

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

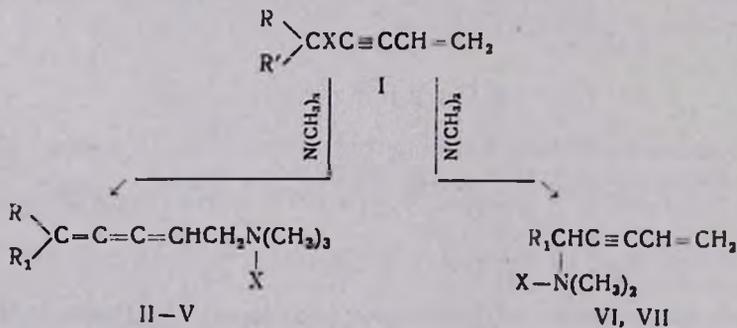
УДК 542.91 + 547.322

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ  
 ГАЛОГЕНИДОВ С ТРИМЕТИЛАМИНОМ

С. А. ВАРТАНЯН, М. Р. БАРХУДАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Известно, что реакция винилацетиленовых галогенидов с аминами протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку с образованием ацетиленовых, алленовых и кумуленовых аминов [1]. Недавно было установлено, что ацетиленовые галогениды с триметиламином образуют четвертичные аммониевые соли алленового строения [2].

Мы изучили реакцию винилацетиленовых галогенидов (I) с третичными аминами. Взаимодействие указанных галогенидов с триметиламином протекает легко при комнатной температуре, в растворе ацетона в течение нескольких дней. В случае третичных галогенидов с удовлетворительными выходами получают четвертичные аммониевые соли кумуленового строения (II—V), в то время как в случае вторичных галогенидов получают соли винилацетиленового ряда (VI, VII)



II, R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, X=Cl; III, R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>, X=Br; IV, R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=Cl; V, R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=Br; VI, R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, X=Cl; VII, R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, X=Br;

Аналогичные результаты получают при проведении реакции в растворе спирта при нагревании (50—60°) в течение 3—4 часов.

В ИК спектрах аммониевых солей (II—V) найдено поглощение при частотах 2060—2070 см<sup>-1</sup>, характерное для кумуленовой группировки. Синтезированная из 1-диметиламино-5-метилгексатриена-2,3,4 и бромистого метила соль (II, R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>) оказалась идентичной

с солью, полученной прямым взаимодействием диметилвинилэтинилбромметана ( $I$ ,  $R = R_1 = CH_3$ ) с триметиламином. В спектрах солей (VI, VII) найдено поглощение при частотах 2230, 1600 и 3090  $cm^{-1}$ , характеризующие тройную связь, сопряженную с двойной связью, и незамещенную винильную группу, соответственно.

Попытки осуществить реакцию с триэтиламином не увенчались успехом, так как в указанных условиях протекает отщепление галогеноводородов от винилацетиленовых галогенидов.

### Экспериментальная часть

*Взаимодействие винилацетиленовых галогенидов с триметиламином.*

а) *В растворе ацетона.* Смесь 12,85 г (0,12 моля) винилацетиленового галогенида и 30 мл 28%-ного ацетонного раствора триметилamina оставлена при комнатной температуре на 5 дней. Образовавшиеся кристаллы четвертичной аммониевой соли выделены, промыты несколько раз сухим эфиром, высушены в эксикаторе над хлористым кальцием.

б) *В спиртовом растворе.* Смесь 12,85 г (0,12 моля) винилацетиленового хлорида и 30 мл 25%-ного спиртового раствора триметилamina в запаянной ампуле нагревалась при 60° в течение 6 часов. Основная масса спирта отогнана под уменьшенным давлением, образовавшиеся кристаллы выделены, промыты сухим эфиром, высушены в эксикаторе над хлористым кальцием.

Условия реакции и константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Условия реакции и константы полученных соединений II—IV

Полученные соединения	Количество исходных веществ		Выход в %	Т. пл. в °С	Молекулярная формула	Анализ на N в %	
	винилацетиленового галогенида	28% раствора триметилamina в ацетоне в мл				найденно	вычислено
II	12,85	30 30*	50,0 42,0	150—151 с разложением	$C_{10}H_{18}NCl$	7,62 7,69	7,46
III	8,7	15	86,4	164—165 при 110	$C_{10}H_{18}NBr$	6,14	6,03
IV	14,25	30	49,4	разлагается	$C_{11}H_{20}NCl$	6,88	6,94
V	4,7	7,5	87,5	разлагается*	$C_{11}H_{20}NBr$	6,32	5,69
VI	14,25 7,1	30* 15	74,9 50,6	114—116	$C_{11}H_{20}NCl$	6,70 7,00	6,94
VII	9,3	15	89,6	150	$C_{11}H_{20}NBr$	5,84	5,69

\* Применялся 25% спиртовый раствор триметилamina.

\*\* При быстром плавлении плавится при 140—143°.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, 15, 305 (1962); S. A. Wartanyan, Sh. O. Badanian, Angew. Chem. 75, 1035 (1963). С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР. 16, 547 (1963), 17, 507 (1964). С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967); ЖорХ, 3, 1967 (1967).
2. G. F. Hennton, C. V. Di. Giovanna, J. Org. Chem., 31, 1977 (1966).