ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXII, № 6, 1969

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+542.952.4

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

LXXXV. АЦЕТИЛЕН — АЛЛЕН — КУМУЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ПРИ ЗАМЕЩЕНИИ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ В ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР

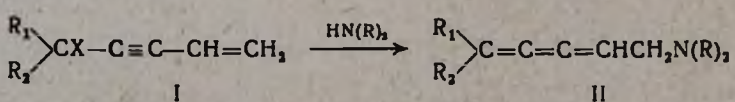
Поступило 2 VII 1968

Замещение галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах протекает через ацетилен—аллен—кумуленовую перегруппировку с образованием кумуленовых аминов. Последние в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты гидратируются в α,β-ненасыщенные-β′-аминокетоны.

Табл. 4, библ. ссылок 6.

Ранее нами было показано, что замещение галогена аминами во вторичных и третичных винилацетиленовых галогенидах протекает через ацетилен—аллен—кумуленовую перегруппировку с образованием кумуленовых аминов [1, 2]. В случае изопропенилацетиленовых галогенидов нам не удалось выделить кумуленовые амины, так как последние в условиях опыта гидратируются в α,β-непредельные-β′-аминокетоны [3].

Для установления зависимости и направленности реакции перегруппировки от природы галогена и строения винилацетиленовых галогенидов в настоящей работе изучено замещение галогена аминами в метилпропил-, метил-*трет*-бутил- и этилбутилвинилацетиленовых галогенидах (I). Оказалось, что реакция в случае указанных галогенидов протекает также через ацетилен—аллен—кумуленовую перегруппировку и в качестве единственного продукта реакции (при соотношении галогенида и амина =1:3) получаются соответствующие кумуленовые амины (II).

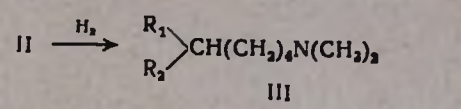


I II

1. $R=R_1=CH_3$, $R_2=C_3H_7$, X=Cl, Br. 2. $R_1=CH_3$, $R_2=C_3H_7$, $R=C_2H_5$, X=Cl;
3. $R=R_1=CH_3$, $R_2=$*mp*-C_4H_9, X=Cl, Br; 4. $R_1=CH_3$, $R_2=$*mp*-C_4H_9, $R=C_2H_5$, X=Cl, Br;
5. $R_1=C_2H_5$, $R_2=C_4H_9$, $R=CH_3$, X=Cl, Br; 6. $R=R_1=C_2H_5$, $R_2=C_4H_9$, X=Cl;
7. $R_1=R_2=C_2H_5$, $R=CH_3$, X=Br; 8. $R=R_1=CH_3$, $R_2=C_4H_9$, X=Br.

Строение полученных аминов (II) доказано спектральным анализом и химическим путем. В ИК спектрах найдены поглощения при частотах 2060, 1697; 1644 $см^{-1}$, характерные для кумуленовой группировки [1—4].

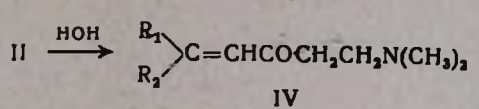
При гидрировании кумуленовых аминов (II) со смесью катализаторов никеля Ренея с окисью платины (2 : 1) под давлением 15 атм. получены соответствующие насыщенные амины (III).



III

1. $R_1=CH_3$, $R_2=C_3H_7$; 2. $R_1=CH_3$, $R_2=mp\text{-}C_4H_9$; 3. $R_1=C_2H_5$, $R_2=C_4H_9$.

При гидратации аминов (II) 10%-ным водным раствором серной кислоты в присутствии сернокислой ртути получаются α,β-ненасыщенные-β-аминокетоны (IV).



IV

1. $R_1=CH_3$, $R_2=C_3H_7$; 2. $R_1=CH_3$, $R_2=mp\text{-}C_4H_9$; 3. $R_1=C_2H_5$, $R_2=C_4H_9$.

Строение полученных аминокетонов (IV) доказано ИК спектральным анализом. В спектрах найдены поглощения при частотах 1690 $см^{-1}$ (для карбонильной группы) и 1610 $см^{-1}$ (для сопряженной двойной связи).

