

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

LXXXVIII. О ЗАМЕЩЕНИИ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

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

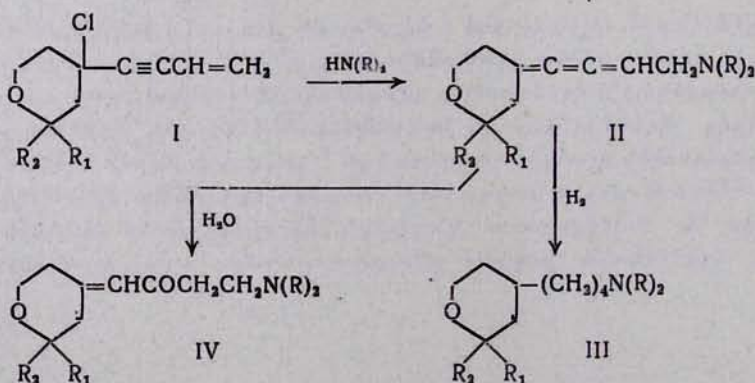
Институт органической химии АН Армянской ССР,
 Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 14 X 1969

Реакция замещения хлора аминами в гетероциклических винилацетиленовых галогенидах приводит к образованию аминокумуленов. При гидрировании последних получены насыщенные амины, при гидратации же— β' -амино- α,β -непредельные кетоны. Библиограф. ссылок 7.

При изучении реакции замещения галогена аминами в алифатических [1] и алициклических [2] винилацетиленовых галогенидах нами было установлено, что она протекает через ацетилен—аллен—кумуленовую перегруппировку с образованием винилацетиленовых и кумуленовых аминов. Причем с увеличением объема заместителей у углерода, связанного с галогеном, реакция направляется в сторону образования лишь кумуленовых аминов [2,3].

Для выяснения влияния гетероциклических заместителей на реакцию кумуленообразования нами изучено замещение хлора аминами в гетероциклических винилацетиленовых галогенидах—4-хлор-4-винилэтинил-2,2-диалкилтетрагидропирах (I). Оказалось, что при оставлении смеси вышеуказанных галогенидов со вторичными аминами при комнатной температуре в течение 6—8 дней получают кумуленовые амины II с удовлетворительными выходами:



Строение полученных аминокумуленов II доказано изучением их ИК спектров и рядом превращений. В ИК спектрах обнаружена интенсивная полоса поглощения при 2065 см^{-1} , которая характеризует кумуленовую группировку. В спектрах найдены также очень слабые полосы в области 2200 и 1950 см^{-1} , характерные для ацетилена и аллена, соответственно. Эти данные говорят о том, что полученные кумуленовые амины частично загрязнены алленовыми и винилацетиленовыми аминами. Аминокумулены II, аналогично другим, гладко гидрируются в присутствии смеси окиси платины и никеля Ренея под давлением водорода (18 атм), превращаясь в аминосоединения III, из которых амин (III, $R=R_1=R_2=\text{CH}_3$) оказался идентичным с известным образцом [4]. Кумуленовые амины II в водных растворах в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути присоединяют одну молекулу воды с образованием β -амино- α,β -непредельных кетонов (IV), из которых кетон (IV, $R=R_1=R_2=\text{CH}_3$) идентифицирован с известным образцом [4].

Полученные данные подтверждают строение аминокумуленов II.

Синтез исходных винилацетиленовых хлоридов осуществлен из соответствующих винилацетиленовых спиртов [5] по ранее разработанной методике [6, 7]. Их ИК спектры имеют поглощения в области 990 , 1620 , 3095 и 2220 см^{-1} , т. е. характерны для сопряженных связей (двойной и тройной) с незамещенной винильной группой.

