

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.366

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXIX. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИМЕТИЛАЛЛИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА
И ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЭТОМ СОЕДИНЕНИЙ

Ф. С. КИНОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

С. К. ПИРЕНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Маджояна
АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 10 VII 1970

Исследованы некоторые превращения диметилаллилэтинилкарбинола и полученных при этом соединений.

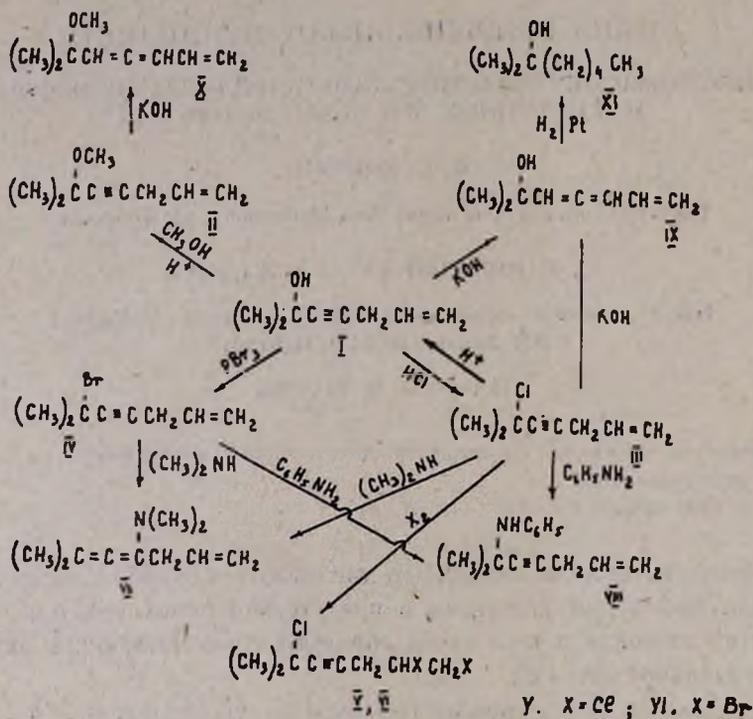
Рис. 1, библ. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что диалкилэтинилкарбинолы с хлористым или бромистым аллилами в присутствии однохлористой меди и хлористого аммония в токе азота образуют соответствующие диалкилаллилэтинилкарбинолы [1].

В настоящей статье приводятся результаты исследований некоторых реакций замещения и присоединения диметилаллилэтинилкарбинола (I) и полученных при этом соединений. Показано, что карбинол I в присутствии 70%-ного водного раствора метанола и следов серной кислоты при 70—80° превращается в соответствующий метиловый эфир (II), строение которого установлено с помощью элементного и спектрального анализов. В спектрах найдены частоты, характерные для тройной связи (2240 $см^{-1}$), несопряженной винильной (3090, 1645, 990, 920 $см^{-1}$) и эфирной (1090, 1180 $см^{-1}$) групп. Не обнаружена гидроксильная группа. При пропускании сухого хлористого водорода через карбинол I получается хлорид III, а при взаимодействии с трехбромистым фосфором в абсолютном эфире в присутствии сухого пиридина — бромид IV.

В спектрах соединений III, IV обнаружены частоты, характерные для тройной связи (2240 $см^{-1}$, сильная полоса) и несопряженной винильной группы (3090, 1645, 990, 915 $см^{-1}$).

Хлорид III в сухом хлороформе в токе сухого хлора при -30° подвергается хлорированию по двойной связи винильной группы с образованием трихлорида V; при добавлении по каплям брома хлорид III превращается в дибромхлорид VI. Строение этих соединений установлено элементарным и спектральным анализами. В их спектрах отсутствуют полосы поглощения винильной группы, а тройная связь выражена интенсивно.



Показано, что при оставлении смеси хлорида III и бромида IV с газообразным диметиламином в присутствии следов воды при комнатной температуре в течение 5—7 дней происходит алленовая перегруппировка и образуется соответствующий аллилалленовый амин VII. В случае анилина в тех же условиях образуется аллилацетиленовый амин VIII. При этом установлено, что при употреблении двукратного или четырехкратного избытка амина выход полученных алленового и ацетиленового аминов примерно одинаков, а при стехиометрических соотношениях выход заметно понижается. Пикраты аллилалленового VII и аллилацетиленового VIII аминов, полученных из хлорида III и бромида IV, имеют одинаковую точку плавления и их смешанные пробы не дают депрессии точки плавления. Строение аминов VII и VIII установлено элементарным анализом, получением кристаллических производных и ИК спектрами. В спектре соединения VII обнаружена алленовая (1950 см^{-1} , сильная полоса) и несопряженная двойная связи ($1645, 3090, 990, 920 \text{ см}^{-1}$), а в спектре соединения VIII обнаружены частоты

тройной (2220 см^{-1}), несопряженной двойной связей ($1640, 3090, 990, 940 \text{ см}^{-1}$) и N—H-группы (3363 см^{-1}).

