

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944.4+547.32+547.233

ЗАМЕЩЕНИЕ ХЛОРА АМИНАМИ В
 ДИАЛКИЛПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДАХ

Ш. О. БАДАНЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и Г. Г. ХУДОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 12 XI 1969

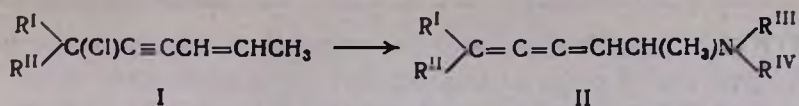
В противоположность винилацетиленовым галогенидам, при замещении галогензаместителей аминами в пропенилацетиленовых галогенидах образуются только кумуленовые амины. Табл. 1, библиографических ссылок 6.

Сравнительно недавно было показано, что замещение галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах приводит к образованию смеси винилацетиленовых, алленовых и кумуленовых аминов [1], причем объемистые заместители у углерода, связанного с галогеном, способствуют образованию кумуленовых аминов [2].

Если замещение галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах протекает при 0—20° в течение 2—5 дней или же при нагревании реакционной смеси при 50—70° в течение 3—1 часов [3], то в случае изопропенилацетиленовых галогенидов для протекания реакции необходимо нагревание реакционной смеси на кипящей водяной бане в течение 18—20 часов [4], при этом не удавалось выделить ожидаемые кумуленовые амины. Таким образом, замена водорода у вторичного углеродного атома винильной группы на метильную, сильно затрудняет замещение.

Для получения полного представления о ходе замещения галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах необходимо было введение алкильного заместителя у конечного углеродного атома винильной группы с целью установления влияния на направленность реакции. В качестве объекта исследования были избраны пропенилацетиленовые хлориды.

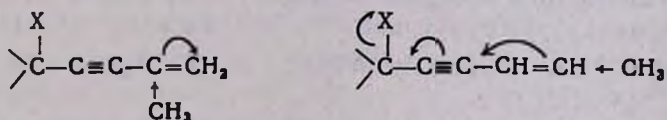
Оказалось, что в противоположность изопропенилацетиленовым галогенидам, замещение галогена аминами в пропенилацетиленовых хлоридах I протекает легко, при комнатной температуре; единственными продуктами реакции являются кумуленовые амины II, т. е. при этом полностью подавляется скорость реакции нормального замещения.



- а. $R^I = R^{II} = R^{III} = R^{IV} = CH_3$; б. $R^{II} = R^{III} = R^{IV} = CH_3$, $R^I = C_2H_5$;
 в. $R^I = R^{II} = CH_3$, R^{III} и $R^{IV} =$ пентаметилен; г. $R^I = CH_3$, $R^{II} = C_2H_5$,
 R^{III} и $R^{IV} =$ пентаметилен.

В ИК спектрах аминов IIа, б, в, г найден ряд интенсивных полос поглощения в области 2070, 1610, 1620, 1690, 1700, 1030—1060, 870 cm^{-1} ; в них отсутствовали частоты, характерные для тройной связи и алленовой группировки. Эти данные полностью совпадают с данными, полученными ранее нами [1—3], а также другими авторами [5].

Поведение метильной группы в обоих случаях можно объяснить, если учесть воздействие электронного эффекта метильной группы на общую направленность электронного смещения винилацетиленовой системы. Так, в случае изопропенилацетиленовых галогенидов метильная группа, находящаяся в γ -положении, взаимодействует с двойной связью винилацетиленовой системы таким образом, что появляется частичный отрицательный заряд на конечном атоме углерода винильной группы, чем и затрудняется атака нуклеофильного агента (амина) на этот углерод. В случае же пропенилацетиленовых хлоридов влияние метильной группы направлено в сторону общей поляризации всей системы, что создает возможность более легкого отщепления галоген-аниона, т. е. значительно облегчается атака амина на конечный углеродный атом винильной группы:



Однако, в отличие от винилацетиленовых хлоридов, в данном случае выходы кумуленов низки, так как реакция сопровождается отщеплением хлористого водорода или анионотропной изомеризацией с образованием диенина и хлораллена*, что по всей вероятности, объясняется пространственным эффектом метильной группы.

Исходные пропенилацетиленовые хлориды синтезированы, исходя из соответствующих непредельных карбинолов, получаемых реакцией Фаворского из пропенилацетилена и кетонов.

Экспериментальная часть

Диметилпропенилэтинилкарбинол. К 16,8 г (0,3 моля) едкого кали при охлаждении льдом прибавлено 6,6 г (0,1 моля) пропенилацетилена [6]. Затем в течение 30 минут при 0—5° и перемешивании по каплям вне-

* По данным ИК спектров.

