

На правах рукописи

РГБ ОН

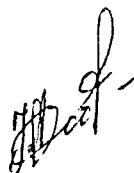
28 НОЯ 2000

ЛОБАНОВА НАТАЛЬЯ АЛЕКСАНДРОВНА

СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВИНИЛОВЫХ  
ЭФИРОВ АМИНОСПИРТОВ

02. 00. 03 - органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук



ИРКУТСК - 2000

Работа выполнена в Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского  
Сибирского отделения Российской Академии наук

Научные руководители – доктор химических наук Б.Ф. Кухарев,  
доктор химических наук В.К. Станкевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор А.Н. Волков

доктор химических наук  
Г. Г. Левковская

Ведущая организация: Омский государственный  
университет

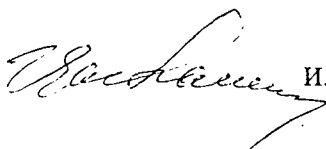
Защита диссертации состоится " 27 " июня 2000 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.56.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского по адресу: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 664033, Иркутск 33, ул. Фаворского, 1.

Автореферат разослан " \_\_\_ " мая 2000 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук

 И.И. Цыханская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одно из важных мест в химии простых виниловых эфиров занимают виниловые эфиры аминоспиртов и производные этих виниловых эфиров и карбонильных соединений: имины, енамины, различного типа линейные и циклические ацетали.

Наблюдающийся в последние десятилетия устойчивый рост интереса химиков-исследователей и практиков к этим соединениям обусловлен как их большим синтетическим потенциалом, так и возможностями широкого их использования для различных практических целей в промышленности, сельском хозяйстве и медицине.

Виниловые эфиры аминоспиртов и их производные применяются для получения лекарственных препаратов, пестицидов, красителей, поверхностно-активных веществ, присадок к смазочным маслам, гидравлическим и охлаждающим жидкостям, отвердителей эпоксидных смол, различных полимеров специального назначения, морозоустойчивых покрытий и пленок, адгезивных материалов, ионообменных смол, разнообразных вспомогательных материалов в бумажном, текстильном, кожевенном и парфюмерном производствах, а также других практически полезных веществ.

Виниловые эфиры аминоспиртов, а также их производные (ацетали, имины, енамины) весьма интересны и в теоретическом плане.

Наличие в их молекулах двух различных гетероатомов приводит к тому, что химические свойства перечисленных выше соединений существенно отличаются от химических свойств аналогичных производных монофункциональных спиртов и аминов, а также гликолей и диаминов. Изучение этих свойств позволяет получать новую ценную информацию о взаимосвязи реакционной способности вещества с его строением, а также открывает новые пути к созданию препаративных методов синтеза виниловых производных аминоспиртов.

В частности, исследования в ряду иминов, енаминов и ацеталей, являющихся изомерами, представляют широкие возможности для изучения влияния структурных факторов и электронных эффектов заместителей в различных реакциях циклизации и рециклизации.

Кроме этого, исследования рассматриваемых производных хиральных и биогенных аминоспиртов безусловно важны для развития таких областей химической науки, как стереохимия и биохимия.

Литературные данные свидетельствуют о том, что в области химии виниловых эфиров аминоспиртов имеются определенные пробелы. Так, к настоящему времени химия виниловых эфиров аминоспиртов представлена, главным образом, химией виниловых эфиров моно-, ди- и триэтанолламинов. Недостаточно изучены многие вопросы химии производных виниловых эфиров аминоспиртов и карбонильных соединений. Практически не исследованными оставались реакции виниловых эфиров аминокандиолов (в том числе, и с карбонильными соединениями). В настоящей работе мы попытались восполнить эти пробелы.

Работа выполнялась в рамках плана научно-исследовательских работ Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН по теме «Направленный синтез биологически важных гетероциклических и открытых ге-

тероатомных структур на базе ацетилена и его производных» (№ государственной регистрации 01990000410).

**Цель работы.** Разработка простых, надежных и технологичных методов синтеза виниловых эфиров аминоспиртов, а также производных виниловых эфиров аминоспиртов и карбонильных соединений – новых представителей практически полезных иминов, енаминов и ацеталей. Изучение свойств и поиск путей практического использования синтезированных соединений.

**Научная новизна.** Проведены систематические исследования процесса конденсации виниловых эфиров аминоспиртов с карбонильными и дикарбонильными (в том числе, с гетероциклическими N- и S-содержащими) соединениями. Выявлены основные закономерности влияния строения винилоксиалкиламина и карбонильного соединения на ход этой реакции.

Впервые получены енамины на основе виниловых эфиров аминоспиртов и алифатических альдегидов.

Установлена структура побочных продуктов винилирования моноэтиламина и экспериментально доказаны пути их образования.

Показано, что винилоксиалкильные производные енаминокетонов могут использоваться в реакции Неницеску для синтеза N-винилоксиалкильных производных 5-гидроксииндола.

Разработаны новые подходы к синтезу виниловых эфиров азотсодержащих спиртов, являющихся производными оксазола, а также содержащих нитрогруппу.

Исследована реакция аминоспиртов с вторичной аминогруппой и фенолацетилена. Показано, что в присутствии щелочного катализатора реакция протекает стереоселективно. При этом в случае гидроксила аминоспирта наблюдается *цис*-присоединение, а в случае аминогруппы – *транс*-присоединение.

**Практическая ценность.** Разработаны препаративные способы синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений с винилоксиалкильными заместителями.

Предложены новые направления утилизации высокотоксичного 1,1-диметилгидразина (гептила) путем получения его винилоксиалкильных производных.

Синтезирован ряд новых производных виниловых эфиров аминоспиртов, обладающих практически полезными свойствами, позволяющими использовать их в качестве ингибиторов кислотной коррозии и реагентов для обогащения полиметаллических руд и процессов очистки сточных вод.

**Апробация работы.** Отдельные результаты исследований докладывались на: «The Fifth International Conference on Heteroatom Chemistry» (Ontario, Canada, 1998 г.); международной научной конференции «Металлургия XXI века: шаг в будущее» (Красноярск, 1998 г.); международной научно-практической конференции «Технологические и экологические аспекты комплексной переработки минерального сырья» (Иркутск, 1998 г.); научно-технических конференциях «Современные технологии и научно-технический прогресс» (Ангарск, 1998 и 1999 гг.); IV Всероссийской студенческой науч-

но-практической конференции с международным участием «Взаимоотношения общества и природы: история, современность и проблемы безопасности» (Иркутск, 1999 г.).

