

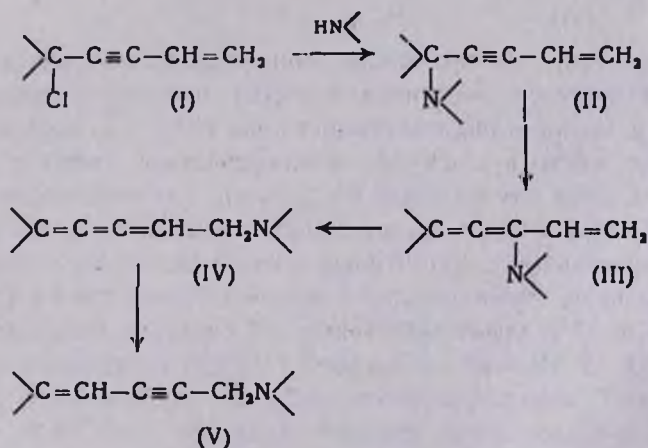
ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

ЛХХХ. АЦЕТИЛЕН-АЛЛЕН-КУМУЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА  
 ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ АМИНАМИ ХЛОРА В ДИАЛКИЛИЗОПРОПЕНИЛ-  
 ЭТИНИЛХЛОРИДАХ

С. А. ВАРТАНЯН, М. Р. БАРХУДАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Замещение хлора аминами в диалкилизопропенилэтинилхлоридах (VII) приводит к образованию кумуленовых аминов (IV), которые в условиях эксперимента гидратируются в соответствующие аминокетоны (IX).

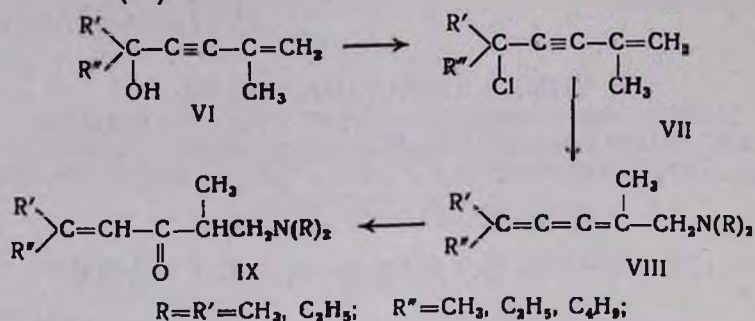
Как было показано ранее [1] при замещении хлора аминами в винилацетиленовых хлоридах (I) реакция протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку, с образованием винилацетиленовых (II), алленовых (III) и кумуленовых (IV) аминов, причем установлено, что с увеличением радикалов полученные кумуленовые амины в условиях реакции изомеризируются в соответствующие амины (V) [2].



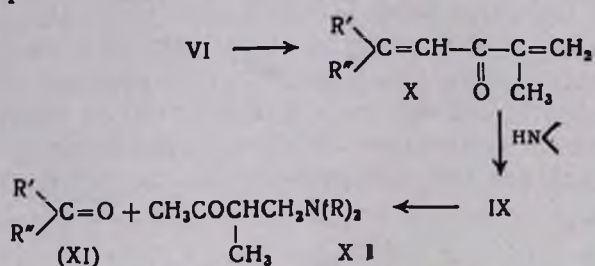
В настоящей работе приводятся результаты, полученные при изучении реакции замещения хлора в диалкилизопропенилэтинилхлоридах (VII). Синтез последних осуществлен из изопропенилэтинидкарбинолов (VI).

Оказалось, что в отличие от своих аналогов—диалкилвинилэтинилхлорметанов (I), диалкилизопропенилэтинилхлорметаны (VII) при комнатной температуре не вступают в реакцию с аминами. Для осуществления этой реакции необходимо длительное нагревание

смеси хлоридов с аминами на кипящей водяной бане. Нам не удалось выделить образующиеся кумуленовые амины (VII), так как последние в условиях опыта гидратируются с образованием ненасыщенных  $\beta$ -аминокетонов (IX).