Экспериментальная часть

4-Хлор-4-винилэтинил-2,2-диметилтетрагидропиран. К смеси 49 г ($0,27$ моля) 4-винилэтинил-2,2-диметилтетрагидропиранола-4, 20 мл сухого эфира и 2 мл пиридина при перемешивании в течение $1,5$ часа добавлено 36 г ($0,3$ моля) хлористого тионила так, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась ниже 20° . После отгонки эфира реакционная масса нагревалась при 70° в течение 1 часа; после добавления $50\text{—}60\text{ г}$ льда экстрагирована эфиром, нейтрализована раствором поташа, высушена хлористым кальцием; после отгонки эфира выделен 31 г ($55,6\%$) 4-хлор-4-винилэтинил-2,2-диметилтетрагидропирана ($1, R=R_2=\text{CH}_3$); т. кип. $64\text{—}66^\circ/2,5\text{ мм}$; $n_D^{20} 1,5210$; $d_4^{20} 1,0084$; M_{RD} найдено $59,93$, вычислено $54,85$. Найдено $\%$: Cl $17,62$. $C_{11}H_{15}ClO$. Вычислено $\%$: Cl $17,88$.

4-Хлор-4-винилэтинил-2-метил-2-этилтетрагидропиран. Аналогично из $19,4\text{ г}$ ($0,1$ моля) 4-винилэтинил-2-метил-2-этилтетрагидропиранола-4, растворенного в 10 мл эфира, и 12 г ($0,1$ моля) хлористого тионила, в присутствии 1 мл пиридина получено 8 г ($37,5\%$) 4-хлор-4-винилэтинил-2-метил-2-этилтетрагидропирана ($1, R_1=\text{CH}_3, R_2=\text{C}_2\text{H}_5$); т. кип. $93\text{—}95^\circ/3,5\text{ мм}$; $n_D^{20} 1,5152$; $d_4^{20} 1,9994$; M_{RD} найдено $64,13$, вычислено $59,46$. Найдено $\%$: Cl $16,19$. $C_{12}H_{17}ClO$. Вычислено $\%$: Cl $16,72$.

1-Диметиламино-4-(2',2'-диметил-4'-тетрагидропиранилиден)бутадие-2,3. Смесь $13,9\text{ г}$ ($0,07$ моля) 4-хлор-4-винилэтинил-2,2-диметилтетрагидропирана, $7,9\text{ г}$ ($0,18$ моля) диметиламина и $1,3\text{ г}$ воды после про-

дувки азотом оставлена в запаянной ампуле при комнатной температуре в течение 6 дней. После удаления непрореагировавшего диметиламина остаток подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира выделено 6 г исходного хлорида*. Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и, после отгонки эфира, остаток разогнан в вакууме. Получено 3,5 г (24,9%) 1-диметиламино-4-(2',2'-диметил-4'-тетрагидропиранилиден)бутадиена-2,3 (II, $R=R_1=R_2=CH_3$); т. кип. $83-85^\circ/1,5$ мм; n_D^{20} 1,5380; d_4^{20} 0,9414. MR_D найдено 68,77, вычислено 64,21. Найдено %: N 7,35. $C_{13}H_{21}ON$. Вычислено %: N 6,76. Йодметилат плавится при $118-119^\circ$ (из смеси ацетона с эфиром).

1-Диэтиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадие-2,3. Аналогично из смеси 39,6 г (0,2 моля) 4-хлор-4-винилэтинил-2,2-диметилтетрагидропирана, 36,5 г (0,5 моля) диэтиламина и 3,8 г воды выделено 8 г (18,8%) 1-диэтиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 (II, $R_1=R_2=CH_3$, $R=C_2H_5$); т. кип. $115-117^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5360; d_4^{20} 0,9484; MR_D найдено 77,34, вычислено 73,44. Найдено %: N 5,50. $C_{15}H_{25}ON$. Вычислено %: N 5,96.

1-Диметиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадие-2,3. Аналогичным образом из смеси 31,7 г (0,15 моля) 4-хлор-4-винилэтинил-2-метил-2-этилтетрагидропирана, 18 г (0,4 моля) диметиламина и 4 г воды получено 8,5 г (25,4%) 1-диметиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 (I, $R_1=R=CH_3$, $R_2=C_2H_5$), т. кип. $125-127^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,5315; d_4^{20} 0,9643; MR_D найдено 70,96, вычислено 68,83. Найдено %: N 6,35. $C_{14}H_{23}ON$. Вычислено %: N 6,33.

