ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 5, 1970

УДК 547.233+547.316.4

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМИНОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ИЗОПРОПЕНИЛДИАЦЕТИЛЕНОВУЮ ГРУППИРОВКУ

Ш. О. БАДАНЯН, Л. В. ОГАНОВА и С. А. ВАРТАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Постулило 3 VII 1969

Исследование реакции аминов с диметилизопропенилдиацетиленилкарбинолом (III) и изопропенилдиацетиленом (IV) показало, что при применении водных аминов получаются продукты дальнейших превращений первоначальных аддуктов—фуранон (V) и β-диалкиламиновинилметилкетон (VI), в случае же безводных аминов—продукты нормального присоединения (VII) по незамещенной тройной связи.

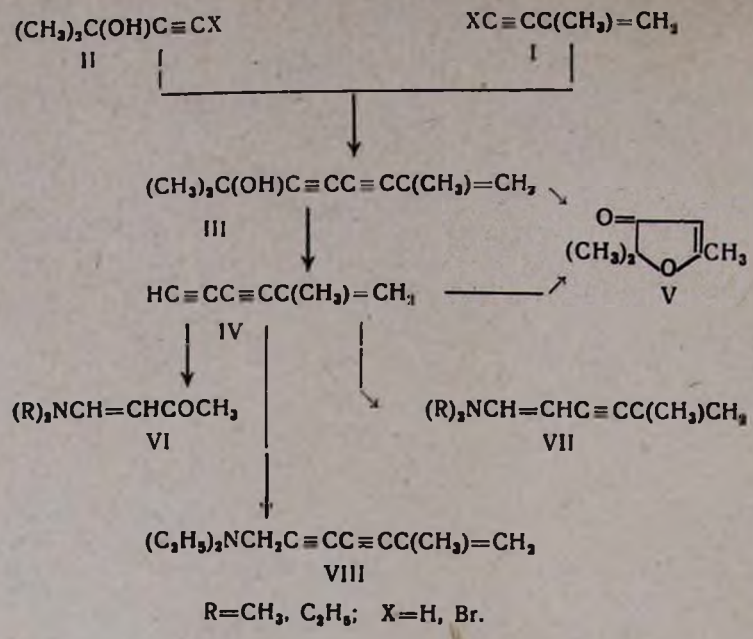
Библ. ссылок 7.

В последние годы нами проводилось систематическое изучение реакции присоединения аминов к разнообразным винилацетиленовым и дивинилацетиленовым системам [1].

В ходе этих исследований установлено, что в случае винилацетиленовых спиртов водные амины присоединяются в положения-1.4 с образованием в основном алленовых аминов [2], а в случае диацетиленовых спиртов—к монозамещенной тройной связи, образуя винилацетиленовые амины, расщепляющиеся в условиях реакции на диалкиламиновинилметилкетоны [3]. Таким образом, замена винильной группы на этинильную привела к коренному изменению природы полученных аддуктов. При действии же безводных аминов на диацетиленовые спирты образуются винилацетиленовые аминоспирты, устойчивые в безводных средах [4].

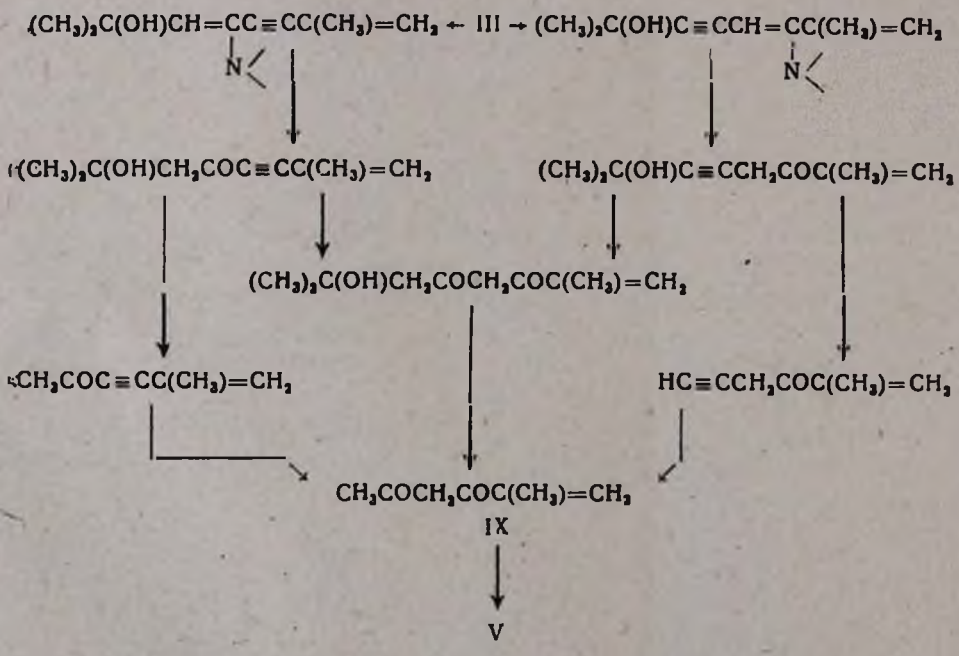
Интересно было проследить ход реакции присоединения аминов к соединениям, содержащим изопропенилдиацетиленовую группировку, в частности, к карбинолу III и углеводороду IV. Из них диметилизопропенилдиацетиленилкарбинол был синтезирован в условиях реакции Кадио-Ходкевича, исходя из изопропенилбромацетилена (I, X=Br) и диметилэтинилкарбинола (II, X=H) или, что более предпочтительно, диметилбромэтинилкарбинола (II, X=Br) и изопропенилацетилена (I, X=H).