Аминокетоны (IX) были получены также встречным синтезом. Известным способом [3] синтезированы дивинилкетоны (X) и присоединением вторичных аминов к последним, получены  $\beta$ -аминокетоны (IX).



Установлено, что при проведении реакции на кипящей водяной бане образовавшиеся  $\beta$ -аминокетоны (IX) целиком расщепляются на кетон (XI) и метил- $\beta$ -диалкиламинокетоны (XII). По всей вероятности то же имеет место и в случае взаимодействия амина с хлоридами (VII), хотя в этом случае нам не удалось идентифицировать аминокетоны (XII), чем и объясняется снижение выходов аминокетонов (IX).

Аминокетоны (IX), полученные обоими методами, оказались идентичными. Однако, температуры плавления их пикратов (IX,  $R=R'=R''=CH_3$ ) не совпадают. Изучение ИК спектров показало, что аминокетоны (IX,  $R=R'=R''=CH_3$ ; рис. 1 А, В), независимо от способов их получения\* характеризуются частотой карбонильной группы при  $1690 \text{ см}^{-1}$ , и сопряженной двойной связи при  $1610 \text{ см}^{-1}$ , а в случае аминокетона (IX,  $R=R'=CH_3$ ,  $R''=C_4H_9$ ; рис. 2А, В) карбонильной группы при  $1690, 1710 \text{ см}^{-1}$  и сопряженной двойной связи при  $1620 \text{ см}^{-1}$ . Для полной идентификации этих аминокетонов мы воспользовались методом газо-жидкостной хроматографии. Кривые, полученные с помощью газо-жидкостной хроматографии, показали их полную идентичность (рис. 3 и 4). Пики А, А<sup>1</sup> относятся к дивинил-

\* Спектры А относятся к аминокетонам (IX), полученным из хлоридов (VII), а В — из дивинилкетонов (X).

кетонам (X,  $R=R'=R''=CH_3$ ;  $R=R'=CH_3$ ,  $R''=C_4H_9$ ); а В и В<sup>1</sup> к аминокетонам (IX,  $R=R'=R''=CH_3$ ;  $R=R'=CH_3$ ;  $R''=C_4H_9$ ). Появление дивинилкетонов (X) объясняется отщеплением аминогруппы от аминокетонов (IX) при введении их в хроматографическую колонку при 120–130°. Была проведена также хроматографическая идентификация указанных дивинилкетонов (X) и аминокетонов (IX), выделенных обратно из пикратов.

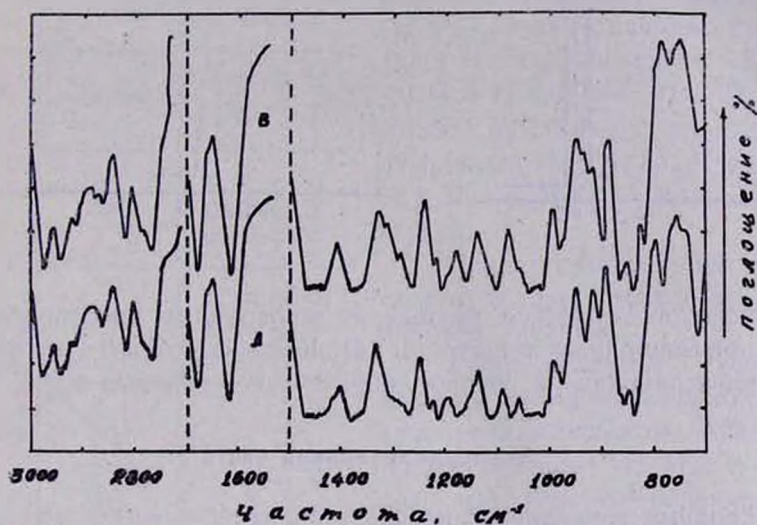


Рис. 1.

