

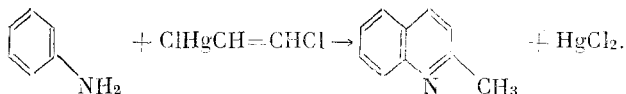
УДК 542.91+546.492+547.316.4

ХИМИЯ

Академик Н. С. КОЗЛОВ, Г. П. КОРОТЫШОВА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНДЕНСАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

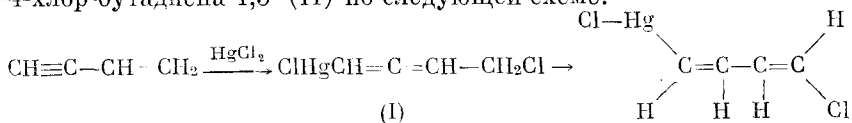
Ранее в работе одного из нас была изучена реакция конденсации первичных ароматических аминов с ацетиленом в присутствии солей ртути и меди в качестве катализаторов ⁽¹⁾. Основными продуктами реакции, в зависимости от состава и строения ароматического амина, являются хинальдин и его производные. Каталитические свойства солей ртути и меди объяснялись их способностью образовывать с ацетиленом промежуточные квазикомплексные соединения, в которых молекула ацетилена проходит стадию активизации. В литературе известны квазикомплексные соединения ацетилена с хлорной ртутью, а именно: транс-, цис-β-хлорвинилмеркурхлориды, транс,транс-ди-β-(хлорвинил)-ртуть и цис,цис-ди-β-(хлорвинил)-ртуть ^(2, 3). Проведенные нами исследования показали, что указанные выше соединения хлорной ртути с ацетиленом при взаимодействии с анилином, образуют ряд промежуточных продуктов и в качестве основного продукта реакции — хинальдин ^(4, 5). Следовательно, ацетилен, входящий в состав квазикомплексного соединения, может активно участвовать в реакции с анилином. Одновременно было установлено, что ртутьорганическое соединение с анилином в отсутствие ацетилена, образует те же продукты реакции, что анилин и ацетилен в присутствии хлорной ртути. Поэтому эту реакцию можно представить следующим образом:



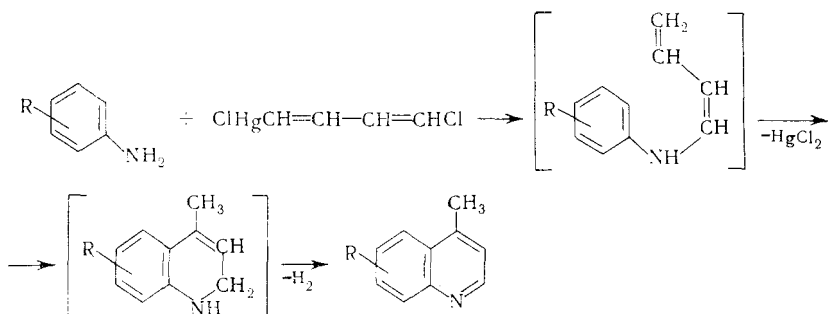
В настоящей работе нами впервые была изучена реакция первичных ароматических аминов с винилацетиленом в присутствии хлорной ртути как катализатора. В качестве основного продукта этой реакции получен лепидин. В отсутствие хлорной ртути реакция не протекает. Поэтому можно полагать, что, как и в случае реакции ацетилена и хлорной ртути, последняя с винилацетиленом образует промежуточное соединение, в котором ацетиленовая молекула переходит в активное состояние, необходимое для участия в реакции. В процессе настоящего исследования нам удалось осуществить реакцию винилацетилена с хлорной ртутью, в результате которой, практически с препаративным выходом, было получено новое ртутьорганическое соединение. С помощью современных физико-химических методов исследования я.м.р., и.к., у.-ф. спектроскопии и рентгеноструктурного анализа было доказано, что это соединение является транс-1-меркурхлорид-4-хлор-бутадиеном-1,3 ⁽⁶⁾.

На основании литературных и экспериментальных данных ^(7, 8) мы полагаем, что хлорная ртуть присоединяется к винилацетилену первоначально в положение 1,4 с образованием 1-меркурхлорид-4-хлор-бутадиена-1,2 (I), который подвергается аллен-диеновой перегруппировке с миграцией атома водорода в положение 2 и образованием транс-1-меркурхлорид-4-хлор-бутадиена-1,3.

