

О ЗАМЕЩЕНИИ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ
 В ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

С. А. ВАРТАНЯН, Ш. О. БАДАНЯН и Р. Г. АГАБАБЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

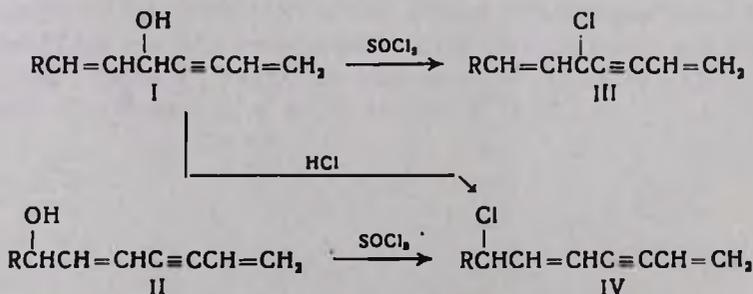
Поступило 27 X 1969

При взаимодействии дивинилацетиленовых галогенидов III, IV с аминами при наличии возможности протекания ацетилен-аллен-кумуленовой и аллильной перегруппировок предпочтительно протекает аллильная перегруппировка. Синтезирован и охарактеризован ряд ненасыщенных хлоридов и аминов.

Библ. ссылок 9.

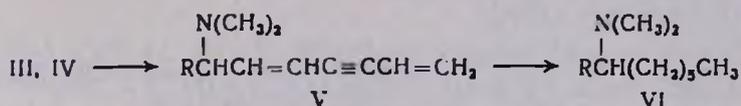
Предыдущими работами нашей лаборатории было показано, что замещение галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку с образованием винилацетиленовых и кумуленовых аминов [1—3]. Было установлено, что увеличение молекулярного веса исходных хлоридов способствует увеличению выхода продуктов реакции [4], а заместители в α -положении винильной группы затрудняют реакцию перегруппировки [5].

В продолжение этих исследований нами изучена реакция замещения галогена аминами в таких винилацетиленовых галогенидах, в которых, наряду с винилэтинильной, присутствует и винильная группа. В качестве объектов исследования нами избраны дивинилацетиленовые галогениды III и IV, получаемые из соответствующих карбинолов I и II. Взаимодействие хлористого водорода с карбинолом I и хлористого тионила с карбинолом II привело к образованию дивинилацетиленовых хлоридов IV. Отметим, что карбинол (I, R=H) с хлористым тионилем дает в основном дивинилацетиленовый хлорид (III, R=H).



Строение полученных хлоридов III, IV доказано как изучением их ИК спектров, так и некоторыми химическими превращениями и идентификацией известных образцов (IV, R=CH₃) [6]. В ИК спектрах хлоридов III найдены частоты сопряженных двойной (1600—1630 см⁻¹) и тройной связей (2230 см⁻¹) и несопряженной двойной связи (1650 см⁻¹), а в случае хлоридов IV—характерные частоты сопряженных двойных связей (1610, 1620 см⁻¹), незамещенной винильной группы (910, 990, 3100 см⁻¹) и сопряженной тройной связи (2200 см⁻¹).

Реакция хлоридов III с диметил- и диэтиламинами привела к образованию соответствующих дивинилацетиленовых аминов V с сопряженными кратными связями, т. е. произошла аллильная перегруппировка, в то время как взаимодействие вторичных аминов с хлоридами IV приводит к образованию продуктов нормального замещения.



В ИК спектрах аминов V найдены частоты при 1590—1600, 2190—2210, 910, 990, 3100 см⁻¹, которые соответствуют аписываемым им структурам. Кроме того, гидрирование аминов V (R=H; CH₃) в присутствии платинового катализатора в растворе этилового спирта привело к образованию диметилгептиламина (VI, R=H) [6] и 2-диметиламинооктана (VI, R=CH₃), соответственно [7].