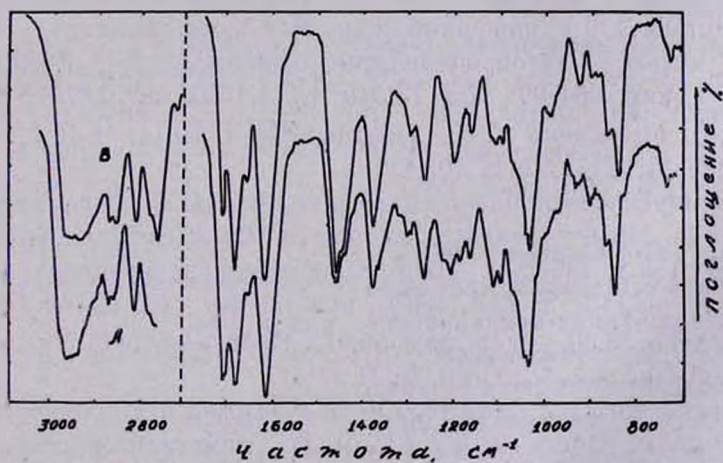


Рис. 2.

При окислении аминокетона (IX,  $R=R'=R''=CH_3$ ), полученного взаимодействием диметилизопропенилэтинилхлорметана с диметиламином выделили ацетон.

Однако пока нам не понятна причина несовпадения температур плавления пикратов.

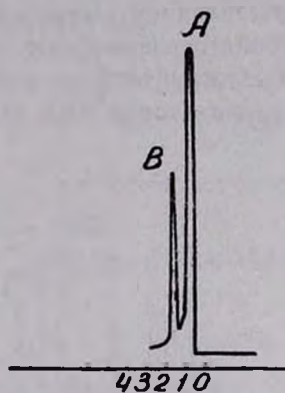


Рис. 3.

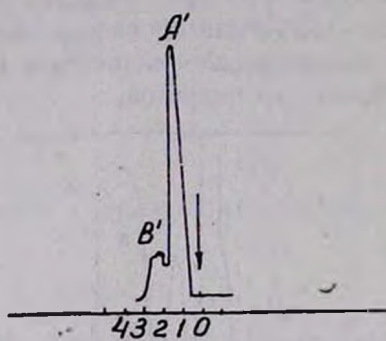


Рис. 4.

Хроматографическое разделение проводилось на приборе с пламенно-ионизационным детектором [4]. Колонка  $200 \times 0,4$  см с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН.

### Экспериментальная часть

Исходные винилацетиленовые хлориды получены известным способом [5]. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

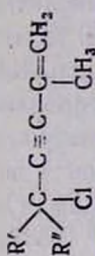
**Метилбутилизопропенилэтинилкарбинол.** Известным способом [6] из 65 г метилбутилкетона и 89 г изопропенилацетилен в присутствии 120 г порошкообразного едкого кали получено 94 г (87,1%) метилбутилизопропенилэтинилкарбинола (VI,  $R' = \text{CH}_3$ ,  $R'' = \text{C}_4\text{H}_9$ ), т. кип.  $98-99^\circ$  при 13 мм;  $n_D^{20}$  1,4740;  $d_4^{20}$  0,8701;  $M_{RD}$  найдено 53,61, вычислено 52,05. Найдено %: С 79,14; Н 10,71.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ . Вычислено %: С 79,52; Н 10,84.

**Этилбутилизопропенилэтинилкарбинол.** Аналогично вышеописанному из 134,8 г этилбутилкетона и 100 г изопропенилацетилен получено 138 г (86,8%) этилбутилвинилэтинилкарбинола (VI,  $R' = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R'' = \text{C}_4\text{H}_9$ ), т. кип.  $106^\circ$  при 11 мм;  $n_D^{20}$  1,4740;  $d_4^{20}$  0,8665;  $M_{RD}$  найдено 58,38, вычислено 56,67. Найдено %: С 79,91; Н 11,34;  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ . Вычислено %: С 80,00; Н 11,11.

