

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXVIII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДОВ
 И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДИМЕТИЛАМИНОМ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

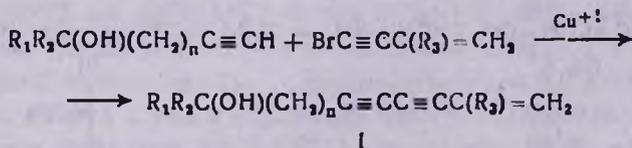
Институт органической химии АН Армянской ССР Ереван

Поступило 4 IV 1975

Замещение хлора диметиламином в третичных винилдиацетиленовых хлоридах, синтезированных из соответствующих карбинолов, протекает аномально с образованием аминогексапентаенов. Третичные изопропенилдиацетиленовые хлориды в аналогичных условиях не приводят к кумулированным аминам.

Табл. 1, библ. ссылок 10.

С целью изучения реакционной способности высоконепредельных функционально замещенных соединений в реакциях нуклеофильного замещения получены винил(изопропенил)диацетиленовые хлориды II из соответствующих карбинолов I. В отличие от широко распространенных способов синтеза ендиновых спиртов, основанных либо на окислительной димеризации алкенинов с ацетиленовыми спиртами [1—4], либо на неполной дегидратации диацетиленовых гликолей [5,6], исходные карбинолы получены нами конденсацией бромалкенинов с ацетиленовыми спиртами по реакции Кадью-Ходкевича [7]. Взаимодействие последних гладко протекает в присутствии каталитических количеств однохлористой меди в среде водно-спиртового метиламина, содержащего солянокислый гидроксилламин при 20—25°.



Ia, n=0, R₁=R₂=CH₃, R₃=H;

Iг, n=0, R₁=R₃=CH₃, R₂=C₂H₅;

Iб, n=0, R₁=CH₃, R₂=C₂H₅, R₃=H;

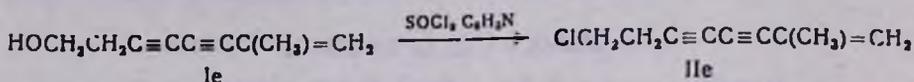
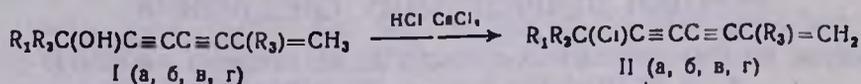
Iд, n=0, R₁=R₂=R₃=H;

Iв, n=0, R₁=R₂=R₃=CH₃;

Iе, n=1, R₁=R₂=H, R₃=CH₃.

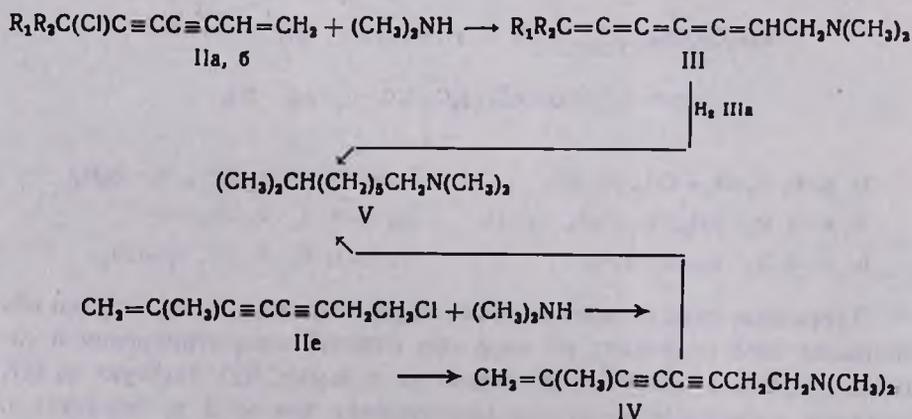
Третичные винилдиацетиленовые карбинолы I (а, б, в, г) легко обменивают свой гидроксил на хлор при помощи концентрированной соляной кислоты в присутствии хлористого кальция. Как явствует из ИК спектров, изомерных продуктов превращения при этом не образуется.

ГЖХ анализ полученных винилдиацетиленовых хлоридов показал, что они слегка загрязнены продуктами дегидратации исходных карбинолов—диендиннами, содержание которых после повторной перегонки не превышает 5%. Первичный хлорид IIe получен при взаимодействии соответствующего карбинола Ie с хлористым тионилом в присутствии эквимольного количества пиридина.



Строение хлоридов II доказано ИК и УФ спектрами, причем максимумы поглощения в последних хорошо совпадают с данными, полученными Большманом [8] для систем с ендиновой группировкой кратных связей.

