ПОЛУЧЕНИЕ N – ПРОПАРГИЛЗАМЕЩЕННЫХ АМИНОВ

И.А.АБДУГАФУРОВ, Н. МАДИХАНОВ. А.А.МУЗАФФАРОВ

Ушбу мақолада пропаргилалмашган гетероҳалқали аминлар олишга оид адабиётларда мавжуд маълумотлар келтирилган. Таҳлил кўрсатишича, пропаргил фрагменти гетероҳалқадаги азот атомига метилен группа орқали бирикади.

***Калит сўзлар**: пропаргил, аминлар, N–пропаргиламин, коденсирланган гетероҳалқа, пропаргилбромид*

В настоящей статье приводится краткий обзор литературы о получении N – пропаргилзамещенных аминов. Анализ данных показывает, что пропаргилный фрагмент связан с аминным атомом азота через метиленовую группу.

***Ключевые слова**: пропаргил, амины, N–пропаргиламин, конденсированные гетроциклические соединения, бромистый пропаргил*

This article contains a short review of references on receiving the N-propargil related amins. The provided analysis show that propargil fragment is closely connected with with atoms of Nitrat through the methilen group.

***Key words**: propargil, N- propargilamin, bromide propargil, condensed hetrocyclic unit.*

Конденсированные гетроциклические соединения, содержащие различные гетероатомы, привлекают особое внимание не только химиков – теоретиков, но и специалистов, занимающихся прикладной химией. Это связано с недостаточной изученностью их химических свойств. С другой стороны, большое количество производных этих соединений используется в сельскохозяйственной и медицинской практике. Поэтому ведутся систематические исследования по трансформации природных соединений и их синтетических аналогов.

Известно, что соединения, содержащие пропаргильные группы, обладают гербицидным, фунгицидным, фармакологическим и другими ценными свойствами. Кроме того, в литературе мало освещены данные относительно производных гетероциклических аминов, имеющих в своей молекуле тройную связь, в частности, пропаргиловые остатки.

В связи с этим синтез новых производных N – пропаргилзамещенных аминов, установление их строения, изучение их химических свойств, а также получение ценных продуктов для практического применения, является актуальной задачей.

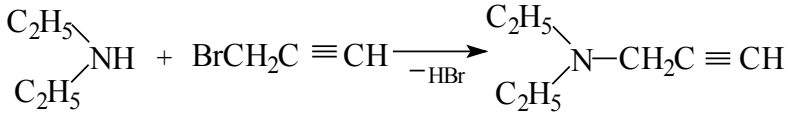
В отличие от инаминов пропаргиламинами называются соединения, содержащие пропаргильный фрагмент, который непосредственно связан с аминным атомом азота через метиленовую группу.

В настоящем обзоре приводятся некоторые методы введения пропаргильного фрагмента в алифалческие, ароматические и гетероцик-лические амины.

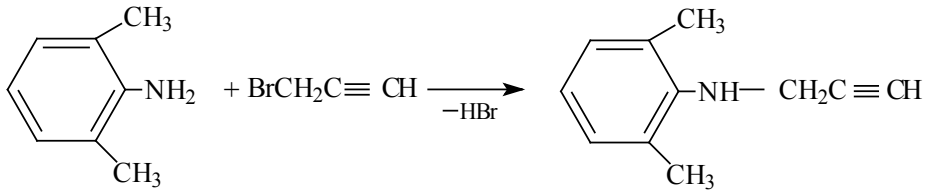
Одним из общих методов введения пропаргильного фрагмента по атому кислорода органических спиртов считается взаимодействие пропаргилгалогенидов с различными органическими соединениями, содержащими ОН группу в щелочной среде при кипячении реакционной смеси. [1] Для получения N-пропаргилзамещенных соединений эти условия несколько изменяются в зависимости от строения исходных аминов.

По патентным данным, [2] N,N-диэтилпропаргиламин образуется при взаимодействии диэтиламина с бромистым пропаргилом в абсолютном бензоле. Реакция протекает в присутствии триэтиламина. В начальной стадии реакцию проводят при температуре ниже 10 °С, затем реакционную массу перемешивают при температуре 40-45 °С в течение 3 часов.

