

С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетилена

Сообщение XII. Присоединение диметиламина к дивинилацетиленовым углеводородам

За последнее время ацетиленовые аминосоединения получили широкое применение в синтезе разнообразных физиологически активных веществ; поэтому разработка простых методов получения ацетиленовых аминов может иметь важное значение для дальнейшего развития работ в области изыскания и синтеза новых химико-фармацевтических препаратов.

Ранее нами было показано [1], что амины присоединяются к винилацетиленовым спиртам с образованием соответствующих аминаоцетиленовых спиртов. Было известно также, что вторичные амины присоединяются к винилацетилену и дают диалкиламино-2-бутины [2].

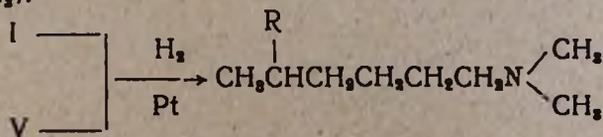
Интересно было выяснить возможность присоединения аминов к дивинилацетиленовым углеводородам, так как успешное осуществление этой реакции дало бы возможность разработать общий метод синтеза винилацетиленовых аминов. Последние могут представить не только синтетический интерес, но могут найти и практическое применение.

Оказалось, что при нагревании смеси водного раствора диметиламина и диенина в течение 30—40 часов, в закрытой ампуле, на кипящей водяной бане, происходит присоединение амина к диенину.

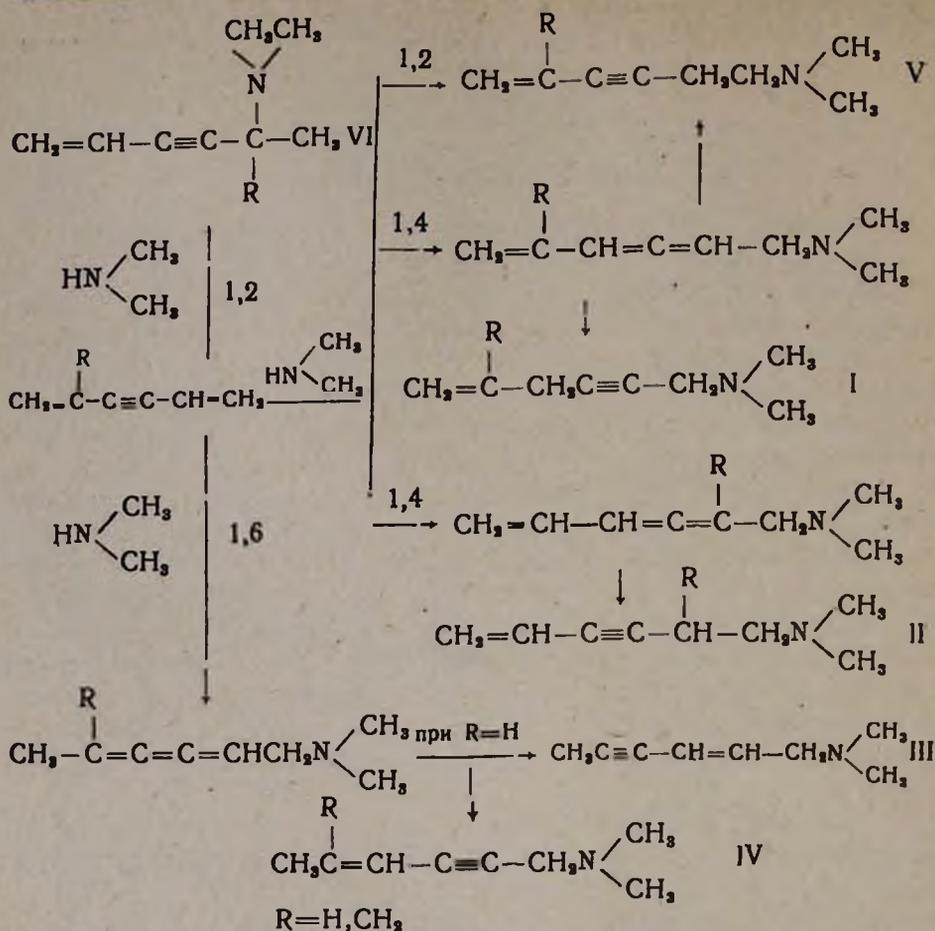
В результате присоединения одной молекулы амина к диенину, в качестве первичного продукта присоединения в положении 1,2, 1,4, или 1,6, можно ожидать образования шести аминов, приведенных на стр. 374. В действительности получают две фракции и несколько граммов высококипящей смеси продуктов, из которой выделить индивидуальное вещество нам не удалось.

