

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. О РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕГАЛОДИМЕРИЗАЦИИ И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АМИНОЛИЗА ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IX 1978

При взаимодействии винилпропаргильных галогенидов с аминами в присутствии солей меди имеет место реакция восстановительной дегалодимеризации и окислительного аминлиза.

Табл. 3, библи. ссылок 16.

При изучении реакции винилпропаргильных галогенидов с первичными и вторичными аминами в присутствии ноль- или одновалентной меди нами было обнаружено, что наряду с замещением наблюдается дегалодимеризация; при этом высокий выход продуктов димеризации непредельных углеводородов (III—V) обеспечивается в аполярных растворителях при соотношении галоген: амин: катализатор, 1 : 2,5 : 1, в то время как выход непредельных аминов VI возрастает в полярных как протонных, так и апротонных растворителях и не зависит от количества катализатора [1—7]. На основании этих данных, а также информации, полученной методом ЭПР спектроскопии, предполагалось, что реакция димеризации протекает по радикальному, а конкурирующая реакция замещения—по ионному механизму [8]. Было известно также, что при замещении галогена в винилпропаргильных галогенидах аминами в отсутствие растворителя единственными продуктами реакции являются непредельные амины кумуленового строения [9—10].

Представлялось интересным выяснить химизм образования аминоксоединений и непредельных углеводородов. Наши исследования показали, что при проведении реакции винилацетиленовых галогенидов с аминами в апротонных растворителях, как и следовало ожидать, также получаются кумуленовые амины, однако их выходы сильно зависят от среды, они стремятся к минимуму при понижении ее полярности (табл. 1).

При введении в реакционную смесь двухвалентной меди выход кумуленовых аминов также понижается. Этот эффект объясняется тем, что двухвалентная медь, являясь хорошим π -акцептором [11], образует с аминами инактивный комплекс для исследуемой реакции и тем самым снимает нуклеофил из сферы реакции. При проведении же реакции в

полярных апротонных растворителях (в частности, в ацетонитриле) в присутствии одновалентной меди были получены димеры углеводородной части исходных хлоридов и непредельных аминов в соотношении 5:4. Здесь важно другое обстоятельство, заключающееся в том, что непредельные амины имеют винилацетиленовый скелет углеродной цепи. Этот результат указывает на то, что имеет место реакция с переносом лиганда, особенностью которой является то, что она проходит без перегруппировки [12]. Однако при этом остается непонятным вопрос повышения выходов непредельных аминов при переходе от неполярных растворителей к полярным (табл. 2), т. к. подобные реакции не должны быть чувствительны к изменениям растворителя [12, 13], поскольку в реакциях с переносом лиганда в переходном состоянии заряженные частицы не возникают [12—14]. В отличие от предыдущего случая в присутствии добавок солей двухвалентной меди наблюдается повышение выходов винилацетиленовых аминов, в то время как выходы продуктов дегалодимеризации резко падают. Отметим, что при увеличении мольной доли двухвалентной меди (до 0,02 моля) выходы непредельных аминов достигают максимума, в то время как выходы продуктов реакции дегалодимеризации сводятся к минимуму (табл. 2). Эти результаты показывают, что переходное состояние по своему характеру весьма близко к карбониевым ионам, что объясняется, по-видимому, тем, что двухвалентная медь окисляет промежуточно образующиеся радикалы до карбкатионов [12, 15, 16], причем отсутствие продуктов аномального замещения—кумуленовых аминов, свидетельствует о внутрисферном окислении. Исходя из вышеизложенного можно предположить, что как продукты дегалодимеризации—смесь непредельных углеводородов (III—V), так и винилацетиленовые амины (VI) являются результатом превращения промежуточно образующихся радикалов по следующей схеме:

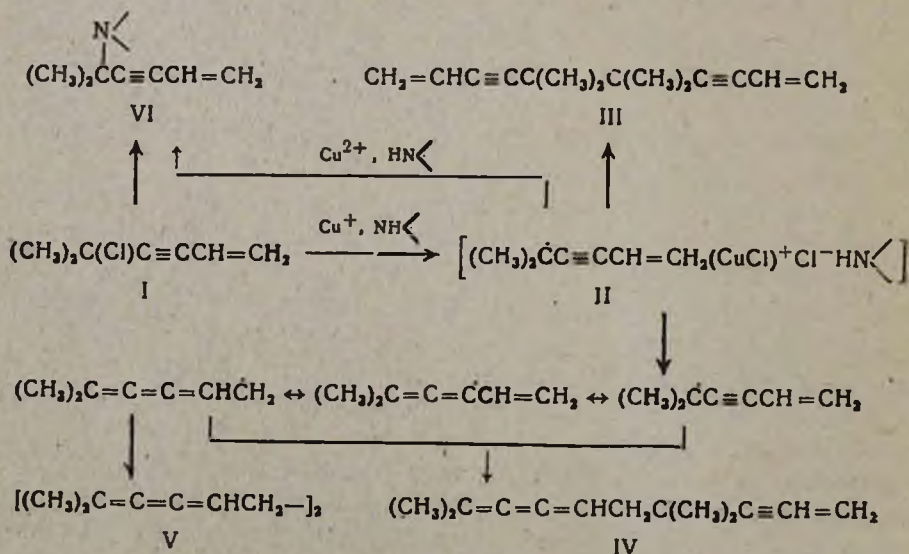


Таблица 1

Зависимость выходов непредельных углеводородов и аминов от Cu^{2+}
(соотношение пиперидин : диметилвинилэтинилхлорметан, 0,125 : 0,05)

Кол-во катализатора, моли		Растворитель	Общий выход углеводорода, %	Выход амина, %	Строение амина
Cu_2Cl_2	CuCl_2				
—	—	—	—	50,9	кумуленовое
—	—	нитрометан	—	48,2	.
—	0,02	нитрометан	—	23,0	.
—	—	эфир	—	13,0	.
—	0,002	эфир	—	6,0	.
—	0,5	эфир	—	—	—
0,1	—	эфир	63,44	5,5	винилацетиленовое

Таблица 2

Зависимость выходов непредельных углеводородов и аминов
от растворителя в присутствии Cu^{2+}

Кол-во исходных веществ, моли		Кол-во катализатора, г-моли		Растворитель	Общий выход углеводорода, %	Выход амина, %
пиперидин**	диметилвинилэтинилхлорметан	Cu_2Cl_2	CuCl_2			
0,25	0,1	0,1	—	ацетонитрил	50,0	40,0
0,25	0,1	0,1	0,01	.	17,2	59,3
0,125	0,05	0,05	0,02	.	6,5	84,1
0,125*	0,05	0,05	0,02	.	5,7	87,3
0,25	0,1	0,1	—	эфир	78,9	4,2
0,25	0,1	0,1	0,02	.	35,6	—
0,25	0,1	0,1	0,05	.	25,6	—
0,45	0,05	0,05	0,05	.	72,8	5,4

* Использован винилэтинилхлорметан.

** Пиперидин можно успешно заменить другими аминами [1—3].

При применении неполярных растворителей в качестве среды наблюдается иная картина. Так, в присутствии двухвалентной меди при определенных условиях наблюдается уменьшение выходов непредельных углеводородов (III—V) вследствие расхода части амина на образование комплекса с двухвалентной медью. При большом избытке амина в эфире двухвалентная медь не оказывает влияния на ход реакции (табл. 2). Таким образом, если в аполлярных растворителях выходы продуктов рекомбинации непредельного радикала преобладают над выходами продуктов замещения в полярных растворителях наблюдается обратная картина ввиду большей стабилизации образующихся карбка-

тионов. При введении в реакционную среду восстановителя—солянокислого гидроксилamina—подавляется реакция замещения в результате восстановления образующейся в ходе процесса двухвалентной меди до одновалентной. Причем выход непредельных аминов (VI) при этом падает от 60,0 до 13,2%, в то время как выходы димеров (III—V) пропорционально возрастают от 19,4 до 60,4% (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость выходов непредельных углеводородов и аминов от природы применяемого катализатора (соотношение пиперидин : диметилвинилэтинилхлорметан, 0,25 : 0,1)

