

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.4 + 547.322

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

LXXXVI. АЦЕТИЛЕН — АЛЛЕН — КУМУЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
 ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ ХЛОРА АМИНАМИ В ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ
 ГАЛОГЕНИДАХ

С. А. ВАРТАНЯН, Ш. О. БАДАНЯН, Э. А. АРУТЮНЯН и Э. А. АБГАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

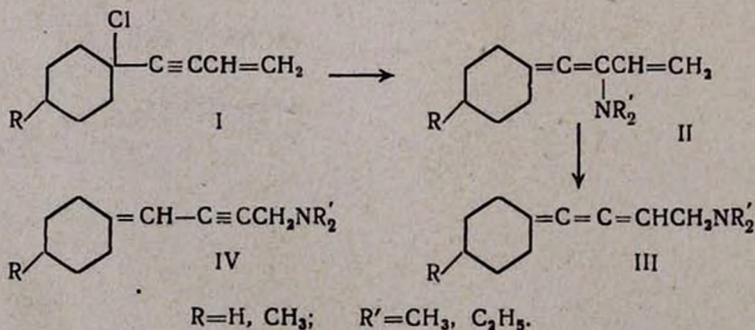
Поступило 5 XI 1968

Реакция замещения хлора аминами в алициклических винилацетиленовых хлоридах протекает через ацетилен — аллен — кумуленовую перегруппировку. Синтезированы винилацетиленовые и кумуленовые амины, изучены их гидрирование и гидратация.

Библ. ссылок 4.

Ранее нами было установлено, что при замещении хлора аминами в алифатических винилацетиленовых хлоридах реакция протекает через перегруппировку с образованием винилацетиленовых и кумуленовых аминов [1].

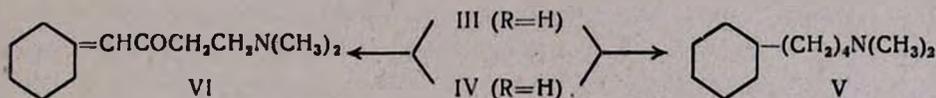
Нам было интересно распространить новую реакцию перегруппировки на алициклические винилацетиленовые хлориды. Оказалось, что при нуклеофильном замещении хлора аминами в 1-хлор-1-винилэтинилциклогексане и 1-хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексане получают кумуленовые (III) и винилацетиленовые (IV) амины, соответственно:



Строение полученных соединений доказано с помощью спектрального анализа и их превращениями.

В ИК спектрах хлоридов (I) найдены частоты, характерные для сопряженных двойных (1606 см^{-1}) и тройных ($2190, 2178\text{ см}^{-1}$) связей, а также $-\text{CH}=\text{CH}_2$ группировки ($3095, 3011\text{ см}^{-1}$). В спектрах аминов (III) найдена сильно интенсивная частота, характерная для кумуленовой группировки (2060 см^{-1}). Амины (IV) характеризовались частотой при 2210 и 3024 см^{-1} . В их спектрах отсутствовали частоты, характерные для незамещенной винильной группы. Указанные данные полностью соответствуют приписываемым структурам аминов. Необходимо отметить, что в спектрах аминов (IV) наблюдается также присутствие слабых частот при 3090 см^{-1} , что свидетельствует о том, что эти амины получают не в чистом виде.

При гидрировании кумуленовых аминов (III и IV, $\text{R}=\text{H}$) в присутствии никелевого катализатора Ренея и с платиновым катализатором (по Адамсу) под давлением водорода и винилацетиленовых аминов в присутствии платинового катализатора (по Адамсу) без давления получается насыщенный амин (V), идентичный с известным образцом [2].



Ацетиленовые (IV, $\text{R}=\text{H}$) и кумуленовые (III, $\text{R}=\text{H}$) амины были легко гидратированы в спиртовых или водных растворах в присутствии серной кислоты и серноокислой ртути; при этом был выделен 1-диалкиламино-4-циклогексилиден-3-бутанон (VI), идентичный с известным образцом [3].

Экспериментальная часть

1-Хлор-1-винилэтинилциклогексан. В 260 г 1-винилэтинилциклогексанола-1 пропущен ток хлористого водорода. Поглощено 63 г. Водный слой отделен, хлорид высушен над хлористым кальцием. Перегонкой получено 200 г 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана; т. кип. 87° при 10 мм; n_D^{20} 1,5180; d_4^{20} 0,9792 [4].

