

Течение реакции при 18—25° при разных соотношениях реагентов

Кол-во хлорида III в г	Кол-во диметил-амин в г	Вода в мл	Время в днях	Обратно получ. хлорид III в г	Амины в г			Смола в г
					IVa	Va	VIa	
25,6	9	2	4	12	1,5	2	4,5	1
25,6	13,5	2	4	4	4,5	2	12	2
25,6	22,5	2	4	—	0,5	0,5	19	2

При 20—35° реакция протекает хорошо (в течение 4—5 дней), при более низких температурах (от -5° до +10°) реакция протекает медленно.

Зависимость течения реакции от времени при 18—23°

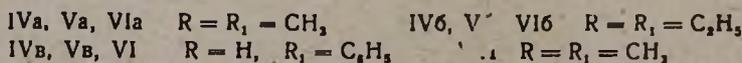
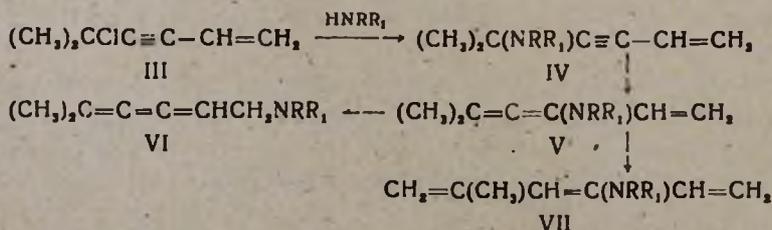
Кол-во хлорида III в г	Кол-во диметил-амин в г	Вода в мл	Время в днях	Обратно получ. хлорид III в г	Общее кол-во полученных аминов в г
25	22	2	1	12	10
25	22	2	2	8	12,3
25	22	2	4	—	22
25	22	2	7	—	19
25	22	2	9	—	15,7

При 50° реакция завершается в течение 1—2 часов, но замечается и осмоление продуктов реакции. При 70° и выше выход продуктов становится незначительным вследствие осмоления продуктов реакции.

Зависимость течения реакции от температуры

Кол-во хлорида III в г	Кол-во диметил-амин в г	Вода в мл	Продолжительность реакции	Т. в °С	Обратно получ. хлорид III в г	Общее кол-во полученных аминов в г	Смола в г
26	50	5	4 дня	22—25	0,5	18	1
26	50	5	1 час	50	1	13,5	6
26	50	5	3 часа	50	—	4	18

Установлено, что с увеличением молекулярного веса алифатических аминов скорость реакции уменьшается, а в случае анилина реакция идет еще легче:



Алленовые (V) и кумуленовые (VI) амины очень неустойчивые соединения: они быстро осмоляются, что затрудняет работу с ними.

Отдельным экспериментом показано, что в условиях реакции винилацетиленовые (IV) и алленовые (V) амины подвергаются перегруппировке с образованием алленовых (V) и кумуленовых (VI) аминов соответственно.

При более подробном изучении этой реакции выяснился, на наш взгляд, очень интересный факт. Когда реакционная смесь после завершения реакции подвергается обработке, т. е. подкисляется соляной кислотой и после экстракции нейтральных продуктов высаливается поташом (при этом температура реакционной смеси на короткий срок поднимается от 30 до 60°), получают все три амина (IV, V, VI) с преобладанием амина (VI). Однако если обработку реакционной смеси вести при более низких температурах (10—20°), наряду с амином (VI) в небольшом количестве образуется также амин (VII).

Строение полученных аминов доказано спектральным анализом, а в некоторых случаях гидрированием и гидратацией.

В спектрах поглощения аминов IVa, IVб (рис. 1А и 2А) наличие частот 1610—1615 $см^{-1}$ и 3085—3100 $см^{-1}$ характеризует одностепенную винильную группу в сопряженном виде. Тройная связь характеризуется слабой полосой при 2215—2230 $см^{-1}$. Убывание интенсивности сопряженной тройной связи объясняется экранированием этой связи аминогруппой.