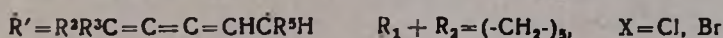
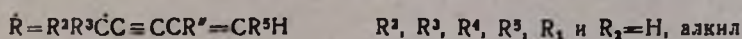
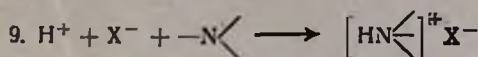
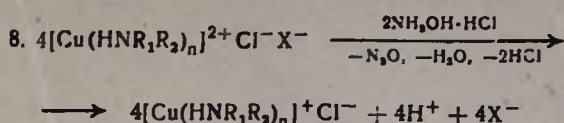
Кол-во катализатора, моли			Растворитель	Общий выход, III—V, %	Выход амина, VI, %
NH ₂ OH·HCl	Cu ₂ Cl ₂	CuCl ₂			
—	0,008	—	эфир	5,4	—
0,015	0,008	—	эфир	79,0	—
0,015*	0,008	—	эфир	69,6	—
0,03	—	0,011	эфир	51,0	—
0,015	0,008	—	нитромет.	60,4	13,2
—	0,008	—	нитромет.	19,4	60,0

* Использован метилэтилвинилэтинилхлорметан.

На основании полученных данных появилась возможность использовать каталитическое количество одновалентной меди вместо эквивалентного и, с другой стороны, успешно применять в качестве катализатора реакции взамен однохлористой меди соли двухвалентной меди.

Обобщая вышеприведенные данные, можно предположить следующие элементарные стадии реакции восстановительной дегалодимеризации и окислительного аминоллиза:

- $\text{CuCl} + n\text{HNR}_1\text{R}_2 \longrightarrow [\text{Cu}(\text{HNR}_1\text{R}_2)_n]^+\text{Cl}^-$
- $[\text{Cu}(\text{HNR}_1\text{R}_2)_n]^+\text{Cl}^- + \text{RX} \longrightarrow [\text{RCu}(\text{HNR}_1\text{R}_2)_{n-1}\text{HN}^+\text{R}_1\text{R}_2]^+\text{Cl}^-\text{X}^-$
- $[\text{RCu}(\text{HNR}_1\text{R}_2)_{n-1}\text{HN}^+\text{R}_1\text{R}_2]^+\text{Cl}^-\text{X}^- \xrightarrow[\text{эфир}]{-\text{H}^+} \text{RNR}_1\text{R}_2 + \text{Cu}(\text{HNR}_1\text{R}_2)\text{Cl} + \text{X}^-$
- $[\text{RCu}(\text{HNR}_1\text{R}_2)_{n-1}\text{HN}^+\text{R}_1\text{R}_2]^+\text{Cl}^-\text{X}^- \longrightarrow \text{R} + [\text{Cu}(\text{HNR}_1\text{R}_2)_n]^{2+}\text{Cl}^-\text{X}^-$
- а) $\text{R} + \text{R} \longrightarrow \text{R}-\text{R}$; б) $\text{R} \xrightarrow{\text{изом-е}} \text{R}'$; в) $\text{R} + \text{R}' \longrightarrow \text{R}-\text{R}'$
г) $\text{R}' + \text{R}' \longrightarrow \text{R}'-\text{R}'$
- $\text{R} + [\text{Cu}(\text{HNR}_1\text{R}_2)_n]^{2+}\text{Cl}^-\text{X}^- \xrightarrow{\text{подпр. раст-н}} \text{R}^+ + [\text{Cu}(\text{HNR}_1\text{R}_2)_n]^+\text{Cl}^- + \text{X}^-$
- $\text{R}^+ + \text{HNR}_1\text{R}_2 \longrightarrow \text{RNR}_1\text{R}_2 + \text{H}^+$



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-8 МД модель 1, колонка стальная 2 м×3 мм, насадка—5% SE-30 на хроматоне N—AW—DMCS (0,20—0,25 мм), газ-носитель—гелий (60 мл/мин). Спектры ПМР получены на приборе «Perkin-Elmer R-12 В» с рабочей частотой 60 Мгц. Химические сдвиги приведены в м. д. (шкала δ) относительно внешнего эталона ГМДС, константа спин-спинового взаимодействия J—в Гц. Масс-спектры сняты на приборе М-1303 с прямым вводом образца при энергии ионизирующих электронов 30 эв и температуре напуска 18°.

