ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 11, 1974

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.32+547.315.4

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XX. ДЕГАЛОКОНДЕНСАЦИЯ ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XII 1973

Однохлористая и порошкообразная медь или их смесь полностью подавляют аномальное замещение галогена в винилацетиленовых галогенидах вторичными аминами, направляя процесс в сторону образования непредельных углеводородов—продуктов дегалодимеризации, с хорошими выходами.

Табл. 7, библ. ссылок 6.

Вопрос взаимодействия винилпропаргильных галогенидов с различными нуклеофильными агентами, в частности, с аминами, являлся предметом наших предыдущих исследований, в ходе которых установлено, что при применении вторичных аминов реакция идет с образованием непредельных аминов почти с количественными выходами, причем для всех этих реакций характерно перемещение карбониевого центра с места, где находится уходящая группа, на другой атом углерода [1—4]. Обнаружено также, что первичные амины проявляют более низкую реакционную способность по отношению к винилацетиленовым галогенидам, более того, вследствие проявляемой ими селективности, аминогруппа всегда вступает на место заместителя [5, 6]. Попытки увеличить выход винилацетиленовых аминов путем применения смеси однохлористой и порошкообразной меди в качестве катализатора привели к неожиданному изменению направления реакции в сторону образования высоконепредельных углеводородов [5,6].

Интересно было выяснить, специфична ли найденная реакция дегалоконденсации винилацетиленовых галогенидов только для первичных аминов или каталитической активностью обладают и другие амины, в частности, вторичные, способные с количественным выходом замещать галоген в винилпропаргильных галогенидах. Оказалось, что в случае вторичных аминов при введении в реакционную смесь порошкообразной и однохлористой меди подавляется нуклеофильное замещение галогена

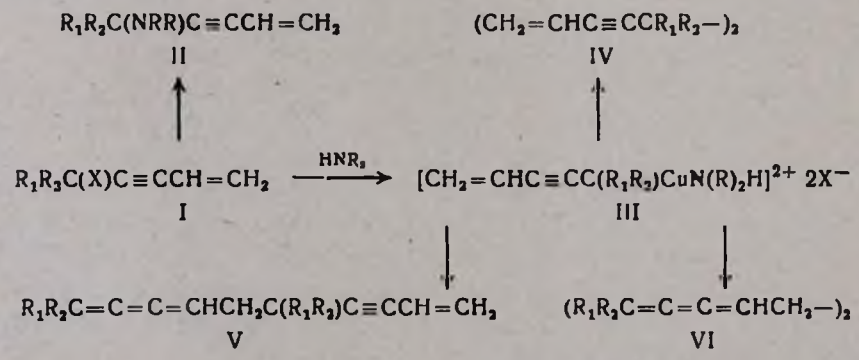
аминами и основными продуктами реакции становятся высоконепредельные углеводороды (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость выходов винилацетиленовых аминов II и непредельных углеводородов IV—VI от строения вторичных аминов. Продолжительность реакции 7 час. при −15° и 93 часа при комнатной температуре

$(R)_2$	R_1	R_2	X	Кол-во исходных веществ, *моли*		Кол-во катализатора, *моли*		Выход II, %	Общий выход непредельных углеводородов
				амин	хлорид	медь	однохлористая медь		
$(C_2H_5)_2$	H	H	Cl	0,3	0,1	0,05	0,05	8,1	70,2
$(C_2H_5)_2$	CH_3	CH_3	Cl	0,15	0,05	0,015	0,04	4,8	61,5
$(CH_2)_5$	CH_3	CH_3	Cl	0,25	0,1	0,05	0,05	4,2	77,9
$(CH_2)_5$	CH_3	CH_3	Br	0,025	0,1	0,05	0,05	—	23,5
$(CH_2)_5$	CH_3	C_2H_5	Cl	0,25	0,1	0,025	0,05	2,2	64,9
$(CH_2)_5$	H	C_3H_7	Cl	0,15	0,05	0,015	0,04	—	70,7

Изучение строения полученных аминов с помощью ИК спектров и сравнение с известными образцами показало, что все они имеют винилацетиленовую структуру [2, 4]. Непредельные же углеводороды оказались димерами углеводородного остатка винилпропаргильных галогенидов—функционально замещенными винилацетиленами (IV), винилацетиленкумуленами (V) и кумуленами (VI), идентичными с ранее полученными образцами [5—7].



