

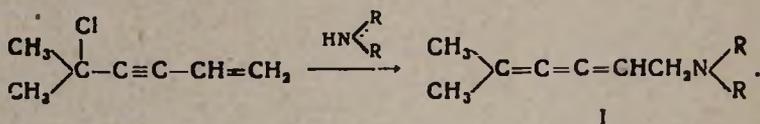
## Химия винилацетиленов

### LXVIII. О строении и некоторых превращениях 1-диалкиламино-5-метилгексатриена-2,3,4

С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян и Л. А. Акопян

При действии соляной кислоты кумуленовые амины (I) подвергаются гидратации с образованием аминокетонов (II) и (III), а при нагревании с водными растворами вторичных аминов гидратируются с образованием соответствующих алленовых аминок спиртов (IV). Под влиянием спиртового раствора едкого кали или метилата натрия кумуленовые амины (I) изомеризируются в винилацетиленовые амины (V).

Нами было установлено, что при замещении хлора в диметилвинилэтинилхлорметане аминами реакция протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку с образованием кумуленовых аминов (I) [1]:



В настоящей работе мы приводим результаты исследований, которые посвящены более глубокому изучению строения кумуленового амина (I) и некоторых его превращений.

Изучение ИК-спектра йодметилата кумуленового амина (I, R = CH<sub>3</sub>, рис. 1) показало, что частота кумуленовой группировки лежит при 2063 см<sup>-1</sup>. В спектре отсутствуют частоты, характерные для ацетиленовой и алленовой группировок, а также незамещенной винильной группы.

В ЯМР-спектре амина (I, R = CH<sub>3</sub>; рис. 2) сигнал 3,2 м. д. относится к CH<sub>3</sub> группе у двойной связи, а 3,4 м. д. — к (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-группе. К —CH<sub>2</sub>-группе, которая находится между атомом азота и двойной связью, относится сигнал 1,95 м. д. Последний расщепляется на два пика (J = 8 гц) благодаря взаимодействию с =CH—.

Сигнал 0,25 м. д. представляет собой триплет, который относится к водороду —CH-группы, соединенной с —CH<sub>2</sub>-группой\*.

\* Спектр ЯМР снят В. Б. Лебедевым в Ленинградском технологическом институте, на приборе УМН-3, за что авторы приносят благодарность.

В спектре КР, который снят в 25%-ном растворе  $\text{CCl}_4$ , обнаружены частоты в области  $2988 \text{ см}^{-1}$ ,  $2915 \text{ см}^{-1}$ ,  $1538 \text{ см}^{-1}$ ,  $2051 \text{ см}^{-1}$  и несколько слабых поглощений в области деформационных колебаний СН. Характерной частотой с высокой интенсивностью, относящейся к кумуленовой цепи ( $\text{>C=C=C<}$ ), мы считаем частоту  $2051 \text{ см}^{-1}$ ; последняя обнаружена также в ИК-спектрах. Ввиду сильного окрашивания раствора нам не удалось обнаружить слабые полосы скелета и частоты в области деформационных колебаний СН.

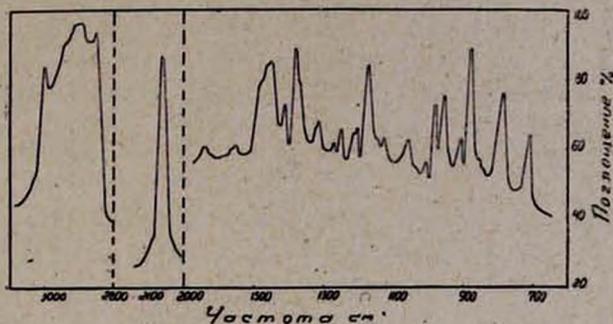


Рис. 1.

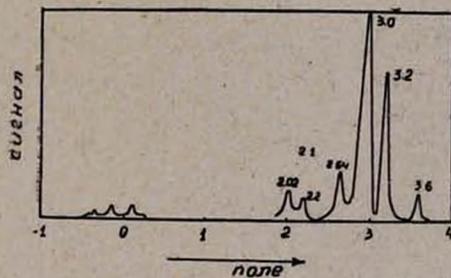


Рис. 2.

Вторая часть нашего исследования была посвящена изучению реакций соляной кислоты, водного раствора диметиламина и щелочного раствора метилового спирта с аминокумуленом (I).