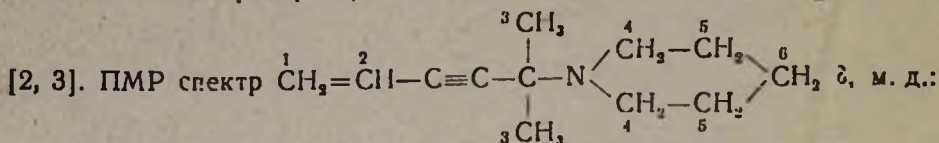
Взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана с пиперидином в присутствии хлорной меди. К смеси 100 мл растворителя, пиперидина и хлорной меди (табл. 1) прикапывают диметилвинилэтинилхлорметан при 20—22°. Смесь перемешивают 72 часа, подкисляют разбавленной соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Перегонкой экстракта выделяют непрореагировавший исходный хлорид. Солянокислый раствор нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром и перегоняют*. Получают N,N-пентаметилен (5-метил-2,3,4-гексатриен) амин, т. кип. 95—96°/2,0 мм, n_D^{20} 1,5380 [9,10]. Количества исходных веществ и выходы продуктов приведены в табл. 1.

Дегалодимеризация в присутствии хлористой и хлорной меди. 1. Диметилвинилэтинилхлорметана. Смесь 80—100 мл растворителя, хлористой меди и пиперидина охлаждают до—15° и при перемешивании прикапывают диметилвинилэтинилхлорметан. Реакционную смесь выдерживают в течение 30 мин., затем добавляют хлорную медь. Перемешивание продолжают при—15° 6 час. и при 20—22° 65 час. Реакционную смесь подкисляют разбавленной соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Выделяют две фракции: 1. 5,5,6,6-тетраметил-1,9-декадиен-3,7-дин (III), т. кип. 65—66°/2 мм, d_4^{20} 0,8418, n_D^{20} 1,5080 [2,3]. Масс-спектр, m/e (%): 186(M⁺, 22), 171(55), 156(33), 141(22), 93(100), 88(44). ПМР спектр (CCl₄), δ, м. д.: 1,38(12H, с, 4CH₃), 5,1—6,0(6H, м, 2CH₂=CH).

* Во всех опытах были обратно выделены непрореагировавшие исходные реагенты, а также наблюдалось незначительное осмоление.

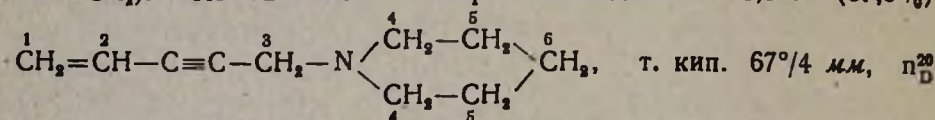
2. Смесь (по ГЖХ 1:3) 2,11-диметил-2,3,4,8,9,10-додекагексаен (V) и 2,7,7-триметил-2,3,4,10-ундекатетраен-8-ин (IV), т. кип. смеси 86—88°/2 мм, n_D^{20} 0,8649, d_4^{20} 1,5260 [2, 3].

Водный раствор органических оснований нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Получают N,N-пентаметилен(1,1-диметил-3-винилпропаргил)амин (VI), т. кип. 71°/2 мм, n_D^{20} 1,5045



5,1—6,0 [3H, м, 1H₂, 2H, J_{1,2} (транс) 17,3, J_{1,2} (цис) 10,3 Гц], 1,2 (6H, с, 3,3CH₃), 2,4 (4H, уш. т. 4,4CH₂), 1,2—1,7 (6H, м, 5,5CH₂, 6CH₂, J_{4,5} 6,0 Гц). Количества исходных веществ, катализаторов и выходы продуктов реакции приведены в табл. 2.