$R_1=R_2=H$, алкил; R=алкил

Заслуживает особого внимания то обстоятельство, что при применении катализаторов (смеси однохлористой и порошкообразной меди) полностью подавляется реакция аномального нуклеофильного замещения галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах.

Дальнейшие исследования были направлены на выяснение относительных активностей первичных и вторичных аминов в приведенной реакции. Оказалось, что со вторичными аминами (по сравнению с пер-

вичными) достигается более высокий выход высоконенредельных углеводородов (табл. 2). Это, по всей вероятности, объясняется сравнительно большей основностью вторичных аминов.

Таблица 2

Зависимость выходов непредельных углеводородов IV—VI и винилацетиленовых аминов от природы применяемого амина

амин	R_1	R_2	Общий выход углеводородов, %	Выход винилацетиленовых аминов, %
метиламин	CH_3	CH_3	46,9	13,8
пропиламин	CH_3	CH_3	56,3	12,9
бутиламин	CH_3	CH_3	60.8	7,0
диэтиламин	CH_3	CH_3	70,2	4,8
пиперидин	CH_3	CH_3	77,9	4,2

Было установлено, что наилучший выход непредельных углеводородов можно обеспечить при проведении реакции при комнатной температуре в течение 30 час. (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость выходов непредельных углеводородов IV—VI от времени

Кол-во исходных веществ, *моли*		Суммарное кол-во Cu и Cu_2Cl_2, *моли*	Время, *часы*	Общий выход углеводородов, %
диэтиламин	хлорид I ($R_1=R_2=CH_3$)			
0,3	0,1	0,1	15	43,40
0,3	0,1	0,1	30	70,16
0,3	0,1	0,1	72	74,20

Из опытов (табл. 4) следует, что при увеличении мольной доли исходных аминов количество непредельных углеводородов возрастает.

Для выяснения зависимости между направлением реакции и выходом полученных углеводородов от катализатора была проведена серия опытов. Найдено, что при увеличении количества катализатора выход углеводородов сильно повышается (табл. 5,6).

Установление истинного химизма рассматриваемой реакции, приводящей к нескольким конечным продуктам, связано с большими трудностями. Тем не менее не трудно заметить, что при невозможности однозначного определения схемы протекания указанных превращений реакцию можно представить как бимолекулярное замещение, где реакционный центр генерируется путем гомолиза связи углерод—галоген. Вероятно, что взаимодействие винилпропаргильных галогенидов с восстановительным агентом—аминным комплексом однохлористой и порош-

Таблица 4

Зависимость выходов непредельных углеводородов IV—VI от количества исходного амина. Продолжительность реакции 30 час*.

Количество исходных соединений, *моли*		Суммарное кол-во Cu и Cu_2Cl_2, *моли*	Общий выход углеводородов, %
диэтиламин	хлорид I ($R_1=R_2=CH_3$)		
0,1	0,1	0,1	40,3
0,2	0,1	0,1	43,2
0,3	0,1	0,1	70,2

* Во всех случаях в первые 7 час. реакция проводилась при —15°, остальное время — при комнатной температуре

Таблица 5

Зависимость выходов непредельных углеводородов от количества катализатора. Продолжительность реакции 72 часа

Кол-во исходных соединений, *моли*		Кол-во катализатора, *моли*		Общее кол-во катализаторов, *моли*	Общий выход непредельных углеводородов, %
диэтиламин	хлорид I ($R_1=R_2=CH_3$)	Cu	Cu_2Cl_2		
0,3	0,1	0,003	0,002	0,005	5,4
0,3	0,1	0,01	0,005	0,015	16,1
0,3	0,1	0,05	0,05	0,1	74,2

Таблица 6

Зависимость выходов винилацетиленовых аминов II и непредельных углеводородов IV—VI от природы катализатора. Продолжительность реакции 48 час

Кол-во исходных соединений, *моли*		Кол-во катализатора, *моли*		Общий выход непредельных углеводородов, %	Выход аминов II, %
пиперидин	хлорид I ($R_1=R_2=CH_3$)	Cu	Cu_2Cl_2		
0,25	0,1	—	0,1	48,4	4,4
0,25	0,1	0,025	0,05	78,9	3,6
0,25	0,1	0,05	—	87	3,6

кообразной меди приводит к образованию другого комплекса, который в дальнейшем превращается в димер. Последний, как уже сказано, в основном является продуктом конденсации двух молекул винилацетиленового галогенида, протекающей с выделением галогена и образованием связи между двумя углеродными атомами, несущими атомы галогена. Здесь особенно ценно, что восстановительная димеризация винилпропаргильных галогенидов сопровождается также инверсией реакционного центра—образованием кумуленовых углеводородов. В указанной реакции

