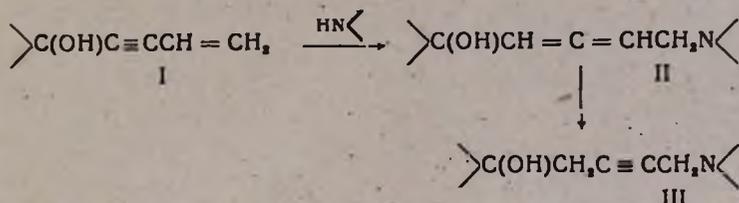


С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян и Р. Г. Агабабян

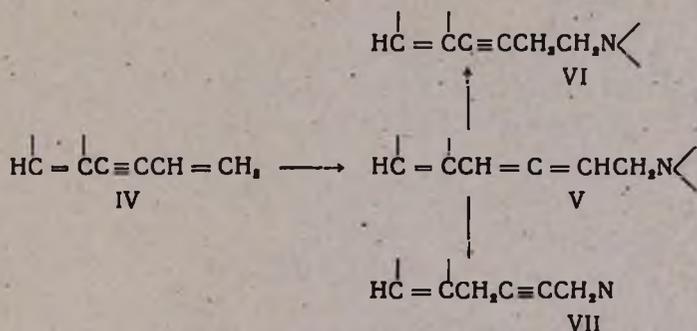
Химия винилацетилена

LI. Присоединение аминов к диалкиламинометилвинилацетиленам

Установлено [1], что амины присоединяются к винилацетиленовым спиртам (I) в положении 1,4 с образованием алленовых (II) и ацетиленовых (III) аминоспиртов:



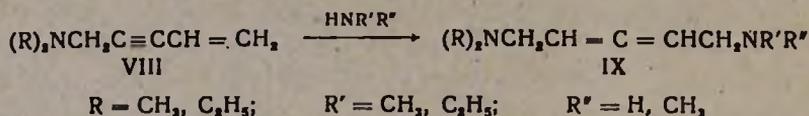
Показано также [2], что присоединение аминов к дивинилацетиленовым соединениям (IV) протекает аналогично с образованием алленовых аминов (V), которые в условиях эксперимента изомеризуются в соответствующие винил- (VI) и аллилацетиленовые (VII) аминосоединения:



При этом установлено, что в случае монозамещенных диенинов (IV) промежуточные алленовые амины (V) изомеризуются в аллил- (VII) и винилацетиленовые (VI) аминосоединения с преобладанием последних, а в случае двузамещенных диенинов (IV) единственным продуктом реакции являются винилацетиленовые амины (VI).

Представляло интерес изучить реакцию присоединения аминов к диалкиламиновинилацетиленам (VIII), которая дала бы возможность синтезировать целый ряд тетраалкилдиаминоалленовых соединений. Гидратацией последних можно получить тетраалкилдиаминокетоны, являющиеся хорошими исходными соединениями для синтеза биологически активных веществ.

При нагревании смеси водных растворов аминов с диалкиламинометилвинилацетиленами (VIII) в автоклаве в течение 10—20 часов при 100—120° образуются соответствующие алленовые диаминосоединения (IX):

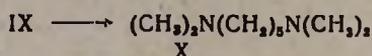


При более продолжительном нагревании или при проведении реакции в присутствии избытка аминов, а также при более высоких температурах (130°) алленовые диамины (IX) не изомеризуются в ожидаемые ацетиленовые диамины.

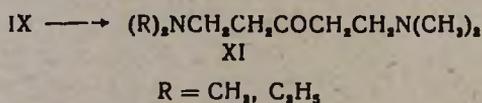
Строение полученных аминов (IX) доказано спектральным анализом и некоторыми их превращениями.

В ИК-спектрах аминов (IX) найдено характерное для соединений алленового строения интенсивное поглощение при 1940—1960 см⁻¹. В спектрах полностью отсутствовали полосы поглощения, характерные для ацетиленовой связи.

