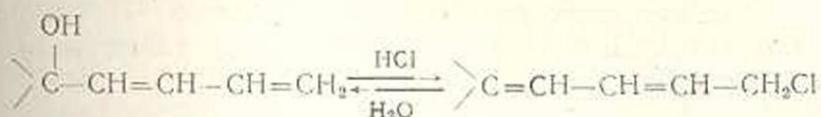


ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

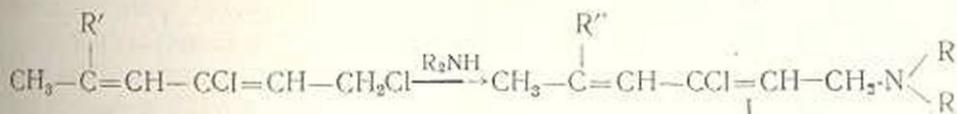
С. А. Вартанян, С. Г. Мацюян, Г. А. Мусаханян

Изомеризация 1-диалкиламино-2,4-диеновых систем

И. Н. Назаровым с сотрудниками [1] ранее было показано, что 1,3-диеновые спирты и хлориды под влиянием щелочных и кислых агентов легко изомеризуются в соответствующие соединения:

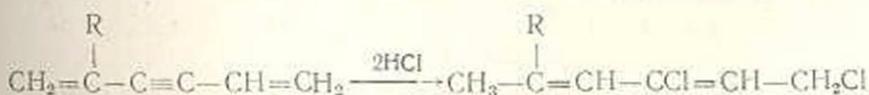


В нашей работе мы исследовали возможность изомеризации 1-диалкиламино-2,4-диеновых систем, когда при двойной связи имеется атом хлора (1-диалкиламино-4-хлор-3,5-гексадиены). С этой целью мы синтезировали целый ряд новых ранее неизвестных 1-диалкиламино-3-хлор-2,4-гексадиенов [1]. Синтез последних осуществили путем взаимодействия вторичных аминов с 1,3-дихлор-2,4-гексадиенами:

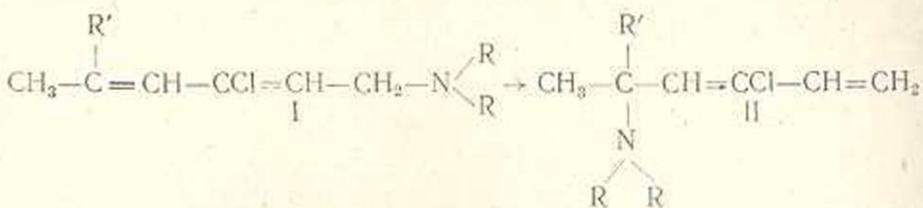


R' = H, CH<sub>3</sub>; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> пентаметилен.

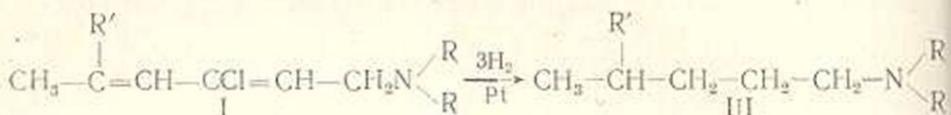
1,3-дихлор-2,4-гексадиены легко получают при действии концентрированной соляной кислоты на углеводород ряда дивинилацетилена [2]. Реакция протекает путем последовательного присоединения к диенинам двух молекул хлоридного водорода в положение—1,4.



При действии диметил-, диэтил-, дибутиламина и пиперидина на 1,3-дихлор-2,4-гексадиен [2] с хорошим выходом получают 1-диалкиламино-3-хлор-3,4-гексадиены [1]. Последние под влиянием 50%-ной серной кислоты или 20%-ной щелочи при нагревании при 30—60° в течение нескольких часов полностью изомеризуются в 2-диалкиламино-3-хлор-3,5-гексадиены (II)



При нагревании хлораминов (I), с помощью платинового катализатора, они поглощают три молекулы водорода и дают соответствующие амины (III)



Изомеризация хлордненовых аминов по всей вероятности не обратимая, так как при этом получаются только амины изомерного строения, а исходные амины не обнаруживаются.