В случае взаимодействия хлорида III или бромида IV с диэтил- и дибутиламинами происходит отщепление хлористого или бромистого водорода. В результате образуется смесь диенина и кумуленового хлорида или бромида и гидрхлорид или гидробромид соответствующего исходного амина. Неаминная фракция, полученная при взаимодействии хлорида III с диэтиламино в течение 5—6 дней при 0° , подверглась спектральному и хроматографическому анализу. В спектре обнаружены: кумулен (2050 см^{-1}), несопряженная двойная ($1645, 990, 900, 920, 3085 \text{ см}^{-1}$), сопряженная двойная (1595 см^{-1}) и тройная связи (2240 см^{-1}).

Хроматографический анализ смеси на приборе Хром-2 показал, что она состоит из диенина ($\sim 10\%$), исходного хлорида ($\sim 10\%$) и кумуленового хлорида ($\sim 80\%$), строение которого не установлено (см. рис.). Расчет процентного содержания компонентов смеси производил-

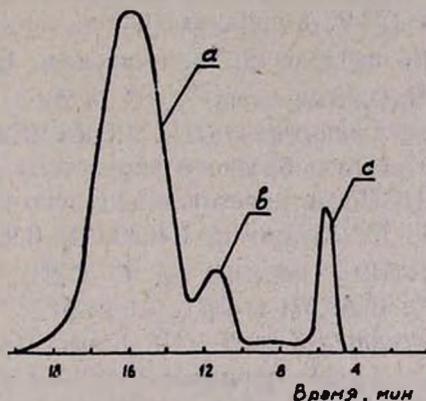


Рис. Хроматограмма смеси: а — кумуленовый хлорид; б — хлорид; в — диенин. Колонка $80 \times 0,4$ с 10% -ным полиэтиленгликолем на сорбенте, обработанном 1% -ным КОН, расход газа-носителя — азота $0,1 \text{ кг/см}^3$, $T^\circ\text{C}$, скорость бумаги 5 мм/мин .

ся методом Бартлэ [2]. Диенин и исходный хлорид идентифицированы на хроматографе как введением отдельно полученных нами чистых образцов, так и добавлением их к исследуемой смеси. Взаимодействие смеси с диметиламином привело в основном к осмолению. Однако был обнаружен и выделен также алленовый амин VII в количестве, соответствующем количеству исходного хлорида III в реакционной смеси. Пикраты амина, полученного при этих условиях, и амина VII, полученного при взаимодействии хлорида III с диметиламином, имели одинаковую точку плавления, их смешанная проба не дала депрессии.

Диметиаллилэтинилкарбинол (I), хлорид III и эфир II с водным раствором едкого кали превращаются в алленовый карбинол IX и эфир X, соответственно. В спектре соединения IX обнаружены

гидроксильная группа ($3451-3272\text{ см}^{-1}$), аллен (1941 см^{-1}) и сопряженная винильная группа ($1617, 3100, 920, 990\text{ см}^{-1}$), а в спектре соединения X — аллен (1950 см^{-1}) и сопряженная винильная группа ($1610, 3090, 920, 990\text{ см}^{-1}$).

Гидрированием с Pt-катализатором алленового карбинола IX получен насыщенный спирт XI, константы которого совпадают с литературными данными [3]. В кислой среде (10%-ная серная кислота) из хлорида III образуется исключительно аллилацетиленовый карбинол I.

Экспериментальная часть

2-Метил-2-метоксигептен-6-ин-3 (II). Взято 7 г 70%-ного водного раствора метанола, содержащего 0,5 мл концентрированной серной кислоты и по каплям добавлено 12,4 г (0,1 моля) карбинола I. Смесь нагревалась при $70-80^\circ$ и непрерывно перемешивалась в течение 6 часов. Выделившийся водный слой отделен, продукт промыт раствором соды до нейтральной реакции, высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 10,2 г (73,9%) продукта II с т. кип. $54-55^\circ/14\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4410; d_4^{20} 0,8512; M_{RD} найдено 42,794, вычислено 42,925. Найдено %: C 78,47; H 10,37. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: C 78,26; H 10,14.

2-Метил-2-хлоргептен-6-ин-3 (III). Через 24,8 г (0,2 моля) карбинола I пропущено 7 г газообразного хлористого водорода (см. условия и обработку [4]). После перегонки получено 22,3 г (78,3%) хлорида III с т. кип. $54-55^\circ/15\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,9905; M_{RD} найдено 41,922, вычислено 41,542. Найдено %: C 67,23; H 8,00; Cl 24,87. $C_9H_{11}Cl$. Вычислено %: C 67,37; H 7,72; Cl 24,91.