Экспериментальная часть

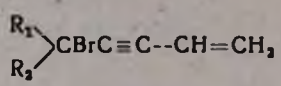
Этилбутилвинилэтинилкарбинол. Из 150 г (1,31 моля) этилбутилкетона и 200 *мл* винилацетилена в присутствии 100 г порошкообразного едкого кали известным способом [5] получено 180 г (81,2%) этилбутилвинилэтинилкарбинола. Т. кип. 78—79° при 3 *мм*; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 0,8616; MR_D найдено 54,43, вычислено 52,35. Найдено %: C 79,00; H 10,55. $C_{11}H_{18}O$. Вычислено %: C 79,52; H 10,84.

Этилбутилвинилэтинилхлорметан. Известным способом [6] из 40 г этилбутилвинилэтинилкарбинола и 10 г газообразного хлористого водорода получено 32 г (72,5%) этилбутилвинилэтинилхлорметана. Т. кип. 88—89° при 12 *мм*; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 0,9322; MR_D найдено 54,28, вычислено 55,40. Найдено %: Cl 18,93. $C_{11}H_{17}Cl$. Вычислено %: Cl 19,24.

Метил-трет-бутилвинилэтинилхлорметан. Из 70 г метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинола [7] и 18 г газообразного хлористого водорода аналогично получено 60 г (75,8%) метил-*трет*-бутилвинилэтинилхлорметана. Т. кип. 73—74° при 15 *мм*; n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 0,9798; MR_D найдено 50,12, вычислено 50,78. Найдено %: Cl 19,83. $C_{10}H_{15}Cl$. Вычислено %: Cl 20,08.

Диалкилвинилацетиленовые бромиды (*I*, X=Br). Известным способом [2] из 0,2 моля диалкилвинилацетиленового карбинола, 2 *г* сухого пиридина и 0,1 моля трехбромистого фосфора при 2° получены диалкилвинилацетиленовые бромиды (I), константы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1



R_1	R_2	Выход, %	Т. кип., °C/*мм*	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	Br, % найдено	Br, % вычислено
CH_3	C_3H_7	45,9	68—69/10	$C_8H_{13}Br$	1,5050	1,2054	49,46	49,06	39,43	39,80
CH_3	C_4H_9	45,1	70—72/5	$C_{10}H_{15}Br$	1,5100	1,1816	54,42	53,68	36,64	37,21
CH_3	$(CH_3)_3C$	43,5	68—69/8	$C_{10}H_{15}Br$	1,5140	1,1816	54,78	53,68	36,42	37,21
C_2H_5	C_2H_5	39,1	79—80/13	$C_9H_{13}Br$	1,5160	1,1927	50,90	49,06	39,22	39,80
C_2H_5	C_4H_9	31,8	77—78/3	$C_{11}H_{17}Br$	1,5030	1,1425	59,25	58,29	34,31	34,94

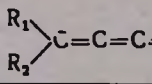
Синтез кумуленовых аминов (II). Смесь 0,1 моля свежеперегнанного галогенида и 0,3 моля диметил- или диэтиламина в присутствии 0,1 моля воды в запаянной ампуле оставлялась при комнатной температуре в течение 5—7 дней. После удаления непрореагировавшего амина остаток подкислялся соляной кислотой так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. Непрореагировавший хлорид (бромид) экстрагировался эфиром. Водный раствор органических оснований нейтрализовался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Из соответствующих хлоридов и бромидов получены одни и те же 1-диалкиламино-5,5-диалкил-2,3,4-пентатриены (II). Константы полученных аминокумуленов приведены в таблице 2.

Гидрирование 1-диметиламино-5,5-диалкил-2,3,4-пентатриенов. Маленький металлический баллон, содержащий 0,1 моля 1-диметиламино-5,5-диалкил-2,3,4-пентатриена и 20 *мл* абсолютного этилового спирта в присутствии смеси катализатора никеля с окисью платины (в соотношениях 2 : 1), заполнялся водородом под давлением в 15 атм. Содержимое баллона встряхивалось 5 дней при комнатной температуре. После обычной обработки выделены насыщенные амины (III), константы которых приведены в таблице 3.

