

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХІХ. О НОВОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕГАЛОДИМЕРИЗАЦИИ  
 ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

Ш. О. БАДАНЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и Ж. А. ЧОБАНИЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XII 1973

Винилпропаргильные галогениды в присутствии первичных аминов и смеси однохлористой и порошкообразной меди путем дегалоконденсации превращаются в высоконепредельные углеводороды—димеры углеводородной части молекулы.

Табл. 10, библи. ссылок 3.

В предыдущих сообщениях нами было установлено, что замещение галогена вторичными аминами в винилацетиленовых галогенидах приводит к преимущественному образованию аномальных продуктов реакции—кумуленовых аминов [1]. В продолжение этих исследований в настоящей работе приводятся данные по изучению реакции винилпропаргильных галогенидов с первичными аминами. Все наши попытки вовлечь в реакцию первичные амины в условиях реагирования вторичных аминов оказались безуспешными. При применении же апротонных растворителей продукты замещения—винилацетиленовые амины II, получались лишь с низкими выходами (5—9%, табл. 1).

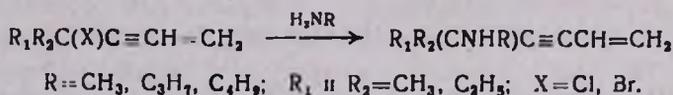


Таблица 1

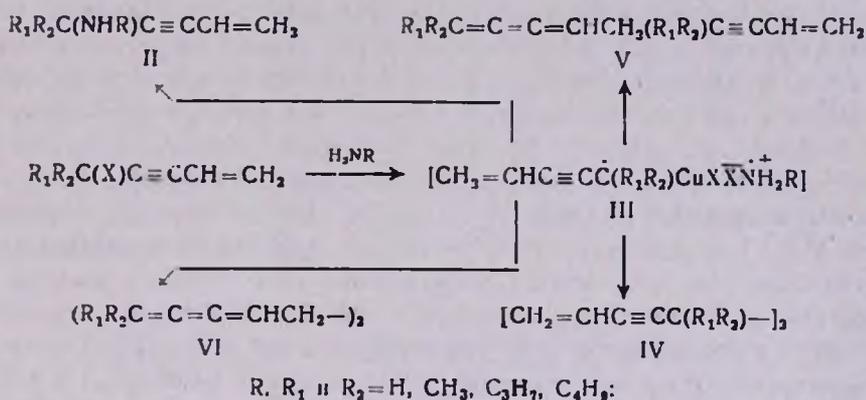
Зависимость выхода винилацетиленовых аминов II от растворителя

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Исходное вещество, моли		Растворитель	К-во воды, моли	Выход, амина II, %
				амин	хлорид			
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	0,2	0,1	бензол	0,05	7,0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	0,2	0,1	бензол	0,05	5,0
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	0,2	0,1	эфир	0,05	0,0
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	0,2	0,1	диметилформамид	0,05	0,0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	0,2	0,1	ацетонитрил	0,0	9,0
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	0,2	0,1	бензол	0,05	8,5

Строение синтезированных аминов II доказано изучением их ИК спектров, а также гидрированием в известные в литературе предельные амины. В ИК спектрах обнаружены частоты при 936, 990, 1596—1604, 2206—2232, 3118, 3293—3333  $\text{см}^{-1}$ , полностью характеризующие винилэтильную и NH-группировки.

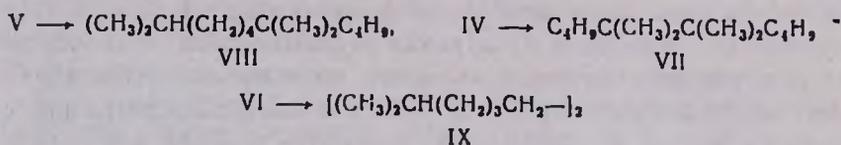
Таким образом, замена вторичных аминов первичными привела не только к сильному замедлению реакции вообще, но и к полному подавлению аномального замещения.