Анализ высококипящей смеси показывает, что двум молям углеводорода соответствует один атом азота.

По анализу азота первая и вторая фракции представляют собою моноаминосоединения. При гидрировании в растворе спирта в присутствии платинового катализатора каждое из них поглощает три молекулы водорода и превращается в соответствующий предельный диметиламиногексан (VII, R=H) или 1-диметиламино-5-метилгексан (VII, R=CH₃):



VII

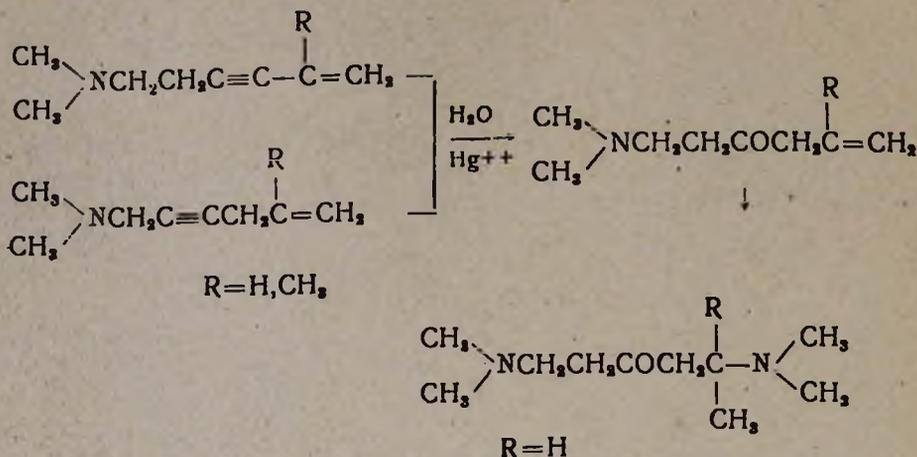


Следовательно амины присоединяются к дивинилацетиленовым углеводородам по незамещенным винильным группам таким образом, что азот становится к крайнему атому углерода. Этим исключается наличие аминов II и VI в полученных нами фракциях.

Для синтеза аминов (IV, R = H, CH₃) мы решили взаимодействием дихлорида (VIII) и диметиламина получить хлорамины (X, R = H, CH₃) с последующим отщеплением от них хлористого водорода. Однако при гидрохлорировании дивинилацетилена [3] и винилизопренилацетилена [4], вопреки литературным данным, были получены два дихлорида изомерного строения (VIII, IX).

Из высококипящего изомера дихлорида (VIII) и диметиламина получен 1-диметиламино-3-хлор-5-алкил-2,4-гексадиен (X), а из низкокипящего дихлорида (IX) — хлорамин (XI). Отщеплением хлористого водо-

Эти данные доказывают, что тройная связь в этих аминах находится между β и γ , а в другом случае—между γ и δ -углеродными атомами, так как при гидратации амина (III), в котором тройная связь находится между δ и ε -углеродными атомами, должен получиться не β , а ε или δ -аминокетон, что не подтверждается экспериментом.



При гидрировании аминов IV (R = H, CH₃) они поглощают по три молекулы водорода и получаются амины VII (R = H, CH₃); аналогичным образом гидрируется амин VI (R = H); при этом получен диметилгексиламин XII (R = H). Наконец при окислении моноаминов I и V (R = H) из первой фракции получены малоновая и муравьиная кислоты, а из второй—щавелевая и муравьиная; выделить при этом соответствующие аминокислоты нам не удалось.

Все вышеизложенное свидетельствует о том, что первая фракция действительно является аллил-ацетиленовым амином (I), а вторая—винилацетиленовым амином (V) и что, следовательно, диметиламин присоединяется к диенинам в положении—1,4.

Экспериментальная часть

Присоединение диметиламина к диенинам. Смесь дивинилацетиленового углеводорода (0,25 моля) и 33%-ного водного раствора диметиламина (0,75 моля) нагревалась на кипящей водяной бане в течение 30—40 часов. Избыток диметиламина удален на водяной бане в легком вакууме, остаток подкислен соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира получено незначительное количество непрореагировавших диенинов. Водные растворы хлоргидратов органических оснований высалены поташем, экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Получены две фракции. Первые фракции представляют собой аллилацетиленовые (I), вторые—винилацетиленовые амины (V). Константы полученных таким путем непредельных аминов приведены в таблице.