В полном спектре аминов Va и Vб частота поглощения 1960 $см^{-1}$, которая характеризует наличие аллена, обнаружена слабой интенсивностью. В аминах VIa и VIб (рис. 1С и 2С) найден ряд интенсивных полос в области 2060, 1610—1700, 1360, 1200, 1030—1060, 870 $см^{-1}$. Эти данные полностью совпадают с данными, полученными Шубертом и сотрудниками в спектрах бутатриена [7]. Из приведенных спектров видно, что при переходе от аминов IV к аминам VI частота в области 2050—2060 $см^{-1}$ возрастает (последнее предполагается отнести к группировке алленового строения), одновременно исчезают валентные колебания, относящиеся к СН (в =CH₂) и наряду с этим появляется ряд дополнительных полос в области 1600—1700 $см^{-1}$. Интерпретация спектров в области низких частот показала, что неплоское деформационное колебание =CH₂-группы при 900 $см^{-1}$ в ходе изомеризации от аминов IV к VI исчезает и усиливаются колебания при 1030—1060 $см^{-1}$. Одновременно появляется частота при 2060—2070 $см^{-1}$. Этот факт дает основание предполагать, что частоты 2060—2070 $см^{-1}$ и 1030—1060 $см^{-1}$ связаны между собой: первая частота является обертоном второй. Как показывают спектральные данные, нам не удалось выделить в совершенно чистом виде амины V.

Интересно отметить то обстоятельство, что, по-видимому, перескок аминогруппы от третичного углерода к первичному энергетически более выгоден.

При гидрировании амина (IVa) в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора при атмосферном давлении

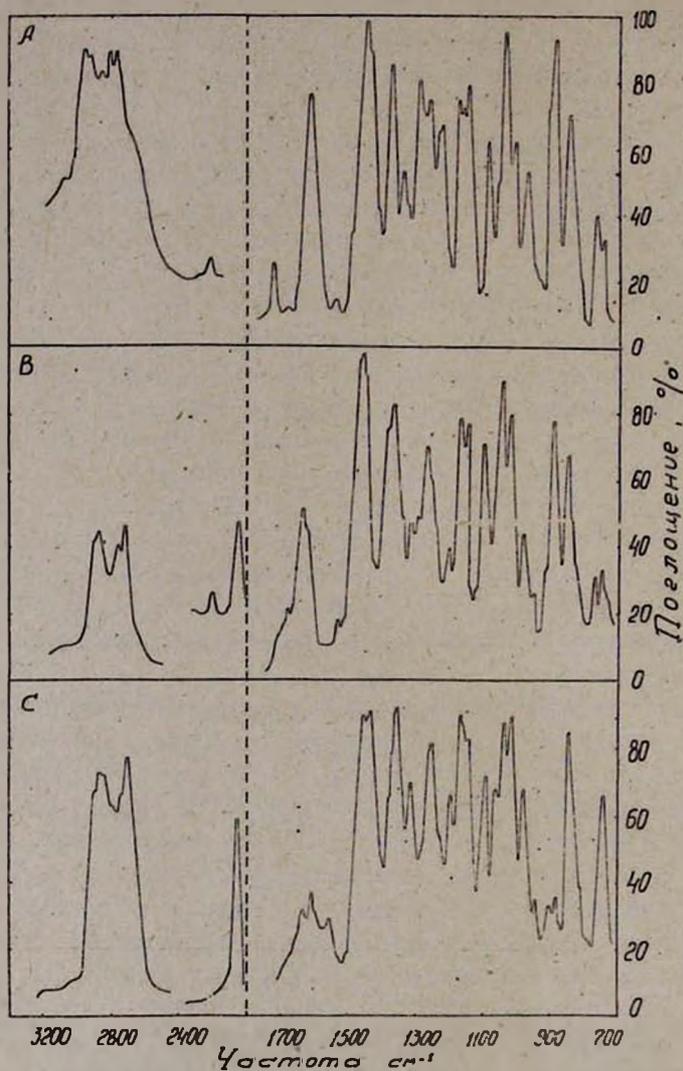


Рис. 1.