**Публикации.** По теме диссертации имеется 13 публикаций.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 179 стр. машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, который насчитывает 191 наименование, а также 27 таблиц.

В главе 1 и 2 приведены литературные данные по синтезу и химическим свойствам, соответственно, виниловых эфиров аминок спиртов, а также иминов, енаминов и ацеталей, являющихся производными их и карбонильных соединений, а также обсуждаются результаты собственных исследований по синтезу (глава 1) и химическим превращениям (глава 2) этих соединений. В главе 3 рассмотрены вопросы практического использования синтезированных соединений. Глава 4 посвящена экспериментальным подробностям основных методик синтезов. Приведены также таблицы, содержащие физико-химические и спектральные характеристики синтезированных соединений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 1. Синтез виниловых эфиров аминок спиртов и их производных

#### 1.1 Пути образования побочных продуктов в процессе винилирования моноэтаноламина

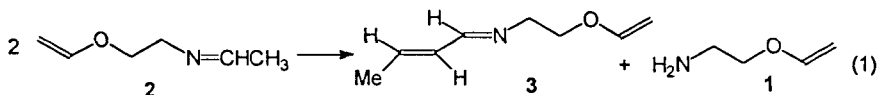
В настоящей работе для получения ряда исходных виниловых эфиров аминок спиртов использовался наиболее распространенный и универсальный метод – катализируемое основаниями присоединение аминок спиртов к ацетилену.

Поскольку эта реакция достаточно подробно изучена, мы не исследовали влияние условий ее проведения на выход конечных продуктов. В то же время, при рассмотрении литературных данных было отмечено, что в случае винилового эфира моноэтаноламина значительное внимание уделяется процессам его выделения из реакционной смеси и очистке. Однако, сведения о строении примесей и путях их образования весьма скудны и противоречивы. Так как виниловый эфир моноэтаноламина является наиболее широко используемым в нашей работе представителем виниловых эфиров аминок спиртов, то мы несколько подробнее остановились на вопросах, связанных с природой примесей в нем и путями их образования.

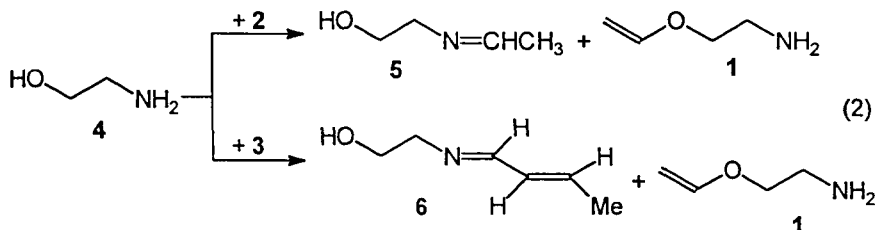
В литературе сообщалось, что при температуре более 100°C виниловый эфир моноэтаноламина **1** под действием щелочей разлагается с образованием 2-винилоксиэтилэтилендиамина **2** и продуктов глубокой деструкции.

Нами было установлено, что имин **2** неустойчив и достаточно быстро осмоляется. Это связано с протеканием процессов конденсации (типа альдольной и кротоновой).

Разгонкой осмоленного имина **2** был выделен простейший продукт такой конденсации N-[(E, 2E)-бут-2-енилиден]-2-(винилокси)этан-1-амин **3** с выходом 7%.

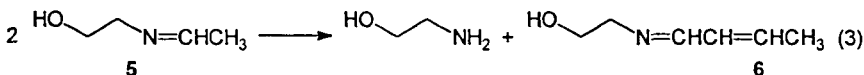


Поскольку при винилировании моноэтаноламина в реакционной смеси всегда остается непрореагировавший моноэтаноламин 4, то он вступает в реакцию обмена как с иминем 2, так и с иминем 3. При этом образуются 2-(этилиденамино)этан-1-ол 5 и 2-[(E, 2E)-бут-2-енилиденамино]этан-1-ол 6.



При проведении обменной реакции имина 3 с 10-кратным избытком моноэтаноламина имин 6 был получен с выходом 23%.

Исследование имина 5 показало, что он, также как и имин 2, малостабилен (уже после 20 часов хранения при комнатной температуре он сильно осмолается). При анализе методом ГЖХ среди продуктов осмоления имина 5 нами был обнаружен моноэтаноламин и имин 6.



Таким образом, образование имина 6 при проведении процесса винилирования может осуществляться как минимум по двум направлениям (реакции 2 и 3), но в обоих случаях исходным продуктом для образования имина 6 является имин 2.

ГЖХ анализ реакционной смеси продуктов винилирования моноэтаноламина в присутствии КОН показал наличие в этой смеси всех иминев 2, 3, 5 и 6.

На основании полученных данных мы пришли к выводу, что в реальных условиях винилирования основным источником возникновения примесей в виниловом эфире 1 является имин 2, образующийся за счет деструкции этого винилового эфира.

## 1.2 Синтез виниловых эфиров аминоспиртов и их производных взаимодействием винилглицидиловых эфиров гликолей с аммиаком, первичными аминами и 1,1-диметилгидразином

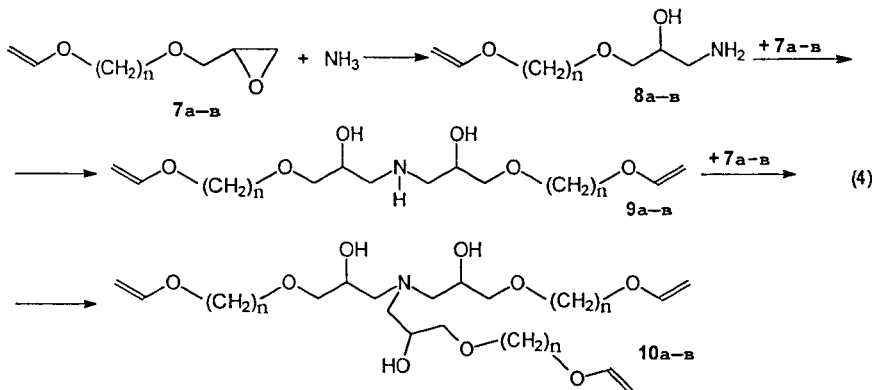
Среди различных типов виниловых эфиров аминоспиртов наибольший интерес представляют неполные виниловые эфиры многоатомных аминоспиртов, содержащих первичную или вторичную аминогруппу, поскольку в этом случае открываются широкие возможности их дальнейших превращений по винильной, гидроксильной и аминогруппам.