Константы синтезированных винилацетиленовых аминов

	Структурная формула	Выход		Т. кип. в °С	Давл. в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ на N в %		Т. пл. пикратата в °С
		общий	каждого амина					найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	
1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	45	20	45-46	11	1,4510	0,8427	39,02	39,80	11,65 11,74	11,38	108-109
2	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$		80	56-57	11	1,4710	0,8410	40,82	39,80	11,80 11,85	11,38	82-84
3	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{N} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	50	10	54-55	10	1,4540	0,8397	44,30	44,41	10,39 10,42	10,21	97-98
4	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$		90	64-65	10	1,4750	0,8331	45,36	44,41	10,70 10,50	10,21	93-94
5	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3$ $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	20		62-63	9	1,4750	0,8375	41,33	39,80	11,00 10,08	11,38	
6	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2$	47		69-70	12	1,4810	0,8460	45,71	44,41	9,89 10,02	10,21	116-117
7	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	24		56-58	11	1,4810	0,8492	40,65	39,80	10,98 10,85	11,38	125-126
8	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	60		68-69	11	1,4820	0,8416	46,30	44,41	10,07 9,98	10,21	67-68

Гидрирование непредельных аминов. 3—5 г соответствующего амина в растворе 20—25 мл этилового спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора; водорода поглотилось рассчитанное количество. При гидрировании аминов I, V ($R=H$) получен диметилгексиламин, т. кип. 128° , n_D^{20} 1,416; т. пл. пикрата 100° [6].

Гидрированием аминов I и VI, ($R=CH_3$) получены 1-диметиламино-5-метилгексан, т. кип. 159° , n_D^{20} 1,4210 [7]; т. пл. пикрата $76-77^\circ$, не дает депрессии с заведомым образцом.

Гидрохлорирование дивинилацетилен. Опыт проводился известным способом [3]; из 120 г ДВА получены:

I фр. $66-68$ при 12 мм, n_D^{20} 1,5170, 42 г;

II фр. $73-75^\circ$ при 11 мм, n_D^{20} 1,5270, 90 г.

Первая фракция представляет собой 3,5-дихлоргексадиен-1,3. Для доказательства строения этого дихлорида, а также для синтеза амина (VII, $R=H$) из него получен соответствующий хлорамин, который оказался неидентичным с хлорамином, полученным из первой фракции [8].

Отщепление хлористого водорода от хлораминов X и XI ($R=H$). К смеси 40 мл абсолютного спирта и 0,13 моля едкого кали, при интенсивном перемешивании в течение 30 минут, было прибавлено по каплям 0,1 моля соответствующего хлорамина, затем смесь кипятилась на водяной бане в течение 3-х часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Константы полученных непредельных аминов приведены в таблице.

Гидрохлорирование винилизопропенилацетилен проводилось по прописи Назарова [4]. И в данном случае получают два изомерных дихлорида.

I фр. $72-73^\circ$ при 14 мм, n_D^{20} 1,4945;

II фр. $79-80^\circ$ при 11, мм, n_D^{20} 1,5110.

Действием диметиламина на эти дихлориды в отдельности получены как описано нами ранее [8], соответствующие хлорамины (X, XI, $R=CH_3$). Во избежание изомеризации полученных аминов в данном случае опыты проводились в сухом эфире.

Отщепление хлористого водорода от хлораминов X, XI, ($R=CH_3$). Опыты проводились как в случае аминов X и XI ($R=H$). Константы полученных винилацетиленовых аминов приведены в таблице.

Винилацетиленовый амин VI ($R=CH_3$). Исходный монохлорид получен известным способом [9]. 0,25 моля монохлорида и 0,6 моля амина нагревались на кипящей водяной бане в течение 10 часов. После отгонки избытка амина на водяной бане в слабом вакууме остаток подкислен, нейтральные продукты экстрагированы. Водный раствор органических оснований высален поташем, экстрагирован эфиром и после осушки сульфатом магния перегнан в вакууме. С 40% выходом получен 2-диметиламино-2-метил-5-гексен-3-ин.

Гидратация амина V (R=H). Смесь 8 г амина, 45 мл воды, 12 г серной кислоты и 0,5 г сернокислой ртути перемешивалась в течение 6 часов при 65—70°. За это время маленькими порциями внесено еще 1,2 г сернокислой ртути. После охлаждения смесь нейтрализована поташем, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и перегнана. Получено 5,2 г 1-диметиламино-5-гексен-3-она, т. кип. 80—105° при 6 мм; n_D^{20} 1,4634.