Известно, что замещение галогена аминами в третичных винилацетиленовых галогенидах протекает аномально [9] с образованием кумулированных аминов ряда бутатриена. При сравнении поведения указанных хлоридов с винилдиацетиленовыми (IIa и IIб) в реакции с диметиламином оказалось, что последние проявляют большую реакционную способность. Поскольку невозможно было выделить продукты превращения в чистом виде вследствие их крайней неустойчивости, контроль за изменением состава реакционной смеси проводился при помощи ИК спектров. Данные спектров, снятых через определенные промежутки времени от начала реакции, показывают, что полосы поглощения дизамещенной тройной связи 2130, 2230 и концевой винильной группы 3118, 1599, 984, 927 cm^{-1} характерные для исходных соединений, исчезают с появлением двух новых интенсивных полос поглощения в области 1930 и 2000 cm^{-1} отнесенных нами на основании расчетных данных Оттинга и Фишера [10] к диметиламинометилгексапентаенам III. В пользу того, что амин атакует конечный атом винильной группы с образованием ами-



нопроизводных гексапентаена свидетельствует также 7-метилоктилдиметиламином V, выделенный каталитическим гидрированием реакционной смеси под давлением через 1,5 часа после проведения реакции между хлоридом IIа и диметиламином. Последний идентифицирован независимым синтезом — восстановлением непредельного амина IV, полученного нами из хлорида IIе.

В отличие от винилдиациетиленовых хлоридов II (а,б) изопропенилдиациетиленовые II (в,г) не проявляют склонности к кумуленообразованию в реакции с диметиламином. Предварительное изучение продуктов превращения, которые вполне устойчивы и могут быть выделены, показывает, что в результате реакции образуется несколько соединений, что обусловлено, по-видимому, присоединением второй молекулы амина к первичным продуктам превращения.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование соединений проводилось на приборе ЛХМ-8 м с катарометром. Колонка стальная 2 м×3 мм, наполнители—5% SE-301 и 5% адипата полиэтиленгликоля на целите 545 (70—80 меш), а также 5% ПЭГ-4000 и 5% SE-301 на хромосорбе W (60—80 меш), газ-носитель—гелий, V 60 мл/мин.

ИК спектры снимались на приборах UR-10 и ИКС-14, УФ спектры— в этиловом спирте на приборе Spekord.

Карбинолы I (а, б, в, г). К смеси 0,1 г хлористой меди, 7,15 г солянокислого гидроксилamina, 28 мл 33% водного метиламина и 0,1 моля ацетиленового спирта при перемешивании прикапывался бромалкенин (0,1 м) в 20 мл метанола таким образом, чтобы температура не превышала 25°. Перемешивание реакционной смеси продолжалось при 20° 3 часа. Далее смесь насыщалась хлористым аммонием и экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт высушивался над серноокислым магнием и после удаления эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных соединений совпадают с известными в литературе [1—6]. Ia—т. кип. 68°/2 мм, n_D^{20} 1,5427, выход 56%; Ib—68°/1 мм, 1,5451, 50%; Ic—70°/3 мм, 1,5330, 51%; Id—72°/2 мм, 1,5365, 54%.

6-Гептен-2,4-диин-1-ол (Id). Взаимодействием 5,6 г (0,1 моля) пропаргилового спирта и 13,1 г (0,1 моля) бромвинилацетилен аналогично предыдущему выделено 3,5 г (30%) Id, т. кип. 92°/6 мм, n_D^{20} 1,5792, d_4^{20} 0,9725. Найдено %: С 78,82; Н 6,22. C_7H_8O . Вычислено %: С 79,24; Н 5,66. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2210⁻¹, 2142; ν_{OH} 3375; $\nu_{CH=CH}$ 1599, 917, 980, 3100.

7-Метил-7-октен-3,5-диин-1-ол (Ie). Из 12,5 г пропаргилкарбинола и 25 г бромизопропенилацетилен получено 11,7 г (50%) Ie, т. кип. 74°/3 мм, n_D^{20} 1,5595, d_4^{20} 0,9474. Найдено %: С 80,21; Н 7,56. $C_9H_{10}O$. Вычислено %: С 80,59; Н 7,46. ИК спектр cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2160, 2241; ν_{OH} 3435; $\nu_{C=CH}$ 1612, 3095, 890.

Винилдиацетиленовые хлориды II (а, б, в, г). К смеси 40,5 мл конц. соляной кислоты, 11 г хлористого кальция и 0,1 г гидрохинона добавлено 0,1 моля карбинола. Смесь перемешивалась при 22° 3,5 часа, далее обрабатывалась раствором поташа до щелочной реакции и экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт высушивался над хлористым кальцием. После удаления эфира остаток разгонялся в вакууме.

II е. К смеси 14 г (0,1 моля) Iе и 0,1 моля пиридина при 0° прибавлено 0,1 моля хлористого тионила. Смесь перемешивалась при 55—60° 5 час., затем подщелачивалась раствором поташа и экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт подкислялся 5% раствором соляной кислоты, промывался раствором поташа, высушивался над хлористым кальцием и перегонялся.

Константы хлоридов II приведены в таблице. ИК спектр, $см^{-1}$: 2230—2250, 2147—2157, 3095—3118, 1599—1618, 915—927, 984—990. УФ спектр, λ , $нм$ ($\epsilon \times 10^{-3}$), 224 (2), 237 (6), 250 (14), 264 (22), 280 (16).

