

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.4+547.333

Химия винилацетилена

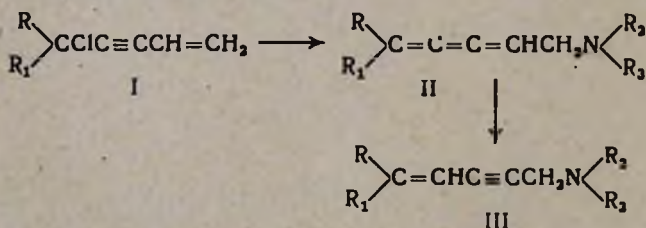
LXXV. Ацетилен-аллен-кумуленовая перегруппировка при замещении хлора аминами в винилацетиленовых хлоридах

С. А. Вартанян, Ш. О. Бадавян и А. В. Мушегян

Реакция замещения хлора аминами в диэтилвинилэтинилхлорметане и метилбутилвинилэтинилхлорметане протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку, с образованием кумуленовых и винилацетиленовых аминов. Изучены некоторые превращения, в частности гидратация и гидрирование полученных кумуленовых и винилацетиленовых аминов.

Ранее нами было установлено, что при замещении хлора аминами в диалкилвинилэтинилхлорметане реакция протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку и наряду с винилацетиленовыми аминами получают также алленовые и кумуленовые амины [1].

Оказалось, что взаимодействие диметил- и диэтиламинов с метилбутилвинилэтинилхлорметаном (I, $R=CH_3$, $R_1=C_4H_9$) а также с диэтилвинилэтинилхлорметаном (I, $R=R_1=C_2H_5$) протекает аналогично вышеописанному — через перегруппировку, и вместо ожидаемых винилацетиленовых и алленовых аминов получают кумуленовые (II) и винилацетиленовые (III) амины:



IIa, IIIa, $R=R_1=C_2H_5$, $R_2=R_3=CH_3$; IIб, IIIб, $R=C_4H_9$, $R_1=R_2=R_3=CH_3$;

IIв, IIIв, $R=C_4H_9$, $R_1=CH_3$, $R_2=R_3=C_2H_5$; IIIг, $R=R_1=R_2=R_3=C_2H_5$.

Образование винилацетиленовых аминов (III), по-видимому, протекает изомеризацией кумуленовых аминов (II) в условиях реакции. Структура полученных соединений (II и III) доказана спектральным анализом и химическим путем. В ИК-спектрах аминов IIa, IIб, IIв (рис. 1А, 2А, 3А) характерное поглощение, относящееся к валентным

колебаниям кумуленовой двойной связи, лежит в области 2046 см^{-1} и 2052 см^{-1} . Наряду с этим обнаружена и частота 1030 см^{-1} и слабые взаимно перекрывающиеся полосы в области $1610\text{—}1670\text{ см}^{-1}$, которые также характерны для кумуленовых соединений. Слабые поглощения в области 2200 см^{-1} , 1952 см^{-1} и 1610 см^{-1} (последнее характерно как для ацетилена, так и для сопряженного винила) свидетельствуют о частичной загрязненности кумулена винилацетиленом и алленом.

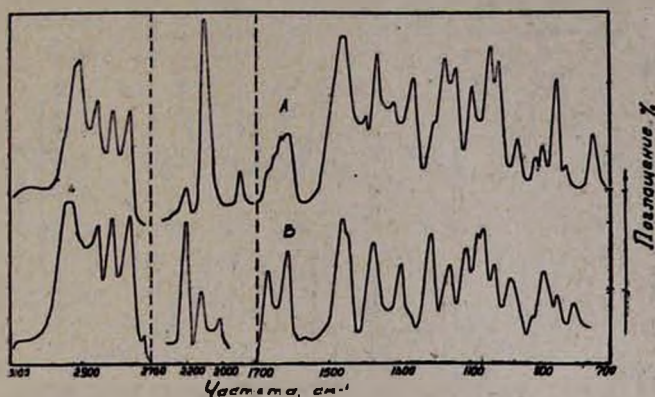


Рис. 1.

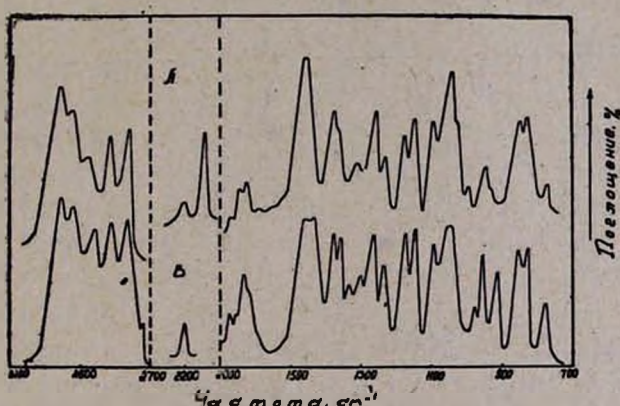


Рис. 2.