**Взаимодействие диметиламина с диметилизопропенилэтинилхлорметаном.** Смесь 28,5 г (0,2 моля) диметилизопропенилэтинилхлорметана, 22,5 г (0,5 моля) диметиламина и 3,6 г (0,2 моля) воды нагревалась на кипящей водяной бане в течение 20 часов. После удаления избытка диметиламина реакционная смесь подкислена соляной кислотой, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после удаления эфира, остаток перегнан в вакууме; полу-

Таблица 1

R'	R''	Исходные вещества		Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ на Cl в %	
		карбинол в %	хлористый водород в %						найден	вычисл.	найден	вычисл.
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	74,4	35,0	63,0	47—48/10	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> Cl	1,4780	0,9158	—	—	—	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75,0	28,0	68,2	56—58/10	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> Cl	1,4770	0,9097	48,61	46,16	23,94	24,23
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	30,0	5,3	63,1	85—86/10	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> Cl	1,4782	0,9017	57,94	55,40	18,73	19,07
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	50,0	10,0	68,1	92/10	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> Cl	1,4850	0,9005	63,17	60,01	17,13	17,88



чено обратно 4,1 г исходного диметилизопропенилэтинилхлорметана. Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме: получено 8 г (27,6%) 1-диметиламино-2,5-диметил-4-гексен-3-она (IX, R=R'=R''=CH<sub>3</sub>), т. кип. 93° при 10 мм:  $n_D^{20}$  1,4630;  $d_4^{20}$  0,8875; MR<sub>D</sub> найдено 52,4, вычислено 51,86. Найдено %: N 8,27. C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON. Вычислено %: N 8,29.

Пикрат плавится при 120° (из спирта) и дает депрессию с пикриновой кислотой.

*Взаимодействие диметил-амин с метилэтилизопропенилэтинилхлорметаном.* Аналогично вышеописанному из 31,2 г (0,2 моля) метилэтилизопропенилэтинилхлорметана и 22,5 г (0,5 моля) диметиламина в присутствии 3,6 г (0,2 моля) воды получено 7,8 г (24,5%) 1-диметиламино-2,5-диметил-4-гептен-3-она (IX, R=R'=CH<sub>3</sub>, R''=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 82—85° при 5 мм:  $n_D^{20}$  1,4669;  $d_4^{20}$  0,8764. MR<sub>D</sub> найдено 57,93, вычислено 56,14. Найдено %: N 7,83. C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON. Вычислено %: N 7,65.

Из нейтральных продуктов получено обратно 4,5 г метилэтилизопропенилэтинилхлорметана.

*Взаимодействие диметил-амин с метилбутилизопропенилэтинилхлорметаном.* Из 18,5 г (0,1 моля) метилбутилизопропенилэтинилхлорметана и 11,3 г (0,25 моля) диметиламина в присутствии 1,8 г (0,1 моля) воды ана-

логичным образом получено 6,5 г (34,8%) 1-диметиламино-2,5-диметил-4-нонен-3-она (IX,  $R=R'=CH_3$ ,  $R''=C_4H_9$ ), т. кип. 118—120° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4665;  $d_4^{20}$  0,8643; MR найдено 67,67, вычислено 65,72. Найдено %: N 7,02,  $C_{13}H_{25}ON$ . Вычислено %: N 6,63. Т. пл. пикрата 112—113° (из спирта).

Из нейтральных продуктов получено обратно 5,4 г метилбутилизопропенилэтинилхлорметана.

