

Л. К. Паперная, Э. Н. Дерягина, А. И. Албанов

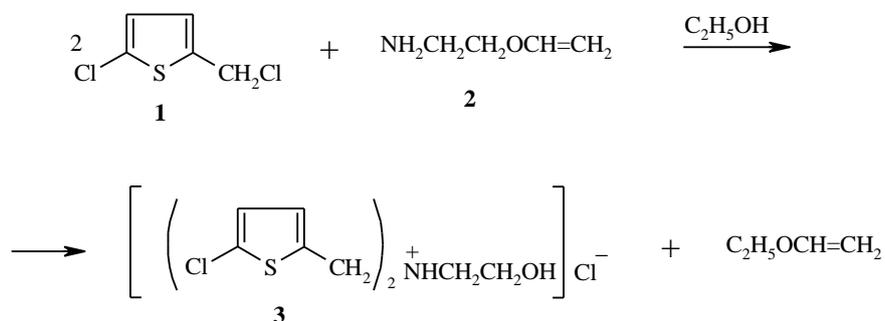
**РЕАКЦИЯ 2-ХЛОР-5-(ХЛОРМЕТИЛ)ТИОФЕНА
С ВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ МОНОЭТАНОЛАМИНА**

При алкилировании винилового эфира моноэтаноламина 2-хлор-5-(хлорметил)тиофеном в этиловом спирте (60–70 °С) образуется продукт дзамещения и перевинилирования – хлорид N-(2-гидроксиэтил)-N,N-бис(5-хлор-2-тиенилметил)аммония. Аналогичная реакция в отсутствие растворителя протекает с образованием N-(2-винилоксиэтил)-N-(5-хлор-2-тиенилметил)аммина.

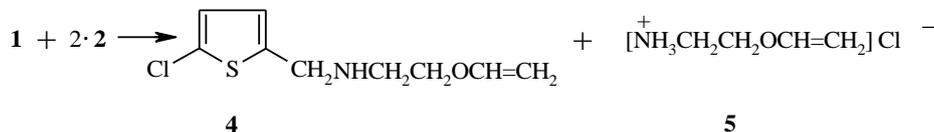
Ключевые слова: виниловый эфир моноэтаноламина, N-(2-винилоксиэтил)-N-(5-хлор-2-тиенилметил)амин, хлорид N-(2-гидроксиэтил)-N,N-бис(5-хлор-2-тиенилметил)аммония, 2-хлор-5-(хлорметил)тиофен, реакции.

Известно, что конденсация винилового эфира моноэтаноламина с бромистым пропаргилом приводит к образованию соответствующего дипропаргиламина [1].

Нами установлено, что при алкилировании 2-хлор-5-(хлорметил)тиофеном (**1**) винилового эфира моноэтаноламина (**2**) в этиловом спирте при 60–70 °С образуется аммониевая соль **3** – продукт замещения алкилирующим агентом двух атомов водорода аминогруппы и перевинилирования этилового спирта (в реакционной смеси обнаружен винилэтиловый эфир):



Реакция соединений **1** и **2** в отсутствие растворителя протекает при 50–70 °С с образованием N-(2-винилоксиэтил)-N-(5-хлор-2-тиенилметил)амин (**4**):



При эквимольном соотношении реагентов реакция не доходит до конца: конверсия хлорида **1** составляет ~50%, а выходы соединений **4** и **5**, соответственно, 35 и 65%. Для полной конверсии хлорида **1** необходим 2–3-кратный избыток амина **2**, который связывает выделяющийся хлористый водород. Синтезированные соединения **3** и **4** являются потенциально биологически активными веществами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны на приборе Bruker DPX-400 (400 МГц для ^1H и 100 МГц для ^{13}C), внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры сняты на хроматомасс-спектрометре ЛКВ-2091 с прямым вводом образца в источник ионов при 300 °С, температура источника ионов 230 °С и ионизирующее напряжение 60 эВ.

Хлорид N-(2-гидроксиэтил)-N,N-бис(5-хлор-2-тиенилметил)аммония (3). Перемешивают при нагревании до 60–70 °С смесь 14.4 г (86 ммоль) хлорида **1** и 7.5 г (86 ммоль) аминоэфира **2** в 22–25 мл этанола. Через 6 ч реакционную смесь выливают в диэтиловый эфир. Выпавшие кристаллы отделяют на воронке Шотта, затем при нагревании растворяют в метаноле и вновь переосаждают эфиром. Получают 4.84 г (выход 31.4%) продукта **3** в виде порошка сероватого цвета, растворимого в этаноле и несколько хуже в воде. Т. пл. 175–176 °С. Спектр ЯМР ^1H $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, δ , м. д., J (Гц): 7.27 (2H, д, $J = 4.0$, два 4-H); 7.05 (2H, д, $J = 4.0$, два 3-H); 4.45 (4H, с, два $\text{Het}-\text{CH}_2$); 3.77 (2H, т, CH_2O); 3.04 (2H, т, NH_2CCH_2). Спектр ЯМР ^{13}C $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$, δ , м. д., J (Гц): 50.76 ($\text{Het}-\text{CH}_2$, $^1J = 144.1$); 52.68 (NCH_2CH_2 , $^1J = 141.16$); 55.83 (CH_2OH , $^1J = 144.11$); 126.5 ($\text{C}_{(4)}$); 131.7 ($\text{C}_{(3)}$); 130.37 ($\text{C}_{(5)}$); 131.46 ($\text{C}_{(2)}$). Масс-спектр, m/z : 321 $[\text{M}-\text{HCl}]^+$; 290 $[\text{M}-\text{HCl}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$; 131 $[\text{ClC}_4\text{H}_2\text{SCH}_2]^+$. Найдено, %: С 40.1; Н 3.54; Cl 29.67; N 3.94; S 18.48. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NOS}_2$. Вычислено, %: С 40.16; Н 3.91; Cl 29.70; N 3.91; S 17.85. Неорганический хлор: найдено 10.57%, вычислено 9.90%.