2-Метил-2-бромгептен-6-ин-3 (IV). К раствору 18,6 г (0,15 моля) карбинола I и 3 г сухого пиридина в 40 мл абсолютного эфира при перемешивании и охлаждении до -3° добавлено 20 г трехбромистого фосфора. Смесь перемешивалась в течение 6 часов. На следующий день органический слой отделен, несколько раз промыт сухим эфиром и перегнан. Получено 19,5 г (69,9%) бромида IV с т. кип. $70-71^\circ/16\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 1,2315; M_{RD} найдено 44,266, вычислено 44,450. Найдено %: C 51,33; H 6,19; Br 42,40. $C_9H_{11}Br$. Вычислено %: C 51,34; H 5,88; Br 42,78.

2-Метил-2,6,7-трихлоргептин-3 (V). В смесь 14,2 г (0,1 моля) хлорида III и 50 мл сухого хлороформа при -30° пропущен ток сухого хлора до поглощения 7,6 г (около 20 минут). После удаления хлора остаток перегнан в вакууме. Получено 13 г (61,8%) трихлорида V с т. кип. $106-108^\circ/9\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,1923; M_{RD} найдено 52,435, вычислено 51,743. Найдено %: C 44,88; H 5,18; Cl 49,83. $C_8H_{11}Cl_3$. Вычислено %: C 44,96; H 5,15; Cl 49,88. Получено также 6 г высококипящей фракции, которая не изучалась.

2-Метил-2-хлор-6,7-дибромгептин-3 (VI). В смесь 14,2 г (0,1 моля) хлорида III и 25 мл сухого хлороформа при -30° по каплям

добавлен раствор 15 г брома в 25 мл сухого хлороформа с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась при -30° . Затем смесь перемешивалась еще 2 часа; после удаления хлороформа остаток перегнан в вакууме. Получено 22 г (72,7%) продукта VI с т. кип. $97-98^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 1,6425; MR_D найдено 57,81, вычислено 57,54. Найдено %: С 31,85; Н 3,81; Cl и Br 63,74. $C_8H_{11}Br_2Cl$. Вычислено %: С 31,73; Н 3,63; Cl и Br 64,62.

2-Метил-4-диметиламиногептадиен-2,3,6 (VII). а. Смесь 7,1 г (0,05 моля) свежеперегнанного хлорида IV, 9 г (0,2 моля) диметиламина и 1,5 мл воды оставлена при комнатной температуре на 6—7 дней. После обычной обработки реакционной смеси аминная фракция перегнана в вакууме. Получено 4 г (53%) алленового амина VII с т. кип. $76-77^{\circ}/13$ мм; n_D^{20} 1,4895; d_4^{20} 0,8518; MR_D найдено 50,919, вычислено 51,157. Найдено %: С 79,25; Н 11,31; N 9,55. $C_{10}H_{11}N$. Вычислено %: С 79,47; Н 11,25; N 9,27. Пикрат плавится при $132-134^{\circ}$. Найдено %: С 50,34; Н 5,30; N 14,58. $C_{16}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: С 50,53; Н 5,26; N 14,74.

б. Аналогично вышеописанному опыту из 7 г (0,037 моля) бромида V, 6,8 г (0,15 моля) диметиламина и 1,5 мл воды получено 3 г (53,1%) амина VII с т. кип. $75-76^{\circ}/13$ мм; n_D^{20} 1,4890. Пикрат плавится при $132-133^{\circ}$. Найдено %: N 14,61. $C_{16}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 14,74. Смешанная проба пикратов из опытов а и б плавится при 133° .

2-Метил-2-фениламиногептен-6-ин-3 (VIII). а. Аналогично вышеописанному из 7,1 г (0,05 моля) хлорида III, 9,3 г (0,1 моля) анилина и 1 мл воды в течение 7 дней получено 4,6 г (46,2%) VIII с т. кип. $101-102^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,5670; d_4^{20} 0,9983; MR_D найдено 65,09, вычислено 64,72. Найдено %: С 85,19; Н 8,71; N 7,00. $C_{14}H_{17}N$. Вычислено %: С 84,42; Н 8,54; N 7,03. Пикрат плавится при $191-192^{\circ}$. Найдено %: N 12,90. $C_{20}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 13,08.

б. Аналогичным образом из 9,4 г (0,05 моля) бромида IV, 9,3 г (0,1 моля) анилина и 1 мл воды получено 2,8 г (28%) амина VIII с т. кип. $102-103^{\circ}/2$ мм; n_D^{20} 1,5660. Найдено %: N 7,00. $C_{14}H_{17}N$. Пикрат плавится при $190-191^{\circ}$. Найдено %: N 13,18. $C_{20}H_{20}N_4O_7$. Вычислено %: N 13,08. Смешанная проба пикратов из опытов а и б плавится при 191° .