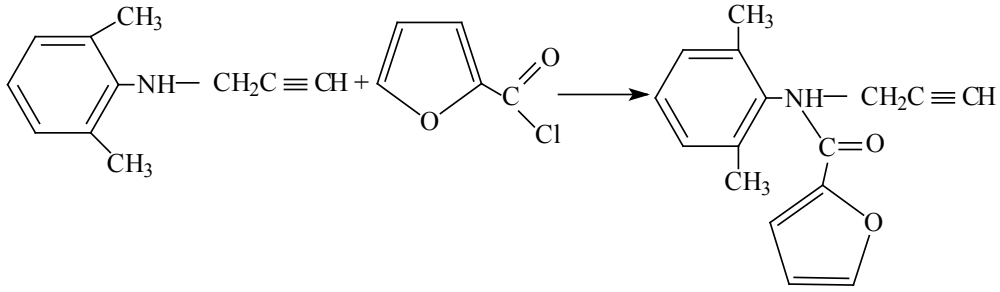
Реакция протекает по схеме:



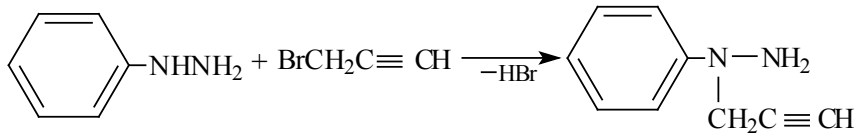
Кипячение бромистого пропаргила с производными анилина в течение часа в среде спирта в присутствии карбоната натрия приводит к образованию N – замещенных пропаргиланилинов [3]:



Однако, авторы не обсуждают образование моно- или дипропаргилзамещенных производных анилина. Но они доказывают присутствие – NH– группы, т.е. образование монопропаргилзамещенного анилина ацилированием хлорангидридом 2-фуранкарбоновой кислоты:



Взаимодействием фенилгидразина с бромистым пропаргилом при 20-22^{0}C в течение 20 часов, в отсутствии растворителя получены [4] пропаргилзамещенные фенилгидразины с хорошим выходом.:



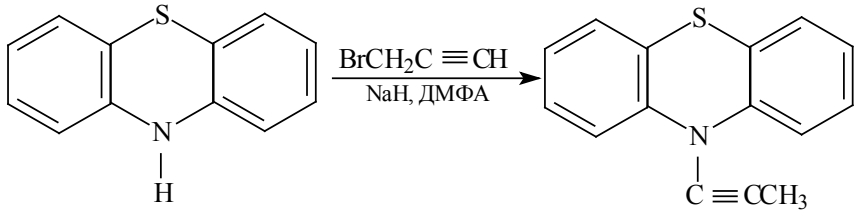
Авторы работы не объясняют, почему реакция присоединения не протекает по аминогруппе.

Высокая реакционная способность пропаргилгалогенидов наглядно представлена в работе [5]. При взаимодействии пропаргилгалогенидов с о- , м-, n – аминофенолами в среде изопропилового спирта (ацетона, этилацетата) в присутствии K_2CO_3 или Na_2CO_3 в зависимости от количества исходного пропаргилгалогенида получены моно-, ди- и тризамещенные аминофенолы или их смеси:



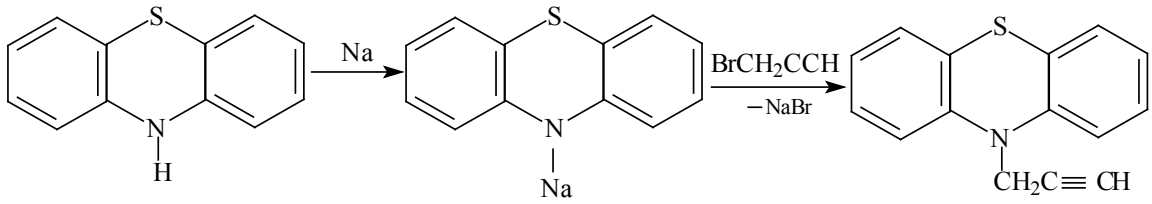
Синтезированные соединения обладают инсектицидным и фунгицидным свойствами.