Как видно из обоих рисунков [1A, 2A], колебательные деформационные и скелетные частоты в основном сходны между собой (исключение составляет только изменение интенсивности в области деформационных колебаний CH_2). Частичное смещение ($5\text{—}10\text{ см}^{-1}$) остальных частот можно объяснить существованием *цис-транс*-изомеров, проявляемых в спектре (рис. 2A). В спектрах соединений IIIa, IIIб и IIIв (рис. 1B, 2B и 3B) найдены характерные частоты сопряженной двойной связи с ацетиленом, которые соответственно лежат в области $1620\text{—}1625\text{ см}^{-1}$ и 2200 см^{-1} . Частоты, характерные для незамещенной винильной группы, нами не обнаружены.

При гидратации аминов (IIб и IIIб) в водно-спиртовом или водном растворе в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты получается один и тот же аминокетон (IV). Аналогично протекает гидратация и амина (IIIа).

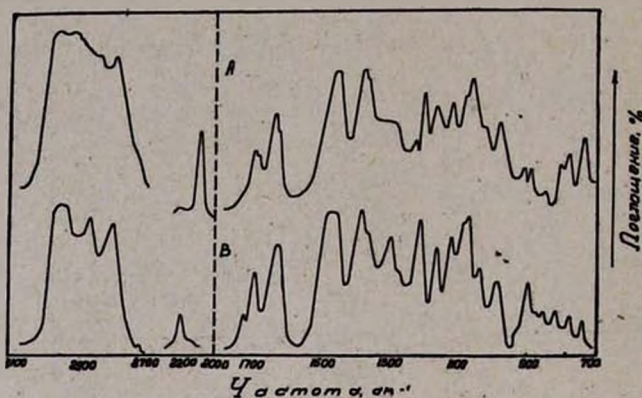
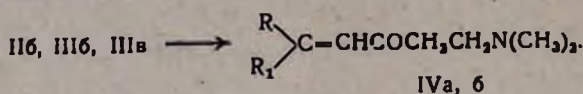


Рис. 3.

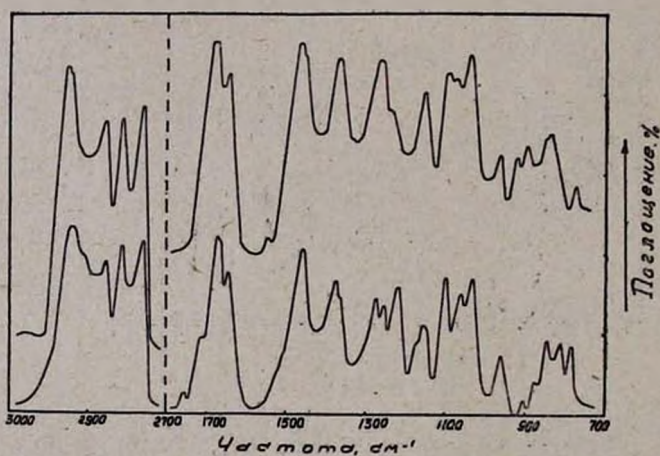


Рис. 4.

В спектрах аминов IV (рис. 4А, В) найдены интенсивные полосы 1644 см^{-1} и 1676 см^{-1} , первая из которых относится к двойной связи, а вторая — к карбонильной группе. Понижение частот от нормальных значений винильной и карбонильной групп составляет около 30 и 50 см^{-1} , которое явно свидетельствует о взаимной сопряженности обеих групп.

Гидрирование амина (IIб) в спиртовом растворе в присутствии никеля Ренея под давлением водорода 15 атм. и амина (IIIб) в при-

сутствии платинового катализатора привело к образованию 1-диметиламино-5-метилнона (V).

Приведенные выше данные полностью подтверждают приписываемое аминам строение (II и III).

Экспериментальная часть

Исходные метилбутилвинилэтинил- и диэтилвинилэтинилкарбинолы синтезированы по ранее разработанной в нашей лаборатории методике [2]. Константы диэтилвинилэтинилкарбинола совпадали с литературными данным [3]. Бутилвинилэтинилкарбинол получен с 87%-ным выходом; т. кип. $75-78^\circ$ при 4 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,8821; M_{RD} найдено 48,42, вычислено 47,54. Найдено %: C 78,74; H 10,80. $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: C 78,95; H 10,52.