Таблица

Винилацетиленовые хлориды II

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	n_D^{20}	Анализ, %					
					С		Н		Cl	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
IIa	70	52—53/2	1,5477	0,9460	71,12	70,82	5,81	5,90	22,90	23,12
IIб	60	51/2	1,5520	0,9503	72,32	72,07	6,54	6,60	21,60	21,32
IIв	61	53—54,2	1,5370	0,9458	72,28	72,07	6,39	6,60	21,49	21,32
IIг	57	57/2	1,5412	0,9687	73,45	73,13	7,03	7,20	19,21	19,67
IIе	54	60/3	1,5547	0,9963	71,07	70,82	5,71	5,90	22,81	23,12

Взаимодействие винилдиацетиленовых хлоридов IIа и IIб с диметиламином. В раствор 10 г хлорида и 30 мл абс. эфира при охлаждении до -5° пропускался диметиламин до привеса в 10 г. Через 2,5 часа отфильтровывался осадок солянокислого диметиламина и после отгонки эфира снят ИК спектр в CCl_4 , где обнаружены полосы поглощения 2000 и 1936 $см^{-1}$. Гидрированием продуктов реакции в этиловом спирте в автоклаве под давлением 100 атм над смесью катализатора Адамса и никеля Ренея в течение 2 суток при 30° с последующей разгонкой в вакууме выделен 7-метилоктилдиметиламин, т. кип. 58—59°/4 мм, n_D^{20} 1,4280, d_4^{20} 0,7739. Оксалат, т. пл. 69—70°. После перекристаллизации из изопропилового спирта и стояния в течение 2 дней в вакууме над хлористым кальцием т. пл. 130°.

7-Метил-7-октен-3,5-диинилдиметиламин (IV). Смесь 8 г хлорида IIе и 10 г диметиламина в 30 мл абс. бензола запаивается в ампулу и оставлена при 20° 18 час. Затем ампула вскрывалась, содержимое отфильтро-

вывалось от гидрохлорида диметиламина, подкислялось разбавленной соляной кислотой до нейтральной реакции. Далее смесь экстрагировалась эфиром, водный слой обрабатывался поташом до щелочной реакции и вновь экстрагировался эфиром. Основной эфирный экстракт высушивался над сернистым магнием и после удаления эфира остаток разгонялся в вакууме. Выделено 3 г (35%) IV, т. кип. $90^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5350, d_4^{20} 0,8714. Найдено %: С 81,7; Н 9,1; N 8,6. Вычислено %: С 81,9; Н 9,3; N 8,5. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-C} 2155, 2234, ν_{C-CH} 1620, 3100, 885.

7-Метилотгилдиметиламин (V). Смесь 2 г неопределенного амина IV и 5 мл абс. этанола взбалтывалась в атмосфере водорода над смесью катализатора Адамса и никеля Ренея 3 суток. Далее смесь отфильтровывалась и перегонялась. Выделено 1,4 г (68%) V, т. кип. $50^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4275, d_4^{20} 0,7712. Найдено %: С 76,9; Н 14,3; N 7,9. Вычислено %: С 77,2; Н 14,6; N 8,1. Оксалат, после нахождения в течение 2 суток в вакууме над хлористым кальцием т. пл. 128° (из изопропилового спирта).

ՉԶԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXVIII. ՎԻՆԻԼ (ԻՋՈՐՈՊԵՆԻԼ) ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻԼ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՄԻ ՇԱՐՔ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Համապատասխան կարբինոլներից սինթեզված երրորդային վինիլդիացետիլենային քլորիդներում քլորի տեղակալումը դիմեթիլամինով ընթանում է անոմալ՝ ամինոհեքսապենտանի գոյացմամբ: Երրորդային իզոպրոպենիլդիացետիլենային քլորիդները նույնատիպ պայմաններում չեն բերում կոմոլացված ամիններին:

REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXVIII. SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF VINYL (ISOPROPENYL)-DIACETYLENIC CHLORIDES

A. P. KHRIMIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that tertiary vinyl diacetylenic chlorides formed with amines at room temperature produce abnormal substitutions—hexapentaenic amines. Under this conditions isopropenyl diacetylenic halides with amines yielded the normal substitutions products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 18, 871 (1966).
2. Пат. ФРГ, 847005 (1952); [С. А., 47, 11218 (1953)]
3. W. Reppe, Ann., 596; 3 (1955).

4. Пат. США, 3065283 (1962); [С. А., 58 11218 (1963)].
5. С. А. Варганян, С. К., Пиренян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН Арм. ССР 18, 126 (1965).
6. Н. Ф. Шостаковский, Т. А. Фаворская, А. С. Медведева, М. М. Демина, ЖОрХ, 6, 435 (1970).
7. Г. Эглинтон, В. Макрае, Сб. Успехи органической химии, т. 4, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 267.
8. F. Vohlmann, H. Bornowski, Chr. Arndt, Fortschr. chem. Forsch, 4, 139 (1962).
9. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 307 (1962).
10. С. Патай, Химия алкенов, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 695.