Нагревание полученного карбинола с порошкообразным едким кали под уменьшенным давлением при 130° привело к образованию изопропенилдиацетилена IV:

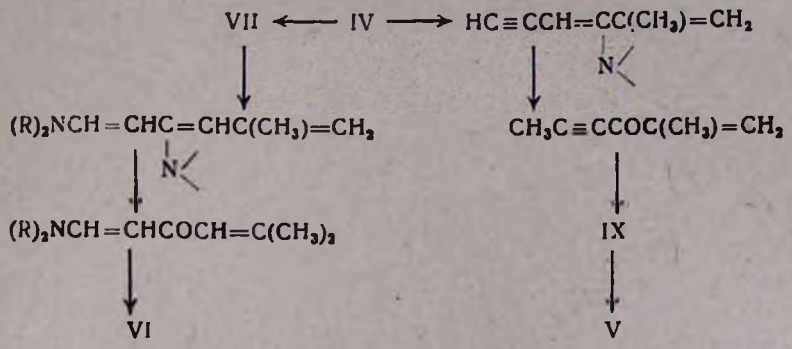


R=CH_3, C_2H_5; X=H, Br.

Изучение реакции аминов с диметилизопропенилдиацетиленилкарбинолом III показало, что присоединение водных аминов протекает при нагревании смеси при 100—120° в течение 15 часов с образованием 2,2,5-триметил-4,5-дигидро-4-фуранона (V). Увеличение концентрации амина приводит к повышению выхода продукта реакции. В случае же безводных аминов нам не удалось выделить индивидуальных соединений. Образование фуранона V представляется по схеме:



В аналогичных условиях из изопропенилдиацетилена и диметиламина была выделена смесь фуранона V и диметиламиновинилкетона VI. В случае же диэтиламина получен только диэтиламиновинилметилкетон VI.



Аномальное поведение водного диметиламина в реакции с изопропенилдиацетиленом, замеченное еще ранее [5], на наш взгляд, можно объяснить тем, что, по сравнению с диэтиламином, диметиламин обладает повышенной реакционной способностью по отношению к двузамещенной тройной связи изопропенилдиацетилена IV. Диэтиламин же (вследствие пространственных эффектов) реагирует лишь с монозамещенной тройной связью, приводящей к образованию только VII; последний в дальнейшем расщепляется однозначно на диэтиламиновинилметилкетон VI.

В противоположность водным аминам безводные амины с изопропенилдиацетиленом реагируют таким образом, что присоединение идет по монозамещенной ацетиленовой связи с образованием винилацетиленовых аминов VII. В отдельных опытах последние были превращены в диалкиламиновинилметилкетоны VI нагреванием с водными аминами.

Изопропенилдиацетилен гладко вступает в реакцию Манниха с диэтиламином с образованием аминопроизводного VIII.

Экспериментальная часть

Диметилизопропенилдиацетиленилкарбинол. а) К раствору 14 *г* (0,2 моля) изопропенилдиацетилена в 40 *мл* метанола прибавляют раствор 0,3 *г* хлористой меди в 50 *мл* 33%-ного водного этиламина. В смесь при перемешивании в течение 0,5 часа вводят 32,6 *г* (0,2 моля) диметилбромэтинилкарбинола, растворенного в 50 *мл* метанола. Реакционную смесь перемешивают в течение 4 часов при 20—22°. Затем ее насыщают хлористым аммонием, экстрагируют эфиром, высушивают над сернокислым магнием и разгоняют. Получено 14,8 *г* (50%) диметилизопропенилдиацетиленилкарбинола III с т. кип. 83—85°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5360; т. пл. 39° [6].

