

О РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ В
 ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

Ш. О. БАДАНЯН, Л. А. АКОПЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и Г. Г. ХУДОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 28 I 1970

Замещение галогена пиперидином (морфолином) в диметилвинилэтилхлорметане и метилэтилвинилэтилхлорметане приводит к образованию в основном аминокумуленов. Последние при нагревании с *трет.*-бутилатом калия изомеризуются в аминоквинолины, а при гидратации в присутствии серной кислоты и сернистой ртути образуют α, β -непредельные- β' -аминокетоны.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылки 2.

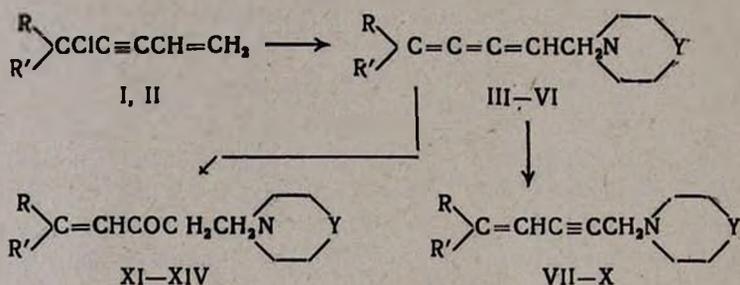
Нами найдена реакция замещения галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах, в которой замещающая группа может одновременно вступать или на место уходящего заместителя (первое положение) или к конечному углеродному атому винильной группы (пятое положение) [1].

Продолжая исследования с целью выяснения зависимости выхода получаемых изомеров от строения исходных галогенидов и от природы атакующего реагента, а также изучения возможных превращений ожидаемых при этом аминокумуленов, нами изучено замещение галогена пиперидином и морфолином в диметилвинилэтилхлорметане I и метилэтилвинилэтилхлорметане II. Оказалось, что при стоянии смеси винилацетиленовых галогенидов с аминами в присутствии эквимолекулярного количества воды при комнатной температуре в течение 5—7 дней с удовлетворительными выходами образуются в основном аминокумулены III—VI. Увеличение молекулярной доли амина в реакционной смеси приводит к повышению выхода аминокумуленов (см. табл. 1). В ИК спектре соединения III (см. рис.) отсутствовали частоты, характерные для тройной связи и незамещенной винильной группы, и появились интенсивные полосы областей 2070, 1620, 1680, 1200, 1050, 1000, 870 см^{-1} , отвечающие колебаниям кумуленовой группировки* [1, 2]. Таким образом, замещение галогена пиперидином или морфолином в винилацетиленовых галогенидах I, II приводит к почти исключительному образованию аминокумуленов, в то время как в случае диметил- и диэтиламинов наблюдалось также образование продуктов нормального замещения—винилацетиленовых аминов [1].

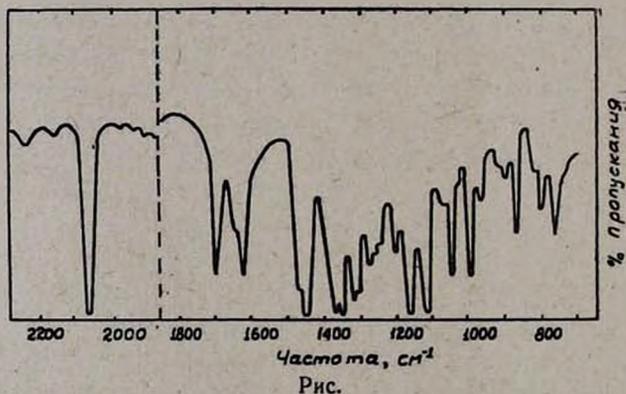
* Указанные полосы поглощения характеризуют в ИК спектры соединений IV, V, VI.

Таблица 1

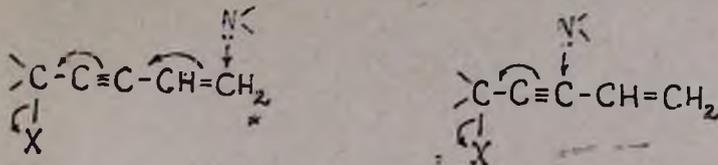
Количество исходных веществ, моли		Полученный продукт	Выход, %
хлорид	амин		
0,05	0,05	III	40,2
	0,10		50,9
	0,20		59,5
0,05	0,05	V	50,5
	0,10		59,9
	0,20		64,2
0,10	0,30	IV	60,5
0,05	0,15	VI	61,8



III, VII, X, R=R'=CH₃, Y=CH₃; IV, VIII, XII, R=R'=CH₃, Y=O,
 V, IX, XIII, R=CH₃, R'=C₂H₅, Y=CH₃; VI, X, XIV, R=CH₃, R'=C₂H₅, Y=O.



Приведенные данные позволяют предполагать, что амин непосредственно атакует конечный углеродный атом винильной группы или ацетиленовый углерод, связанный с винильной группой, с одновременным синхронным элиминированием галогена, приводящим к образованию в первом случае кумуленовых, а во втором—алленовых аминов.



Вследствие же пространственных затруднений (особенно в случае объемистых аминов) атака на углерод, связанный с уходящей группой, и на углерод тройной связи менее вероятна, чем и объясняется отсутствием не только продуктов нормального замещения (в случае пиперидина и морфолина), но и образование ничтожных примесей алленовых аминов.

