan^{a,*}, K. V. Balyan^a, H. S. Nersisyan^a, L. M. Galechyan^a, A. B. Sargsyan^a,
R. A. Tamazyan^b, and A. G. Ayvazyan^b

^a Institute of Organic Chemistry, Scientific-Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry,
National Academy of Sciences of Armenia, Yerevan, 0014 Armenia

^b Center for Molecular Structure Research, National Academy of Sciences of Armenia, Yerevan, 0014 Armenia
*e-mail: ninahobosyan@mail.ru

Received August 11, 2020; revised August 11, 2020; accepted August 24, 2020

Regiochemistry of the reaction of *N*-substituted propargylamines with dimedone in the presence of mercury(II) acetate was studied. Xanthene and diene derivatives, as well as symmetric mercury aminopropinides, were obtained, for one of which the crystallographic parameters are given.

Keywords: dimedone, xanthenedione, mercury aminoacetylenide, mercury(II) acetate