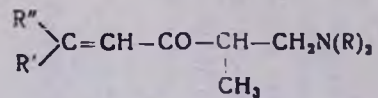
*Взаимодействие диметиламина с этилбутилизопропенилэтинилхлорметаном.* Аналогичным образом из 9,9 г (0,05 моля) этилбутилизопропенилэтинилхлорметана и 5,7 г (0,125 моля) диметиламина в присутствии 0,9 г (0,05 моля) воды выделено 4,5 г (45%) 1-диметиламино-2-метил-5-этил-4-нонен-3-она (IX,  $R=CH_3$ ,  $R'=C_2H_5$ ,  $R''=C_4H_9$ ), т. кип. 144° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4660;  $d_4^{20}$  0,8631; MR<sub>D</sub> найдено 71,78, вычислено 70,34. Найдено %: N 6,34.  $C_{14}H_{27}ON$ . Вычислено %: N 6,22.

*Изомеризация метилбутилизопропенилэтинилкарбинола.* В трехгорлую колбу с обратным холодильником и механической мешалкой помещено 20 г метилбутилизопропенилэтинилкарбинола (VI,  $R'=CH_3$ ,  $R''=C_4H_9$ ), 2 г сернокислой ртути, 0,5 г серной кислоты, 5 мл воды и 60 мл метанола. Смесь нагревалась при 50—60° в течение 6 часов. Затем основная часть метанола отогнана в небольшом вакууме при температуре бани 50°. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт промыт раствором соды, водой, высушен сульфатом магния и после удаления эфира, остаток перегнан в вакууме. Получено 13 г (65%) 2,5-диметил-1,4-нонадиен-3-она (X,  $R'=CH_3$ ,  $R''=C_4H_9$ ), т. кип. 74—75° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4690;  $d_4^{20}$  0,8670; MR<sub>D</sub> найдено 53,31; вычислено 52,07. Найдено %: C 78,95, H 10,90;  $C_{11}H_{18}O$ . Вычислено %: C 79,51; H 10,84.

*Изомеризация этилбутилизопропенилэтинилкарбинола.* Аналогично вышеописанному из 20 г этилбутилизопропенилэтинилкарбинола (VI,  $R'=C_2H_5$ ,  $R''=C_4H_9$ ) в присутствии 2 г сернокислой ртути, 0,5 г серной кислоты, 5 мл воды и 60 мл метанола выделено 15 г (75%) 2-метил-5-этил-1,4-нонадиен-3-она (X,  $R'=C_2H_5$ ,  $R''=C_4H_9$ ), т. кип. 105—106° при 11 мм;  $n_D^{20}$  1,4690;  $d_4^{20}$  0,8654; MR<sub>D</sub> найдено 57,92, вычислено 56,69. Найдено %: C 79,65; H 10,95.  $C_{12}H_{20}O$ . Вычислено %: C 80,00; H 11,11.

*Взаимодействие диметиламина с 2,5-диметил-2,5-гексадиен-4-оном.* а) Смесь 5 г 2,5-диметил-2,5-гексадиен-3-она (X,  $R'=R''=CH_3$ ) и 25 мл 25%-ного водного диметиламина нагревалась в закрытой ампуле на водяной бане при 95° в течение 6 часов. Затем реакционная смесь (после удаления избытка диметиламина) подкислена соляной кислотой, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после удаления эфира в остатке ничего не обнаружено. Водный слой органических оснований высален поташом, экстрагиро-

Таблица 2



R	R'	R''	Исходные вещества		Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ на N, в %		Т. пла. пикрата в °С
			кетон в г	амин водный р-р в мл						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5	25% 25 мл	47,0	84—87/7	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ON	1,4618	—	—	—	8,27	8,29	104
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	5	25% 25 мл	46,7	78—80/5	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ON	1,4610	—	—	—	7,89	7,65	79—80*
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5	50% 16 мл	49,1	88—89/5	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> ON	1,4640	0,8750	62,12	61,10	7,05	6,76	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	5	50% 16 мл	52,1	94—95/4	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> ON	1,4610	0,8689	66,10	65,72	6,67	6,63	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	3	25% 30 мл	31,5	120—122/12	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> ON	1,4640	—	—	—	6,51	6,63	—
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5	25% 50 мл	41,6	128—130/11	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> ON	1,4605	—	—	—	7,89	6,22	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	3	40% 20 мл	34,8	134—135/10	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> ON	1,4630	0,8599	72,05	70,34	6,30	6,22	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5	40% 25 мл	45,7	134—135/6,5*	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> ON	1,4612	0,8584	80,90	79,57	5,40	5,53	—

\* Пикраты следующих соединений не выделяются.