в. Из 14,2 г (0,1 моля) хлорида III, 15 г (0,2 моля) диэтиламина и 1 мл воды после хранения в течение 7 дней в холодильнике и обработки получено 7,4 г смеси 2-метилгептадиен-1,6-ина-3 (~10%), исходного (~10%) и кумуленового хлоридов (~80%) (по данным хроматограммы). Таким образом, выход диенина составляет 7%, а кумуленового хлорида — ~42%. Выделено также 0,5 г гидрохлорида диэтилового амина, т. пл. $222-223^{\circ}$ [3].

г. Из 7,4 г смеси, полученной выше, 9 г диметиламина и 1 мл воды в течение 7 дней при комнатной температуре получено 0,3 г продукта с т. кип. $75-76^{\circ}/12$ мм; n_D^{20} 1,4890. Пикрат плавится при

132—133°, смешанная проба с пикратом, полученным из чистого алленового амина VII, не дает депрессии температуры плавления.

2-Метилгептатриен-3,4,6-ол-2 (IX) а. К раствору 10 г едкого кали в 150 мл воды по каплям добавлено 8 г хлорида III; смесь перемешивалась в течение 10 часов при 55—60°, а затем еще 1 час при 70—80°. Реакционная смесь нейтрализована, экстрагирована эфиром и высушена над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 4,5 г (64,4%) IX с т. кип. 74—75°/15 мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 0,8784; M_{RD} найдено 41,088, вычислено 39,268. Найдено %: С 77,15; Н 9,84. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,67.

б. Аналогично вышеописанному из 8 г карбинола I и 10 г едкого кали в 150 мл воды в течение 8 часов получено 5,7 г (71,3%) IX с т. кип. 76—77°/16 мм; n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 0,8781; M_{RD} найдено 40,85, вычислено 39,268. Найдено %: С 77,67; Н 9,80. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,67.

2-Метил-2-метоксигептатриен-2,4,6 (X). Из 7 г эфира II и 10 г едкого кали в 150 мл воды получено 4 г (57%) X с т. кип. 53—54°/14 мм; n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 0,8489; M_{RD} найдено 44,316, вычислено 44,062. Найдено %: С 77,91; Н 10,18. $C_8H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

2-Метилгептен-6-ин-3-ол-2. Из 10 г хлорида III, 50 мл 10%-ного водного раствора серной кислоты и 1 г сернокислой ртути в вышеуказанных условиях получено 6,6 г (88%) карбинола I с т. кип. 68—69°/13 мм; n_D^{20} 1,4630, константы которого совпадают с литературными данными [1].

Гидрирование алленового карбинола (IX). Из 1 г карбинола IX при гидрировании с Pt-катализатором в спирте получено 0,6 г (58%) 2-метилгептанола-2 (XI) с т. кип. 67—68°/15 мм; n_D^{20} 1,4340, константы которого совпадают с литературными данными [3].

ԶԸԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXIX. ԴԻՄԵԹԻԼԱԿՐԻԼԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈՒԻ ԵՎ ՆՐԱՆԻՑ ՍՍԱՑՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ և Ս. Զ. ՎԱՐԳԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ դիմեթիլապրիլեթինիլկարբինոլը (I) 70%-անոց ջր-րային մեթանոլի և ծծմբական թթվի հետքերի ներկայությամբ փոփոխվում է մեթիլեթերի (II); I կարբինոլի մեջ չորը թլորաշրածին մտցնելիս առաջանում է III թլորիդը, իսկ ֆոսֆորի եռթրոմիդով միացնելիս՝ IV բրոմիդը: III թլորիդին ջրը և բրոմ միացնելով ստացվում են համապատասխան V եռ-թլորիդը և VI երկբրոմթլորիդը: III թլորիդը և IV բրոմիդը դիմեթիլամինի հետ առաջացնում են միևնույն ալիլապլենային ամինը, իսկ անիլինի հետ՝ ալիլացետիլենային ամինը: Ցույց է տրված, որ I կարբինոլը, III թլորիդը և

II մեթորսի միացությունները կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթում տաքացնելիս ենթարկվում են տեղակալման և խմբավերման ռեակցիաների, առաջացնելով համապատասխան վինիլալենային սպիրտն (IX) և X եթերը: III բլորիդը 10%-անոց ծծմբական թթվի ներկայությամբ տաքացնելիս ենթարկվում է միայն տեղակալման, առաջացնելով դիմեթիլալիլէթինիլկարբինոլը (I):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 23, 140 (1970).
2. J. C. Bartlet, M. Smith, Canad. J. Chem., 38, 2057 (1960).
3. J. Hellbron, H. M. Bunbury, Dictionary of organic compounds, p. 789, 719 (1946), London.
4. И. Н. Назаров, Я. М. Ямбиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66.