#### Экспериментальная часть

##### Синтез 1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R=CH<sub>3</sub>, R'=H)

Смесь 78,4 г 1,3-дихлор-2,4-гексадиена и 120 мл сухого эфира перемешивалась механической мешалкой и пропускался диметиламин (при весе 50 г) и оставлялся на ночь. На следующий день профильтрован хлоргидрат диметиламина. Эфирный раствор высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 53,5 г 1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R=CH<sub>3</sub>, R=H) с т. кип. 76° при 9 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>—1,4985; d<sub>4</sub><sup>20</sup>—0,9773.

MR—найдено 48,40; вычислено—48,82

0,0884 г вещества; 5,8 мл азота (P=676, T=18°)

Найдено % N—8,50

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>NCl вычислено % N—8,77

Пикрат плавился при 98—99° (из спирта).

##### Изомеризация 1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R=CH<sub>3</sub>, R'=H).

а) Смесь 13 г 1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (R=H) (т. кип. 76° при 9 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup>—1,4985) и 48,3 г 50%-ной серной кислоты перемешивалась механической мешалкой в течение 4 часов при 40°. Реакционная смесь обработана поташом и экстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом магния и перегнан. Получено

8 г 2-диметиламино-4-хлор-3,5-гексадиена (II, R=CH<sub>3</sub>, R'=H) с т. кип. 84° при 11 мм.  $n_D^{20}$ —1,5050;  $d_4^{20}$ —0,9805.

MR найдено—48,25, вычислено 48,82

0,0935 г вещества: 8 мл азота (P=676, T=20°)

Найдено % N—8,87

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NCl вычислено % N—8,77

Пикрат плавился при 105—106° (из спирта).

б) Смесь 20 г 1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (II, R=CH<sub>3</sub>, R'=H) (т. кип. 76° при 9 мм,  $n_D^{20}$ —1,4985) и 20 г 10%-ного едкого натра перемешивалась механической мешалкой в течение 4 часов при 40°. В дальнейшем обработана, как в предыдущих опытах. Получено 5,8 г 2-диметиламино-4-хлор-3,5-гексадиена (II, R=CH<sub>3</sub>, R'=H) с т. кип. 90—92° при 12 мм.  $n_D^{20}$ —1,5050.

0,0952 г вещества: 7,6 мл азота (P=681, T=20°)

Найдено % N—8,23

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>NCl вычислено % N—8,77

Пикрат плавился при 107—108° (из спирта). Смешанный пикрат с предыдущим образцом депрессии не дал.

#### *Синтез 1-пиридил-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R=пентаметилен, R'=H)*

К 5,5 г эфирного раствора пиридина добавлено 50 г 1,3-дихлор-2,4-гексадиена (R=H).

Реакционная смесь перемешивалась. Реакция экзотермическая. Реакционная смесь оставлена на ночь. Затем обработана, как в предыдущих опытах. Получено 50 г 1-пиридил-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R=пентаметилен, R'=H) с т. кип. 131—132° при 12 мм,  $n_D^{20}$ —1,5231,  $d_4^{20}$ —0,9004.

MR найдено 58,08; вычислено 58,62

0,1035 г вещества: 0,0758 г AgCl

0,1060 г вещества: 0,0782 г AgCl

Найдено % Cl 18,12 и 18,16

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>NCl вычислено % Cl 17,79

Пикрат плавился при 153—154° (из спирта).

#### *Синтез 1-дибутиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'=H)*

К смеси 28 г дибутиламина и 70 мл эфира постепенно добавлено 28 г 1,3-дихлор-2,4-гексадиена. Реакционная смесь перемешивалась. Реакция экзотермическая. Реакционная смесь оставлена на ночь. В дальнейшем обработана, как в предыдущих опытах. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 18 г 1-дибутиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R'=H) с т. кип. 108—110° при 2 мм,  $n_D^{20}$ —1,4881.

0,1104 г вещества: 0,06462 AgCl

Найдено % NCl—14,42

$C_{14}H_{17}NCl$  вычислено % NCl—14,51

Оксалат плавился при 133,5—134,5° (из спирта).

*Синтез 5-метил-1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена*

(I, R=CH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub>)

Смесь 20 г 5-метил-1,3-дихлор-2,4-гексадиена и 200 мл сухого эфира перемешивалась механической мешалкой и пропускалась диметиламином в течение 6 часов (привес 8,6 г) и оставлялась на ночь. На следующий день после соответствующей обработки и отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 18,1 г 5-метил-1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена с т. кип. 74—75° при 5 мм,  $n_D^{20}$ —1,4880,  $d_4^{20}$ —0,9509:

MR найдено 52,07, вычислено 51,64

0,0863 г вещества: 6,6 мл азота (P=676, T=21°).

