

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.1+547.316.4

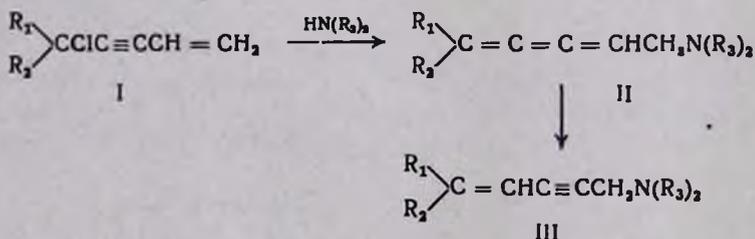
ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

ЛХХХII. АЦЕТИЛЕН-АЛЛЕН-КУМУЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
 ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ В ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ
 И ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

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

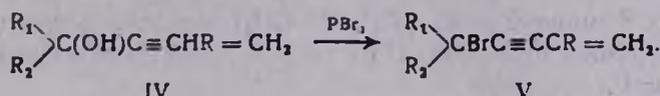
Замещение брома аминами во вторичных и третичных винилацетиленовых бромидов протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку и получаются винилацетиленовые и кумуленовые амины. При замене винилэтинильного радикала на изопропенилэтинильный для протекания реакции необходимо нагревание реакционной смеси: при этом вместо кумуленовых аминов выделены ненасыщенные аминокетоны. Описано получение неизвестных исходных винилацетиленовых галогенидов.

Нами было установлено, что реакция замещения хлора аминами в винилацетиленовых хлоридах протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку [1]. Установлено также, что взаимодействие диметил- и диэтиламинов с метилбутилвинилэтинилхлорметаном и диэтилвинилэтинилхлорметаном протекает аналогично, вследствие чего получают кумуленовые (II) и винилацетиленовые (III) амины. Образование винилацетиленовых аминов (III) объясняется прототропной изомеризацией кумуленовых аминов (II) в условиях реакции [2]:

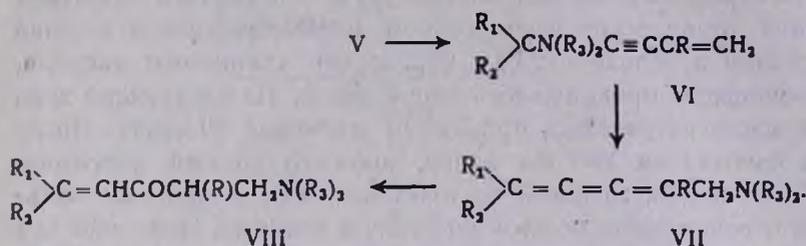


Для установления зависимости направленности реакции перегруппировки от природы галогена изучена реакция замещения брома диалкиламинами в различных винилацетиленовых и изопропенилацетиленовых бромидов (V). Последние были синтезированы из винилацетиленовых и изопропенилацетиленовых спиртов (IV) и трехбромистого фосфора в присутствии пиридина:

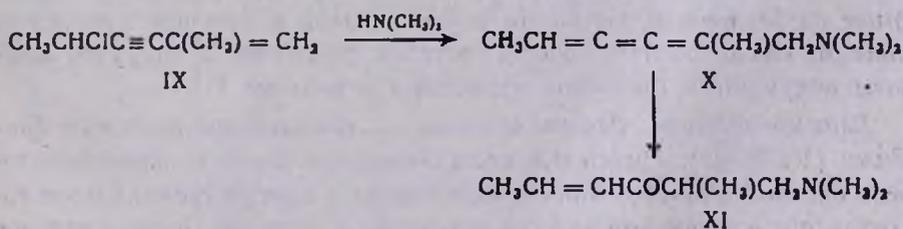
* В экспериментальной работе участвовала Карапетян З. Т.



Показано, что при стоянии смеси винилацетиленовых бромидов (V, R=H) с диметил- или диэтиламинами (в 1:3 молярных соотношениях) при комнатной температуре в течение 5—7 дней образуются амины винилацетиленового (VI) и кумуленового (VII) строения.



Установлено, что в случае третичных винилацетиленовых бромидов основными продуктами реакции являются кумуленовые амины (VII, R=H), а при вторичных винилацетиленовых бромидах преобладают винилацетиленовые амины (VI, R₁=R=H). Замещение хлора аминами в метилизопропенилэтинилхлорметане (IX) протекает аналогично другим третичным хлоридам [3] через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку и образующийся кумуленовый амин (X) гидратируется в соответствующий α,β-ненасыщенный β-аминокетон (XI):



Оказалось, что как при реакции замещения изопропенилэтинилхлоридов, так и изопропенилэтинилбромидов требуется нагревание реакционной смеси на кипящей водяной бане в течение 15—20 часов; при этом вместо кумуленовых аминов (VII, R=CH₃) были выделены α,β-ненасыщенные β-аминокетоны (VIII, R=CH₃), которые оказались идентичными с известными образцами [3].