Одним из методов получения таких соединений может служить при-

соединение аммиака и аминов к виниловым эфирам спиртов, содержащих эпоксидные группы.

До настоящего времени в литературе отсутствовали сведения о взаимодействии винилглицидиловых эфиров гликолей с аммиаком.

Мы исследовали влияние условий проведения реакции этих винилсодержащих эпоксидов и аммиака на выход продуктов присоединения. Синтез осуществляли смешиванием водного 20-25%-ого раствора аммиака и эпоксида **7** при температуре 10-20°C и различных соотношениях реагентов.



7 - 10: n = 2 (а), n = 3 (б), n = 4 (в)

Как и ожидалось, снижение температуры реакции и увеличение избытка аммиака способствуют повышению выхода продукта моноприсоединения **8**. Так, при температуре 10°C и 18-кратном молярном избытке аммиака выход **8а** достигает 70% (выход **9а** - 11%), а при температуре 20°C выход **8а** уменьшается до 61%. При эквимолярном соотношении аммиака и эпоксида **7а** (при температуре 10°C) выходы **8а** и **9а** составляют 9% и 63%, соответственно.

В этой реакции, как и во всех известных случаях взаимодействия эпокси соединений с аммиаком, образуются продукты моно-, ди- и триоксиалкилирования. Однако, получить в индивидуальном виде продукты триоксиалкилирования **10** нам не удалось. При вакуумной перегонке даже наиболее легкого амина **10а** наблюдалось его интенсивное разложение и смолообразование. Неудачными оказались и попытки выделить его из кубового остатка экстракцией и перекристаллизацией.

До наших исследований были описаны лишь единичные примеры синтеза неполных виниловых эфиров аминодиолов, содержащих вторичную аминогруппу. Возможно, это связано с сообщением о том, что такие соединения хотя и образуются с количественным выходом из винилглицидилового эфира этиленгликоля и первичных аминов, но активно полимеризуются в процессе перегонки с образованием сшитых полимеров.

Реакцией винилглицидилового эфира этиленгликоля **7а** с первичными аминами удалось синтезировать ряд новых представителей данного типа соединений.

В своих экспериментах для целенаправленного получения продуктов



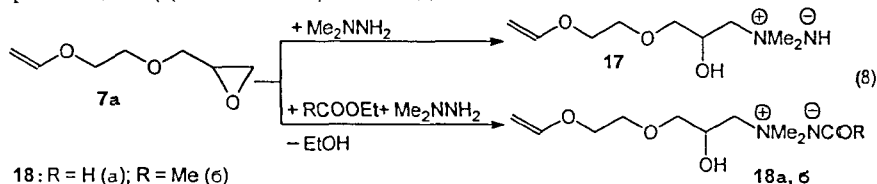


чае не удалось из-за его полного разложения при перегонке.

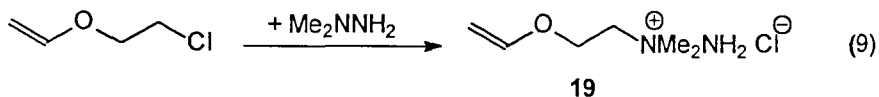
На основании полученных результатов можно говорить о том, что основные трудности в синтезе обсуждаемых виниловых эфиров связаны лишь с проблемой их выделения, которая может быть решена при использовании перегонки под высоким вакуумом.

Помимо реакций винилглицидилового эфира этиленгликоля с аммиаком и первичными аминами, изучалось взаимодействие эпоксида **7a** с 1,1-диметилгидразином (ДМГ). Эта реакция актуальна и в том плане, что открывает новое направление в остро стоящей проблеме утилизации компонента ракетного топлива – 1,1-диметилгидразина, относящегося к высокотоксичным соединениям.

Известно, что эпоксисоединения, реагируя с ДМГ, образуют четвертичные гидразиниевые соли, которые при дальнейшем взаимодействии со сложными эфирами дают аминокимиды. Мы, используя в этих реакциях в качестве эпоксида винилглицидиловый эфир **7a**, получили соответствующие производные ДМГ **17** и **18a,б** с выходами 80-96%.



Кроме продуктов **17**, **18a,б** нами получено также простейшее винилок-сиалкильное производное ДМГ – 1-(2-винилоксиэтил)-1,1-диметилгидразиний хлорид **19**. Для синтеза этого соединения использовали кватернизацию 1,1-диметилгидразина 2-хлорэтилвиниловым эфиром.



Гидразиниевая соль **19** образуется с выходом 82% при нагревании смеси реагентов (температура 60°C) в течение 6 часов.

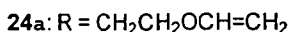
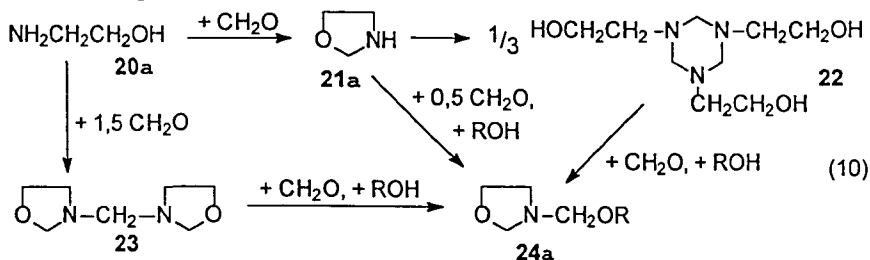
ПМР спектры всех полученных производных ДМГ (**17-19**) содержат сигналы протонов винилокси группы (дублеты дублетов с химическими сдвигами ~ 4.0; ~ 4.2; ~ 6.5 м.д.) и сигналы протонов метильных групп у четвертичного атома азота (~ 3.5 м.д.).

Таким образом, нами впервые показано, что, с помощью достаточно доступных реагентов, из ДМГ могут быть получены соли, содержащие винилокси группу и являющиеся потенциальными мономерами для производства ионообменных смол.