аминов (Va) и (VIa) в присутствии никелевого катализатора, протравленного платиновым катализатором под давлением водорода, были выделены соответствующие насыщенные амины (VIII, IX, X). Амин (X) оказался идентичным с известным образцом [5]. Надо отметить, что амины (V и VI) не гидрируются в присутствии Pt-катализатора в спиртовом растворе:

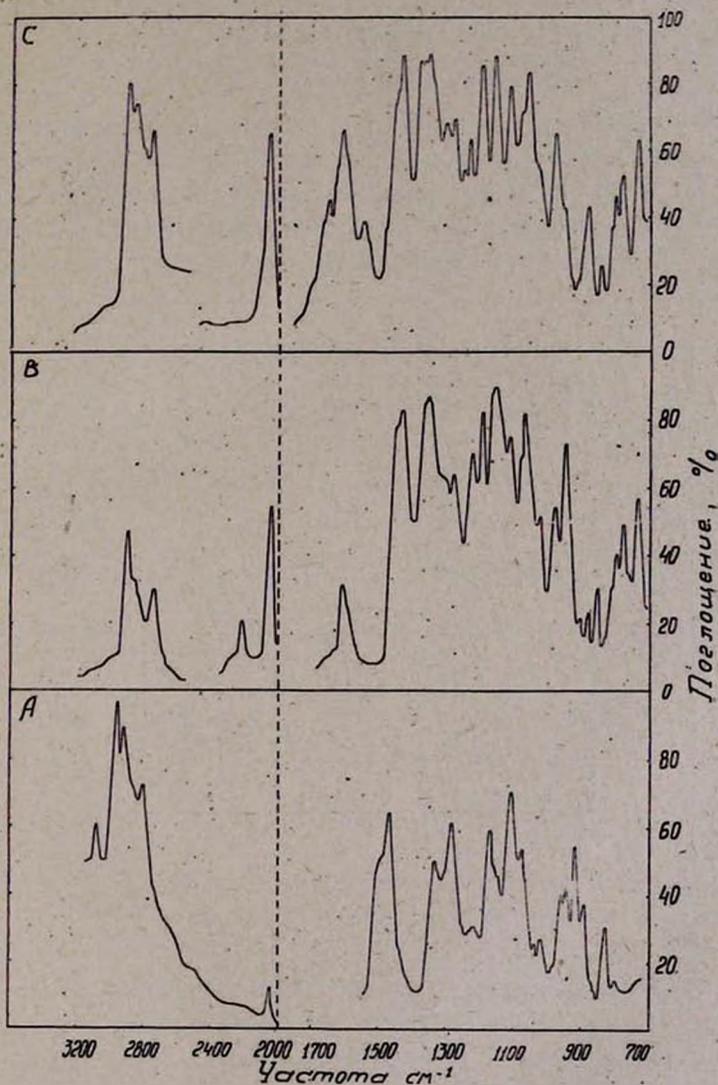
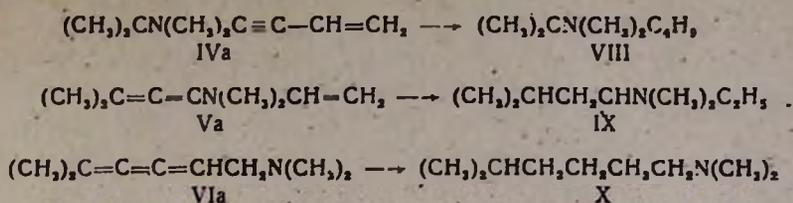


Рис. 2.