Гидратация 1-диметиламино-5,5-диалкил-2,3,4-пентатриенов. Смесь 0,1 моля 1-диметиламино-5,5-диалкил-2,3,4-пентатриена, 50 *мл* 10%-ной серной кислоты и 2 *г* сернокислой ртути нагревалась при 60° в течение 8 часов, затем нейтрализовывалась поташом, экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных аминокетонов (IV) приведены в таблице 4.

R_1	R_2	R_3	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*
CH_3	C_3H_7	CH_3	78,0	75–76/3
CH_3	$(CH_3)_3C$	CH_3	61,0	83–84/5
C_2H_5	C_4H_9	CH_3	70,0	103–104/5
CH_3	C_3H_7	C_2H_5	30,4	100/4
CH_3	$(CH_3)_3C$	C_2H_5	25,5	105–106/4
C_2H_5	C_4H_9	C_2H_5	38,4	123–124/5

Таблица 2



Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		N, %		Т. кип. пикрата, °С
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	
$C_{11}H_{19}N$	1,5200	0,8806	56,96	55,54	8,16	8,48	94—95
$C_{12}H_{21}N$	1,5150	0,8771	61,54	60,15	7,58	7,82	—
$C_{13}H_{23}N$	1,5100	0,8700	66,35	64,77	7,13	7,25	—
$C_{13}H_{23}N$	1,4990	0,8717	65,01	64,77	6,94	7,25	—
$C_{14}H_{25}N$	1,5000	0,8678	70,16	69,39	6,24	6,76	—
$C_{15}H_{27}N$	1,5010	0,8656	75,22	74,00	6,30	6,63	—

Таблица 3

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CHCH_2CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$$

R_1	R_2	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	N, % найдено	N, % вычислено
CH_3	C_3H_7	69,3	194—195/670	$C_{11}H_{25}N$	1,4310	0,7874	56,22	56,94	7,93	8;18
CH_3	$(CH_3)_3C$	70,0	207—208/670	$C_{12}H_{27}N$	1,4400	0,7993	61,00	61,56	7,31	7,56
C_2H_5	C_4H_9	75,6	227—228/670	$C_{13}H_{29}N$	1,4390	0,7962	65,74	66,17	6,98	7,03

Таблица 4

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CHCOCH_2CH_2N(CH_3)_2$$

R_1	R_2	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найдено	MR_D вычислено	N, % найдено	N, % вычислено
CH_3	C_3H_7	70,5	95—96/5	$C_{11}H_{21}ON$	1,4665	0,9121	55,62	56,48	7,51	7,64
CH_3	$(CH_3)_3C$	69,0	99—100/5	$C_{12}H_{23}ON$	1,4720	0,9310	59,25	61,10	7,03	7,11
C_2H_5	C_4H_9	68,6	116—117/5	$C_{13}H_{25}ON$	1,4690	0,9152	64,13	65,72	6,87	6,63

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXV. ԱՑԵՏԻԼԵՆ–ԱԼԵՆ–ԿՈՒՄՈՒԼԵՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐՈՒՄ ՀԱԼՈԳԵՆԸ ԱՄԻՆՈՎ ՏԵՂԱԿԱԼԵԼԻՍ

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

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ցույց է տրվել, որ վինիլացետիլենային հալոգենիդներում հալոգենի ամիններով տեղակալման ռեակցիան ընթանում է վերախմբավորմամբ, որը բերում է կումուլենային ամինների առաջացմանը։ Ուսումնասիրվել են վերջիններիս հիդրման և հիդրատացման ռեակցիաները։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 307 (1962); *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964). *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян*, Арм. хим. ж., 19, 864 (1966).

2. *С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян*, ЖОрХ, 3, 1967 (1967): Арм. хим., ж., 20, 819 (1967).
3. *С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 21, 14 (1968).
4. *W. M. Schubert, T. H. Littlcoet, W. A. Lanke*, J. Am. Chem. Soc., 76, 1929 (1954); *P. Montijn, J. H. van Boom, L. Brandsma, J. F. Arens*, Rec. trav. chim., 86, 115, 129 (1967).
5. *С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 107 (1959).
6. *И. Н. Назаров, Я. М. Якбиков*, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66.
7. *И. Н. Назаров*, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 683.