При гидрировании диамина (IX, R=R'=R''=CH₃) в присутствии никелевого катализатора, протравленного платиновым катализатором под давлением водорода, выделен 1,5-бис-(диметиламино)-пентан (X), константы которого совпали с литературными данными [3]:



При гидратации аминов (IX) в водном растворе серной кислоты в присутствии сернокислой ртути получены бис-(β-диалкиламино)-пентан-3-оны (XI); некоторые из них были идентифицированы с известными образцами [4]:



Экспериментальная часть

Присоединение диметиламина к диметиламинометилвинилацетилену. а) Смесь 21,8 г (0,2 моля) диметиламинометилвинилацетилена [5] и 90 мл 13%-ного (0,2 моля) водного диметиламина нагревалась в автоклаве при 100—110° в течение 10 часов. Затем избыток диметиламина удалялся, органические основания высаливались поташом, экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 7,5 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3 (IX, R=R'=R''=CH₃); т. кип. 86—87° при 12 мм; n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 0,8505. MR_D найдено 50,56; вычислено 50,70.

Найдено %: N 18,44

$C_9H_{13}N_2$. Вычислено %: N 18,18.

Дипикрат, т. пл. 122—123° (из спирта).

Найдено %: N 17,75

$C_{21}H_{24}O_{14}N_8$. Вычислено %: N 18,33.

В ИК-спектре найдена характеристическая частота алленовой группировки с сильной интенсивностью при 1943 см^{-1} .

б) Смесь 32,7 г (0,3 моля) диметиламинометилвинилацетилена и 300 мл 25%-ного (1,8 моля) водного диметиламина нагревалась в автоклаве при 100—110° в течение 10 часов. После обычной обработки выделено 27 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3 (IX, $R=R'=R''=CH_3$); т. кип. 86° при 12 мм; n_D^{20} 1,4700.

Дипикрат, т. пл. 123°.

Гидрирование 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3 (IX, $R=R'=R''=CH_3$). Раствор 4 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3 в 20 мл этилового спирта гидрировался в автоклаве в присутствии никелевого катализатора, протравленного платиновым катализатором под давлением водорода в 15 атмосфер.

Выделено 3 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентана (X); т. кип. 183—185° при 680 мм; 72—73° при 13 мм; n_D^{20} 1,4470; d_4^{20} 0,8273. MR_D найдено 51,02; вычислено 51,64.

Найдено %: N 18,25

$C_9H_{13}N_2$. Вычислено %: N 17,72.

Дипикрат, т. пл. 140° (из спирта) [3].

Гидратация 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3 (IX, $R=R'=R''=CH_3$). Смесь 4 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентадиена-2,3, 40 мл 7%-ного водного раствора серной кислоты и 0,5 г сернокислой ртути нагревалась при 70—80° в течение 6 часов. После соответствующей обработки выделено 2,5 г 1,5-бис-(диметиламино)-пентан-3-она; т. кип. 88° при 20 мм; n_D^{20} 1,4630; т. пл. диоксалата 155—156°, что совпадает с литературными данными [5].

Присоединение диэтиламина к диметиламинометилвинилацетилену. Смесь 17 г диметиламинометилвинилацетилена, 150 мл 25%-ного водного диэтиламина аналогично вышеописанному нагревалась при 100—110° в течение 18 часов. После обработки выделено 7 г 1-диметиламино-5-диэтиламинопентадиена-2,3 (IX, $R=CH_3$, $R'=R''=C_2H_5$); т. кип. 100—102° при 15 мм; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 0,8436. MR_D найдено 59,54; вычислено 58,78.

Найдено %: N 15,09

$C_{11}H_{22}N_2$. Вычислено %: N 15,38.

В ИК-спектре найдена характеристическая частота алленовой группировки при 1940 см^{-1} .

Дипикрат, т. пл. 176—177° (из спирта).

Найдено %: N 17,61
 $C_{23}H_{28}O_{14}N_8$. Вычислено %: N 17,03.