При гидратации аминов (IVa, б; Va, б; Via, б) в растворе разбавленной серной кислоты или в водноспиртовом растворе ожидалось три аминокетона (XI, XII, XIII):

Экспериментальная часть

Взаимодействие диметиламина с диметилвинилэтинилхлорметаном. Смесь 140,5 г (1,1 моля) диметилвинилэтинилхлорметана и 10 мл воды насыщена 105 г диметиламина (2,3 моля) и оставлена при комнатной температуре на шесть дней. Реакционная смесь подкислена соляной кислотой, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,2 г исходного хлорида. Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. После двухкратной перегонки* получено: I фракция 9 г, которая представляет собой винилацетиленовый амин (IVa); т. пл. пикрата 116°, что совпадает с литературными данными [5]; II фракция 35 г—алленовый амин (Va) и III фракция 67 г—кумуленовый амин. Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Константы синтезированных аминов

Амины	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ N в %		Т. пл. пикрата в °С
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
IVa	64—65/5	1,4780	0,8436	45,97	45,23	9,62	10,23	116—117
б	73—75/5	1,4692	0,8558	53,71	54,46	9,11	8,48	67
в	93/2	1,5562	0,9780	59,44	59,77	7,84	7,57	
Va	45/1	1,5012	0,8402	48,05	46,30	9,74	10,23	169—170
б	89—91/10	1,4940	0,8511	56,44	55,55	8,28	8,48	215—217
в	99/2	1,5674	0,9755	62,00	60,83	8,07	7,57	
VIa	53/20	1,5158	0,8371	49,41	46,30	9,76	10,23	165
б	97—100/10	1,5060	0,8552	57,32	55,55	8,49	8,48	92—93
в	115/3	1,5725	0,9750	62,47	60,83	8,00	7,57	

Если обработку реакционной смеси вести при 10—20° путем непрерывного перемешивания и охлаждения, наряду с кумуленовым амином (VIa), по-видимому, в небольшом количестве получается также триеновый амин (VII), который идентифицировать нам не удалось; он имеет т. кип. 55—60° при 3 мм; n_D^{20} 1,5280; В ИК спектрах обнаружена частота незамещенной винильной группы очень слабой интенсивности.

Взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана с диэтиламином. Смесь 64,2 г (0,5 моля) диметилвинилэтинилхлорметана, 73 г (1 моль) диэтиламина и 10 мл воды оставлена в течение 6 дней. После обычной обработки выделены обратно 13 г хлорида, 8 г винилацетиленового амина (IVб), 15 г алленового амина (Vб), а также 23 г ку-

* Как в этом, так и в остальных случаях полученные соединения разогнаны на колонке в 15 теоретических тарелок.

муленового амина (VIb). Константы полученных соединений приведены в таблице.

Взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана с анилином.
Смесь 64,2 г (0,5 моля) диметилвинилэтинилхлорметана, 186 г (2 моля) анилина и 10 мл воды оставлена при комнатной температуре в течение 6 дней. После обычной обработки выделены 10 г винилацетиленового амина (IVв), 7 г алленового амина (Vв) и 42 г кумуленового амина (VIв); смолистый остаток 9 г. Константы полученных аминов приведены в таблице.

Изомеризация 5-метил-5-диметиламино-1-гексен-3-ина (IVa).
3,5 г 5-метил-5-диметиламино-1-гексен-3-ина (т. кип. 62° при 5 мм, p_D^{20} 1,4815) обработаны избытком соляной кислоты до кислой реакции, смесь насыщена диметиламиноом (2 г) и оставлена в течение 4 дней при комнатной температуре. После обычной обработки выделены 0,6 г 5-метил-3-диметиламиногексатриена-1,3,4 (Va), т. кип. 69° при 10 мм; p_D^{20} 1,5050, и 0,9 г 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 (VIa), т. кип. 65° при 5 мм; p_D^{20} 1,5139; пикрат, т. пл. 165°; смолистый остаток 1 г.

Изомеризация 5-метил-3-диметиламиногексатриена-1,3,4 (Va).
Смесь 6 г 5-метил-3-диметиламиногексатриена-1,3,4 (т. кип. 51° при 3 мм; p_D^{20} 1,5050), 1 мл воды и 7 г диметиламина оставлена в течение 8 дней при комнатной температуре. После обычной обработки выделено обратно 1,5 г исходного амина (Va) и 3 г 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 (VIa), т. кип. 53° при 2 мм; p_D^{20} 1,5140; пикрат, т. пл. 165° (из спирта).