2. Винилэтинилхлорметана. Аналогично из 5 г (0,05 моля), винилэтинилхлорметана, 10,7 г (0,125 моля) пиперидина, 5 г (0,05 моля) Cu₂Cl₂ и 2,7 г (0,02 моля) CuCl₂ в 80 мл ацетонитрила получают 0,2 г (5,7%) 1,9-декадиен-3,7-диина, т. кип. 62°/3 мм, n_D^{20} 1,5140, d_4^{20} 0,8765. Спектр ПМР (в CCl₄), δ , м. д.: 2,22 (4H, м, 2CH₂), 5,2—6,1 (6H, м, 2CH=CH₂). Из аминного экстракта выделяют 6,5 г (87,5%)



1,5020. ПМР спектр (в CDCl₃), δ , м. д.: 5,2—6,0 [3H, м, 1H₂, 2H, J_{1,2} (транс) 17,3, J_{1,2} (цис) 10,3 Гц], 3,3 (2H, д, 3H₂, J_{1,3}, 2,0 Гц), 2,4 (4H, уш. т. 4,4CH₂), 1,1—1,8 (6H, м, 5,5CH₂, 6CH₂, J_{4,5} 6,0 Гц).

Дегалодимеризация диметилвинилэтинилхлорметана в присутствии хлористой меди и восстановителя—гидрохлорида гидроксилamina. По вышеописанному. а. Из 21,3 г (0,025 моля) пиперидина, 0,8 г (0,008 моля) Cu₂Cl₂, 12,85 г (0,1 моля) диметилвинилэтинилхлорметана и 1,05 г (0,015 моля) NH₂OH·HCl в 80 мл нитрометана получают 5,6 г (60,4%) смеси III, IV и V, а также 2,4 г (13,2%) VI. б. Аналогично в 100 мл эфира в присутствии 0,015 моля NH₂OH·HCl получают 7,4 г (79,5%) смеси III, IV и V. в. Из 10,7 г (0,125 моля) пиперидина, 1,5 г (0,011 моля) CuCl₂, 1,05 г (0,015 моля) NH₂OH·HCl и 6,45 г (0,05 моля) диметилвинилэтинилхлорметана в 100 мл эфира получают 2,4 г (51,6%) смеси III, IV и V.

ԶԶԱԳԵՑԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

L. ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՉ ԴԵԶԱԼՈԴԻՄԵՐԻՄԱՆ
ԵՎ ՕՔՍԻԴԱՏՈՒՑԻՉ ԱՄԻՆՈԼԻԶԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Մ. Դ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ վինիլպրոպարգիլային հալոգենիդների և ամինների փոխազդեցության ժամանակ, երբ այն իրականացվում է պղնձի աղերի ներկայությամբ, տեղի է ունենում վերականգնիչ դեհալոդիմերիզացիա և օքսիդացնող ամինոլիզի ռեակցիա:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

L. REDUCTIVE DEHALODIMERIZATION AND OXIDATIVE AMINOLYSIS OF VINYL PROPARGYL HALIDES

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

Both reductive dehalodimerization and oxidative aminolysis took place during the interaction of vinyl propargyl halides with amines in the presence of copper salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 26, 159 (1973).
2. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).
3. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 939 (1974); Ж. А. Чобанян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. 422725 (1972), Бюлл. изобр. № 13 (1974); М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. 413133 (1972), Бюлл. изобр. № 4 (1974).
4. Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 28, 467 (1975).
5. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 156 (1976).
6. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 430 (1976).
7. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 685 (1976).
8. Ж. А. Чобанян, М. Г. Восканян, К. Н. Асланян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 162 (1976).
9. S. A. Vartanian, Sh. H. Badanian, UPAC Abstracts of Congress, Lectures and Scientific Papers, London, 1963, 226 (1963); Angew. Chem., 75, 1034 (1963); С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964).
10. Ш. О. Баданян, Л. А. Акопян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 1097 (1970).
11. N. Schrauzer, Chem. Ber., 94, 1891 (1961); G. N. Schrauzer, S. Elchler, Chem. Ber., 95, 260 (1962).

12. *J. K. Kochl*, *Science* 1967, 155, 415; *J. K. Kochl*, *J. Org. Chem.*, 30, 3265 (1965).
13. *J. K. Kochl*, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 774, 2785 (1962); *J. K. Kochl*, *H. E. Mains*, *J. Org. Chem.*, 30, 1862 (1965).
14. *J. K. Kochl*, *D. M. Mog*, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 522 (1965).
15. *J. K. Kochl*, *J. D. Bacha*, *J. Org. Chem.*, 33, 83, 2746 (1968).
16. *J. K. Kochl*, *A. Bemis*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4038 (1968). *J. K. Kochl*, *A. Bemis*, *C. L. Jenkins*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4616 (1968).