Строение полученных соединений доказано, как при помощи ИК-спектров, так и идентификацией с известными образцами. В ИК-спектрах винилацетиленовых аминов (VI, R=H) найдено поглощение при 2200—2210, 1600—1610, 3095—3100 см⁻¹ характерное для ацетиленовой группировки, сопряженной с двойной связью и незамещенной винильной группы (—CH в =CH₂), соответственно. В спектрах кумуленовых аминов найдено поглощение при 2058—2060, 1648, 1613 см⁻¹, которое характеризует кумуленовую группировку (VII). В спектрах α,β-не-

насыщенных β -аминокетонов (VIII, $R=CH_3$) найдено поглощение карбонильной группы при 1690, 1710 $см^{-1}$ и сопряженной двойной связи при 1610 $см^{-1}$.

Экспериментальная часть

Метилизопропенилэтинилхлорметан (IX). К смеси 22 г (0,2 моля) метилизопропенилэтинилкарбинола [4] и 1 г сухого пиридина при комнатной температуре и энергичном перемешивании в течение 1 часа по каплям прибавлено 23,8 г (0,2 моля) хлористого тионила. Затем перемешивание продолжалось еще 6 часов. На следующий день реакционная масса нагревалась при 65–70° в течение 30 минут. После охлаждения прибавлено 200 мл эфира, промыто водным раствором поташа, а затем водой, эфирный экстракт высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 14 г (выход 54,5%) метилизопропенилэтинилхлорметана, т. кип. 50–52° при 20 мм; n_D^{20} 1,4820, d_4^{20} 0,9513; MR_D найдено 38,51, вычислено 36,92. Найдено %: Cl 27,40. C_7H_9Cl . Вычислено %: Cl 27,72.

Винилацетиленовые и изопропенилацетиленовые бромиды (V). К смеси 0,2 моля карбинола и 0,5 моля сухого пиридина, при температуре 0–2° и энергичном перемешивании в течение часа по каплям прибавлено 0,1 моля трехбромистого фосфора. Перемешивание в тех же условиях продолжалось еще час. После окончания реакции прибавлено 45–55 г льда, экстрагировано эфиром. Эфирный экстракт промыт разбавленным раствором поташа, водой и высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Константы полученных бромидов приведены в таблице 1.

Взаимодействие диалкиламинов с винилацетиленовыми бромидами (V, $R=H$). Смесь 0,1 моля свежеперегнанного винилацетиленового бромида (V) и 0,3 моля диалкиламина в присутствии 0,1 моля воды оставлена в запаянной ампуле в течение 5–7 дней. После удаления непрореагировавшего диалкиламина остаток подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром. Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Константы полученных аминов приведены в таблице 2.

Взаимодействие диметиламина с метилизопропенилэтинилхлорметаном (IX). Смесь 13 г (0,1 моля) метилизопропенилэтинилхлорметана, 11,5 г (0,3 моля) диметиламина и 1,8 г (0,1 моля) воды в закрытой ампуле нагревалась на кипящей водяной бане в течение 20 часов. После обычной обработки получено 3,8 г (23,5%) 1-диметиламино-2-метил-4-гексен-3-она (XI), т. кип. 65–66° при 3 мм, n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,8820; MR_D найдено 48,38, вычислено 47,25. Найдено %: N 8,85. $C_8H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,03. Т. пл. пикрата 117–118° (из спирта).

R	R ₁	R ₂	Исходные вещества			Выход в %	Т. кип. в °С/мм
			карбинол	трехбро- мистый фосфор	пиридин		
H	H	CH ₃	19,2	27,1	4,0	42,2	54/15
H	H	C ₃ H ₇	12,4	13,5	2,0	53,8	75—76/11
H	CH ₃	CH ₃	33,0	40,5	6,0	48,6	48—49/10
H	CH ₃	C ₂ H ₅	37,2	40,5	6,0	51,0	55—56/10
CH ₃	H	CH ₃	22,0	27,1	4,0	61,3	57—58/13
CH ₃	H	C ₃ H ₇	25,0	23,0	4,0	51,1	49—50/2
CH ₃	CH ₃	CH ₃	24,8	27,1	4,0	54,0	56—57/12
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	13,8	13,6	2,0	46,0	70—71/14

* Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66, И. Н. Назаров и Я. М. Янбиков.



A-9514.