при изменении валентного состояния восстановителя (CuCl) от 1 до 2 необходимо иметь, по крайней мере, моль восстановителя на моль галогенида, в случае же изменения валентного состояния от 0 до 2 требуется 2 моля ацетиленового галогенида на моль восстановителя. Однако практически лучшие результаты получаются с избытком восстановителя. Не исключается возможность, что катализатор и лиганд могут быть вновь возвращены в реакционную систему.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось как методами препаративной органической химии с выделением и идентификацией продуктов реакции, так и методами аналитического ГЖХ анализа и ИК спектроскопии по заведомым соединениям, полученным встречными синтезами. Хроматографические измерения проводились на приборе «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 80 *см*, наполненной хроматоном с 5% апейзона и 15% твина. Температура разделения 130°, t 150°, скорость газа-носителя (азот) 50—60 *мл/мин*. ИК спектры записаны на спектрофотометре ИР-10 и ИКС-14А.

Общее описание взаимодействия винилацетиленовых галогенидов и вторичных аминов в присутствии смеси однохлористой и порошкообразной меди

К смеси 100—150 *мл* эфира, амина, однохлористой и порошкообразной меди при перемешивании и охлаждении до—15° прикапывался винилпропаргильный хлорид с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не изменялась, продолжительность реакции варьировалась в пределах от 15 до 72 час. (табл. 1, 3—6). Дальнейшая обработка реакционной смеси проводилась по [6]. Выходы винилацетиленовых аминов II и непредельных углеводородов IV, V и VI, в зависимости от природы применяемого амина, непредельного галогенида, катализатора, температуры и соотношения исходных реагентов приведены в табл. 1—6. Физико-химические константы выделенных винилацетиленовых аминов II (см. табл. 7) и непредельных углеводородов IV, V и VI совпали с константами ранее известных образцов [2, 4, 6].

Таблица 7

Винилацетиленовые амины II

R_1	R_2	R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	Ссылка на литературу
H	H	$(C_2H_5)_2$	8,1	55/10	0,8310	1,4610	2
CH_3	CH_3	$(C_2H_5)_2$	4,8	81—82/10	0,8546	1,4675	2
CH_3	CH_3	$(CH_3)_2$	5,2	68—69/5	0,8404	1,4785	2
CH_3	CH_3	$(CH_2)_5$	4,2	73/2	0,8961	1,5050	4
CH_3	C_2H_5	$(CH_2)_5$	4,5	89—91/2	0,8989	1,5005	4

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XX. ՆՐԿՐՈՐԴԱՑԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ԴԵՀԱԼՈԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՆ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է վինիլացետիլենային հալոգենիդների և հրկլորդային ամինների (դիմեթիլամին, դիէթիլամին, պիպերիդին) փոխազդման ռեակցիան պղնձի փոշու, պղնձի միարժեք աղի, ինչպես նաև խառնուրդի ներկայությամբ։ Ցույց է տրվել, որ ոչ բնականոն տեղակալված ամինային միացությունների փոխարեն առաջանում են բարձր ելքերով չհագեցած ածխաջրածիններ և բնականոն տեղակալված վինիլացետիլենային ամիններ՝ ցածր ելքերով։

REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS

XX. DEHALOCONDENSATION OF VINYL PROPARGYLIC HALIDES IN THE PRESENCE OF SECONDARY AMINES

M. G. VOSKANIAN, Zh. A. CHOBANIAN and Sh. H. BADANIAN

Cuprous chloride and copper powder or their mixture altogether depress the reaction of abnormal halogen substitution by secondary amines in vinylacetylenic halides directing it towards the formation of unsaturated hydrocarbons, i. e. dehalomerization products, in good yields.

ЛИТЕРАТУРА

1. *S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian.* UPAC, Abstract of Congress lectures and Scientifics papers, London, 1963, 226. Angem. Chem., 75, 1034 (1963).
2. *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян,* Изв. АН Арм. ССР. ХН, 16,547 (1963). 17, 505 (1964).
3. *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963).
4. *Ш. О. Баданян, А. А. Акопян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян,* Арм. хим. ж., 23, 1097 (1970).
5. *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 26, 159 (1973).
6. *Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян,* Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).