

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХІІІ. АНОМАЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ В ВИНИЛ- И БУТАДИЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

Ш. О. БАДАНЯН, М. Г. ВОСКАНЯН, Г. Г. ХУДОЯН и Р. Г. АГАБАБЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 IX 1972

Исследована реакция замещения галогена аминами в *бис*-замещенных винилацетиленовых галогенидах. Выведен ряд относительной реакционной способности винилацетиленовых галогенидов в реакциях нуклеофильного замещения аминами. Установлено, что при взаимодействии бутадиенилацетиленовых галогенидов с аминами замещающая группа вступает в седьмое положение с образованием диалкиламиновинилбутатриенов.

Библ. ссылки 12.

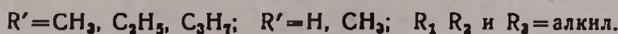
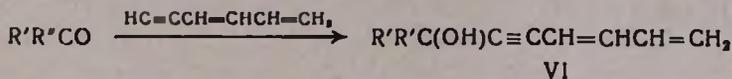
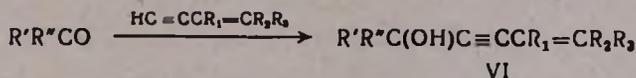
Несмотря на обширные исследования по замещению и перегруппировкам в пропаргильных системах, где имеет место вступление замещающих групп в положение 3 или их исключительное 1,3-перемещение в образующихся продуктах нормального замещения [1], в литературе отсутствовали данные о реакции замещения в винилпропаргильных системах. Лишь в последнее время было установлено, что при замещении галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах замещающая группа либо вступает на место уходящего заместителя, либо становится у конечного углеродного атома винильной группы [2,3]. В то время, как замена водорода у второго углеродного атома винильной группы на метильную приводит к сильному замедлению реакции замещения и к изменению природы полученных продуктов [4], электронодонорный заместитель (метильная группа) у конечного углеродного атома винильной группы не оказывает заметного влияния на реакцию кумуленообразования [5].

В продолжение наших исследований по влиянию структурных изменений в винилэтильном радикале на направление реакции нами изучалось замещение галогена аминами в *бис*-замещенных винилацетиленовых галогенидах. В качестве объекта исследований были выбраны диалкилизобутенилэтинил-, диалкилвторичнобутенилэтинил- и диалкилциклогексенилэтинилхлориды. Оказалось, что ни при комнатной температуре, ни при длительном нагревании на кипящей водяной бане названные хлориды I не вступают в реакцию кумуленообразования с аминами; наблюдается лишь частичное отщепление галогеноводорода с выделением соответствующих диенинов II:

Не исключается возможность протекания реакции через образование аллилзамещенных кумуленовых аминов V с последующей их аллильной перегруппировкой в аминотетраметилкумулены IV, что менее вероятно.

Строение соединений IV подтверждено данными ИК спектроскопии, в которых отсутствовали частоты тройной связи и незамещенной винильной группы. Они характеризовались рядом интенсивных полос поглощения в области 2046—2049, 1616, 1609 см^{-1} , полностью соответствующих их винилкумуленовому строению.

Синтез винилацетиленовых I и бутадиенилацетиленовых III хлоридов осуществляли, исходя из соответствующих карбинолов VI и VII, получаемых, в свою очередь, из замещенных винилацетиленов (по реакции Фаворского) и бутадиенилацетилена (по реакции Гриньяра):



Экспериментальная часть

Исходные непредельные углеводороды: 3-метил-3-пентен-1-ин, 5-метил-3-пентен-1-ин, циклогексенилацетилен и бутадиенилацетилен получены известными способами [7,8,9,10].