Нами изучены превращения получаемых аминокумуленов, в частности прототропная изомеризация и гидратация. Так, оказалось, что нагревание аминокумуленов III—VI в присутствии *трет.*-бутилата калия в *трет.*-бутиловом спирте в течение 10—12 часов приводит к образованию винилацетиленовых аминов VII—X. В ИК спектрах последних обнаружены частоты, характерные для замещенной двойной связи при 1600—1630 и сопряженной тройной связи при 2210—2220 см^{-1} . В спектрах отсутствовали частоты, характерные для кумулена и незамещенной двойной связи. По данным ИК спектров, эти соединения частично загрязнены примесями алленов, получаемых, по всей вероятности, вследствие неоднозначного протекания прототропной изомеризации.

При гидратации аминов III—VI 10%-ным водным раствором серной кислоты в присутствии сернокислрой ртути получают α, β -непредельные- β' -аминокетоны (XI—XIV), в спектрах которых найдены частоты 1710—1720 см^{-1} (CO) и 1610—1630, 85) см^{-1} (C=C сопр).

Экспериментальная часть

Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с аминами. Смесь свежеперегнанного галогенида, амина и воды в запаянной ампуле оставлялась при комнатной температуре на 5—7 дней. После удаления не-

Таблица 2

Кумуленовые амины

Амины	Молекулярная формула	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ N, %		Т. пл., °С	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	пикрата	нитрата
III	C ₁₁ H ₁₉ N	93/1,5	0,9188	1,5396	60,29	57,94	8,03	7,91	108	95
IV	C ₁₁ H ₁₇ ON	100/2	0,9756	1,5300	56,65	54,98	7,96	7,82	135	—
V	C ₁₃ H ₂₁ N	98/0,5	0,9106	1,5300	64,62	62,58	7,91	7,32	92	83
VI	C ₁₃ H ₁₉ ON	109/3	0,9846	1,5230	58,90	59,59	7,06	7,25	—	—

Таблица 3

Винилацетиленовые амины

Амин	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		А н а л и з. %						Т. пл. пик-рата (из спирта), °С
						найдено	вычислено	най д е н о			в ы ч и с л е н о			
								С	Н	N	С	Н	N	
VII	C ₁₂ H ₁₉ N	70	78/2	0,8947	1,5060	58,76	56,89	80,97	10,87	7,79	81,35	10,73	7,91	132
VIII	C ₁₁ H ₁₇ ON	65	89/2	0,9640	1,5070	55,23	53,91	73,16	9,95	7,75	73,18	9,49	7,82	139
IX	C ₁₃ H ₂₁ N	70	102/2	0,8998	1,5010	62,54	61,51	80,90	11,20	7,19	81,67	10,99	7,33	121
X	C ₁₂ H ₁₉ ON	60	105/3	0,9942	1,5070	58,54	57,76	73,77	9,23	8,08	74,09	9,84	7,25	—

прореагировавшего амина остаток подкислялся соляной кислотой так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. Непрореагировавший хлорид экстрагировался эфиром. Водный раствор органических оснований нейтрализовывался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Условия опытов и выходы полученных продуктов приведены в таблице 1, а константы—в таблице 2.

Изомеризация аминокумуленов. Смесь алкоголята, приготовленного из 1 г калия в 20 мл трет.-бутилового спирта, и 5 г кумуленового амина кипятилась с обратным холодильником в токе азота в течение 12 часов. Продукты реакции после разбавления 15 мл воды экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния и разгонялись в вакууме. Выходы и константы полученных соединений приведены в таблице 3.

Гидратация аминокумуленов. В колбу помещалось 0,1 моля кумуленового амина, 50 мл 10%-ной серной кислоты и 2 г сернокислой ртути. Реакционная смесь нагревалась при 60° в течение 8 часов, нейтрализовалась поташом, экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных аминокетонов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Ненасыщенные аминокетоны

Кетон	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ N, %		Т. пл. пикрата, °С
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
XI	C ₁₂ H ₂₁ ON	36,4	102/2	1,0061	1,4800	55,05	59,90	7,20	7,25	123
XII	C ₁₁ H ₁₉ ON	60,6	114/3	1,1369	1,4800	49,96	55,9	7,03	7,10	—
XIII	C ₁₃ H ₂₃ ON	57,1	113/3	1,0109	1,4830	58,06	64,52	7,42	6,69	98
XIV	C ₁₃ H ₂₁ O ₂ N	70,3	130/5	1,0074	1,4830	59,80	60,54	6,80	6,63	—

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԳՆԵՐՈՒՄ ՀԱԼՈԳԵՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ ՏԵՂԱԿԱԼԵՈՒ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Է. Զ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Լ. Զ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Գ. Գ. ԽՈՒԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրել ենք դիալկիլվինիլացետիլենային հալոգենիդների և ամինների (պիպերիդին, մորֆոլին) փոխազդման ռեակցիան: Ցույց ենք տվել, որ այն ընթանում է ոչ բնականոն և առաջանում են կոմուլենային ամիններ: Սինթեզված կոմուլենային ամինները հիմքերի ներկայությամբ տաքացվելիս

ենթարկվում են պրոտոտրոպիկ դոմերացման, առաջացնելով վինիլացետիլենային ամիններ, որոնք ջրային լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի և ծծմբական թթվի ներկայությամբ հիդրատացվում են, գոյացնելով α, β -լհագեցած β' -ամինակետոններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Ա. Վարտանյան, Ս. Օ. Բադանյան, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 307 (1962); Ս. Ա. Վարտանյան, Ս. Օ. Բադանյան, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964); 19, 854 (1966); Ս. Ա. Վարտանյան, Ս. Օ. Բադանյան, А. В. Мушегян, Լ. Ա. Ակոպյան, Арм. хим. ж., 19, 514, (1966).
2. W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. A. Lanme, J. Am. Chem. Soc., 76, 1929 (1954); P. Montijn, J. H. Van-Baom, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 86, 115, 129 (1967).