Таблица 1

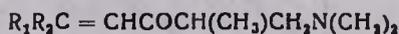
Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Br в %	
			найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
C ₈ H ₇ Br	1,5160	1,2561	38,21	35,20	49,78	50,31
C ₈ H ₁₁ Br	1,5180	1,2125	46,72	44,44	42,14	42,78
C ₇ H ₉ Br	1,5175*	—	—	—	—	—
C ₈ H ₁₁ Br	1,5135	1,2210	46,07	44,44	42,05	42,78
C ₇ H ₉ Br	1,5170	1,2226	42,80	39,82	45,56	46,24
C ₈ H ₁₃ Br	1,5150	1,2056	50,27	49,06	39,15	39,80
C ₈ H ₁₁ Br	1,5140	1,2244	45,98	44,44	42,00	42,78
C ₈ H ₁₃ Br	1,5070	1,1342	52,73	49,06	39,20	39,80

Таблица 2

VI $R_1R_2CN(R_3)_2C\equiv CCH=CH_2$					VII $R_1R_2C=C=C=CHCH_2N(R_3)_2$					
R_1	R_2	R_3	Количество исходных веществ в г		Полученное соединение	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	Т. пл. пикрата в °С	Ссылка на литературу
			бромид	амин						
CH ₃	H	CH ₃	5,4	5,4	VI	51,7	49/10	1,4721	107	1
					VII	17,2	66—67/6	1,4995	—	
C ₃ H ₇	H	CH ₃	19,5	20,5	VI	50,9	68—69/10	1,4745	109	1
					VII	10,4	73—74/3	1,4980	95	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	15,5	12	VI	35,0	61/10	1,4780	116	1
					VII	62,2	73/8	1,5180	165	
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	15,5	19	VI	19,6	66—67/4	1,4861	—	1
					VII	45,4	84/3	1,4989	98—100	
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	5,5	1,9	VII	43,5	64/2	1,5075	136—137	1

Взаимодействие диметиламина с изопропенилацетиленовыми бромидами (V, R=CH₃). Смесь 0,1 моля изопропенилацетиленового бромида, 0,3 моля диметиламина и 0,1 моля воды в закрытой ампуле нагревалась на кипящей водяной бане в течение 20 часов. Константы аминокетонов (VII), полученных после обычной обработки и разгонки, приведены в таблице 3.

Таблица 3



R_1	R_2	Количество исходных веществ в г		Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	Т. пл. пикрата в °С	Ссылка на литературу
		бромид	диметиламин					
CH ₃	H	28	13,5	16,0	70—71/5	1,4650	117—118	—
CH ₃	CH ₃	28,5	22,5	20,6	93—94/10	1,4630	120	3
CH ₃	C ₂ H ₅	10,5	13,5	18,9	81—82/5	1,4680	—	3

Институт органической химии
АН АССР

Поступило 7 VIII 1967

ՎԻՆԻԼԱՏԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXII. ԱՑԵՏԻԼԵՆ-ԱԼԼԵՆ-ԿՈՒՄՈՒԼԵՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԵՄՔԱՎՈՐՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՏԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԵՎ ԻՋՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՏԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈՎԵՆԻՆԵՐՈՒՄ ՀԱԼՈՎԵՆԸ ԱՄԻՆՈՎ ՑԵՂԱԿԱԼԵԻՄ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ և Շ. Օ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախկինում մենք ցույց ենք տվել, որ վինիլացետիլենային քլորիդնե-րում ամինով քլորի տեղակալման սեպիցիան ընթանում է վերախմբավոր-

մամբ և սպասվելիք վինիլացետիլենային ամինների հետ միասին ստացվում են նաև ալլենային և կումուլենային ամիններ և որ իզոպրոպենիլացետիլենային քլորիդներում քլորն ամինով տեղակալելիս առաջացած կումուլենային ամինները փորձի պայմաններում հիդրատացվում են, առաջացնելով չհագեցած ֆ-ամինակետոններ:

Շարունակելով այս ուսումնասիրությունները պարզել ենք, որ վինիլացետիլենային բրոմիդներում բրոմը ամինով տեղակալելիս ռեակցիան ընթանում է վինիլացետիլենային քլորիդներին համանման և առաջանում են համապատասխան վինիլացետիլենային (VI) և կումուլենային (VII) ամիններ: Իզոպրոպենիլացետիլենային բրոմիդներում բրոմը ամինով տեղակալելիս ռեակցիան նույնպես ընթանում է վերախմբավորմամբ, սակայն առաջացած կումուլենային ամինները փորձի պայմաններում հիդրատացվում են, առաջացնելով չհագեցած ֆ-ամինակետոններ (IX):

Նշված ռեակցիան ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են զանազան ռադիկալներով վինիլացետիլենային և իզոպրոպենիլացետիլենային բրոմիդներ (V):

Ստացված միացությունների կառուցվածքն ապացուցված է ԻԿ-սպեկտրների օգնությամբ և հալտնի նյութերի հետ նույնականացմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 549 (1963); 17, 505 (1964); С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 19, 864 (1966).
3. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967).
4. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 107 (1959).