б) Из 16,8 *г* (0,2 моля) диметилэтинилкарбинола и 29 *г* (0,2 моля) 1-бром-3-метил-1-бутин-3-ола аналогично получено 9,5 *г* (39,1%) диметилизопропенилдиацетиленилкарбинола.

*Взаимодействие диметилизопропенилдиацетиленилкарбинола с водным диметиламином**. а) Смесь 10 *г* (0,067 моля) карбинола и 100 *г* (0,29 моля) 13%-ного водного диметиламина нагревают в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 12 часов. Затем избыток диметиламина удаляют, остаток подкисляют, нейтральные продукты экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. После отгонки выделено 3,1 *г* (35,3%) 2,5,5-триметил-5-5-дигидрофуранона-4 (V); т. кип. 53–54°/10 *мм*; n_D^{20} 1,4630 [5].

б) Аналогично из 9 *г* (0,06 моля) карбинола III и 38 *г* (0,27 моля) 33%-ного водного диметиламина нагреванием на кипящей водяной бане в течение 7 часов получено 4,4 *г* (57,9%) фуранона V.

Взаимодействие диметилизопропенилдиацетиленилкарбинола с диэтиламином. а) Смесь 6 *г* (0,042 моля) карбинола и 22 *г* (0,15 моля) 50%-ного водного диэтиламина нагревают в запаянной ампуле при 120° в течение 15 часов. После обычной обработки выделено 1,8 *г* (35,3%) фуранона V.

а) Аналогично из 6 *г* (0,042 моля) карбинола и 22 *г* (0,15 моля) 50%-ного водного диэтиламина при нагревании на кипящей водяной бане в течение 15 часов получено 0,7 *г* (25,9%) фуранона V и обратно выделено 2,7 *г* непрореагировавшего карбинола.

Изопропенилдиацетилен. В колбу Клайзена помещают 12 *г* диметилизопропенилдиацетиленилкарбинола III и 0,8 *г* порошкообразного едкого кали. Смесь нагревают на масляной бане при 130° под уменьшенным давлением (200—100 *мм*). При 45° и 100 *мм* перегоняют смесь ацетона и изопропенилдиацетилена. Выделено 4,7 *г* (64,4%) изопропенилдиацетилена IV с т. кип. 38°/40 *мм*; n_D^{20} 1,5176 [7].

Взаимодействие изопропенилдиацетилена с диметиламином. а) Смесь 2,5 *г* (0,028 моля) изопропенилдиацетилена и 2,5 *г* (0,056 моля) диметиламина в 10 *мл* бензола нагревают в запаянной ампуле при 60° в течение 3 часов. После обработки выделено 2,3 *г* (63,9%) 1-диметиламино-5-метил-1,5-гексадиен-3-ина (VII, $R=CH_3$) с т. кип. 82—83°/4 *мм*; n_D^{20} 1,5910; d_4^{20} 0,8849, MR_D найдено 51,45, вычислено 44,76. Найдено %: N 10,37. $C_9H_{13}N$. Вычислено %: N 10,37. ИК спектр: $\nu_{C=C}$ 1585, 1597; $\nu_{C\equiv C}$ 2148; ν_{-CH_3} 3100 $см^{-1}$. Частоты, характерные для $-C\equiv CH$, не обнаружены.

б) Смесь 3 *г* (0,033 моля) изопропенилдиацетилена и 20 *г* (0,11 моля) 25%-ного водного диметиламина нагревают в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 16 часов до исчезновения органического слоя. Затем реакционную смесь нейтрализуют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. После отгонки эфира выделено 0,5 *г* (11,8%) фуранона. V. Водный слой нейтрализуют поташом, продукт реакции экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. После отгонки эфира получен 1 *г* (27,2%) 1-диметиламинови-

* Выделенные азотсодержащие продукты (0,3—0,5 *г*) не исследованы.

нилметилкетона (VI, R=CH_3); т. кип. 98—101°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5560; т. пл. пикрата 112° [3].