Метилбутилвинилэтинилхлорметан. Из 76 г метилбутилвинилэтинилкарбинола известным способом [4] получено 68 г (выход 85%) метилбутилвинилэтинилхлорметана (I, $R=CH_3$, $R_1=C_4H_9$); т. кип. 76° при 10 мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9367. M_{RD} найдено 51,87, вычислено 51,14; Найдено %: Cl 20,77. $C_{10}H_{15}Cl$. Вычислено %: Cl 20,82.

1-Диметиламино-5-этил-4-гептен-2-ин. Смесь 15,6 г (0,1 моля) диэтилвинилэтинилхлорметана [4], 22,5 г (0,5 моля) диметиламина и 1 мл воды оставлена в течение семи дней. Затем избыток диметиламина удален в слабом вакууме, остаток подкислен соляной кислотой до кислой реакции, экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния, после отгонки эфира в остатке ничего не обнаружено. Водный раствор солей органических оснований нейтрализован поташем, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Выделено 12 г 1-диметиламино-5-этил-2-гептен-3-ина (IIa); т. кип. 72° при 5 мм; n_D^{20} 1,4792; d_4^{20} 0,8540; M_{RD} найдено 54,80, вычислено 54,46; Найдено %: N 9,17. $C_{11}H_{19}N$. Вычислено %: N 8,48.

Все остальные опыты проведены аналогичным образом.

1-Диметиламино-5-этилгептатриен-2,3,4. Из 15,6 г (0,1 моля) диэтилвинилэтинилхлорметана, 9 г (0,2 моля) диметиламина и 1 мл воды выделено 6,9 г 1-диметиламино-5-этил-2-гептен-3-ина с т. кип. $71-72^\circ$ при 5 мм; n_D^{20} 1,4800 и 4 г 1-диметиламино-5-этилгептатриена-2,3,4 (IIa), т. кип. 86° при 2 мм; n_D^{20} 1,4914, d_4^{20} 0,8431; M_{RD} найдено 56,71, вычислено 55,53. Найдено %: N 7,95. $C_{11}H_{19}N$. Вычислено %: N 8,48.

1-Диметиламино-5-метил-4-нонен-2-ин. Из 17 г (0,1 моля) метилбутилвинилэтинилхлорметана и 18 г (0,4 моля) диметиламина в присутствии 1 мл воды получено 15 г 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-2-ина (IIIб), т. кип. $80-82^\circ$ при 3 мм; n_D^{20} 1,4804; d_4^{20} 0,8534; M_{RD} найдено 59,64, вычислено 59,08. Найдено %: N 7,34. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,82.

1-Диметиламино-5-метилнонатриен-2,3,4. Из 34 г (0,2 моля) метилбутилвинилэтинилхлорметана и 18 г (0,4 моля) диметиламина в присутствии 2 мл воды выделено 7 г 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-2-ина, т. кип. 80—82° при 3 мм; n_D^{20} 1,4800 и 11 г 1-диметиламино-5-метилнонатриена-2,3,4 (IIб), т. кип. 92—93° при 4 мм, n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 0,8426; MR_D найдено 62,27, вычислено 60,15. Найдено %: N 7,56. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,82.

1-Диэтиламино-5-метил-4-нонен-2-ин. Из 17 г (0,1 моля) метилбутилвинилэтинилхлорметана, 22 г (0,3 моля) диэтиламина в присутствии 1 мл воды выделено 6 г 5-метил-1,5-нонадиен-3-ина, т. кип. 64° при 11 мм; n_D^{20} 1,4968; d_4^{20} 0,8222; MR_D найдено 44,66, вычислено 45,38, Найдено %: C 89,05, H 10,39. $C_{10}H_{14}$. Вычислено %: C 89,55, H 10,44. Выделено также 4,5 г 1-диэтиламино-5-метил-4-нонен-2-ина (IIIв), т. кип. 100—101° при 6 мм; n_D^{20} 1,4772; d_4^{20} 0,8803; MR_D найдено 66,46, вычислено 68,32. Найдено %: N 6,55. $C_{14}H_{23}N$. Вычислено %: N 6,83.

1-Диэтиламино-5-этил-4-гептен-2-ин. Из 15,6 г (0,1 моля) диэтилвинилэтинилхлорметана и 22 г (0,3 моля) диэтиламина в присутствии 2 мл воды выделено: 4 г 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина, т. кип. 64° при 11 мм; n_D^{20} 1,4998 [3] и 2,9 г 1-диэтиламино-5-этил-4-гептен-2-ина (IIIг), т. кип. 99—100° при 6 мм; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 0,8794; MR_D найдено 62,23, вычислено 63,70. Найдено %: N 7,21. $C_{13}H_{23}N$. Вычислено %: N 7,33.