Гидрирование 5-диметиламино-5-метил-1-гексен-3-ина (IVa).
2 г 5-диметиламино-5-метил-1-гексен-3-ина гидрировались в 10 мл абсолютного этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Поглощено рассчитанное по теории количество водорода (0,98 л). После обработки выделено 1,8 г 5-метил-5-диметиламиногексана (VIII), т. кип. 151—152°; p_D^{20} 1,4132, d_4^{20} 0,7742. MR_D найдено 46,08, вычислено 47,70.

Найдено %: N 10,56

$C_9H_{21}N$. Вычислено %: N 9,79.

Пикрат, т. пл. 72—73° (из спирта).

Гидрирование 3-диметиламино-5-метилгексатриена-1,3,4 (Va).
16 г амина (Va) гидрировались в 30 мл спирта в присутствии платинового катализатора под давлением водорода в 16 атм. После соответствующей обработки выделено 15 г 3-диметиламино-5-метилгексана (IX), т. кип. 58° при 15 мм; p_D^{20} 1,4209, d_4^{20} 0,7804. MR_D найдено 46,45, вычислено 47,70.

Найдено %: N 10,28

$C_9H_{21}N$. Вычислено %: N 9,79.

Т. пл. пикрата 69—70° (из спирта).

Гидрирование 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 (VIa).

а) 5 г амина гидрировались в 10 мл абсолютного этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Наблюдалось поглощение водорода. Через два дня смесь полностью осмоляется.

б) 16 г 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 гидрировались в 30 мл метанола в присутствии никелевого катализатора, протравленного платиновым катализатором, под давлением водорода в 16 атм. Получено 13 г 1-диметиламино-5-метилгексана (X), т. кип. 60° при 15 мм, n_D^{20} 1,4225; константы совпали с литературными данными [5]; т. пл. пикрата 76° (из спирта).

Гидратация 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 (VIa).

А. В водном растворе. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещено 120 мл воды, 10 мл серной кислоты, 3 г сернокислой ртути и 13 г амина (VIa) (т. кип. 54° при 3 мм, n_D^{20} 1,5150). При непрерывном перемешивании смесь нагревалась в течение 6 часов при 50–65°. Охлажденный щелочной раствор промывает эфиром; после отгонки эфира остатка не обнаружено. Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом. Выделившийся слой экстрагирован эфиром, остаток высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получены: I фракция 4,1 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она (XIIa), т. кип. 72–73° при 4 мм; n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 0,8951; т. пл. пикрата 105° (из спирта), проба смешения не дает депрессии с пикратом известного образца [8]. Спектр поглощения показывает замещенную винильную группу, сопряженную с карбонильной группой (рис. 3).

II фракция 5,5 г является 1-диметиламино-5-метил-2-гексен-4-оном (XIIIa), т. кип. 79° при 3 мм; n_D^{20} 1,4460, d_4^{20} 0,9109. M_{RD} найдено 45,37, вычислено 47,26.

Найдено %: N 9,21

$C_9H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,09.

Т. пл. пикрата 74–75° (из спирта). Спектр показывает замещенную винильную группу, сопряженную с карбонильной группой (рис. 3).

Б. В метаноле. Аналогично вышеописанному смесь 180 мл метанола, 25 мл воды, 15 мл серной кислоты, 3 г сернокислой ртути и 25 г амина (VIa) нагревалась в течение 6 часов при температуре кипения смеси. Продукт обработан обычным образом. Нейтральных продуктов не оказалось. Получены: 9 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она (XIIa), т. кип. 63° при 2 мм; n_D^{20} 1,4568; т. пл. пикрата 105°; смешанная проба не дает депрессии с заведомым образцом, и 2 г 1-диметиламино-5-метил-2-гексен-4-она (XIIIa), т. кип. 71° при 2 мм; n_D^{20} 1,4470; т. пл. пикрата 74° (из спирта). Остаток 3 г.