Найдено % N—7,90

$C_9H_{16}NCl$  вычислено % N—8,06

Пикрат плавился при 93—94° (из спирта).

*Изомеризация 5-метил-1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена*

(I, R=CH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub>)

а) Смесь 5,2 г 5-метил-1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (т. кип. 74—75° при 5 мм,  $n_D^{20}$ —1,4880) и 5,2 г 10%-ного едкого натрия энергично перемешивалась механической мешалкой в течение 4-х часов при 40°. В дальнейшем обработан, как в соответствующих опытах. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,2 г 2-метил-2-диметиламино-4-хлор-3,5-гексадиена (II, R=CH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub>) с т. кип. 71° при 3 мм,  $n_D^{20}$ —1,4870,  $d_4^{20}$ —0,9526:

MR найдено 52,66; вычислено 51,64

0,0933 г вещества: 6,7 мл азота (P=678, T=20°)

Найдено % N—7,46

$C_9H_{16}NCl$  вычислено % N—8,06

Пикрат плавился при 137—138° (из спирта).

в) Смесь 13 г 1-диметиламино-3-хлор-5-метил-2,4-гексадиена (I, R=CH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub>) (т. кип. 74—75° при 5 мм,  $n_D^{20}$ —1,4880) и 25,6 г 50%-ной серной кислоты перемешивалась механической мешалкой в течение 5 часов при 70—80°, смесь обработана, как в предыдущих опытах. Получено 6,7 г 2-метил-2-диметиламино-4-хлор-3,5-гексадиена (II, R=CH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub>) с т. кип. 77—78° при 4 мм,  $n_D^{20}$ —1,4868.

Пикрат плавился при 137—138° (из спирта). Смешанная проба с предыдущим образцом депрессии не дала.

*Гидрирование 5-метил-1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена*  
(I, R=CH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>3</sub>)

10 г хлорамина (т. кип. 74–75° при 5 мм,  $n_D^{20}$ —1,4880) в растворе 10 мл сухого спирта гидрировалось в присутствии P<sub>1</sub> — катализатора. Поглощено 5,5 л водорода. Следует по теории для гидрирования двух двойных связей и расщепления одного атома хлора три молекулы водорода 3,21. После отгонки спирта смесь обработана погашем и экстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 4,2 г 2-метил-2-диметиламиногексана (3) с аминным запахом. Т. кип. 54° при 7 мм,  $n_D^{20}$ —1,4282  $d_4^{20}$ —0,773.

MR найдено 47,59, вычислено 47,60

0,0872 г вещества, 8,1 мл азота (P=679, T=19°)

Найдено % N—9,70

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>NCl вычислено % N—9,77

Пикрат плавился при 84–85° (из спирта), что соответствует литературным данным.

*Синтез 5-метил-1-диэтиламино-3-хлор-2,4-гексадиена*  
(I, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub>)

Смесь 59 г 5-метил-1,3-дихлор-2,4-гексадиена и 100 мл сухого эфира перемешивалась механической мешалкой и пропускался диэтиламин (привес 50 г). После соответствующей обработки и отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 27,7 г 5-метил-1-диэтиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (II, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub>) с т. кип. 90–64° при 4 мм,  $n_D^{20}$ —1,4880,  $d_4^{20}$ —0,9410.

MR найдено 61,70, вычислено 60,87

0,0774 г вещества, 4,8 мл азота (P=681, T=20°)

Найдено % N—6,52

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>NCl вычислено % N—6,94

Пикрат плавился при 66–67° (из спирта). Хлоргидрат плавился при 84–86°.

0,0844 г вещества, 4,6 мл азота (P=679, T=20°)

Найдено % N—5,69

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NCl вычислено % N—5,9.

*Изомеризация 5-метил-1-диэтиламино-3-хлор-2,4-гексадиена*  
(I, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub>)

а) Смесь 4,2 г 5-метил-1-диэтиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (т. кип. 90–94° при 4 мм,  $n_D^{20}$ —1,4880) и 4,2 г 20%-ного едкого натрия перемешивалась механической мешалкой в течение 9 часов при 50–60°. Обработана, как в предыдущих опытах. Получено 2,4 г 2-диэтиламино-4-хлор-3,5-гексадиена (II, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub>) с т. кип. 82° при 2 мм,  $n_D^{20}$ —1,4879,  $d_4^{20}$ —0,9506.