1-Диэтиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадие-2,3. Из смеси 22,22 г (0,1 моля) 4-хлор-4-винилэтинил-2-метил-2-этилтетрагидропирана, 18,2 г (0,25 моля) диэтиламина и 1,8 г воды выделено 2,9 г (13,2%) 1-диэтиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 (II, $R=CH_3$, $R_2=R=C_2H_5$); т. кип. $131-132^\circ/3,5$ мм; n_D^{20} 1,5305; d_4^{20} 0,9472; MR_D найдено 81,26, вычислено 78,06. Найдено %: N 6,02. $C_{15}H_{27}ON$. Вычислено %: N 5,61.

Гидрирование 1-диметиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3. 3,8 г 1-диметиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 гидрировалось в присутствии смеси окиси платины и никеля Ренея в 10 мл этилового спирта под давлением водорода 18 атм. Выделено 2,2 г (56,4%) 4-(4'-диметиламинобутил)-2,2-диметилтетрагидропирана (III, $R=R_1=R_2=CH_3$); т. кип. $70^\circ/2,5$ мм; n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 0,8923 [4].

Гидрирование 1-диметиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3. Аналогично из 1,8 г 1-диметиламино-

* В последующих опытах также выделено 5—10 г исходных хлоридов.

-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 получено 0,7 г (36,7%) 4-(4'-диметиламинобутил)-2-метил-2-этилтетрагидропирани; (III, $R=R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_5$); т. кип. $94-98^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 0,8902. Найдено %: N 5,82. $C_{14}H_{19}ON$. Вычислено %: N 6,25.

Гидратация 1-диметиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3. Смесь 8 г 1-диметиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3, 50 мл 10%-ного раствора серной кислоты и 1,5 г сернокислой ртути при перемешивании нагревалась при $55-60^\circ$ в течение 8 часов. После обработки выделено 3,8 г (43,7%) 1-диметиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутанона-3 (IV, $R=R_1=R_2=CH_3$); т. кип. $105-107^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4880 [4].

Гидратация 1-диметиламино-4'(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3. Вышеописанным образом из 8,5 г 1-диметиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 получено 3,8 г 1-диметиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутанона-3 (IV, $R=R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_5$); т. кип. $107-108^\circ/2$ мм n_D^{20} 1,4952; d_4^{20} 0,9826; M_R найдено 72,13, вычислено 69,77. Найдено %: N 5,09. $C_{14}H_{25}O_2N$. Вычислено %: N 5,86. Пикрат плавится при $179-180^\circ$ (из спирта).

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXVIII. ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐՈՒՄ
ՀԱԼՈԳԵՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ ՏԵՂԱԿԱՆԻՈՒ ՄԱՍԻՆ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Է. Ա. ԱՔԳԱՐՅԱՆ և Ե. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ա. մ. փ. n. փ. մ.

Շարունակելով ուսումնասիրություններն ացետիլեն-ալլեն-կոմպլեքսային վերախմբավորման ուղղությամբ, ցույց ենք տվել, որ հետերոցիկլիկ տեղակալիչներ պարունակող վինիլացետիլենային հալոգենիդների հալոգենն ամիններով տեղակալելու ռեակցիան հանգեցնում է միայն ամինակոմպլեքսների առաջացման: Ստացված ամինակոմպլեքսները հեշտությամբ հիդրատացվում են, առաջացնելով α, β -հագեցած- β' -ամինակետոններ: Նրանց հիդրոմը հանգեցրել է համապատասխան հագեցած ամինների գոյացման:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 305 (1962); С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964); S. A. Vartanian, Sch. O. Badanian, Angew. Chem., 75, 1035 (1963).

2. С. А. Вартанян, Э. А. Арутюнян, Э. А. Абгарян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 22, 998 (1969).
3. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 864 (1966); С. А. Вартанян М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 22, 476 (1969).
4. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 141 (1960).
5. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 129; С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 133 (1960).
6. С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 31 (1970).
7. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66.