рид-4-хлор-бутадиена-1,3 (II) по следующей схеме:



Изучением обменных реакций полученного нами промежуточного ртутноорганического соединения с KJ, Na₂S₂O₃, H₂S и др. и при нагревании его выше 120° было показано, что это вещество неустойчиво и распадается на винилацетилен и хлорную ртуть, т. е. обладает типичными свойствами квазикомплексного соединения (², ³). При взаимодействии транс-1-меркурхлорид-4-хлор-бутадиена-1,3 с анилином образуется лепидин. Поэтому данное ртутноорганическое соединение мы рассматриваем как промежуточный каталитический комплекс в реакции анилина с винилацетиленом в присутствии хлорной ртути. Мы не исключаем возможности образования других ртутноорганических соединений винилацетилена и хлорной ртути, которые играют такую же роль в этой реакции. Реакция винилацетилена с ароматическими аминами в присутствии хлорной ртути является многостадийной. Первоначально идет образование ртутноорганического комплекса, который при взаимодействии с ароматическими аминами регенерирует катализатор с получением 4-R-анилинобутадиена-1,3. Затем последний подвергается циклизации с образованием 3,4-R-дигидролепидина, после дегидрирования которого образуется R-лепидин. Предполагаемый механизм каталитической конденсации винилацетилена с первичными ароматическими аминами, на основе которой был разработан метод получения производных лепидина, представим следующим образом:



Реакция ароматических аминов с транс-1-меркурхлорид-4-хлор-бутадиеном-1,3 объясняется высокой активностью этого каталитического комплекса, а циклизация промежуточного 4-R-анилинобутадиена-1,3 означает переход в более стабильную химическую форму гетероцикла. Одновременно нами были проверены каталитические свойства других солей окисной и закисной ртути и полухлористая медь, которые в этой реакции показали более низкую активность по сравнению с хлорной ртутью. Помимо анилина в реакцию с винилацетиленом и хлорной ртутью был введен ряд производных анилина, *n*-толуидин, *n*-анизидин и др. и получены соответствующие производные лепидина.

Синтез транс-1-меркурхлорид-4-хлор-бутадиена-1,3. 5 г HgCl₂ и 30 мл 40% раствора винилацетилена в толуоле нагревали в ампуле при 70–80° в течение 2–3 час. при встряхивании. При охлаждении продукт выпадал в виде кристаллов белого цвета с т. пл. 109–110° (из спирта). Выход 95,0%. При нагревании этого соединения выше 120° наблюдается его разложение. По данным г.ж.х., выделенный газ является винилацетиленом, остаток содержит ион Hg²⁺.

Синтез лепидина. 20 мл анилина, 20 мл 40% толуольного раствора винилацетилена и 3 г хлорной ртути нагревали в ампуле при темпера-

туре 60—70° три часа. Реакционную массу подщелачивали и обрабатывали водяным паром, дистиллят экстрагировали эфиром. После удаления растворителя, продукт выделяли фракционированием в вакууме. Выход 16,5 г лепидина (75,0%). Физико-химические константы полученного лепидина соответствуют литературным данным (⁹). Другие производные лепидина получены аналогично вышеописанному, исходя из винилацетилен и производных анилина.

Институт физико-органической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
25 XII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Козлов, 5,6-Бензохинолины, Минск, 1970. ² А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 137, 146, 150 (1945); № 3, 239 (1945).
³ А. Н. Несмеянов, А. Е. Борисов, Н. В. Новикова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 857 (1970). ⁴ Н. С. Козлов, Г. П. Коротышова, Докл. АН БССР, т. 16, № 4, 335 (1972).
⁵ Н. С. Козлов, Г. П. Коротышова, Весці АН БССР, сер. хім. навук, № 5, 130 (1972).
⁶ Н. С. Козлов, Г. П. Коротышова, Весці АН БССР, сер. хім. навук, № 5, 52 (1974).
⁷ А. А. Петров, Журн. Всесоюзн. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 7, 332 (1962).
⁸ А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, ДАН, т. 111, 839 (1956). ⁹ Б. И. Ардашев, Е. Ж. Каган, Н. Ф. Овчинникова, Хим. гетероцикл. соед., № 5, 857 (1968).