1-Хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексан. Из 80 г 4-метил-1-винилэтинил-1-циклогексанола и 18 г хлористого водорода аналогично получен 61 г 1-хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексана; т. кип. $97-100^\circ$ при 9 мм; n_D^{20} 1,5154; d_4^{20} 0,9710; M_{R}^{D} найдено 56,12, вычислено 53,19. Найдено %: Cl 19,20. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 19,34.

1-Диметиламино-4-циклогексилиден-2-бутин. Смесь 16,8 г (0,1 моля) 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана, 1,8 мл воды и 13,5 г (0,3 моля) диметиламина оставлена в закрытой ампуле при комнатной температуре в течение 10 дней. После обычной обработки [1] выделено обратно 3 г 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана; т. кип. $86-87^\circ$ при 10 мм; n_D^{20} 1,5254 и 8,7 г 1-диметиламино-4-циклогексилиден-2-бутина; т. кип. 112° при 6 мм; n_D^{20} 1,5110; d_4^{20} 0,9517; M_{R}^{D} найдено

55,69, вычислено 56,55. Найдено %: N 7,96. $C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: N 7,89. Смолистый остаток — около 3 г.

1-Диметиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиен. Смесь 40,4 г (0,3 моля) 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана, 3 мл воды и 31,5 г (0,7 моля) диметиламина оставлена на 7 дней. Аналогично выделено 4 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-2-бутина; т. кип. 93—94° при 3 мм; n_D^{20} 1,5122 и 17 г 1-диметиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиена; т. кип. 107° при 3 мм; n_D^{20} 1,5412; d_4^{20} 0,9014. MR_D найдено 61,72, вычислено 57,61. Найдено %: N 7,61. $C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: N 7,89. Пикрат плавится при 99°.

1-Диэтиламино-4-циклогексиден-2-бутин. Смесь 33,4 г (0,2 моля) 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана, 3,6 мл воды и 36,5 г (0,5 моля) диэтиламина оставлена на 12 дней. Выделено 15 г 1-диэтиламино-4-циклогексиден-2-бутина; т. кип. 126—127° при 3 мм; n_D^{20} 1,5048; d_4^{20} 0,9338; MR_D найдено 65,08, вычислено 66,12. Найдено %: N 6,65. $C_{14}H_{23}N$. Вычислено %: N 6,83. Смолистый остаток 14 г.

1-Диэтиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиен. Вышеописанным образом из 16,8 г (0,1 моля) 1-хлор-1-винилэтинилциклогексана, 18,2 г (0,25 моля) диэтиламина и 1,8 мл воды при нагревании в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 10 часов получено 3,5 г 1-диэтиламино-4-циклогексиден-2-бутина; т. кип. 122° при 3 мм; n_D^{20} 1,5088 и 2,6 г 1-диэтиламино-4-циклогексиден-2,3-бутадиена; т. кип. 126° при 3 мм; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,9224; MR_D найдено 68,09, вычислено 67,19. Найдено %: N 6,83. $C_{14}H_{23}N$. Вычислено %: N 6,81.

1-Диметиламино-4-(4'-метилциклогексиден-2)-бутин. Смесь 18,2 г (0,1 моля) 1-хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексана, 11,2 г (0,25 моля) диметиламина и 1,8 мл воды оставлена на 10 дней. Выделено 4,8 г 1-диметиламино-4-(4'-метилциклогексиден)-2-бутина; т. кип. 115—116° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,5095; d_4^{20} 0,9412; MR_D найдено 60,61, вычислено 61,50. Найдено %: N 7,21. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,33.

1-Диметиламино-4-(4'-метилциклогексиден)-2,3-бутадиен. Смесь 18,25 г (0,1 моля) 1-хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексана, 11,22 г (0,25 моля) диметиламина и 1,8 мл воды оставлена на 4 дня. После обработки выделено 8,5 г 1-диметиламино-4-(4'-метилциклогексиден)-2,3-бутадиена; т. кип. 116—117° при 3 мм; n_D^{20} 1,5390; d_4^{20} 0,8926; MR_D найдено 66,97, вычислено 62,57. Найдено %: N 6,90. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,33.

