

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XLIV. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ
ХЛОРИДОВ И АНИЛИНОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 1977

В отличие от первичных, вторичных, третичных алифатических аминов анилин, а также *о*- и *п*-толуидины в реакциях замещения с винилацетиленовыми хлоридами приводят к продуктам нормального замещения.

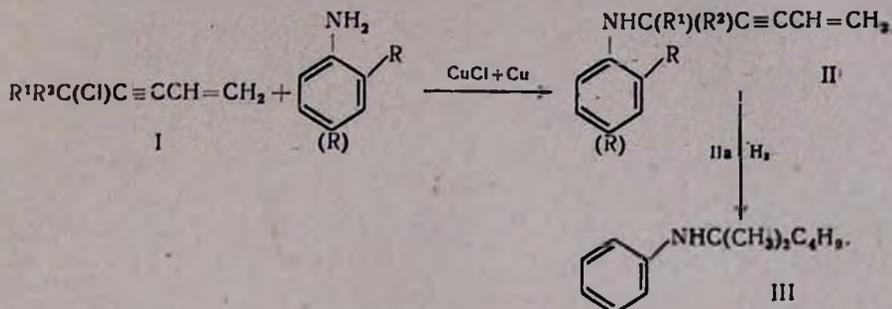
Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Реакция аномального замещения между вторичными алифатическими аминами и винилацетиленовыми хлоридами, приводящая к амнобутатриенам [1], хорошо изучена. Известны также данные о вступлении триметиламина в реакцию кумуленообразования [2] с ениновыми хлоридами. Первичные же алифатические амины в аналогичных условиях не приводят к продуктам замещения. Недавно нами было показано, что *N,N*-диалкиланилины под действием винилацетиленовых хлоридов подвергаются *C*-алкилированию [3] с образованием *пара*-замещенных *N,N*-диалкиланилинов. В связи с вышесказанным казалось необходимым изучить реакцию ениновых хлоридов и первичных ароматических аминов, тем более, что в литературе вскользь упоминается о взаимодействии анилина с 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ионом [4], однако для доказательства структуры полученного продукта никаких данных не приводится.

Оказалось, что взаимодействие винилацетиленовых хлоридов I с анилином, а также *о*- и *п*-толуидинами при соотношении реагентов 1:3 в присутствии 1 г воды на 0,1 моль хлорида протекает весьма энергично и приводит в основном к продуктам нормального замещения *N*-алкениланилинам II с хорошими выходами. Согласно ГЖХ, полученные продукты содержат 10—15% примесей, являющихся, по-видимому, продуктами аномального замещения и гидратации, поскольку ИК спектры, помимо поглощений, приводимых ниже, содержат полосы при 2057, 1747 см^{-1} .

Важной особенностью изучаемой реакции явилось то, что при применении в качестве катализатора вместо воды смеси эквимольных по отношению к хлориду I количеств CuCl и Cu N -алкениланилины выделяются хроматографически чистыми. С другой стороны, конкурирую-

шая при этом с замещением реакция дегалодимеризации протекает в незначительной степени, в то время как в случае алифатических аминов в аналогичных условиях она является доминирующей. [5].



IIa R=H, R¹=R²=CH₃; IIб R=H, R¹=CH₃, R²=C₂H₅; IIв R=H, R¹=R²=H;
 IIг R=*o*-CH₃, R¹=R²=CH₃; IIд R=*p*-CH₃, R¹=R²=CH₃.