Оказалось, что при взаимодействии соляной кислоты с 1-диметил- или 1-диэтиламино-5-метилгексатриеном-2,3,4 (I) при  $50-60^\circ$  в течение 6 часов вместо присоединения хлористого водорода протекает гидратация аминокумуленов с образованием аминокетонов (II и III). По всей вероятности, аминокетоны (II) в условиях опыта частично расщепляются на ацетон и соответствующий аминокетон (III), что было доказано отдельным опытом; путем взаимодействия аминокетона (II,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ) с соляной кислотой в условиях эксперимента получены ацетон и метил- $\beta$ -диметиламиноэтилкетон (II,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ). Строение аминокетонов (II) и (III) доказано идентификацией с известными образцами, соответственно [2, 3].



рактируют винилацетиленовую сопряженную систему с замещенной винильной группой. Наряду с этим в спектре получалось также несколько слабых полос в области  $1494 \text{ см}^{-1}$ ,  $1556 \text{ см}^{-1}$  и возможно  $1637 \text{ см}^{-1}$ , которые показывают, что амин (V) загрязнен следами сопряженного триенового амина.

### Экспериментальная часть

Из 2,5 г кумуленового амина (I,  $R=\text{CH}_3$ , т. кип.  $53^\circ$  при 3 мм  $p_D^{20}$  1,5140 [1] и 2,6 г йодистого метила в среде эфира обычным способом получено 5 г йодметилата; т. пл.  $154\text{--}155^\circ$ . Найдено %: N 5,47, %: J 45,35;  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NJ}$ . Вычислено % N 5,00, J 45,50.

*Взаимодействие соляной кислоты с 1-диметиламино-5-метилгексатриеном-2,3,4.* Смесь 13 г кумуленового амина (I,  $R=\text{CH}_3$ ) и 130 мл соляной кислоты нагревалась при  $60^\circ$  в течение 6 часов в присутствии 6,5 г хлористого аммония и 6,5 г хлористой меди. Затем реакционная смесь нейтрализована поташом, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после отгонки эфира перегнана в вакууме. Получено 3 г метил-1-диметиламиноэтилкетона (III,  $R=\text{CH}_3$ ); т. кип.  $46^\circ$  при 10 мм:  $p_D^{20}$  1,4328, т. пл. пикрата  $107^\circ$  [3] и 1,3 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она (II,  $R=\text{CH}_3$ ); т. кип.  $80^\circ$  при 11 мм;  $p_D^{20}$  1,4625; т. пл. пикрата  $105^\circ$  [5]. Константы обоих аминокетонов совпадают с литературными данными.

*Расщепление 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она.* Смесь 7,5 г кетона (II,  $R=\text{CH}_3$ ) и 60 мл соляной кислоты нагревалась при  $60^\circ$  в течение 6 часов. Затем реакционная смесь обработана аналогично вышеописанному. Выделено 1,6 г метил- $\beta$ -диметиламиноэтилкетона (III,  $R=\text{CH}_3$ ), т. кип.  $46^\circ$  при 10 мм;  $p_D^{20}$  1,4332, т. пл. пикрата  $107^\circ$  [3]; не дает депрессии с предыдущим образцом. Выделен обратно 1 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-3-она (II,  $R=\text{CH}_3$ ), т. кип.  $69^\circ$  при 6 мм;  $p_D^{20}$  1,4601, т. пл. пикрата  $105^\circ$  [5].

*Взаимодействие соляной кислоты с 1-диэтиламино-5-метилгексатриеном-2,3,4.* Смесь 3 г кумуленового амина (I,  $R=\text{C}_2\text{H}_5$ ) и 30 мл соляной кислоты нагревалась при  $60^\circ$  в течение 6 часов в присутствии 1,5 г хлористого аммония и 1,5 г хлористой меди. После обычной обработки выделено 0,8 г метил- $\beta$ -диэтиламиноэтилкетона (III,  $R=\text{C}_2\text{H}_5$ ), т. кип.  $87\text{--}90^\circ$  при 19 мм;  $p_D^{20}$  1,4619. По литературным данным т. кип.  $76\text{--}78^\circ$  при 15 мм,  $p_D^{20}$  1,4628 [3].