1-Диэтиламино-5-метилнонатриен-2,3,4. Из 17,5 г (0,1 моля) метилбутилвинилэтинилхлорметана и 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина в присутствии 1 мл воды выделено 4 г 1-диэтиламино-5-метил-4-нонен-2-ина (IIIв), т. кип. 100° при 6 мм; n_D^{20} 1,4791 и 3 г 1-диэтиламино-5-метилнонатриена-2,3,4 (IIв), т. кип. 110° при 5 мм; n_D^{20} 1,4989; d_4^{20} 0,8634; MR_D найдено 70,39, вычислено 69,38. Найдено %: N 6,27. $C_{14}H_{23}N$. Вычислено %: N 6,83.

Гидратация 1-диметиламино-5-этил-4-гептен-2-ина. Смесь 3 г 1-диметиламино-5-этил-4-гептен-2-ина, 45 мл 10%-ной серной кислоты и 1 г сернокислой ртути нагревалась при 60° в течение 4 часов. После обработки выделено 2 г 1-диметиламино-5-этил-4-гептен-3-она (IVб), т. кип. 87—90° при 5 мм; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 0,9084; MR_D найдено 56,16, вычислено 56,48. Найдено %: N 7,67. $C_{11}H_{21}ON$. Вычислено %: N 7,64.

Гидратация 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-2-ина. Аналогично, из 4 г 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-2-ина в 50 мл 10%-ной серной кислоты в присутствии 1 г сернокислой ртути выделено 3 г 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-3-она (IVа), т. кип. 107—108° при 6,5 мм; n_D^{20} 1,4720; d_4^{20} 0,9097; MR_D найдено 60,63, вычислено 59,08, Найдено %: N 6,98. $C_{13}H_{23}ON$. Вычислено %: N 7,10.

Гидратация 1-диметиламино-5-метилнонтриена-2,3,4. Из 4 г 1-диметиламино-5-метилнонтриена-2,3,4 в 50 мл 10%-ной серной кислоты в присутствии 1 г сернокислой ртути получено 2 г 1-диметиламино-5-метил-4-нонен-3-она (IVa), т. кип. 108° при 6 мм; n_D^{20} 1,4694; d_4^{20} 0,9065. Найдено %: N 7,41. $C_{12}H_{23}ON$. Вычислено %: N 7,10.

Гидрирование 1-диметиламино-5-метилнонтриена-2,3,4. 6 г 1-диметиламино-5-метилнонтриена-2,3,4 гидрировалось в 10 мл спирта в присутствии никеля Ренея под давлением 15 атм. Получено 4,2 г 1-диметиламино-5-метилнонана (V), т. кип. 71° при 4 мм; n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 0,7936; M_{R_D} найдено 61,38; вычислено 61,55. Найдено %: N 7,44. $C_{12}H_{27}ON$. Вычислено %: N 7,56.

Гидрирование 1-диметиламино-5-метил-4-нона-3-ина. 3 г 1-диметиламино-5-метил-4-нона-3-ина гидрировалось в 10 мл спирта в присутствии платинового катализатора по Адамсу. Получено 1,5 г 1-диметиламино-5-метилнонана (V), т. кип. 78° при 6 мм; n_D^{20} 1,4398; d_4^{20} 0,7930. Найдено %: N 7,31. $C_{12}H_{27}N$. Вычислено %: N 7,56.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 VI 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

ԼXXV. Ացետիլեն-ալլեն-կումուլենային վերախմբավորում՝ վինիլացետիլենային քլորիդներում քլորը ամիններով տեղակալելիս

Պ. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բազանյան և Ս. Վ. Մուսկղյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մենք ցույց էինք տվել, որ, դիմեթիլվինիլեթինիլքլորմեթանում և մեթիլեթինիլքլորմեթանում քլորը ամիններով տեղակալելիս առկայիս ընթացում է վերախմբավորմամբ և սպասվելիք վինիլացետիլենային ամինների հետ միասին ստացվում են նաև ալլենային և կումուլենային ամիններ:

Շարունակելով այդ ուսումնասիրությունները, պարզել ենք, որ դիմեթիլ-վինիլեթինիլքլորմեթանի և մեթիլքլորտիլվինիլեթինիլքլորմեթանի և ամինների փոխազդեցության ռեակցիան ևս ընթանում է վերախմբավորմամբ. առաջանում են կումուլենային (II) և վինիլացետիլենային (III) ամիններ: Ստացված միացությունների կառուցվածքն ապացուցված է ինչպես սպեկտրների օգնությամբ, նույնպես և նրանց մի շարք փոխարկումներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 54 (1963); 17, 505 (1964).
2. С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 107 (1959); С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 449 (1962).
3. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 447.
4. И. Н. Назаров, Л. И. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66.