Диметилвторичнобутенилэтинилкарбинол. К 28 г (0,5 моля) едкого кали при охлаждении льдом прибавлено 16 г (0,2 моля) 3-метилпентен-3-ина-1. Затем в течение 45 мин. при 0—5° и перемешивании по каплям внесено 17,5 г (0,3 моля) ацетона. Перемешивание продолжалось при этой температуре еще 3 часа. К реакционной смеси прибавлен эфир, смесь гидролизована при охлаждении 35 мл воды. Водный слой экстрагирован эфиром, эфирный экстракт нейтрализован разбавленной соляной кислотой, высушен над сернокислым магнием, после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 16,3 г (59,4%) диметилвторичнобутенилэтинилкарбинола, т. кип. 80—82°/15 мм; n_D^{20} 1,4712; d_4^{20} 0,8684; M_{RD} 44,43, вычислено 42,82. Найдено %: С 77,85; Н 10,10. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

Диметилизобутенилэтинилкарбинол. Аналогично из 8,3 г (0,104 моля) изобутенилацетилена и 11,6 г (0,2 моля) ацетона получено 7,2 г (50,3%) диметилизобутенилэтинилкарбинола, т. кип. 64—65°/2 мм; n_D^{20} 1,4828; d_4^{20} 0,9168; M_{RD} 42,97, вычислено 42,82. Найдено %: С 77,95; Н 9,90. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

Диметилвторичнобутенилэтинилхлорметан. В 12,5 г (0,091 моля) диметилвторичнобутенилэтинилкарбинола при охлаждении ледяной водой введено 3,5 г (0,095 моля) хлористого водорода. После отделения

выделившегося водного слоя остаток высушен над хлористым кальцием и перегнан в вакууме. Получено 10,2 г (71,8%) диметилвторичнобутенилэтинилхлорметана, т. кип. 63—65°/15 мм; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 0,9011; MR_D 48,73, вычислено 46,14. Найдено %: Cl 22,28. $C_9H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 22,68.

Диметилизобутенилэтинилхлорметан. Аналогично из 13,8 г (0,1 моля) диметилизобутенилэтинилкарбинола и 3,65 г (0,1 моля) хлористого водорода получено 2,5 г (25,5%) диметилизобутенилэтинилхлорметана, т. кип. 79—81°/21 мм; n_D^{20} 1,4845; d_4^{20} 0,9104; MR_D 49,22, вычислено 46,11. Найдено %: Cl 22,46. $C_9H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 22,68.

Обратно выделено 5 г исходного карбинола с т. кип. 102—105°/23 мм, n_D^{20} 1,4835.

Диметилциклогексенилэтинилхлорметан. К смеси 10 г (0,061 моля) диметилциклогексенилэтинилкарбинола (II) и 1 г пиридина при охлаждении льдом и перемешивании прибавлено по каплям 6,5 г (0,082 моля) хлористого тионила. Перемешивание продолжалось при комнатной температуре 4 часа и еще полчаса при 45—50°. Затем реакционная смесь вылита на лед, экстрагирована эфиром и высушена над сернокислым магнием. После удаления эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 6,5 г (58,05%) диметилциклогексенилэтинилхлорметана, т. кип. 82—84°/2,5 мм; n_D^{20} 1,5430; d_4^{20} 1,0233; MR_D 56,2, вычислено 53,2. Найдено %: Cl 18,84. $C_{11}H_{15}Cl$. Вычислено %: Cl 19,45.

Диметилбутадиенилэтинилкарбинол. К эфирному раствору бутадиенилэтинилмагнийбромиды, полученному из 7,29 г (0,3 г-ат) магния, 32,7 г (0,3 моля) бромистого этила и 22,5 г (0,288 моля) бутадиенилацетилена, при температуре—15° добавлено 23,2 г (0,4 моля) ацетона. После перемешивания при комнатной температуре реакционная смесь оставлена на ночь. Комплекс разложен насыщенным раствором хлористого аммония при—10°. Продукт экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 26 г (66,3%) диметилбутадиенилэтинилкарбинола, т. кип. 50°/1 мм; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,9919; MR_D 42,22, вычислено 42,35. Найдено %: C 78,99; H 9,11. $C_9H_{12}O$. Вычислено %: C 79,41; H 8,82.

Аналогично получены и нижеследующие карбинолы.