### 1.3 Синтез виниловых эфиров азотсодержащих спиртов аминотетилрованием винилоксиспиртов

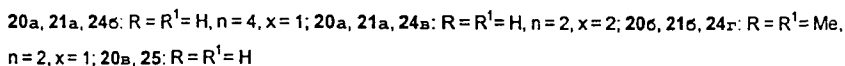
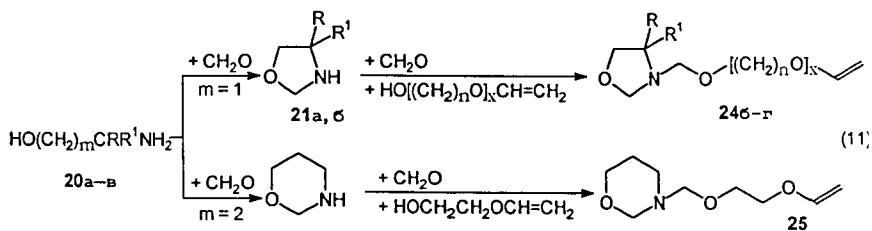
Как один из вариантов получения гетероциклических производных виниловых эфиров аминоспиртов нами рассмотрено аминотетилрование (по Маннингу) 2-винилоксиэтанола. В качестве аминной компоненты использо-

вался оксазолидин **21a**, продукт его тримеризации – 1,3,5-трис(2-гидроксиэтил)гексагидротриазин **22** и N,N'-метилен-бис-оксазолидин **23**. Рассматривалась также возможность одностадийного синтеза путем проведения конденсации с участием сразу трех компонентов – моноэтаноламина, формальдегида и спирта.



Лучшим, как по выходу, так и по чистоте получаемого продукта оказался первый из рассмотренных вариантов (аминометилирование 2-винилоксиэтанола оксазолидином **21a**). Однако, по удобству выполнения предпочтителен одноступенчатый синтез, тем более, что в этом случае выход целевого продукта лишь на 5-10% ниже, чем при двухступенчатом способе его получения. Именно одноступенчатый синтез и использовался в дальнейшем для получения других винилоксипроизводных аминоспиртов.

Оказалось, что в реакцию с оксазолидином **21a** удается без каких-либо осложнений вовлечь помимо 2-винилоксиэтанола другие моновиниловые эфиры гликолей (схема 11), а в качестве исходного реагента может использоваться не только моноэтаноламин, но и другие аминоспирты, например, 2-метил-2-аминопропанол и 1,3-аминопропанол. При этом в последнем случае образуется винильное производное не оксазолидина, а пергидро-1,3-оксазина **25**. Выход виниловых эфиров **24a-г**, **25** составил 55-80%.



#### 1.4 Синтез виниловых эфиров аминоспиртов, содержащих нитрогруппу

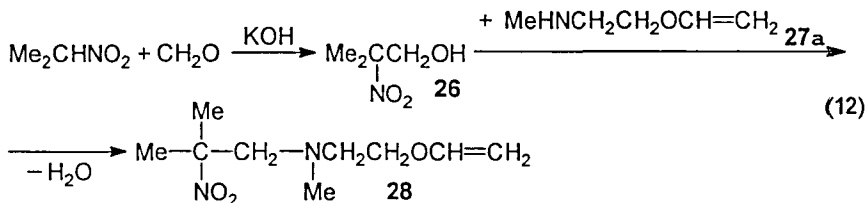
До настоящего времени в литературе отсутствовали сведения о виниловых эфирах аминоспиртов, содержащих нитрогруппу.

Нами была предпринята попытка ввести в виниловые эфиры аминоспи-

ртов нитрогруппу с помощью аминотетирования (по Манниху) 2-нитропропана.

Однако, при аминотетировании 2-нитропропана с использованием смеси параформа и 2-(винилокси)-N-метилэтиламина **27a** выход продукта реакции **28** не превысил 1%.

Существенного повышения выхода винилового эфира **28** удалось достичь лишь при проведении реакции в две стадии (схема 12).



Полученный на первой стадии 2-нитро-3-метилбутан-1-ол **26** взаимодействуя с виниловым эфиром **27a**, дает N,2-диметил-2-нитро-N-[2-(винилокси)этил]пропан-1-амин **28** с выходом 34%.

## 2. Реакции виниловых эфиров аминоспиртов с карбонильными соединениями

### 2.1 Синтезы винилоксиалкильных производных оксазолидинов

Конденсация карбонильных соединений с неполными виниловыми эфирами аминодиолов практически не изучена. В литературе указывается лишь на то, что при их взаимодействии образуются оксазолидины. В последнее десятилетие наблюдается усиленный рост интереса исследователей к оксазолидинам. Это связано с тем, что по мере их изучения выявляются ценные, а порой и уникальные свойства, позволяющие использовать оксазолидины для различных практических целей в промышленности, сельском хозяйстве и медицине, что стимулирует интенсивное развитие как методов синтеза, так и расширения ряда новых представителей оксазолидинов, содержащих самые разнообразные заместители.

Для изучения влияния природы заместителей у атома азота винилоксиалкиламинов и в карбонильном соединении, а также с целью синтеза новых представителей оксазолидинов, мы исследовали конденсацию различных винилоксиалкиламинов с карбонильными соединениями как алифатического, так и гетероциклического (3- и 4-пиридинкарбоксальдегиды, 2-тиофенкарбальдегид) рядов.

На примерах взаимодействия 1-метиламино-3-(2-винилоксиэтокси)пропан-2-ола **12a** с формальдегидом (параформом) было изучено влияние условий проведения реакции на выход оксазолидина **30a**.

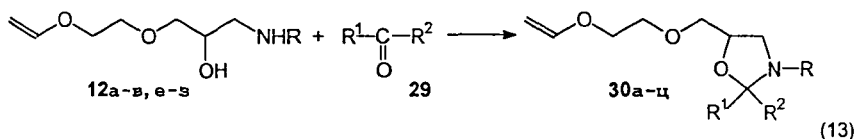
Результаты исследований показали, что с максимальным выходом (93%) 3-метил-5-[2-(винилокси)этокси]метил-1,3-оксазолидин **30a** образуется при кипячении винилового эфира **12a** и 10%-ого молярного избытка параформа в толуоле с азеотропным удалением воды.

При осуществлении реакции в этих же условиях, но с добавкой 0.1% *n*-толуолсульфокислоты наблюдается существенное увеличение скорости реа-

кции (время полного выделения воды сокращается на 25-30%), но снижается выход целевого продукта. Вероятно, это связано с тем, что под действием кислотного катализатора происходит частичное разрушение винилового эфира. Косвенным подтверждением этому является более сильное, чем в отсутствие катализатора, осмоление реакционной смеси.

В связи с полученными результатами, в дальнейшем конденсацию виниловых эфиров **12а-в, е-з** и соответствующего карбонильного соединения осуществляли в растворе бензола (для оксазолидинов **30б-и, л, м, п, р, т, у, х, ц**) или толуола (для оксазолидинов **30а, к, н, о, с, ф**) в отсутствие катализатора, но с использованием азеотропной отгонки воды.