В ИК спектрах соединений II обнаружены полосы поглощения: конечной винильной группы (920, 980—990, 3100, 1620 см⁻¹), бензольного кольца (700, 1450, 1500, 1600, 3060 см⁻¹) и N—H связи (3383—3420 см⁻¹). Поглощение при 2234—2247 см⁻¹, относящееся к дивалентной тройной связи, имеет очень слабую интенсивность, а в некоторых случаях не проявляется вообще. Спектры ЯМР содержат характерные для анилина, а также *o*- и *p*-толуидинов мультиплеты ароматических протонов при 6,2—7,3 м. д. Сложный спектр типа АВС образуют протоны винильной группы, резонирующие при 5,0—6,1 м. д. Соотношения интегральных интенсивностей сигналов ароматических и винильных протонов—5:3 в случаях IIа, IIб, IIв и 4:3 для IIг и IIд, также подтверждает правильность предлагаемой структуры. Кроме того, в спектре соединения IIв, содержащего фрагмент —CH₂—C≡C—CH(C)=, проявляется дальняя спин-спиновая связь между метиленовой группой и протоном Н(С). Две наиболее слабopольные линии последнего отчетливо расщеплены на триплеты с J=1 гц. Дублет с той же константой образуют протоны метиленовой группы при 3,87 м. д.

Масс-спектры соединений II а-в, помимо пиков молекулярных ионов, а также фрагментов с m/e 93, 77, 65, характерных для анилина, содержат интенсивные пики ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ (R=H, CH₃).

Кроме спектральных данных, доказательством структуры полученных соединений служит гидрирование IIa в III. Любопытно, что при продолжительности реакции более чем в два дня происходит частичное расщепление III на анилин и изогептан.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе ЛХМ-8МД 1 модели, колонка 2 м × 3 мм, наполнитель 5% силикона.

ХЕ-60 на хроматоне N-AW (0,20—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (60 мл/мин).

ИК спектры снимались на приборах ИКС-14 и UR-20. Спектры ЯМР были сняты в CCl_4 на приборах «Varian» и «Perkin-Elmer В-12» с рабочей частотой 60 мГц. В качестве внутреннего стандарта употреблялся ТМС. Масс-спектры снимались на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 20 эв, температуре напуска 60°.

Взаимодействие ениновых хлоридов I с анилинами. 0,1 моля хлорида перемешивали с 5 г $CuCl$ и 1,5 г Cu , затем добавили 0,3 моля анилина. Через несколько минут начавшаяся экзотермическая реакция сопровождалась бурным выделением осадка. Температуру реакционной смеси поддерживали охлаждением около 40°. Далее смесь оставляли при 20° в плотно закрытой склянке на 25 час. На следующий день реакционную массу подкислили и экстрагировали эфиром, эфирный слой промыли водой, высушили над $CaCl_2$ и перегнали. При этом обнаружено 10—15% продуктов частичной дегалодимеризации [6], в случае IIа т. кип. 95°/5 мм. Кислую водную часть обработали большим избытком поташа и образовавшиеся органические основания извлекали эфиром. Основной экстракт отфильтровали, высушили над $MgSO_4$ и после отгонки эфира остаток разогнали в вакууме. После отгонки избытка анилинов перегонялись соединения II, некоторые константы которых приведены в таблице. Чистота по ГЖХ 98—99%, при проведении реакции без $CuCl$ и Cu в присутствии воды—85—90%.

Таблица

N-Алкениланилины II

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		H, %		N, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
IIа	65,2	95/1	1,5678	0,9962	84,14	84,32	8,59	8,11	7,83	7,56
IIб	52,3	103—105/1	1,5695	0,9833	84,03	84,42	8,44	8,54	6,95	7,04
IIв	50,5	120/6	1,5874	1,0086	84,14	84,07	6,87	7,00	8,76	8,98
IIг	22,6*	96—98/1	1,5598	0,9867	84,82	84,42	8,31	8,54	7,45	7,04
IIд	62,3	99—100/1	1,5648	0,9875	84,74	84,42	8,73	8,54	7,38	7,04

* Основная масса не перегналась.

ИК спектры, ν , cm^{-1} : 700, 920, 980—990, 1450, 1500, 1600, 1620, 2234—2247 (о. сл.), 3060, 3100, 3383—3420.