Гидратация 3-диметиламино-5-метилгексатриена-1,3,4 (Va).

Смесь 10 мл воды, 7 мл серной кислоты, 2 г сернокислой ртути и 12 г амина (VIa) (т. кип. 46° при 1 мм, n_D^{20} 1,5020) нагревалась 5 часов

при 60—65°. После обычной обработки выделены 6 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она (XIIa), т. кип. 74—75° при 4 мм; n_D^{20} 1,4592; т. пл. пикрата 105° (из спирта), и 3 г 1-диметиламино-5-метил-2-гексен-4-она (XIIIa), т. кип. 79—80° при 3 мм; n_D^{20} 1,4480; т. пл. пикрата 74° (из спирта).

Гидратация амина (IVб). Смесь 3 г 5-метил-5-диэтиламино-1-гексен-3-ина (IVб), 45 мл воды, 5 мл серной кислоты и 1 г сернокислой ртути нагревалась при 55—65° в течение 6 часов. После обычной обработки выделено 1,7 г 1-диэтиламино-5-метил-4-гексен-3-она, т. кип. 100° при 10 мм; n_D^{20} 1,4612; т. пл. пикрата 70°. Эти данные хорошо совпадают с литературными [9].

В ы в о д ы

1. При нуклеофильном замещении хлора в диметилвинилэтинил-хлорметане обнаружена новая ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка.

2. Синтезированы ранее недоступные алленовые и кумуленовые амины и изучены их некоторые превращения.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 VI 1963

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Օ. Բադյանյան և Ա. Վ. Մուսեղյան

ՎԻՆԻԼԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XLV: Վինիլացեթիլենային ամինների սինթեզը և փոխարկումները (ացեթիլեն-ալլեն-կումուլենային վերախմբավորումը վինիլացեթիլենային սիստեմներում)

Ս մ փ ո փ ո ռ մ

Դիմեթիլվինիլէթիլէթիլումէթանում քլորի՝ ամիններով նուկլեոֆիլ տեղակայման ժամանակ նկատվել է, որ նորմալ տեղակալված պրոդուկտների հետ մեկտեղ առաջանում են նաև վերախմբավորման պրոդուկտներ: Ապացուցվել է, որ վերախմբավորման այդ պրոդուկտները իրենցից ներկայացնում են ալլենային (V) և կումուլենային (VI) ամիններ, որոնց կառուցվածքը հաստատվել է սպեկտրալ անալիզով և քիմիական ճանապարհով: Ուսումնասիրվել են ստացված վինիլացեթիլենային (IV), ալլենային (V) և կումուլենային (VI) ամինների որոշ փոխարկումները, մասնավորապես հիդրման և հիդրատացման ռեակցիաները: Ցույց է տրված, որ կումուլենային ամինների հիդրատացմամբ ստացվում են չհագեցած ամինկետոններ (XI, XII), իսկ հիդրումով՝ համապատասխան հագեցած ամիններ (X):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Фишер, Усп. химии 27, 589 (1958).
2. D. Cofman, J. Am. Chem. Soc. 57, 1978 (1935); H. Carothers, Патент США 2.110.199 [С. А. 32, 3418 (1935)].

3. *И. Н. Назаров, Э. А. Мاستрюков*, Изв. АН СССР, ОХН **1958**, 335, 460.
4. *Л. А. Петров, И. А. Маретина*, ЖОХ **29**, 2458 (1959); **30**, 696 (1960); *М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева*, Изв. АН СССР, ОХН **1959**, 1690.
5. *С. А. Вартамян, Ш. О. Еаданян*, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 343 (1958).
6. *И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков*, Изв. АН СССР, ОХН **1942**, 66.
7. *W. M. Shubert, T. H. Liddicoet, W. A. Lapka*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 569 (1952).
8. *И. Н. Назаров, С. А. Вартамян*, ЖОХ **22**, 1794 (1952).
9. *И. Н. Назаров, А. Х. Хсменко*, Изв. АН СССР, ОХН **1944**, 226.