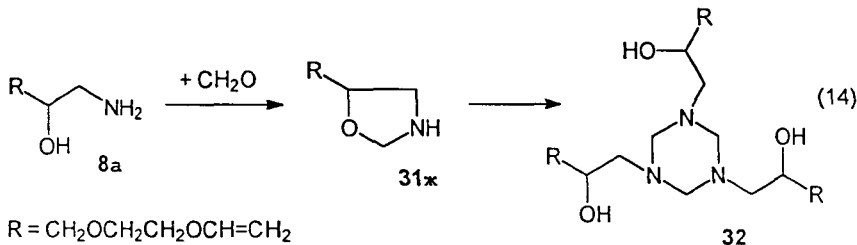
Во всех случаях были выделены винилоксиалкильные производные оксазолидинов **30а-ц** с выходом от 20 до 93%.



**12:** R = Me (а), R = Bu (б), R = *t*-Bu (в), R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OEt (е), R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub> (ж), R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH=CH<sub>2</sub> (з); **29, 30:** R = Me, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (а); R = Me, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CHMe<sub>2</sub> (б); R = Me, R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (в); R = Me, R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> (г); R = Me, R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (д); R = Me, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Ph (е); R = Me, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 1,2-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (ж); R = Me, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (з); R = Me, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (и); R = Bu, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (к); R = Bu, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (л); R = Bu, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (м); R = *t*-Bu, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (н); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OEt, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (о); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OEt, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (п); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OEt, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (р); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (с); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (т); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH=CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (у); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH=CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H (ф); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH=CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (х); R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OCH=CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (ц)

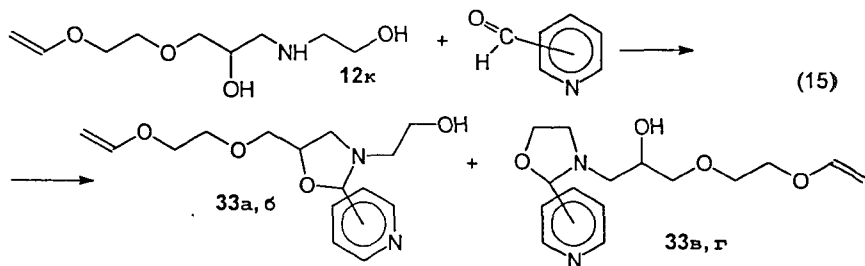
Наименьшие выходы наблюдались при использовании в реакции циклических кетонов, которые, наряду с конденсацией в оксазолидины, частично претерпевали кротоновую конденсацию. Это подтверждено выделением из продуктов реакции винилового эфира **12а** с циклогексаноном циклогексиденциклогексанона.

В отличие от виниловых эфиров аминспиртов **12а-в, е-з**, при проведении конденсации 1-амино-3-(2-винилоксиэтокси)пропан-2-ола **8а** с параформом образующийся оксазолидин **31ж** претерпевает частичную тримеризацию в 1,3,5-трис-[[3-(винилокси)этокси]-2-гидроксипропил-1]-1,3,5-пер-



гидротриазин **32**, который не удается выделить вакуумной перегонкой из-за его разложения и образования продуктов осмоления. В то же время, после испарения растворителя из реакционной массы, в кубовом остатке содержится практически чистый триазин **32**, выход которого близок к количественному.

При взаимодействии 3- и 4-пиридинкарбоксальдегидов с виниловым эфиром **12к** наблюдается образование двух структурно изомерных оксазолидинов **33а,б** и **33в,г**, каждый из которых представляет, в свою очередь, эквимолярную смесь *транс*- и *цис*-изомеров.

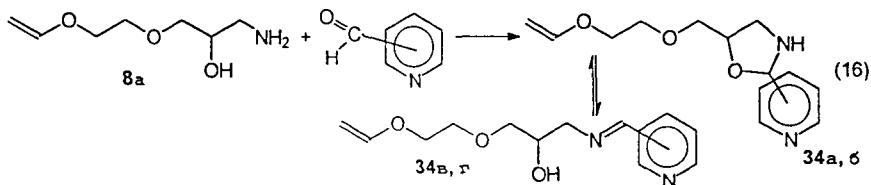


**33**: R = 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (а, в); R = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (б, г)

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H продуктов конденсации **33а-г** в области 5.02–5.13 м.д. наблюдаются две группы удвоенных синглетов с суммарной интегральной интенсивностью, соответствующей одному протону (ОСНН). При этом (для продуктов **33б,г**, полученных из 4-пиридинкарбоксальдегида) интегральная интенсивность двух синглетов, расположенных в более слабом поле (5.12 и 5.13 м.д.), составляет ~ 29% от интегральной интенсивности двух более сильнополюных синглетов (5.06 и 5.07 м.д.). Практически такое же соотношение интегральных интенсивностей наблюдается и для сигналов протона группы ОСНН оксазолидинов **33а,в**.

Основываясь на известных данных о том, что в процессах циклизации введение заместителей в замыкающее звено облегчает образование цикла, мы отнесли более интенсивные сильнополюные сигналы к *транс*- и *цис*-изомерам оксазолидинов **33а,б**, а слабополюные – к *транс*- и *цис*-изомерам оксазолидинов **33в,г**. Такое отнесение сигналов подтверждается также тем, что величина химического сдвига протона ОСНН-группы в оксазолидинах **33а,б** более близка к химсдвигу такого же протона в оксазолидинах **30з,л,п,т,х**.

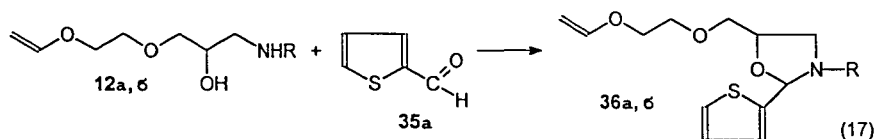
В случае конденсации этих альдегидов с виниловым эфиром **8а** образуется таутомерная смесь продуктов: оксазолидин – иминоспирт **34а,в** и **34б,г** с содержанием в смеси линейного изомера ~ 6%.



**34**: R = 3-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (а, в); R = 4-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N (б, г)

С целью синтеза оксазолидинов, содержащих в качестве заместителей винилоксигруппу и тиофеновый цикл, нами проведена конденсация неполных виниловых эфиров аминодиолов **12а,б** с тиофен-2-карбальдегидом **35а**.

Ожидаемые оксазолидины **36а,б** получены с выходом 76 и 78%, соответственно.