Для повышения выхода продуктов реакции мы попытались использовать катализаторы, часто применяемые в реакциях замещения в пропаргильных системах. Так, известно, что применение медного катализатора приводит к повышению выходов продуктов замещения пропаргилгалогенидов аминами [2]. Однако неожиданным образом при применении смеси порошкообразной и однохлористой меди в качестве катализатора основными продуктами взаимодействия винилацетиленовых галогенидов с аминами оказались непредельные соединения—димеры. Винилацетиленовые амины при этом были выделены лишь с небольшими выходами. Образование продуктов реакции представляется нам протекающим по схеме



Как видно из приведенной схемы, можно было ожидать наличия в смеси нескольких непредельных углеводородов IV—VI. И действительно, перегонкой нейтрального экстракта удалось выделить две фракции. В ИК спектре нижней из них были обнаружены полосы поглощения незамещенной винильной группы (920—930, 980—990, 1600—1610, 3100—3120  $\text{см}^{-1}$ ) и сопряженной тройной связи (2260—2230  $\text{см}^{-1}$ ), отнесенные нами к соединению IV. Последнее содержит диендииную группировку сопряженных кратных связей и является димером углеводородной части исходного хлорида I. Индивидуальность углеводорода I подтверждена методом ГЖХ, а правильность приписываемой структуры—восстановлением до предельного аналога—5,5,6,6-тетраметилдекана (VII), идентифицированного сравнением с образцом, синтезированным независимым путем.

ИК спектр высшей фракции наряду с частотами поглощения незамещенной винильной группы (920—930, 980—990, 1600—1610, 3100—3120  $\text{см}^{-1}$ ) и сопряженной тройной связи (2260—2230  $\text{см}^{-1}$ ) содержит поглощение в области 2060—2070  $\text{см}^{-1}$ , присущее системе кумулированных триенов, которое может быть приписано соединению V. Однако хроматографические исследования показали наличие двух соединений (в отношении 1:3), которыми могли быть углеводород V и его изомер VI. Для выяснения этого вопроса нами было проведено восстановление высшей фракции. Хроматограмма показала, что в результате гидрирования также образуются два соединения VIII и IX. Последние были идентифицированы путем встречного синтеза как 2,11-диметилдодекан и 2,5,5-триметилдодекан, являющиеся предельными аналогами ненасыщенных углеводородов V и VI, соответственно:



Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с первичными аминами в присутствии медных катализаторов (смесь однохлористой и порошкообразной меди), по всей вероятности, можно представить протекающим по вышеприведенной схеме. В результате переноса электрона от амина к винилацетиленовому галогениду в начальном акте образуются комплекс, содержащий винилацетиленовый радикал, и катион-радикал амина. Известно, что если образуются в начальном этапе стабильные радикалы, то вероятен их выход из комплекса [3]. Углеводороды V и VI, по-видимому, получают в результате изомеризации и рекомбинации этих результатов. Образование II в условиях реакции замещения, вероятно, объясняется тем, что катион-радикал отщепляет протон [3] и превращается в нейтральный радикал амина. Последний рекомбинируется с винилацетиленовым радикалом (в комплексе) в винилацетиленовый амин. Исключительное образование винилацетиленового амина свидетельствует о том, что в отличие от реакции винилацетиленовых галогенидов со вторичными аминами атака первичных аминов в присутствии хлорида меди направляется на углерод, связанный с уходящей группой. Не исключается возможность и других альтернативных интерпретаций схем протекания реакции.

Для расширения области распространения найденной реакции аномальной дегалоконденсации винилацетиленовых галогенидов мы сочли целесообразным изучить влияние природы аминов и галогенидов, соотношения исходных реагентов и катализатора, а также продолжительности реакции на направление и выходы продуктов. Так, показано, что увеличение углеводородного остатка амина приводит к уменьшению выхода углеводорода. Одновременно понижается выход продукта замещения—винилацетиленового амина II (табл. 2—8).

Наблюдаемое явление, вероятно, объясняется тем, что при увеличении углеводородного остатка амина повышается его основность, что приводит к затруднению депротонизации катион-радикала, т. е. к затруднению образования свободного радикала амина, через который, на наш взгляд, и получают аминные продукты.

Интересно отметить, что в противоположность влиянию заместителей у аминного азота, увеличение алкильных остатков у третичного атома углерода в вирилацетиленовых галогенидах приводит к уменьшению выхода высоконепредельного углеводорода (табл. 3). Это, видимо, объясняется пространственным влиянием алкильных групп.