ван эфиром и высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме: получено 2,7 г (67,0%) 1-диметиламино-2-метилбутан-3-она (XII), т. кип. 58—60° при 14 мм;  $n_D^{20}$  1,4270. Найдено %: N 10,85.  $C_7H_{15}ON$ . Вычислено %: N 11,20; т. пл. пикрата 122 [8].

б) Смесь 5 г 2,5-диметил-2,5-гексадиен-3-она (X,  $R'=R''=CH_3$ ) и 25 мл 25%-ного водного диметиламина нагревалась в закрытой ампуле в течение 1,5 часов при 50°. После аналогичной обработки выделено 3,2 г (47,0%) 1-диметиламино-2,5-диметил-4-гексен-3-она (IX,  $R=R'=R''=CH_3$ ), т. кип. 84—87° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,4618;  $d_4^{20}$  0,8875. Найдено %: N 8,27.  $C_{10}H_{19}ON$ . Вычислено %: N 8,29. Пикрат плавится при 104° (из спирта).

Остальные аминокетоны получены аналогичным образом, константы их приведены в таблице 2.

*Окисление 1-диметиламино-2,5-диметил-4-гексен-3-она.* 8 г аминокетона (IX,  $R=R'=R''=CH_3$ ) смешано с 50 мл воды и при перемешивании и охлаждении ледяной водой в течение 1,5 часов к ней прибавлено 15 г мелко растертого перманганата калия. Реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день она перемешивалась 3 часа при комнатной температуре. Перекись марганца была отфильтрована, трехкратно промыта горячей водой (по 20 мл) и после многократной перегонки из головки было выделено 1,5 г динитрофенилгидразона ацетона. Т. пл. 125—126°; не дает депрессии с известным образцом.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 12 X 1966

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

ԼXXX. ԱՑԵՏԻԼԵՆ-ԱԼԼԵՆ-ԿՈՒՄՈՒՆԵՏԱՏՐՆ ՎԵՐԱԵՄՐԱՎՈՐՈՒՄ  
ԴԻԱԿԻԼԻՉՈՎՐՈՊԵՆԻԼՔԵՆԻԼՔԼՈՐԻՂՆԵՐՈՒՄ ՔԼՈՐԸ ԱՄՈՆԵՐՈՎ ՏԵՂԱԿԱԼԵՐՍ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱՐԽՈՒՐԱՐՅԱՆ և Շ. Օ. ԲԱԴՅԱՆՅԱՆ

### Ա մ ֆ ո ֆ ու լ մ

Մեր լաբորատորիայի աշխատակիցները առաջներում ցույց էին տվել, որ դիակիլիլիդինիլացետիլենային քլորիդներում քլորը ամինով տեղակալելիս տեղի է ունենում ացետիլեն-ալլեն-կումուլենային վերախմբավորում, ացետիլենային, ալլենային և կումուլենային ամինների գոյացումով:

Ներկա հաղորդումը նվիրված է այդ վերախմբավորման ուսուցիչի ուսումնասիրմանը դիակիլիլիդոպրոպենիլացետիլենային քլորիդներում (VII) քլորը ամինով տեղակալելիս: Պարզված է, որ ի տարբերություն դիակիլիլիդինիլացետիլենային քլորիդների, (I), դիակիլիլիդոպրոպենիլային քլորիդները