N-(2-Винилоксиэтил)-N-(5-хлор-2-тиенилметил)амин (4). Нагревают смесь 2.8 г (17 ммоль) хлорида **1** и 3.8 г (45 ммоль) аминоэфира **2** без растворителя при 65–70 °С в течение 8 ч. После охлаждения реакционную смесь обрабатывают водой для растворения соли **5**. Органическую массу экстрагируют эфиром и дихлорметаном. Объединенный экстракт высушивают над CaCl_2 , упаривают, остаток перегоняют в вакууме. Получают 2.1 г (выход 57%) продукта **4**. Т. кип. 140–141 °С (4 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5405. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 1.90 (1H, с, NH); 2.81 (2H, т, $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 5.3$, NCH_2CH_2); 3.87 (2H, д, $^4J_{\text{NCH}_2\text{C}=\text{CH}} = 0.9$, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{Het}$); 3.74 (2H, т, $^3J_{\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}} = 5.3$, CH_2O); 3.98 (1H, д, д, 1H, $^4J = 6.8$, *цис*- $\text{H}-\text{CH}_2$); 4.16 (1H, д, д, $^4J = 14.6$, *транс*- $\text{H}-\text{CH}_2$); 6.43 (1H, д, д, $^4J_{\text{цис}} = 6.8$, $^4J_{\text{транс}} = 14.6$, $=\text{CH}$); 6.64 (1H, д, т, $^3J_{3-4} = 3.7$, $^4J_{\text{HC}=\text{CCH}_2\text{N}} = 0.9$, 3-H); 6.69 (1H, д, $J_{4-3} = 3.7$, 4-H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 86.73 ($=\text{CH}_2$), 151.56 ($=\text{CH}$), 67.22 (CH_2O), 47.56 (NCH_2CH_2), 48.50 ($\text{Het}-\text{CH}_2\text{N}$), 143.46 ($\text{C}_{(2)}$), 123.81 ($\text{C}_{(3)}$), 125.49 ($\text{C}_{(4)}$), 128.32 ($\text{C}_{(5)}$). Найдено: С 49.60; Н 5.55; Cl 16.57; N 6.23; S 14.53. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClNOS}$. Вычислено: С 49.65; Н 5.51; Cl 16.32; N 6.43; S 14.71.

Хлорид (2-винилоксиэтил)аммония (5). Смешивают 4.2 г (25 ммоль) хлорида **1** и 2.2 г (25 ммоль) аминоэфира **2** без растворителя. Реакция идет с саморазогревом до 50 °С и заканчивается за 6 ч. Образующуюся стекловидную массу заливают диэтиловым эфиром. При стоянии выпадают светло-бежевые кристаллы, получают 2 г (выход 65%) соли **5**, т. пл. 40–41 °С, хорошо растворимой в воде и хлороформе. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д., J (Гц): 3.03 (2H, т, ³J_{CH₂CH₂} = 5.3, NCH₂CH₂); 3.90 (2H, т, ³J_{CH₂CH₂} = 5.3, CH₂O); 4.03 (1H, д. д, ⁴J = 6.6, *цис*-H=CH₂); 4.20 (1H, д. д, ⁴J = 14.3, *транс*-H=CH₂); 6.49 (1H, д. д, ⁴J_{*цис*} = 6.6, ⁴J_{*транс*} = 14.3, =CH). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 88.38 (=CH₂); 150.88 (=CH); 63.58 (CH₂O); 39.18 (NCH₂CH₂). В масс-спектре молекулярный ион не зафиксирован, имеются осколочные ионы, m/z: 30 (CH₂O), 42 (C₂H₂O), 61 (NH₃CH₂CH₂O). Найдено, %: С 38.79; Н 8.27; Cl 28.89; N 11.25. С₄H₁₀ClNO. Вычислено, %: С 38.86; Н 8.09; Cl 28.74; N 11.33.

Соль **5** неустойчива и при стоянии в течение 8–10 сут оплавляется и превращается в коричневое масло. В эфирном маточнике методом хромато-масс-спектрометрии и ЯМР обнаружены непрореагировавший хлорид **1** и амин **4**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. А. Трофимов, *Гетероатомные производные ацетилена*, Наука, Москва, 1981, 114.

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: vlad@irioch.irk.ru*

*Поступило в редакцию 25.05.2000
После доработки 23.07.2001*