MR найдено 61,99, вычислено 60,87.

0,0979 г вещества, 6,4 мл азота ( $P=678$ ,  $T=19^{\circ}$ )

Найдено  $\%N=6,82$

$C_{11}H_{20}NCl$  вычислено  $\%N=6,94$

Пикрат плавился при  $119-120^{\circ}$  (из спирта).

б) 10 г 5-метил-1-диэтиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I,  $R=C_2H_5$ ,  $R'=CH_3$ ) (т. кип.  $90-94^{\circ}$  при 4 мм,  $n_D^{20}=1,4880$ ) и 15 г 50%-ной серной кислоты перемешивались механической мешалкой в течение 4-х часов при  $30-33^{\circ}$ . После соответствующей обработки получено 6 г 2-диэтиламино-2-метил-4-хлор-2,4-гексадиена (II,  $R=C_2H_5$ ,  $R'=CH_3$ ) с т. кип.  $86-88^{\circ}$  при 3 мм,  $n_D^{20}=1,4878$ .

0,0565 г вещества, 3,8 мл азота ( $P=680$ ,  $T=19,5^{\circ}$ )

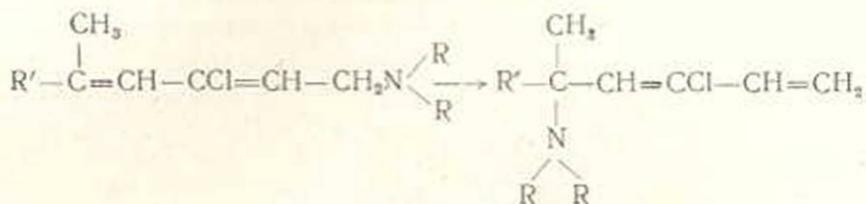
Найдено  $\%N=7,02$

$C_{11}H_{20}NCl$  вычислено  $\%N=6,94$

Пикрат плавился при  $119-120^{\circ}$  (из спирта).

### Выводы

Синтезированы 1-диалкиламино-3-хлор-2,4-гексадиены и осуществлена их изомеризация в 2-диалкиламино-4-хлор-3,5-гексадиены по схеме:



$R=H, CH_3$

$R'=CH_3, C_2H_5, C_4H_9$ , пентаметилен.

Химический институт  
АН Армянской ССР

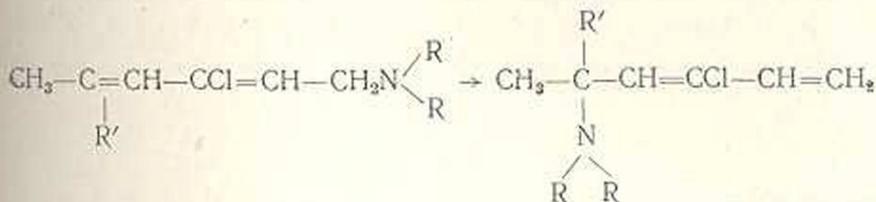
Поступило 20 III 1956

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Գ. Մաջույան, Գ. Ա. Մուսախանյան

## 1-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-2,4-ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ԻՋՈՍԵՐԻԶԱՑԻԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում ցույց է արված, որ 1-դիալկիլամինո-3-քլոր-2,4-հեքսագիկենները, 1,3-դիենային սպիրտների ու քլորիդների նման, թթուների և հիմքերի ազդեցությամբ իզոմերիզացիայի են ենթարկվում, առաջացնելով 2-դիալկիլամինո-4-քլոր-3,5-հեքսագիկեններ:



Առաջին անգամ սինթեզված են 1-դիմեթիլամինո-, և 1-պրոպիլիլ-, 1-դիսոթիլամինո-3-քլոր-2,4-հեքսադեններ: 1-դիմեթիլամինո-, 1-դիսոթիլամինո-5-մեթիլ-3-քլոր-2,4-հեքսադեններ:

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Назаров И. Н. и Фишер Л. Б. Изв. АН СССР, ОХН 631 (1945), 311 (1948).
2. Coffman, Nieuwland and Carothers. I. Am. chem Soc. 55, 2048 (1933).
3. Назаров И. Н., Ямбихов Я. М. и Куварзина М. В. Изв. АН СССР, ОХН 135 (1942).
4. Clarce. Soc. 103, 1898 (1913).