сено 11,6 г (0,2 моля) ацетона. Перемешивание продолжалось при этой температуре еще 3 часа. К реакционной смеси прибавлен эфир, смесь гидролизована при охлаждении 20 мл воды. Водный слой экстрагирован эфиром, эфирный экстракт нейтрализован разбавленной соляной кислотой, высушен над сернокислым магнием; после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 9,17 г (73,9%) диметилпропенилэтинилкарбинола; т. кип. 72—73°/13 мм; n_D^{20} 1,4775; d_4^{20} 0,9022. M_{RD} найдено 38,92, вычислено 38,20. Найдено %: С 76,52; Н 9,61. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,68.

Метилэтилпропенилэтинилкарбинол. Аналогично из 13,2 г (0,2 моля) пропенилацетилена и 18 г (0,25 моля) метилэтилкетона получено 18,1 г (65,6%) метилэтилпропенилэтинилкарбинола, т. кип. 79—80°/10 мм; n_D^{20} 1,4778; d_4^{20} 0,8779. M_{RD} найдено 44,47, вычислено 42,82. Найдено %: С 77,76; Н 10,52. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14 [7].

Диметилпропенилэтинилхлорметан (I, R' = R'' = CH₃). В колбу помещено 12,02 г (0,042 моля) диметилпропенилэтинилкарбинола и при охлаждении ледяной водой пропущено 1,82 г (0,05 моля) хлористого водорода. После отделения выделившегося водного слоя остаток высушен над хлористым кальцием и перегнан в вакууме. Получено 8 г (58,2%) диметилпропенилэтинилхлорметана; т. кип. 55—56°/12 мм; n_D^{20} 1,4801; d_4^{20} 0,9226. M_{RD} найдено 43,93, вычислено 41,54. Найдено %: Cl 24,50. $C_8H_{12}Cl$. Вычислено %: Cl 24,88.

Метилэтилпропенилэтинилхлорметан (I, R' = CH₃, R'' = C₂H₅). Аналогично из 17,3 г (0,11 моля) метилэтилпропенилэтинилкарбинола и 3,65 г (0,1 моля) хлористого водорода получено 15,22 г (77,7%) метилэтилпропенилэтинилхлорметана; т. кип. 78—79°/19 мм; n_D^{20} 1,4883; d_4^{20} 0,9029. M_{RD} найдено 49,96, вычислено 46,16. Найдено %: Cl 21,93. $C_9H_{12}Cl$. Вычислено %: Cl 22,64.

Взаимодействие диалкилпропенилэтинилхлорметанов с аминами. Смесь 0,022—0,039 моля галогенида I и 0,06—0,1 моля вторичного амина в присутствии 0,4—0,8 мл воды в запаянной ампуле оставлялась при комнатной температуре в течение 4 дней*. После удаления непрореагировавшего амина остаток подкислялся соляной кислотой, непрореагировавший хлорид (диенин) экстрагировался эфиром. Водный раствор органических оснований нейтрализовался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных аминокумуленов приведены в таблице.

* С увеличением продолжительности реакция выход аминокумуленов падает.

Таблица

Кумуленовые амины

Соединения	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	MR _D		Анализ N, %		Т. пл. пикрата, °C
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
а	35,8	56/2,5	0,8414	1,5094	C ₁₀ H ₁₆ N	53,26	50,10	9,44	9,26	104—106
б	38,2	79—80/4	0,8628	1,5019	C ₁₁ H ₁₈ N	55,38	55,54	7,79	8,48	—
в	23,7	95—96/3	—	1,5128	C ₁₃ H ₂₁ N	—	—	6,96	7,32	—
г	34,9	123—125/5	0,8993	1,5028	C ₁₄ H ₂₃ N	67,36	67,20	6,78	6,83	—

ՔԼՈՐԻ ՏԵՂԱԿԱԼՈՒՄԸ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ
ԴԻԱԿԻԼՊՐՈՊԵՆԻԱՑԵՏԻՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐՈՒՄ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Գ. Գ. ԽՈՒԴՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Վիճակագրությունների հաշվարկներում հաշվարկներում ամիններով տեղակա-
լիությունների ընթացքի վրա տեղակալիչների ազդեցությունը պարզելու
նպատակով ուսումնասիրվել է պրոպենիլացետիլենային քլորիդներում (I)
քլորը ամիններով տեղակալելու ռեակցիան: Ցույց է տրվել, որ ի տարբերու-
թյուն վիճակագրությունների հաշվարկների, նշված քլորիդներում քլորը ամին-
ներով տեղակալելու ռեակցիան ընթանում է բացառապես կոմպլեքսային
ամինների (II) առաջացման ուղղությամբ:

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); Тезисы докл. Всесоюз. науч. конференции по проблеме «Синтезы на базе ацетилен», Ереван, 1962, стр. 69.
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 864 (1966).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963), 17, 505 (1964).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, М. Р. Бархударян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 28, 819 (1967).
5. W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. A. Lanke, J. Am. Chem. Soc., 76, 1929 (1954), P. Montijn, J. H. Van-Boon, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 86, 15, 129 (1967).
6. G. Eglinton, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1950, 3650.
7. J. Blanc-Guenee, M. Duchon d'Engenleres, M. Mlocgue, Bull. soc. chim. France, 1964, 603.