1-Диэтиламино-4-(4'-метилциклогексиден)-2,3-бутадиен. Смесь 12,1 г (0,075 моля) 1-хлор-4-метил-1-винилэтинилциклогексана, 13,1 г (0,18 моля) диэтиламина и 1,2 мл воды нагревалась на кипящей водяной бане в течение 6 часов. После обработки выделено 4,1 г 1-диэтиламино-4-(4'-метилциклогексиден)-2,3-бутадиена; т. кип. 118—

119° при 1 мм; n_D^{20} 1,5270; d_4^{20} 0,9131; MR_D найдено 73,38, вычислено 71,80. Найдено %: N 6,64. $C_{15}H_{25}N$. Вычислено %: N 6,33.

Гидрирование 1-диметиламино-4-циклогексалиден-2-бутинла. 2,5 г 1-диметиламино-4-циклогексалиден-2-бутина гидрировалось в 10 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Выделено 1,5 г 1-диметиламинобутилциклогексана; т. кип. 87—88° при 5 мм; n_D^{20} 1,4568. Пикрат плавится при 90—91°; по литературным данным, при 92—93° [2].

Гидрирование 1-диметиламино-4-циклогексалиден-2,3-бутадиена. 3 г 1-диметиламино-4-циклогексалиден-2,3-бутадиена гидрировалось в присутствии никеля Ренея, протравленного платиновым катализатором (по Адамсу) под давлением водорода 15 атм. Выделено 2,1 г 1-диметиламинобутилциклогексана; т. кип. 107° при 15 мм; n_D^{20} 1,4582. Пикрат плавится при 93°; по литературным данным, при 92—93° [2].

Гидратация 1-диметиламино-3-циклогексенилиден-2-бутина. Смесь 3 г 1-диметиламино-4-циклогексенилиден-2-бутина, 60 мл воды, 5 мл серной кислоты и 1 г сернокислой ртути нагревалась при 60—65° в течение 5 часов. После обработки выделено 2,5 г 1-диметиламино-4-циклогексенилиден-3-бутанона; т. кип. 119° при 4 мм; n_D^{20} 1,4949, d_4^{20} 0,9808 [3].

Гидратация 1-диметиламино-4-циклогексенилиден-2,3-бутадиена. Смесь 10 г 1-диметиламино-4-циклогексенилиден-2,3-бутадиена, 5 г серной кислоты и 63 мл воды нагревалась в течение 6 часов при 60—65° в присутствии 0,9 г сернокислой ртути. После обработки выделено 4 г 1-диметиламино-4-циклогексенилиден-3-бутанона; т. кип. 115° при 3 мм; n_D^{20} 1,4956 [3].

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXVI. ԱՑԵՏԻԼԵՆ—ԱԼԵՆ—ԿՈՒՄՈՒԼԵՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԿՄԲԱՎՈՐՈՒՄ
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱՆՐԱՅԵՆԴԵՆԵՐԻ ՔՈՐԸ ԱՄԻՆՈՎ ՏԵՂԱԿԱԼԵԼԻՄ

Ս. Չ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Շ. Չ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Է. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Է. Ա. ԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շարունակելով վինիլացետիլենային հալոգենիդներում հալոգենն ամիններով տեղահալելու ուղղութիւամբ կատարվող ուսումնասիրութիւնները ցույց է տրված, որ ալիցիկլիկ վինիլացետիլենային հալոգենիդների (I) դեպքում ևս այդ ուսումնասիրության ընթացում է վերախմբավորմամբ՝ առաջացնելով կումուլենային ամիններ (III), որոնք ամինի ազդեցութիւամբ կամ ուսումնասիրության մեծացմամբ ենթարկվում են պրոտոտրոպ իզոմերացման, փոխարկվում են իզոմեր վինիլացետիլենային ամինների (IV): Ուսումնասիրված են սինթեզված կումուլենային և վինիլացետիլենային ամինների հիդրումն ու հիդրատացումը:

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, 547 (1963); 17, 505 (1964).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 141 (1960).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 37 (1959).
4. С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, 18, 222 (1965).