Присоединение метиламина к диметиламинометилвинилацетилену. Смесь 15 г диметиламинометилвинилацетилена и 150 мл 25%-ного водного метиламина нагревалась при 105—115° в течение 18 часов. Выделено 3,5 г 1-метиламино-5-диметиламинопентадиена-2,3 (IX, R=CH₃, R'=H, R''=CH₃); т. кип. 81—84° при 11 мм; n_D^{20} 1,4690; d_4^{20} 0,8810. MR_D найдено 48,81; вычислено 49,64.

Найдено %: N 19,67
 $C_8H_{16}N_2$. Вычислено %: N 20,00.

В ИК-спектре найдена частота алленовой группировки при 1950 см⁻¹.

Присоединение диметиламина к диэтиламинометилвинилацетилену. Смесь 10 г диэтиламинометилвинилацетилена [4] и 100 мл 25%-ного водного диметиламина нагревалась при 120° в течение 20 часов. Выделено 3,4 г 1-диметиламино-5-диэтиламинопентадиена-2,3 (IX, R=CH₃, R'=R''=C₂H₅); т. кип. 92° при 8 мм; n_D^{20} 1,4680.

Дипикрат, т. пл. 176° (из спирта).

Присоединение диэтиламина к диэтиламинометилвинилацетилену. Смесь 13,8 г диэтиламинометилвинилацетилена и 100 мл 25%-ного водного диэтиламина нагревалась при 150° в течение 15 часов. Выделено 3,7 г 1,5-бис-(диэтиламино)-пентадиена-2,3 (IX, R=R'=R''=C₂H₅); т. кип. 120—123° при 10 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,8606. MR_D найдено 68,57; вычислено 69,18.

Найдено %: N 14,03
 $C_{13}H_{20}N_2$. Вычислено %: N 13,33.

ИК-спектр показывает характеристическую частоту алленовой группировки при 1940 см⁻¹.

Гикрат, т. пл. 115—117° (из спирта).

Гидратация 1-диметиламино-5-диэтиламинопентадиена-2,3 (IX, R=CH₃, R'=R''=C₂H₅). Смесь 1,5 г диметиламино-5-диэтиламинопентадиена-2,3, 10 мл 10%-ной серной кислоты и 0,2 г сернокислой ртути нагревалась в течение 4 часов при 50—60°.

После обработки выделен 1 г 1-диметиламино-5-диэтиламинопентанона-3 (XI, R=CH₃, R'=R''=C₂H₅); т. кип. 92° при 11 мм; n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,8584. MR_D найдено 64,52; вычислено 60,88.

Найдено %: N 14,33
 $C_{11}H_{24}ON_2$. Вычислено %: N 14,00.

В ы в о д ы

1. Амины присоединяются к диалкиламинометилвинилацетиленам в положении 1,4 с образованием алленовых диаминов, которые в усло-

Виях опыта не подвергаются изомеризации в соответствующие ацетиленовые диамины.

2. Изучены некоторые превращения полученных алленовых диаминов, в частности их гидратация и гидрирование.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 XI 1963

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բազանյան և Ռ. Գ. Սղարարյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LI. Ամինների միացումը դիակիրամինամերիվինիլացետիլեններից

Ա մ ֆ ո ֆ ու մ

Շարունակելով մեր նախկին ուսումնասիրությունները վինիլ- և դիվինիլացետիլենային սիստեմներին ամինների միացման ռեակցիայի շուրջը, այս աշխատանքում ցույց է տրված, որ ամինները դիակիրամինամերիվինիլացետիլենների միանում են 1,4-դիրքում, առաջացնելով ալլենային դիամիններ, որոնք փորձի պայմաններում իզոմերացման չեն ենթարկվում:

Ուսումնասիրված են սինթեզված ալլենային դիամինների մի քանի փոխարկումները, հատկապես նրանց հիդրոլիզ և հիդրատացումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТН 9, 107 (1956); ХН 10, 348 (1957); 12, 37 (1959); 13, 133 (1960).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 343 (1958); 13, 141 (1960).
3. Bellst. 4, 4 Ver., 1 Erg., 421.
4. H. M. E. Cardwell, J. Chem. Soc. 1950, 1056.
5. D. E. Cofmann, J. Am. Chem. Soc. 57, 1978 (1935).