12, 36: R = Me (а), R = Bu (б)

По данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ , соединения **36а,б** представляют собой эквимолярную смесь *цис*- и *транс*-изомеров, о чем свидетельствует наличие в спектрах этих оксазолидинов двух синглетов (4.96 и 4.99 м.д. у продукта **36а**, 5.09 и 5.12 м.д. у продукта **36б**) с одинаковой интегральной интенсивностью, принадлежащих протону OCHN-группы.

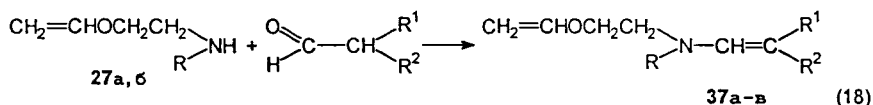
## 2.2 Синтезы енаминов, содержащих винилоксигруппу

Одними из важнейших производных аминов и карбонильных соединений являются енамины. Эти соединения широко используются в органическом синтезе для получения различных производных как аминов, так и кетонов и альдегидов. На их основе могут производиться лекарственные препараты и другие вещества, обладающие практически полезными свойствами.

До начала наших исследований данные об использовании виниловых эфиров аминоспиртов для синтеза енаминов (в классическом значении этого термина) в литературе отсутствовали. В связи с этим были предприняты попытки осуществить конденсацию виниловых эфиров аминоспиртов с кетонами и альдегидами в енаминокетоны.

Было установлено, что дивиниловый эфир диэтанолamina, а также виниловый эфир *N*-метилэтанолamina в типичных условиях синтеза енаминов из кетонов и вторичных аминов (кипячение в толуоле с азеотропной отгонкой воды в присутствии *n*-толуолсульфокислоты) совершенно не конденсируются с кетонами (ацетофеноном, циклогексаноном, диэтилкетонем).

В то же время конденсация этих аминов с изомазляным альдегидом протекала при кипячении смеси реагентов в бензоле без применения катализатора. Выход *N*,2-диметил-*N*-[2-(винилокси)этил]проп-1-ен-1-амина **37б** и *N*,*N*-бис-2-метил-[2-(винилокси)этил]проп-1-ен-1-амина **37в** составил 64% и 24%, соответственно.



27: R = Me (а), R = CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (б); 37: R = CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (а), R = Me, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me (б), R = CH<sub>2</sub>=CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me (в)

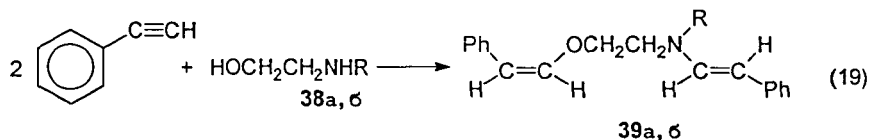
Енамины **37б** и **37в** неустойчивы и при хранении, запаянными в ампу-

лы под азотом, при комнатной температуре через 3-4 недели полностью осмоляются.

Еще более нестабильным оказался енамин, полученный из масляного альдегида и дивинилового эфира диэаноламина – (E)-N,N-бис[2-(винилокси)этил]бут-1-ен-1-амин 37а. В чистом виде выделить его не удалось, так как при перегонке реакционной смеси этот енамин практически полностью разлагается с образованием дивинилового эфира диэаноламина и смолообразных продуктов. В то же время наличие его в реакционной смеси (в количестве до 11%) подтверждается методом ПМР.

В связи с тем, что, как оказалось, синтез енаминов конденсацией виниловых эфиров аминоспиртов и карбонильных соединений не обладает достаточной универсальностью, были предприняты попытки найти другие методы получения енаминов, являющихся производными винилоксиалкиламинов.

В частности, мы осуществили синтез енаминов, являющихся производными фенилвиниловых эфиров аминоспиртов. Нами показано, что при температуре 130°C в присутствии гидроксида калия N-метил- и N-бензилэаноламины реагируют с двумя молекулами замещенного ацетилена, образуя N-метил- и N-бензил-N-[(E)-2-фенилэтенил]-2-[(Z)-2-фенилэтенил]оксиэтиламины 39а и 39б с выходами (на прореагировавший аминоспирт) 42 и 60%, соответственно.



38, 39: R = Me (а), R = CH<sub>2</sub>Ph (б)

В спектре ПМР соединения 39а имеются сигналы протонов винилокси-группы (д 5.21 и д 6.11 м.д.) и енаминового фрагмента (д 5.10 и д 6.31 м.д.). Константы спин-спинового взаимодействия этих протонов составляют 6.6 и 17.8 Гц, соответственно. Это свидетельствует о *цис*-конфигурации винилокси-группы и *транс*-конфигурации енаминовой группы.

Аналогичное строение имеет енамин 39б.

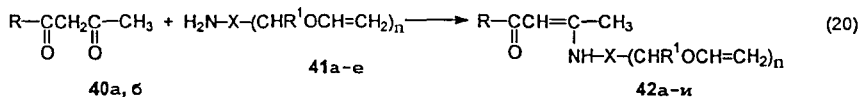
В спектрах обоих соединений отсутствуют сигналы протонов, соответствующие изомерным (*транс*- и *цис*-)конфигурациям обеих групп. Таким образом, проведенная реакция отличается высокой стереоселективностью.

### 2.2.1 Синтез енаминов из виниловых эфиров аминоспиртов и дикарбонильных соединений и их превращения

Известно, что введение в молекулу енамина заместителей, находящихся в сопряжении с двойной связью, приводит к стабилизации енаминов. В ряду производных виниловых эфиров аминоспиртов детально был описан лишь енаминокетон, полученный из винилового эфира моноэаноламина и ацетилацетона. Это побудило нас более детально исследовать влияние строения виниловых эфиров аминоспиртов на процесс конденсации их с 1,3-дикарбонильными соединениями, а также изучить свойства полученных ен-

аминокетонов.

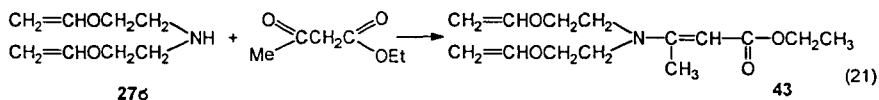
Конденсация ацетилацетона **40а** с винилоксиалкиламинами **41а-д** протекает уже при простом смешении реагентов и приводит к образованию енаминокетонов **42а-д** с выходом 82-95%.



