

О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНИЛГАЛОГЕНИДОВ В РЕАКЦИИ С АМИНАМИ

Ш. О. БАДАНЯН, С. А. ВАРТАНЯН, М. Р. БАРХУДАРЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 11 V 1970

Выведен ряд реакционной способности некоторых замещенных винилэтинилкарбинилхлоридов с аминами в реакции кумуленообразования. Найдено, что электроноакцепторные группы (хлор и бром) в положении 2 винилэтинильной системы, в отличие от электродонорной метильной группы, облегчают реакцию кумуленообразования. Табл. 2., библиограф. ссылки 6.

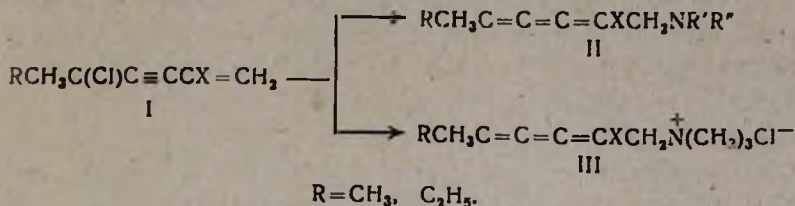
Ранее нами было показано, что галоидсоединения винилэтинильного ряда с атомом галоида, соседнего с ацетиленовой связью, в реакциях нуклеофильного замещения с аминами проявляют характерные особенности, заключающиеся в том, что наряду с нормальным замещением образуются и кумулены [1].

Таким образом, винильная группа в винилэтинилкарбинилгалогенидах не выступает в роли пассивного заместителя. Ее введение в γ -положение пропаргильной системы приводит к резкому изменению направления реакции, а именно, винильная группа включается в протекающую реакцию. Кроме того, на многих примерах было показано [2], что увеличение объема заместителей, связанных непосредственно с α -атомом пропаргильной системы, приводит к увеличению скорости и выхода продуктов этой реакции. С этой точки зрения интересно было проследить, каким образом заместители в других положениях данной системы влияют на ход найденной реакции. Последнее обстоятельство заинтересовало нас и в связи с тем, что аналогичная реакция изопропенилкарбинилхлоридов с аминами протекает с большим трудом; она имеет место только после продолжительного нагревания компонентов [3]. Однако указанные условия проведения реакции настолько жестки, что выделение кумуленовых аминов становится невозможным. Последние в условиях реакции гидратируются в β -диалкиламино- α - β -ненасыщенные кетоны [3]. Можно полагать, что причиной такого поведения указанной системы являются либо электронные эффекты, либо пространственные затруднения, создаваемые метильной группой.

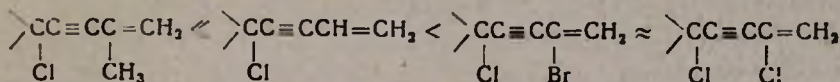
С целью разрешения интересующих нас задач мы изучили реакцию различных аминов с галоидвинилэтинилкарбинилхлоридами общей формулы $\text{>C(Cl)C}\equiv\text{CCX=CH}_2$ (где X=Cl, Br), в которых атомы X обладают достаточным пространственным влиянием, но имеют противоположный по сравнению с метильной группой электронный эффект.

Реакция между галоидвинилэтинилкарбинилхлоридами I и аминами наступает при простом смешении компонентов. В качестве един-

ственных продуктов реакции были выделены кумулены II, III. Это было подтверждено данными ИК спектроскопии, показавшими отсутствие частот ацетиленовой, алленовой и монозамещенной винильной групп. В то же время в ИК спектрах указанных соединений присутствует ряд интенсивных полос поглощения (2060—2070, 1610—1620, 1440, 1360, 830 см^{-1}), характерных для кумуленовой группировки [1, 2, 4].

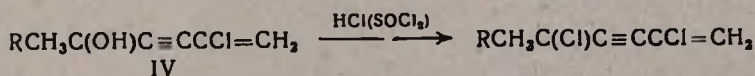


Сопоставление этих и ранее полученных данных [1—3] позволило составить для винилэтинилкарбинилхлоридов следующий ряд активности в реакции кумуленообразования:



Найденная зависимость реакционной способности замещенных винилэтинилкарбинилхлоридов легко объясняется электронными эффектами этих заместителей. По-видимому, это влияние сказывается в том, что заместители или увеличивают (облегчая реакцию замещения) или же поглощают частичный положительный заряд (затрудняя реакцию замещения), имеющийся на конечном углеродном атоме винильной группы. Кроме того, найденный ряд реакционной способности, несомненно, говорит о том, что заместители у второго атома углерода винильной группы не создают существенного пространственного препятствия реакции кумуленообразования.

Синтез хлорвинилэтинилкарбинилхлоридов I осуществлен, исходя из хлорвинилацетиленовых карбинолов IV, получаемых взаимодействием кетонов с хлорвинилацетиленом [5]. Синтезированные хлорвинилацетиленовые карбинолы легко вступают в реакцию с хлористыми водородом и тиоилом. В обоих случаях с хорошими выходами получается один и тот же дихлорид:



Экспериментальная часть

Диметил(2-хлорвинилэтинил)карбинол. В смесь 20 г едкого кали и 100 мл сухого эфира при охлаждении внесено 17,3 г хлорвинилацетилена и 25 мл ацетона с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась около -5° . Реакционная смесь перемешива-

лась при 0° в течение 5 часов. При охлаждении ледяной водой прибавлено 30 мл воды, продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт 10%-ным раствором соляной кислоты, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан. Получено 17 г (58,8%) диметил(2-хлорвинилэтинил)карбинола (IV, $R = CH_3$), т. кип. $64-65^{\circ}/4$ мм; n_D^{20} 1,4940 [5].