При взаимодействии фенотиазина с бромистым пропаргилом в среде диметилформамида в присутствии NaH вместо пропаргиламина получали инамин [6]:



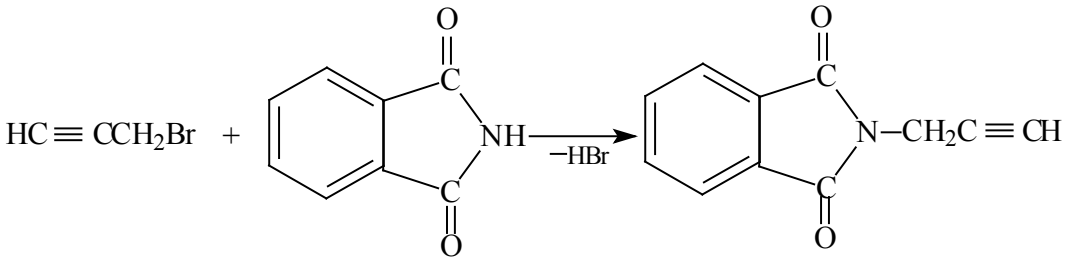
Так, случайно был получен первый представитель инаминов, образование которого объясняется поляризацией терминальной тройной связи к атому азота в условиях реакции.

При мягких условиях в атмосфере аргона в среде сухого ацетонитрила при 20^0C, фенотиазин, реагируя с металлическим натрием, затем пропаргилбромидом, образует N – пропаргилфенотиазин [7]:



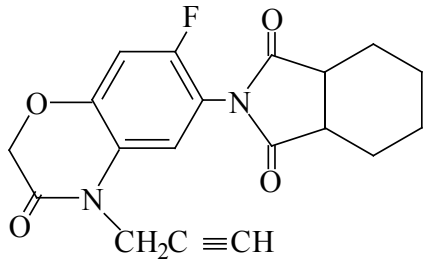
Это соединение, а также N – алкилдитиозин легко изомеризуется в присутствии щелочных аминов в вышеуказанные соединения или его этиленовый енамин.

В условиях синтеза Габриэля из фталимида и пропаргилбромида получен N – пропаргилфталимид [8]:



Известно, что природные соединения группы трополоновых алкалоидов-колхицин и колхамин, применяемые в хемотерапии злокачественных опухолей, обладают высокой токсичностью. С целью понижения токсических свойств колхамина было синтезировано его пропаргиловое производное.

Японскими учеными [9] были синтезированы N–фторфенилтетрагидрофталимиды с конденцированной циклизацией амидной группы, содержащие пропаргилный фрагмент, обладающий высокой эффективностью против сорняков, и имеющий следующую структуру:



Таким образом, из вышеизложенного обзора литературы следует, что данные по синтезу пропаргилзамещенных гетероциклических аминов изучены недостаточно. Всестороннее изучение их строения, химических свойств, а также поиск среди них биологически активных веществ являются актуальной задачей.

Литература:

1. Караев С.Т., Гараева Ш.В. Пропаргиловие эфиры // Успехи химии. 1980,- т.49. вып. 9. – С.1774-1800.

2. Пат. США. 4418079. Conjugated Ketone compounde in preventing platelet thrombosis] Kojima Atsuyuki. Irie Trunimass. Harada Shuichi, Kameno Yoshito, Katsuby Junki, Yamamoto Hisao. – РЖХим. 1984-21087 П.

3. Пат. США. 4372972. N – Substituted alkynyl anilines] Chan Hak. Foon, Rohm Haas Co. – РЖХим. 1984-30326 п.

4. А.с. 857118 (СССР). Способ получения N – пропаргилзамещенных фенилгидразинов / Э.Г.Дарбинян. М.А.Элиазян, А.С.Погосян, С.Г. Мацоян. – Б.И. – 1981. № 31.

5. Пат. США. 32311614. N –(- пропинил – 2) - N, N – ди – (- пропинил - 2) – (- пропинил – 2 оксид) – анилины / Chester E. Paweoski. – Official Gazette. – 1966. – V. 822. – № 4.

6. Гладых Дж. М.З., Хартли Д. Общая органическая химия / Под ред. Д.Бартона и У.Д.Оллиса. – М. Химия. 1982. – Т.3. – С. 105-116.

7. А.с. 1384578 (СССР). Способ получения пропаргил – NH – кислотных соединений / С.М.Фомин, А.Н.Флёров, Г.Н.Герасимов и Э.Н.Телешов. – БИ – 1988. № 12.

8. Brandsmah / Preparative Acetylenic Chemistry. Elsevier, Amsterdam. – 1971 – P. 165 – 166.

9. Пад. Япония. 63-89561. Гербицидная рецептура / Сато Макото Катаока. Масоко Сумитома, Качаку Когое К.К. – РЖ Хим. – 1991. 10 435 П.

Андижон давлат университети,
Андижон қишлоқ хўжалик институти
2013 йил 12 сентябрда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. И.Асқаров)