Метилэтилбутадиенилкарбинол. Из 2,43 г (0,1 г-ат) магния, 10,9 г (0,1 моля) бромистого этила, 7,2 г (0,092 моля) бутадиенилацетилена и 10,8 г (0,15 моля) метилэтилкетона получено 10 г (72,2 %) метилэтилбутадиенилкарбинола, т. кип. 59—62°/2 мм; n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 0,9820; MR_D 46,96, вычислено 46,97. Найдено %: C 79,77; H 9,23. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: C 80,00; H 9,33.

Изопропилбутадиенилэтинилкарбинол. Из 2,04 г (0,125 г-ат) магния, 13,6 г (0,125 моля) бромистого этила, 9,0 г (0,115 моля) бутадиенилацетилена и 9,0 г (0,125 моля) изомаляного альдегида получено 10 г (57,8%) изопропилбутадиенилэтинилкарбинола, т. кип. 72°/3 мм:

n_D^{20} 1,5185; d_4^{20} 0,9716; MR_D 46,92, вычислено 46,97. Найдено %: С 79,30; Н 9,44. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: С 80,00; Н 9,33.

Бутадиенилэтинилметилкарбиол. Из 2,04 г (0,125 моля) магния, 13,1 г (0,125 моля) бромистого этила, 9 г (0,115 моля) бутадиенилацетилена и 5,5 г (0,125 моля) уксусного альдегида получено 4 г (22,4%) бутадиенилэтинилметилкарбиола, т. кип. $66^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5320; d_4^{20} 0,9740; MR_D 38,81, вычислено 37,73. Найдено %: С 77,95; Н 8,73. $C_8H_{10}O$. Вычислено %: С 78,68; Н 8,19.

Диметилбутадиенилэтинилхлорметан. В раствор 6 г диметилбутадиенилэтинилкарбиола пропущен ток хлористого водорода. Поглощено 1,7 г. После обычной обработки выделено 4,5 г (66,1%) диметилбутадиенилэтинилхлорметана, т. кип. $51-54^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5230; d_4^{20} 1,0147; MR_D 46,51, вычислено 45,69. Найдено %: Cl 22,76. $C_8H_{11}Cl$. Вычислено %: Cl 22,97.

Метилэтилбутадиенилэтинилхлорметан. Аналогично из 5,8 г метилэтилбутадиенилэтинилкарбиола и 1,4 г хлористого водорода получено 4,4 г (67,6%) метилэтилбутадиенилэтинилхлорметана, т. кип. $49-51^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,5190; d_4^{20} 0,9884; MR_D 51,74, вычислено 50,31. Найдено %: Cl 20,75. $C_{10}H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 21,00.

Изопропилбутадиенилэтинилхлорметан. К смеси 4 г изопропилбутадиенилэтинилкарбиола и 1 г пиридина добавлено 3,3 г хлористого тиомила при -5° , смесь перемешивалась при комнатной температуре 4 часа. После обычной обработки выделено 2,9 г (64,1%) изопропилбутадиенилэтинилхлорметана, т. кип. $61-65^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5110; d_4^{20} 0,9853; MR_D 51,23, вычислено 50,31. Найдено %: Cl 21,50. $C_{10}H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 21,07.

1-Диметиламино-7-метилоктатетраен-2,4,5,6. Через раствор 9,5 г диметилбутадиенилэтинилхлорметана в 25 мл эфира пропущено 6,5 г газообразного диметиламина. Реакционная смесь оставлена при комнатной температуре 3 дня. После обычной обработки выделено 3,1 г (30,4%) 1-диметиламино-7-метилоктатетраена-2,4,5,6, т. кип. $89-90^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5640; d_4^{20} 0,8967; MR_D 59,12, вычислено 55,07. Найдено %: N 8,58. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: N 8,59. Смолистый остаток ~ 3 г.

1-Диметиламино-7-метилнонатриен-2,4,5,6. Аналогично из 3,39 г (0,02 моля) метилэтилбутадиенилэтинилхлорметана и 2,7 г (0,06 моля) диметиламина в 15 мл эфира получено 1,2 г (33,6%) 1-диметиламино-7-метилнонатриена-2,4,5,6, т. кип. $97^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5590; d_4^{20} 0,8883; MR_D 64,33, вычислено 59,69. Найдено %: N 7,53. $C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: N 7,91. Смолистый остаток 1 г.

Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с диметиламином. Смесь 0,03 моля винилацетиленового галогенида I (диметилвторичнобутенилэтинилхлорметана или диметилизобутенилэтинилхлорметана, или диметилциклогексенилэтинилхлорметана) и 0,1 моля диметиламина оставалась при комнатной температуре 10 дней. После соответствующей обработки выделены: а) в случае диметилвторичнобутенилэтинилхлор-

метана 0,9 г изопропенилвторичнобутенилацетилену II (R' и $R_3 = H$; R'' , R_1 и $R_2 = CH_3$), т. кип. $42^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4944 [12] и 3 г непрореагированного хлорида, т. кип. $65^\circ/15$ мм; n_D^{20} 1,4810; б) в случае диметил-изобутиленэтинилхлорметана 0,8 г изопропенилизобутиенилацетилену II (R' и $R_1 = H$; R'' , R_2 и $R_3 = CH_3$), т. кип. $40^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,8095. Найдено %: С 81,24; Н 9,67. C_9H_{12} . Вычислено %: С 81,66; Н 10,00 и 2,5 г непрореагированного хлорида, т. кип. $80^\circ/21$ мм; n_D^{20} 1,4845; г) в случае диметилциклогексенилэтинилхлорметана обратно выделено 4,3 г исходного хлорида, т. кип. $82-83^\circ/2,5$ мм; n_D^{20} 1,5430.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XIII. ՎԻՆԻԼ- եՎ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԿՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ ՀԱԼՈԳԵՆԻ ԱՆՈՄԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՈՒՄ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ԽՈՒԴՈՅԱՆ և Ռ. Գ. ԱԳԱԲԱԲՅԱՆ

Դուրս է բերված վինիլացետիլենային հալոգենիդներում հալոգենի ամիններով նուկլեոֆիլ տեղակալման, հարաբերական ռեակցիոնունակության շարք: Հաստատված է, որ բուտադիենիլացետիլենային հալոգենիդների և ամինների փոխազդման ժամանակ տեղակալող խումբը կանգնում է յոթերորդ դիրքում, առաջացնելով դիակիլամինամինիլբուտատրիեններ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XIII. ABNORMAL SUBSTITUTION OF HALOGEN BY AMINES IN THE VINYL- AND BUTADIENYLACETYLENIC HALIDES

Sh. H. BADANIAN, M. G. VOSKANIAN, G. G. KHUDOYAN and R. G. AGHABABIAN

The relative reactivity of vinylacetylenic halides in the nucleophilic substitution reactions by amines has been observed. It has been shown that butadienylacetylenic halides undergo substitution with the formation of dialkylaminovinylbutatriens-vinylcumulens.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Усп. хим., 36, 1563 (1967).
2. S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian, UPAC Abstracts of Congress, Lectures and Scientific papers, London, 1963, 226; Angew. Chem. 75, 1034 (1963).
3. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 547 (1963); 17, 505 (1964).
4. С. А. Варганян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 24, 14 (1968).
5. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
6. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», 1965, стр. 355.

7. *A. F. Thompson, N. A. Milas, J. Roulo*, J. Am. Chem. Soc., 63, 752 (1941).
8. *Б. С. Купин, А. А. Петров*, Тр. ЛТИ им. Ленсовета, 60, 70 (1960).
9. *J. C. Hemlet, H. V. Henbest, E. R. H. Johns*, J. Chem. Soc., 1951, 2652.
10. *И. М. Долгопольский, И. М. Добромильская, К. Н. Подкопаева*, ЖОХ, 17, 1696 (1947).
11. *С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян*, Изв. АН Арм. ССР, 12, 107 (1959).
12. *И. Н. Назаров, С. Б. Бахмутская*, ЖОХ, 18, 1077 (1948).