Метилэтил(2-хлорвинилэтинил)карбинол. Аналогично вышеописанному, из 8,65 г хлорвинилацетилена, 10 г метилэтилкетона в присутствии 15 г сухого едкого кали получено 8,6 г (50%) метилэтил(2-хлорвинилэтинил)карбинола (IV, $R = C_2H_5$), т. кип. $75^{\circ}/5$ мм; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,0216. Найдено %: Cl 21,9. $C_8H_{11}Cl$. Вычислено %: Cl 22,3.

Диметилхлорвинилэтинилкарбинилхлорид. а). В колбу помещено 17 г диметилхлорвинилэтинилкарбинола и при охлаждении пропущен ток 3,4 г хлористого водорода. В реакционную смесь добавлен безводный сернокислый магний. На следующий день после перегонки выделено 7,4 г (38,7%) диметилхлорвинилэтинилкарбинилхлорида (I, $R = CH_3$), т. кип. $62-63^{\circ}/17$ мм; n_D^{20} 1,4982 [6].

б). К смеси 5 г диметилхлорвинилэтинилкарбинола и 8 мл пиридина при перемешивании прибавлено 8 г хлористого тионила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась около 20° . Реакционная смесь перемешана при 20° в течение 3 часов. Затем добавлено 10 мл воды, продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен и разогнан в вакууме. Получено 2,7 г (50,9%) диметилхлорвинилэтинилкарбинилхлорида (I, $R = CH_3$); т. кип. $60-62^{\circ}/17$ мм; n_D^{20} 1,5000 [6].

Метилэтилхлорвинилэтинилкарбинилхлорид. а). Из 5 г метилэтилхлорвинилэтинилкарбинола и 2 г хлористого водорода вышеописанным способом получено 2,9 г (54,7%) метилэтилхлорвинилэтинилкарбинилхлорида (I, $R = C_2H_5$), т. кип. $74^{\circ}/14$ мм; n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,1126 [6].

б). Из 5 г метилэтилхлорвинилэтинилкарбинола и 8 г хлористого тионила в присутствии 8 мл пиридина получено 3,1 г (58,5%) метилэтилхлорвинилэтинилкарбинилхлорида (I, $R = C_2H_5$), т. кип. $71^{\circ}/12$ мм; n_D^{20} 1,4970 [6].

Взаимодействие диалкилхлорвинилэтинилкарбинилхлоридов с вторичными аминами. Смесь диалкилхлорвинилэтинилкарбинилхлорида и диалкиламина оставлена в закрытой ампуле при комнатной температуре в течение 3 дней. После удаления избытка диалкиламина реакционная смесь подкислена соляной кислотой и неаминные продукты экстрагированы. Водный раствор высален поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Условия реакции и константы полученных аминокумуленов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Количество исходных веществ, г		Выход, %	Т. кип., °С./мм	n_D^{20}	Т. пл. пикрата, °С
хлорид	амин				
I ($R=CH_3$), 4	4*	59,5	64/3	1,5430	103 [6]
I ($R=CH_3$), 3	3**	52,7	80/2	1,5362	87 [6]
II ($R=C_2H_5$), 2	3*	58,8	79/2	1,5410	107 [6]

* Диметиламин.

** Диэтиламин.

Взаимодействие диалкилгалогенвинилэтинилкарбинилхлоридов с триметиламино. Смесь 0,03 моля диалкилгалогенвинилэтинилкарбинилхлорида и 10 мл 28%-ного ацетонного раствора триметиламина оставлена в запаянной ампуле при комнатной температуре 2 дня. Образовавшиеся кристаллы выделены, промыты несколько раз сухим эфиром, высушены в эксикаторе.

Константы полученных четвертичных аммониевых солей приведены в таблице 2.

Таблица 2

Соединения	Выход, %	Молекулярная формула	Т. пл., °С	А н а л и з, %			
				найденно		вычислено	
				Cl	N	Cl	N
III, $R=CH_3$, $X=Cl$	93,2	$C_{10}H_{17}Cl_2N$	131—132	31,43	6,02	31,98	6,30
III, $R=C_2H_5$, $X=Cl$	90,8	$C_{11}H_{19}Cl_2N$	125—126	29,50	5,73	30,08	5,93
III, $R=CH_3$, $X=Br$	92,6	$C_{10}H_{17}BrCl_2N$	104—105	12,66 29,30*	5,06	13,32 30,02*	5,25

* % Br.

ՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆԻԼԶԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ԿԱՌՈՅՎԱԾՔԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ
ՀԵՏ ՆՐԱՆՑ ՌԵԱԿՑԻՈՆ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԿԱՊԻ ՄԱՍԻՆ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Մ. Ռ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ և Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կազմված է ամինների հետ մի շարք վինիլէթինիլկարբինիլհալոգենիդների կոմուլենագոյացման ընդունակության շարք: Գտնված է, որ վինիլէթինիլկարբինիլհալոգենիդների չորրորդ դիրքում էլեկտրոնաակցեպտոր խմբերը (թոր, բրոմ), ի տարբերություն էլեկտրոնադոնոր մեթիլ խմբի, հեշտացնում են կոմուլենագոյացման ռեակցիան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. A. Vartanlian, *Sch. O. Badanlian*, *Angew. Chlm.*, 75, 1034 (1963); С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 15, 307 (1962); С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 16, 547 (1963), 17, 505 (1964).
2. 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).
3. С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, *Арм. хим. ж.*, 21, 14 (1968).
4. W. M. Shubert, T. H. Littlecoat, 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, 115, 129 (1967).
5. А. А. Геворкян, К. А. Кургиян, Р. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, *Арм. хим. ж.*, 21, 908 (1968).
6. С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, *Арм. хим. ж.*, 23, 31 (1970).