Спектры ЯМР, δ , м. д.: IIа — 1,4 (6H) с, 3,35 (1H) с (уширенный) 5,05—5,95 (3H) м, 6,55—7,2 (5H) м; IIб — 0,95 (3H) м ($J_{CH_2-CH_2} = 7,5$ гц); 1,41 (3H) с, 1,73 (2H) к ($J_{CH_2-CH_2} = 7,5$ гц), 3,3 (1H) с (ушир.), 5,0—6,0 (3H) м, 6,43—7,13 (5H) м; IIв — 3,65 (1H) с (ушир.), 3,87 (2H) д

($J_{CH_2-C=C-CH_2} = 1$ гц) 5,08—6,1 (3H) *с.л. м.*, 6,2—7,18 (5H) *м.*; IIг — 1,50 (6H) *с.*, 1,96 (3H) *с.*, 3,24 (1H) *с* (ушир.), 5,05—6 (3H) *м.*, 6,3—7,3 (4H) *м.*; IIд — 1,33 (6H) *с.*, 2,05 (3H) *с.*, 3,2 (1H) *с* (ушир.), 5,0—5,9 (3H) *м.*, 6,7 (4H) *м.*

Масс-спектры: IIа—185 (40)* 170 (45) 158 (38) 143 (30) 134 (23) 93 (100) 91 (22) 77 (30) 58 (65); IIб—199 (25) 184 (17) 171 (25) 170 (100) 154 (12) 143 (25) 134 (10) 93 (70) 91 (35) 79 (30) 77 (30) 58 (30); IIв—157 (100) 156 (90) 155 (18) 154 (33) 130 (35) 129 (21) 128 (39) 127 (12) 106 (18) 104 (16) 103 (10) 93 (33) 92 (16) 78 (15) 77 ((30) 64 (12) 65 (45) 58 (12).

N-(1,1-Диметилпентил)анилин. Раствор 3 г анилина IIа в 9 мл абс. этанола взбалтывали 2 дня в атмосфере водорода в присутствии окиси платины, по Адамсу. Далее смесь отфильтровали, от фильтра отогнали этанол (в котором методом ГЖХ обнаружен изогептан), а остаток разогнали в вакууме.

Выделено 2 г (64,6%) хроматографически чистого *N*-(1,1-диметилпентил)анилина, т. кип. 100°/3 мм, n_D^{20} 1,5232. Найдено %: С 82,22; Н 10,89; N 7,93. Вычислено %: С 81,63; Н 10,99; N 7,33. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1500, 1600, 750, 3420 (отсутствуют полосы 920, 980, 1620, 3100). ЯМР спектр, δ , м. д. 0,6—1,7 (15H) *м.*, 3,2 (1H) *с* (ушир.) 6,4—7,1 (5H) *м.*, (отсутствуют сигналы при 5,05—6 м. д.). Масс-спектр 191 (21), 176 (22) 134 (100) 83 (56) 77 (7).

ՉՀԱԳՆՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XLIV. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԱՆԻԼԻՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

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

Ի տարբերություն առաջնային և երկրորդային ալիֆատիկ, երրորդային ալիֆատիկ և արոմատիկ ամինների, անիլինը, ինչպես նաև *o*- և *պ*-տոլուինդինները վինիլացետիլենային քլորիդների հետ տեղակայման ռեակցիաներում բերում են նորմալ պրոդուկտների ֆենարկվում են ստացված միացությունների հի, ՄՄՌ և մասս-սպեկտրները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XLIV. INTERACTION OF VINYLACETYLENIC CHLORIDES WITH ANILINES:

A. P. KHRIMIAN, M. G. VOSKANIAN, G. A. CHOBANIAN
and Sh. H. BADANIAN

Contrary to primary and secondary aliphatic, tertiary aliphatic and aromatic amines, aniline, as well as *ortho* and *para*-toluidines in their

* Цифры перед скобками обозначают массу ионов, а в скобках — интенсивность пиков в % от интенсивности максимального иона.

substitution reactions with vinylacetylenic chlorides lead to the formation of normal products.

The IR, NMR and mass spectra of the compounds thus obtained have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, Ш. О. Бабаян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 16, 547 (1963).
2. С. А. Варганян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 21, 170 (1968).
3. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 685 (1976).
4. Е. С. Лагуцева, Л. В. Сальникова, ЖОХ, 34, 2175 (1964).
5. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852, 939 (1974).