Приведенные данные подтверждают, что при наличии возможности параллельного протекания аллильной и ацетилен—аллен—кумуленовой перегруппировок при замещении галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах протекает аллильная перегруппировка.

Экспериментальная часть

1-Хлор-2,6-гептадиен-4-ин (IV, R=H). В 10 г карбинола I (R=H) [8] пропущен ток хлористого водорода. Поглощено 3,5 г. После удаления образовавшейся воды реакционная смесь высушена хлористым кальцием, перегнана в вакууме. Выделено 5,2 г (44,44%) 1-хлор-2,6-гептадиен-4-ина. Т. кип. 63—66°/10 мм; n_D²⁰ 1,5462; d₄²⁰ 0,9779; MR_D найдено 40,96, вычислено 36,45. Найдено %: Cl 29,36. C₇H₇Cl. Вычислено %: Cl 28,06.

3-Хлор-1,6-гептадиен-4-ин (III, R=H). К смеси 14 г карбинола I (R=H) и 22 г пиридина добавлено 15,7 г хлористого тионила при 10—20°. Затем реакционная смесь перемешивалась при 20—23° в течение 4 часов. После обработки выделено: первая фракция 4,1 г 3-хлор-1,6-гептадиен-4-ина; т. кип. 54°/12 мм; n_D²⁰ 1,5150; d₄²⁰ 0,9612; MR_D найдено 39,68, вычислено 36,45. Найдено %: Cl 28,13. C₇H₇Cl. Вычислено %: Cl 28,06. Вторая фракция — 1,5 г вышеописанного 1-хлор-2,6-гептадиена-4-ина; т. кип. 47—48°/3 мм; n_D²⁰ 1,5450.

2-Хлор-3,7-октадиен-5-ин (IV, R=CH₃). 1. Из 4-окси-2,7-октадиен-5-ина. а) Из 24 г карбинола (I, R=CH₃) [8] и 24 г хлористого тионила в присутствии 32 г пиридина вышеописанным способом получено 13 г (47,1%) 2-хлор-3,7-октадиен-5-ина (т. кип. 73—75°/12 мм; n_D^{20} 1,5405), константы которого хорошо совпадают с литературными данными [9]. б) В 12,3 г карбинола (I, R=CH₃) пропущен ток хлористого водорода. Поглощено 3,6 г. После обработки выделено 11 г (71,4%) 2-хлор-2,7-октадиен-5-ина (т. кип. 72—74°/12 мм; n_D^{20} 1,5400).

II. Из 2-окси-3,7-октадиен-5-ина. а) Из 8 г карбинола (II, R=CH₃) [8] и 8 г хлористого тионила в присутствии 10 г пиридина получено 6,5 г (70,6%) 2-хлор-3,7-октадиен-5-ина; т. кип. 73—74°/12 мм; n_D^{20} 1,5395. б) Из 11,5 г карбинола (II, R=CH₃) и 3,4 г хлористого водорода получено 8 г (60,5%) 2-хлор-3,7-октадиен-5-ина; т. кип. 72—74°/12 мм; n_D^{20} 1,5396.

1-Диметиламино-2,6-гептадиен-4-ин (V, R=H). а) Из 1-хлор-2,6-гептадиен-4-ина. Смесь 3 г монохлорида (IV, R=H), 5 г диметиламина в растворе 20 мл эфира оставлена в запаянной ампуле в течение 4 дней. После удаления избытка диметиламина остаток подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира в колбе ничего не обнаружено. Водный раствор гидрохлорида амина нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния; выделено 2,1 г (65,6%) 1-диметиламино-2,6-гептадиен-4-ина. Т. кип. 55—57°/3 мм; n_D^{20} 1,5185; d_4^{20} 0,8385; M_{RD} найдено 48,81, вычислено 44,76. Найдено %: N 10,50. C₉H₁₃N. Вычислено %: N 10,37. Пикрат плавится при 111° (из спирта).