Таблица 2

Зависимость выходов непредельных углеводородов от заместителей у азота

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Общий выход углеводородов, %
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	46,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	56,3
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60,8

Таблица 3

Зависимость выходов непредельных углеводородов от заместителей при углероде, связанном с галогеном

R в амине	Заместители у углерода		Общий выход, %
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	49,8
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60,8
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	33,2
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	23,4

Изучение влияния температуры на ход реакции показало, что ее повышение приводит к увеличению выхода продукта замещения и к уменьшению выхода углеводорода (табл. 4).

Таблица 4

Зависимость выходов продуктов реакции от температуры

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Кол-во исходных веществ, моли		Время, час/т, °C	Общий выход углеводорода, %	Выход амина, %
			амин	хлорид			
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0,2	0,1	6/70 + 18/ком.	27,4	21,6
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0,2	0,1	6/-15 + 18/ком.	64,7	12,9
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,2	0,1	6/70 + 24/ком.	23,4	18,4
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,2	0,1	6/15 + 24/ком.	33,2	7,0

Наблюдаемая зависимость понятна с точки зрения сравнительно высокой энергии активации депротонизации по сравнению с энергией рекомбинации алкильных радикалов.

Из табл. 5 видно (на примере диметилвинилэтилхлорметана), что при увеличении продолжительности реакции увеличиваются выходы как углеводородов, так и аминов.

Таблица 5

Зависимость выходов продуктов реакции от времени

R	Кол-во исходных веществ, <i>МОЛИ</i>		Время, <i>час/л</i> , °С	Выход амина, %	Общий выход углеводорода, %
	амин	хлорид			
CH <sub>3</sub>	0,4	0,1	7/15 + 17/ком.	10,0	26,2
	0,4	0,1	7/-15 + 65/ком.	17,4	50,0
	0,2	0,1	7/-15 + 17/ком.	10,0	30,4
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,2	0,1	7/-15 + 65/ком.	12,9	64,2

Были поставлены опыты и по исследованию влияния соотношения исходных реагентов на выходы продуктов реакции. Найдено, что при увеличении относительной доли аминов увеличиваются выходы как углеводородов, так и аминов. Эти данные сведены в табл. 6.

Таблица 6

Зависимость выходов продуктов реакции от соотношения реагентов

R	Кол-во исходных веществ, <i>МОЛИ</i>		Время, <i>час/л</i> , °С	Общий выход углеводородов, %	Выход амина, %
	амин	хлорид			
CH <sub>3</sub>	0,2	0,1	9/-10 + 63/ком.	44,1	10,0
	0,4	0,1	"	50,2	13,1
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,1	0,1	7/10 + 8/ком.	19,6	8,0
	0,2	0,1	"	30,4	10,0
	0,3	0,1	"	37,5	11,2
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,1	0,05	7/40 + 17/ком.	54,3	21,8
	0,4	0,1	"	60,9	23,0

Наконец, изучение (на примере диметилвинилэтилхлорметана) зависимости хода реакции от количества катализатора (табл. 7) показало, что с его увеличением выходы продуктов повышаются. Максимальный выход получается при мольных соотношениях катализатора, амина и винилацетиленового хлорида 0,11:0,2:0,1.

Таблица 7

Зависимость выхода продуктов реакции от количества катализаторов

Аминный R	Исходное вещество, <i>МОЛИ</i>		Кол-во Cu + Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , г	Общий выход углеводорода, %	Выход амина, %
	амин	хлорид			
CH <sub>3</sub>	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0
	0,2	0,1	0,5+0,5	14,0	0,0
	0,2	0,1	3,0+3,0	26,3	10,0
	0,2	0,1	3,6+5,0	56,3	18,5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0
	0,4	0,1	0,3+0,3	10,8	0,0
	0,4	0,1	2,5+5,0	27,8	9,7
	0,4	0,1	5,0+10,0	60,9	21,0

Как видно из приведенных данных, медный катализатор играет роль реагента. Это находится в соответствии и с вышеприведенной схемой. Интересно также то, что в отсутствие аминов реакция дегалоконденсации не имеет места. При этом исходные галогениды в основном выделяются обратно.