Взаимодействие изопропенилдиацетилена с диэтиламином. а) 5 *г* (0,056 моля) изопропенилдиацетилена нагревают с 7,6 *г* (0,01 моля) диэтиламина в запаянной ампуле в течение 3 часов при 60°. После перегонки выделено 6,3 *г* (63%) 1-диэтиламино-5-метил-1,5-гексадиен-3-ина (VII, R=C_2H_5); т. кип. 89—90°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5690; d_4^{20} 0,8812. MR_D найдено 60,58, вычислено 54,55. Найдено %: N 9,28. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: N 8,59. ИК спектр: ν_{C-C} 1577, 1588; $\nu_{C\equiv C}$ 2141; ν_{-CH} 3093 $см^{-1}$. Частоты, характерные для —C≡C, не обнаружены.

б) Смесь 2,5 *г* (0,028 моля) изопропенилдиацетилена и 20 *г* (0,068 моля) 50%-ного водного диэтиламина нагревают в закрытой ампуле на кипящей водяной бане в течение 10 часов. После обработки выделено 1,5 *г* (38,4%) 1-диэтиламиновинилметилкетона, т. кип. 112—114°/3 *мм*; n_D^{20} 1,5380; т. пл. пикрата 115° [3].

1-Диэтиламино-6-метилгепт-6-ен-2,4-диин. Смесь 3 г (0,033 моля) изопропенилдиацетилена, 2,5 *г* (0,034 моля) диэтиламина и 1 *г* параформа нагревают в 15 *мл* диоксана при перемешивании в течение 15 часов. Затем реакционную смесь разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт подкисляют 15 *мл* 5 *н* соляной кислоты, эфирный слой отделяют, кислый нейтрализуют 5 *мл* водного аммиака, экстрагируют эфиром, высушивают поташом и разгоняют. Получено 2,3 *г* (43,4%) 1-диэтиламино-6-метилгепт-6-ен-2,4-диина (VIII) с т. кип. 90—91°/4 *мм*; n_D^{20} 1,5280; d_4^{20} 0,8694. MR_D найдено 57,70, вычислено 54,67. Найдено %: N 8,18. $C_{12}H_{17}N$. Вычислено %: N 8,00. ИК спектр: ν_{C-C} 1611; $\nu_{C\equiv C}$ 2210, 2158; ν_{-CH_3} 3102 $см^{-1}$.

Взаимодействие 1-диэтиламино-5-метил-1,5-гексадиен-3-ина с водным диметиламином. Смесь 2 *г* 1-диэтиламино-5-метил-1,5-гексадиен-3-ина (VII, R=C_2H_5) и 10 *мл* 25%-ного водного диэтиламина нагревают в запаянной ампуле при 60° в течение 5 часов. После обработки выделено 1,1 *г* (64, 7%) диэтиламиновинилметилкетона (VI, R=C_2H_5); т. кип. 102°/1 *мм*; n_D^{20} 1,5380; т. пл. пикрата 112° [3].

ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՄԲԱՎՈՐՈՒՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՑԱՆ, Լ. Վ. ՕՀԱՆՈՎԱ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ցույց է տրված, որ ջրային ամինների և դիմեթիլիզոպրոպենիլդիացետիլենային կարբինոլի փոխազդման ռեակցիայի հետևանքով գոյանում են ֆուրանիդոններ։ Պարզվեց, որ վերջիններս ամինների նախնական միացման պրո-

դուկտների հետագա փոխարկման արդյունքներ են։ Գրեթե նման ընթացք ունի նաև իզոպրոպենիլդիացետիլենին ամինների միացման ռեակցիան։ Այս դեպքում ֆուրանիդոնների հետ մեկտեղ անջատվել են նաև β-դիալկիլամինովինիլմեթիլկետոններ։ Ի տարբերություն ջրային ամինների, չոր ամինները չեն միանում դիմեթիլիզոպրոպենիլդիացետիլենային կարբինոլին, իսկ իզոպրոպենիլացետիլենի հետ առաջացնում են նորմալ միացման արդյունքներ՝ դիվինիլացետիլենային ամիններ։ Ուսումնասիրվել է նաև իզոպրոպենիլդիացետիլենի վարքը Մանիխի ռեակցիայի պայմաններում։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Вартанян*, Усп. хим., 31, 1137 (1962).
2. *С. А. Вартанян, С. М. Мелконян, Ш. О. Баданян*, ЖОрХ, 3, 671 (1967).
3. *С. А. Вартанян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 297 (1963).
4. *С. А. Вартанян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян*, ЖОрХ, 1, 37 (1965).
5. *С. А. Вартанян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 709 (1964).
6. *С. А. Вартанян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 19, 87 (1966).
7. *А. Н. Волков, А. В. Багданова, Г. П. Кугатова-Шемякина*, Изв. АН СССР, ХН, 1964, 1913.