**40:** R = Me (а), R = OEt (б); **41:** X = CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (а); X = CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = Me, n = 1 (б); X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (в); X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (г); X = CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (д); X = C, R<sup>1</sup> = H, n = 3 (е); **42:** X = CH<sub>2</sub>, R = Me, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (а); X = CH<sub>2</sub>, R = R<sup>1</sup> = Me, n = 1 (б); X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R = Me, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (в); X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R = Me, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (г); X = CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, R = Me, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (д); X = C, R = Me, R<sup>1</sup> = H, n = 3 (е); X = CH<sub>2</sub>, R = OEt, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (ж); X = CH<sub>2</sub>, R = OEt, R<sup>1</sup> = Me, n = 1 (з); X = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, R = OEt, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (и)

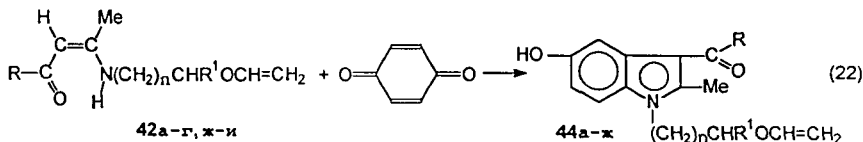
В случае же винилового эфира **41ж** с пространственно затрудненной аминогруппой (схема 23), а также при конденсации тривинилового эфира трис(оксиметил)аминометана **41е** с ацетилацетоном и винилоксиалкиламинов **41а-в** с ацетоуксусным эфиром **40б**, для получения енаминов **42е-и** и **42к** (схема 23) с выходом 57-78% реакцию необходимо проводить при кипячении смеси реагентов в бензоле с азеотропной отгонкой воды.

На примере взаимодействия дивинилового эфира диэтанолamina с ацетоуксусным эфиром нами было показано, что в эту реакцию могут быть вовлечены виниловые эфиры аминоспиртов с вторичной аминогруппой. Однако, в этом случае, конденсация протекает с гораздо более низким выходом (25%) и для ее осуществления требуется применение кислотного катализатора (*n*-толуолсульфокислоты), азеотропной отгонки воды и более высококипящего растворителя — толуола.



До настоящего времени в литературе отсутствовали сведения об индолах, имеющих в своем составе винилоксиалкильные заместители у атома азота. Такие соединения могут представлять интерес в качестве биологически активных веществ, а также как мономеры и промежуточные продукты для синтеза других функциональных производных индола.

На основе полученных енаминов **42а-г, ж-и** мы синтезировали 5-гидроксииндолы, содержащие винилоксиалкильные заместители у атома азота.



**42, 44:** R = Me, R<sup>1</sup> = H, n = 1 (а); R = R<sup>1</sup> = Me, n = 1 (б); R = Me, R<sup>1</sup> = H, n = 2 (в); R = Me, R<sup>1</sup> = H, n = 3 (г); **42ж, 44д:** R = OEt, R<sup>1</sup> = H, n = 1; **42з, 44е:** R = OEt, R<sup>1</sup> = Me, n = 1; **42и, 44ж:** R = OEt, R<sup>1</sup> = H, n = 2







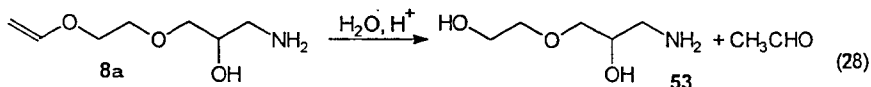
то-формуле  $C_{15}H_{28}N_2O_3$ . На основании этих данных полученному соединению нами приписана структура N,N'-бис[3-(винилокси)пропил]тетрагидро-2Н-пиран-2,6-диамина **52**.

Соединение **52** чрезвычайно неустойчиво и за 24 ч полностью распадается с образованием полимеров и других продуктов неуставленного строения. Именно этим и может быть объяснен его низкий выход (15%).

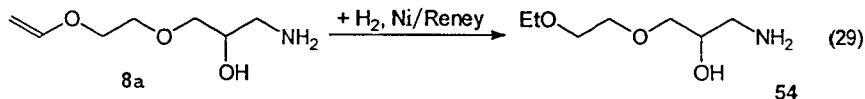
### 3. Другие превращения 1-амино-3-[2-(винилокси)этокси]пропан-2-ола

Как мы показали выше, 1-амино-3-[2-(винилокси)этокси]пропан-2-ол является легко доступным соединением. Поэтому, наряду с конденсацией его с карбонильными соединениями, мы изучили поведение этого винилового эфира в наиболее типичных для виниловых эфиров аминокспиртов реакциях.

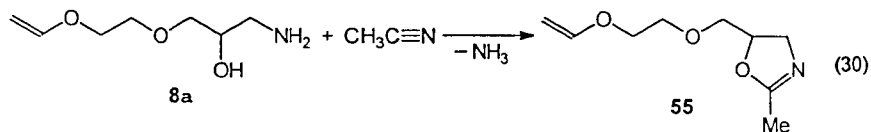
Какого-либо существенного отличия в протекании гидролиза винилового эфира **8a** нами обнаружено не было. В присутствии соляной кислоты эфир **8a** гидролизровался с образованием ацетальдегида, а также продуктов его самоконденсации и 1-амино-3-(2-гидроксиэтокси)пропан-2-ола **53**. Выход последнего составил 87%.



Исследование гидрирования винилового эфира **8a** в автоклаве на никеле Ренея (максимальная температура  $70^\circ\text{C}$ , начальное давление водорода 1.0 МПа) показало, что реакция протекает достаточно легко и после 8 ч выход 1-амино-3-(2-этоксизэтокси)пропан-2-ола **55** достигает 90%.



Взаимодействием винилового эфира **8a** с ацетонитрилом получен 2-метил-5-[2-(винилокси)этокси]метил-4,5-дигидро-1,3-оксазол **57** с выходом 72%.



Реакцию проводили смешением реагентов с последующим кипячением реакционной смеси до полного прекращения выделения аммиака.

## 4. Пути практического использования синтезированных соединений

### 4.1 Новые ингибиторы кислотной коррозии стали

На кафедре технологии электрохимических производств Ангарского государственного технологического института проведены испытания полученных нами соединений в качестве ингибиторов кислотной коррозии стали Ст. 8 в 20%-ной соляной кислоте.