### Экспериментальная часть

Индивидуальность и строение синтезированных соединений устанавливались ГЖХ (колонка  $l=80$  см, наполненной хроматоном с 5% апиезола и 15% твина,  $t=130-150^\circ$ , газ-носитель—азот).

*Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с первичными аминами в отсутствие катализатора.* Смесь 0,1 моля винилацетиленового галогенида, 0,2 моля первичного амина, 0,05 моля воды и 25—30 мл растворителя кипятилась при перемешивании 30 час. Затем подкислялась 20% HCl, экстрагировалась эфиром и сушилась над сульфатом магния. Отгонкой эфира обратно выделялся исходный хлорид. Водный раствор органических оснований нейтрализовался поташом, экстрагировался эфиром, сушился над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных винилацетиленовых аминов II приведены в табл. 8.

Таблица 8

Винилацетиленовые амины II:  $R_1R_2C(NHR)C\equiv CCH=CH_2$

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, % N	
							найденно	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	13,8	46/12	1,4750	0,8232	11,30	11,50
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	21,5	44/2	1,4685	0,8289	9,43	9,27
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	10,0	62/2,5	1,4565	0,8185	7,92	7,82
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	21,0	79/10	1,4668	0,8305	8,35	8,45
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	18,4	67/3	1,4695	0,8358	7,86	7,82

\* В случае метиламина реакция проведена при  $-15^\circ$ .

*Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с первичными аминами в присутствии смеси однохлористой и порошкообразной меди.* К смеси 100—150 мл эфира, первичного амина, однохлористой и порошкообразной меди (соотношение реагентов в табл. 5—8) при  $-15^\circ$  прикапывался винилацетиленовый хлорид с такой скоростью, чтобы температура не превышала  $-15^\circ$ . Перемешивание продолжалось при этой температуре 7 час. и далее при комнатной от 17 до 65 час. (табл. 5—7). Затем реакционная смесь подкислялась HCl; экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния и после отгонки эфира перегонялась в вакууме. Некоторые физико-химические константы по-

лученных при этом непредельных углеводородов (IV—VI) и их общие выходы в различных условиях приведены в табл. 9, 10 и 3—7, соответственно. Выходы винилацетиленовых углеводородов (IV), согласно ГЖХ, колеблются от 30 до 50%, кумуленовых (VI) от 10 до 15%. Непредельные углеводороды смешанного строения (V) присутствуют в виде примеси. Идентифицировать их в чистом виде не удастся. Водный раствор органических оснований нейтрализованся поташом, экстрагировался эфиром, сушился над сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Константы полученных винилацетиленовых аминов приведены в табл. 8, а их выходы — в 4—8.

Таблица 9

Винилацетиленовые углеводороды IV:  $(-C(R_1R_2)C\equiv CCH-Cl)_2$ 

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %			
						С		H	
						найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	H	49,8	62,3	1,5135	0,8705	92,25	92,31	7,65	7,69
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	23,4	107/2	1,5075	0,8732	89,43	89,72	10,28	10,28
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50,5	66/2	1,5085	0,8414	89,62	89,40	10,21	10,60
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20,0	70/2	1,5068	0,8678	89,22	89,72	10,42	10,28

Таблица 10

Кумуленовые углеводороды VI:  $(R_1R_2C=C=C=CHCH_2)_2$ 

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %			
						С		H	
						найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	10,5	88/2	1,5255	0,8640	89,15	89,40	10,70	10,60
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	14,0	98/2	1,5205	0,8736	89,60	89,72	10,28	10,28

*Гидрирование 2,11-диметил-2,3,4,8,9,10-додекагексаена.* 1,5 г 2,11-диметилдодекагексаена VI (R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>) гидрировалось в 20 мл абс. этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено 0,9 г (56,2%) 2,11-диметилдодекана VII, т. кип. 106—107° при 13 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4378, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7808, идентичного по ГЖХ, 2,11-диметилдодекану, полученному нами независимо по реакциям Вюрца и Гриньяра из 2-метил-1-хлоргексана (т. кип. 108—110° при 15 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4355).