Присоединение диметиламина к 1-диметиламино-5-гексен-3-ону. Смесь 5 г ненасыщенного аминокетона и 8 мл 25%-ного водного диметиламина нагревалась на водяной бане 5 часов при 60°. Получено 3,2 г 1,5-бис-диметиламиногексен-3-она [5] с т. кип. 90—94° при 4 мм; n_D^{20} 1,4570; т. пл. пикрата 146—147° (из спирта).

Гидратация амина V (R=CH₃). 13 г амина гидратировались как описано выше. Получено 7,8 г 1-диметиламино-5-метилгексен-5-он-3. Т. кип. 70—72° при 4 мм; n_D^{20} 1,4562; d_4^{20} 0,8965 MR_D найдено 48,40; вычислено 49,37.

Найдено %: N 9,14; 8,80;
C₉H₁₇NO. Вычислено %: N 9,02.

При гидрировании этого аминокетона в растворе спирта в присутствии незначительного количества платинового катализатора поглотился один эквивалент водорода и получился 1-диметиламино-5-метилгексанон-3 [5]. Т. кип. 79—80° при 12 мм; n_D^{20} 1,4322; т. пл. пикрата 100°.

В ы в о д ы

1. Установлено, что диметиламин присоединяется к дивинилацетиленовым углеводородам и получают винилацетиленовые амины.

1. Доказано, что диметиламин присоединяется к дивинилацетилену и винилизопропенилацетилену в положении 1,4. Образующиеся при этом алленовые амины под влиянием избытка водного амина изомеризуются в соответствующие винилацетиленовые амины (V) и частично—в аллилацетиленовый амин (I).

3. Показано, что при гидрохлорировании дивинилацетилена и винилизопропенилацетилена получают два дихлорида изомерного строения. Структура этих дихлоридов доказана превращением их, через соответствующие хлорамины, в винилацетиленовые амины и далее—насыщенные амины, которые были идентифицированы с помощью температуры плавления пикратов известных образцов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 5 VII 1958

Յ. 2. Վարդանյան և Շ. 2. Բազանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հազարդում XII. Դիմեթիլամինի միացումը դիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններից

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված է դիվինիլացետիլենային ածխաջրածինների և դիմեթիլամինի փոխազդեցության ռեակցիայի ուսումնասիրությունը:

Պարզված է, որ ջրային դիմեթիլամինի և համապատասխան դիվինիլացետիլենային ածխաջրածնի լառնուրդը փակ ամպուլում եռացող ջրային բաղնիքի վրա տաքացնելիս համապատասխանորեն գոլանում են I և V չհագեցած ամինամիացությունները, որոնց կառուցվածքն ապացուցված է նախնորանց հիդրամմը՝ համապատասխան հազեցած ամինամիացությունների վերածելով, ապա՝ նրանց հիդրատացման և օքսիդացման արդյունքների ուսումնասիրությամբ:

Վերը նշված ռեակցիայի ժամանակ սպասվելիք II, III, IV, և VI, ամինամիացություններից III, IV և VI-ն ստացված են համապատասխանաբար դիվինիլացետիլենի և իզոպրոպենիլ-վինիլացետիլենի հիդրոքլորման արդյունքներին նախ միացնելով դիմեթիլամին և ապա առաջացած ամինոքլորմիացություններից պոկելով քլորաջրածնի մեկ մոլեկուլ: Այդ ճանապարհով ստացված արդյունքները նույնական չեն եղել դիմեթիլամինի և դիվինիլացետիլենային ածխաջրածինների փոխազդեցության ռեակցիայից ստացված արդյունքների հետ: II և VI ամինամիացության առկայությունը ժխտված է հիդրման միջոցով:

Այսպիսով ապացուցված է, որ դիմեթիլամինը միանում է դիվինիլացետիլենային ածխաջրածիններին 1,4 դիրքում, ընդ որում առաջանում են համապատասխան ալիլացետիլենային (I) և վինիլացետիլենային (V) ամինամիացություններ:

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Варданян, Ш. О. Бадаян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ, IX, № 10, 107 (1956); Изв. АН АрмССР, СХН 10, 347 (1957).
2. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. 78, 107 (1956).
3. А. Е. Акопян, ЖПХ 27, 639 (1954).
4. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 138..
5. И. Н. Назаров, С. А. Варданян, ЖОХ 22, 1794 (1952).
6. В. 4 (384).
7. В. 4 (386).
8. С. А. Варданян, С. Г. Мацоян, Г. А. Мусаханян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ, IX, № 10, 29 (1956).
9. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 66..