*Взаимодействие диметиламина с 1-диметиламино-5-метилгексатриеном-2,3,4.* 14 г кумуленового амина (I,  $R=\text{CH}_3$ ) и 80 мл 30%-ного водного диметиламина нагревалось в закрытой ампуле на кипящей водяной бане в течение 24 часов. Избыток диметиламина удален в слабом вакууме, остаток высален поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира перегнан в вакууме. Получено 3,5 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-2-ина

(V, R=CH<sub>3</sub>); т. кип. 57—59° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4802; т. пл. пикрата 68° [5] и 6,5 г 1-диметиламино-5-метил-2,3-гексадиен-5-ола (IV, R=CH<sub>3</sub>); т. кип. 80—84° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,4811 [4].

*Взаимодействие диметиламина с 1-диэтиламино-5-метилгексатриеном-2,3,4.* 5 г кумуленового амина (I, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) и 25 мл 30%-ного водного диметиламина, как описано выше, нагревалось на кипящей водяной бане в течение 24 часов. Обработкой выделено 2,12 г 1-диэтиламино-5-метил-2,3-гексадиен-5-ола, т. кип. 103—105° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,4755 [4].

*Изомеризация 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4.*  
а) *В присутствии едкого кали.* Смесь 10 г кумуленового амина (I, R=CH<sub>3</sub>), 30 мл метилового спирта и 2 г едкого кали нагревалась в закрытой ампуле в течение 18 часов. После обработки выделено 5 г 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-2-ина (V, R=CH<sub>3</sub>); т. кип. 67—70° при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4820; т. пл. пикрата 68°, что соответствует литературным данным [5].

б) *В присутствии метилата натрия.* Аналогично вышеописанному, из 10 г кумуленового амина (I, R=CH<sub>3</sub>) в 50 мл метанола и 2 г натрия получено 5,3 г 1-диметиламино-5-метил-3-гексен-2-ина (V, R=CH<sub>3</sub>), т. кип. 59° при 5 мм,  $n_D^{20}$  1,4812; т. пл. пикрата 68°; не дает депрессии с предыдущим образцом. Смолистый остаток — 3 г.

*Гидрирование 1-диметиламино-5-метил-4-гексен-2-ина.* 3 г амина (V, R=CH<sub>3</sub>) гидрировалось в 10 мл метанола в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Выделено 2 г известного 1-диметиламино-5-метилгексена (VI); т. кип. 152° при 680 мм,  $n_D^{20}$  1,4210, т. пл. пикрата 76° [6].

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 6 V 1965

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXVIII. 1-Դիակիլիամինա-5-մեթիլհեքսատրին-2,3,4-ի կառուցվածքի  
և մի քանի փոխարկումների մասին

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Ն. Բազանյան, Ս. Վ. Մուսեղյան և Լ. Ա. Հակոբյան

Ա մ փ ո փ ու մ

1-Դիակիլիամինա-5-մեթիլհեքսատրին-2,3,4-ը աղաթթվի հետ տաքացնելիս ենթարկվում է հիդրատացիայի առաջացնելով 1-դիակիլիամինա-5-մեթիլ-4-հեքսեն-3-ոն: Վերջինս ռեակցիոն միջավայրում մասամբ ճեղքվելով վեր է ածվում մեթիլդիակիլիամինաէթիլիլկետոնի և ացետոնի:

1-Դիակիլիամինա-5-մեթիլհեքսատրին-2,3,4-ը երկրորդային ամինների ներկայությամբ միացնում է ջուր, առաջացնելով 1-դիակիլիամինա-5-մեթիլ-2,3-հեքսադիին-5-ոլ:

Չոր հիմքերի ներկայութեամբ 1-դիակլիլամինա-5-մեթիլհեքստրին-2,3,4-ը իզոմերանում է 1-դիակլիլամինա-5-մեթիլ-4-հեքսեն-3-ին:

Բերքած են ինչպես կոմպլեքսային ամինի, նույնպես և նրա ածանցյալների ԼԿ և ՄՄՌ-ի սպեկտրները:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963).
2. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ, 22, 1794 (1952).
3. С. Mannich, E. Salzmann, Ber., 72, 506 (1939); E. C. du Feu, F. J. McQuillin, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1937, 53.
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 12, 37 (1959).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 343 (1958).
6. Beilst., 4 (386).