*Гидрирование 5,5,6,6-тетраметил-1,9-декадиендиина-3,7.* Аналогично из 1,8 г 5,5,6,6-тетраметил-1,9-декадиендиина-3,7 (IV, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>). Получено 1,3 г (60,8%) 5,5,6,6-тетраметилдекана VIII (R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>)

с т. кип. 104—105° при 12 мм,  $n_D^{20}$  1,4450;  $d_4^{20}$  0,7825, идентичного, по ГЖХ, 5,5,6,6-тетраметилдекану, полученному по реакциям Вюрца и Гриньяра из диметилбутилхлорметана (т. кип. 108—109° при 16 мм,  $n_D^{20}$  1,4430).

**Гидрирование 1,9-декадиен-3,7-диена.** Аналогично из 1 г 1,9-декадиен-3,7-диена IV ( $R_1=R_2=H$ ) получено 0,8 г декана VIII ( $R_1=R_2=H$ ) (т. кип. 140° при 680 мм),  $n_D^{20}$  1,4125, идентичного, по ГЖХ, с H-деканом.

**ՉԶԱԳԵՑԱՄ ՄՐԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ**

**XIX. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼՆԱՅԻՆ ՀԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՂ ԴԵՀԱԼՈՒԴԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՅԻ ՆՈՐ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ**

**Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ**

Վինիլպրոպարգիլային հալոգենիդների և առաջնային ամինների փոխազդեցության ռեակցիայի ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ առաջանում են ցածր ելքերով (5—9%) միայն վինիլացետիլենային ամիններ, Մինչդեռ օգտագործելով պղնձի փոշին կամ պղնձի միարժեք քլորիդը որպես կատալիզատոր, ռեակցիայի արդյունքում ստացվում են գերչհագեցած ածխաջրածիններ բարձր ելքերով: Վերջիններս իրենցից ներկայացնում են վինիլացետիլենային քլորիդների ածխաջրածնային մասի դիմերներ: Միաժամանակ անջատվել են նուկլեոֆիլ սեղակալման պրոդուկտներ՝ վինիլացետիլենային ամիններ (13—21,5% ելքով): Ցույց է տրվել, որ ջրմասստիճանի բարձրացումը բերում է ամինային պրոդուկտի ելքի ցածրացմանը՝ շհագեցած ածխաջրածնի ելքի մեծացման: Հաստատվել է, որ լավագույն ելքով շհագեցած ածխաջրածիններ կարելի է ստանալ ամինի և քլորիդի 3:1 մոլյար հարաբերության և կատալիզատորի էկվիմոլեկուլյար քանակի կիրառման դեպքում:

**REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS**

**XIX. ON NEW REACTION OF REDUCTIVE DEHALODIMERIZATION OF VINYLPROPARGYLHALIDES**

**Sh. H. BADANIAN, M. G. VOSKANIAN and G. A. TCHOBANIAN**

The dehalocondensation of vinylpropargylhalides in the presence of primary amines and mixtures of cuprous chloride and powdered Cu leads to the formation of highly unsaturated hydrocarbons as dimers.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian, UPAC Abstracts of Congress, Lectures and Scientific Papers, London, 1963, 226; Angew. Chem., 75, 1034 (1963); S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian, A. B. Muşegyan, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964); S. A. Vartanian, M. P. Barhudaryan, Sh. O. Badanian, ЖОрХ, 3, 1967 (1967); Sh. O. Badanian, M. G. Voskanian, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).

2. G. F. Hennon, C. V. Digiovana, J. Org. Chem., 30, 2645 (1965); 43, 1319 (1969). Am. Chem. Soc., 82, 4908 (1960); N. R. Eston, R. D. Dillard, W. J. Doran, M. Dvezey, D. E. Morrison, J. Org. Chem., 28, 3772 (1961).
3. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., 64, 2801 (1942); И. Н. Бубнов, С. Г. Кукес, А. И. Прокофьев, С. П. Солодовников, Д. Х. Расулаев, А. И. Володькин, В. В. Ершов, ДАН СССР, 204, 865 (1972); Г. А. Разуваев, Г. А. Абакумов, Е. С. Климов, ДАН СССР, 206, 889 (1972).