б) Из 3-хлор-1,6-гептадиен-4-ина. Из 1,5 г монохлорида (III, R=H) и 3 г диметиламина в 10 мл эфира вышеописанным образом получено 1,1 г (69,00%) 1-диметиламино-2,6-гептадиен-4-ина (V, R=H), т. кип. 64—65°/8 мм; n_D^{20} 1,5190. Пикрат плавится при 111° и не дает депрессии с предыдущим образцом.

Гидрирование 1-диметиламино-2,6-гептадиен-4-ина. 1 г 1-диметиламино-2,6-гептадиен-4-ина (V, R=H) гидрировался в 7 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено 0,7 г (66%) 1-диметиламиногептана (VI, R=H), т. кип. 163°/760 мм; n_D^{20} 1,4172. Пикрат плавится при 83° [6].

1-Диэтиламино-2,6-гептадиен-4-ин (V, R=H). а) Из 1-хлор-2,6-гептадиен-4-ина. Смесь 5 г хлорида (IV, R=H) и 6 г диэтиламина оставлена в запаянной ампуле в течение 24 часов. После обработки получено 3 г (46,9%) 1-диэтиламино-2,6-гептадиен-4-ина; т. кип. 106°/11 мм; n_D^{20} 1,5140; d_4^{20} 0,8467. M_{RD} найдено 57,94, вычислено 54,00. Найдено %: N 8,69. C₁₁H₁₇N. Вычислено %: N 8,59.

б) Из 3-хлор-1,6-гептадиен-4-ина. В вышеописанных условиях из 5 г 3-хлор-1,6-гептадиен-4-ина (III, R=H) и 6 г диэтиламина полу-

чено 3,2 г (50%) 1-диэтиламино-2,6-гептадиен-4-ина; т. кип. 103—105°/12 мм; n_D^{20} 1,5135.

2-Диметиламино-3,7-октадиен-5-ин (V, R=CH₃). Из 2-хлор-3,7-октадиен-5-ина. Из 8 г 2-хлор-3,7-октадиен-5-ина (IV, R=CH₃) и 5,2 г диметиламина в 15 мл эфира выделено 4,1 г (48,6%) известного [9] 2-диметиламино-3,7-октадиен-5-ина (V, R=CH₃), т. кип. 63—64°/3 мм; n_D^{20} 1,5150.

Гидрирование 2-диметиламино-3,7-октадиен-5-ина. 3 г 2-диметиламино-3,7-октадиен-5-ина (V, R=CH₃) гидрировалось в 15 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Выделено 1,5 г (48,3%) 2-диметиламинооктана (VI, R=CH₃); т. кип. 175°/680 мм; n_D^{20} 1,4290; т. пл. йодметилата 223°, что совпадает с литературными данными [7].

ԳԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԳԵՐՈՒՄ ՀԱԼՈԳԵՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ
ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Շ. Հ. ԲԱԴՅԱՆ և Ռ. Գ. ԱՂԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ դիվինիլացետիլենային հալոգենիդներում (III, IV) ուր հնարավոր է ացետիլեն-ալկեն-կումոլենային և ալլիլային վերախմբավորումների ընթանում, հալոգենի ամիններով տեղակալման ռեակցիան գնում է ալլիլային վերախմբավորմամբ: Սինթեզվել և բնութագրվել են մի շարք չհագեցած բլորիդներ և ամիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 307 (1962).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 505 (1964).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 861 (1966).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, М. Р. Бархударян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967).
6. Bellst., 4, (385).
7. G. Mann, J. Reid, J. Chem. Soc., 1950, 3384.
8. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, ЖОХ, 20, 1107 (1950); E. Rh. Jones, B. Cl. Weedon, I. M. Heilbron, J. Chem. Soc., 1944, 140.
9. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, А. Н. Любимова, Арм. хим. ж. (в печати).