Установлено, что при концентрации 0.012 моль/л виниловые эфиры **12а-в,е,ж,к** защищают сталь на 95.5-99%, а винилоксиалкильные производные **1,3-оксазолидинов 30к,с,о,ф** – на 98.4-99%. В связи с тем, что соединения **12** и **30** получены на основе дешевых и легкодоступных реагентов с высоким выходом, хорошо растворимы в водных растворах кислот, стабильны при хранении и при этом имеют высокую степень защиты, их можно рекомендовать к применению при травлении металла в металлургии, кислотных обработках в золотодобывающей промышленности и в процессе получения чистых кварцитов, а также при перевозке концентрированной соляной кислоты. Применение синтезированных соединений в качестве ингибиторов позволит предприятиям сократить расход кислоты, реагентов на нейтрализацию кислых стоков, уменьшить содержание в сточных водах ионов тяжелых металлов.

#### **4.2 Новые флотореагенты для обогащения минерального сырья**

В проблемной лаборатории обогащения полезных ископаемых Иркутского государственного технического университета (ИрГТУ) проведены испытания винилового эфира **8а** и енаминов **42г-е** в качестве модификаторов и пенообразователей в процессах флотации сульфидных свинцово-цинковых и медно-свинцово-цинковых руд Акатуевского месторождения и медьсодержащих полиметаллических руд Греховского месторождения.

Соединение **8а** испытывалось в качестве модификатора при переменных расходах от 0.15 до 2.2 г/т. Установлено, что при оптимальных расходах винилового эфира **8а** и собирателя (65 г/т) суммарное извлечение ценных компонентов составило 186.76%, что на 7.68% превышает извлечение в отсутствие модификатора. Таким образом, виниловый эфир **8а** является эффективным модификатором для флотации сульфидных руд и может использоваться в горной промышленности.

Соединение **42д** испытано в качестве пенообразователя при флотации Pb-Zn сульфидной руды; соединения **42г** и **42е** – как дополнительные модификаторы в цикле коллективной флотации Cu-Pb-Zn-руды. Установлено, что енамин **42д** является более эффективным пенообразователем по сравнению с оксалем Т-80, особенно при малых расходах – 10 и 30 г/т. При использовании енамина **42д** увеличивается извлечение ценных компонентов в одноименные продукты (свинца на 1-2%, цинка на 2.2-8.2%) и снижаются их потери в хвосты, особенно в свинцовом цикле. Соединения **42г** и **42е** являются эффективными дополнительными модификаторами, усиливающими депрессирующее действие NaCN и ZnSO<sub>4</sub> по отношению к сфалериту при коллективной медно-свинцовой флотации Cu-Pb-Zn руды. При использовании обоих соединений (расход енаминов **42г** и **42е** оптимальный) увеличивается извлечение ценных компонентов на 26-29%, по сравнению с извлечением в отсутствие модификатора, и снижаются расходы токсичных соединений (NaCN в 2.6-5.3 раза и ZnSO<sub>4</sub> в 2.4-4.9 раза) без ущерба для эффективности использования минерального сырья.

#### **4.3 Новые реагенты для очистки сточных вод**

В лабораториях кафедры открытых горных разработок и кафедры про-

мышленной экологии и безопасности жизнедеятельности ИргТУ проведены исследования по применению дивинилового эфира аминокдиола 9а в качестве флокулянта в процессе отделения иловой смеси от очищенной сточной воды.

Установлено, что при расходе винилового эфира 9а 5-10 мг/л скорость осаждения ила возросла в 4-8 раз (по сравнению со скоростью осаждения в его отсутствие) при эффективности очистки воды от взвешенных веществ 97-98% и степени уплотнения ила 93-94%.

Биохимические исследования показали, что при концентрациях соединения 9а, в 2-3 раза превышающие рабочие, снижения ферментативной активности каталазы ила не наблюдается, а первичная эколого-токсикологическая экспертиза установила его экологическую безопасность. Эти данные свидетельствуют о возможности использования винилового эфира 9а для очистки сточных вод от избыточного активного ила.

### ВЫВОДЫ

1. Разработаны препаративные методы синтеза труднодоступных 1-амино-3-(2-винилоксиалкокси)пропан-2-олов, содержащих первичную или вторичную аминогруппу, взаимодействием винилоксиалкиловых эфиров глицидола с аммиаком и первичными аминами с выходом до 84%.
2. Впервые, на основе винилглицидилового эфира этиленгликоля, 2-хлорэтилвинилового эфира и 1,1-диметилгидразина, получены виниловые мономеры, перспективные с точки зрения утилизации высокотоксичного 1,1-диметилгидразина.
3. Исследована реакция аминотетирования моновиниловых эфиров гликолей моноэтаноламином и формальдегидом, а также продуктами их конденсации. Предложен новый препаративный метод одностадийного получения винилоксиалкильных производных циклических О,N-ацеталей 1,2- и 1,3-аминоспиртов путем взаимодействия аминоспиртов, параформа и винилоксиалканолов.
4. Установлена структура побочных продуктов винилирования моноэтаноламина. Доказано, что основными путями их образования являются обменные и конденсационные процессы с участием 2-винилоксиэтилэтиленденамина, образующегося в результате основно-катализируемой деструкции 2-винилоксиэтанола.
5. Изучено влияние условий конденсации и природы заместителей в 1-алкиламино-3-(2-винилоксиэтокси)пропан-2-олах и карбонильных соединениях на образование оксазолидинов. Показано, что основными препятствиями к образованию оксазолидинов являются стерические затруднения, вызываемые объемными заместителями у атома азота аминоспирта. Установлено, что при использовании в этой реакции альдегидов образуются эквимолярные смеси *цис*- и *транс*-изомерных оксазолидинов.
6. На примерах взаимодействия 1-алкиламино-3-(2-винилоксиэтокси)пропан-2-олов с пиридинкарбоксальдегидами исследована регионаправленность образования оксазолидинового цикла. Показано, что замыкание цикла идет с преимущественным участием гидроксила винилоксиэток-

7. 1,3- ~ 1:0.3.
8. 1,4- N- 5-
9. i/wc-
10. ]-2-[(2)-2- ] N-[(E)-2-
1. (2- )-5- // . . . . 1997.-  
12.- . 228-233.
2. 2-[(2- ) ]-2- -4- // . . . . 1998.- . 71.- Xi  
9.- . 1574-1576.
3. // . . . . 1998.- . 71.- . . . . 1919-1921.
4. Kukharev B.F., Larina L.I., Lobanova N.A., Klimenko G.R., Stankevich V.K  
Lopyrev B.A. Vinyloxyalkyl ether derivatives of 1,1-dimethylhydrazine /  
The Fifth International Conference on Heteroatom Chemistry Program Abstr  
acts Participants. The University of Western Ontario.- London, Canada  
1998.-P 8.
5. A.H., E.H., . . . .  
// . . . . XXI :  
, 1998.- . 132-133 ( . . . . ).
6. // . . . .