

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

IV. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМИНОВ С ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ  
 СОЕДИНЕНИЯМИ

Ш. О. БАДАНЯН, Р. Г. АГАБАБЯН, Г. В. АСРАТЯН, М. Г. ВОСКАНЯН  
 и С. А. ВАРТАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

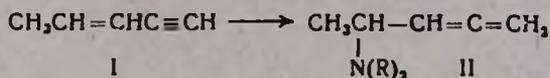
Поступило 19 III 1971

В работе приводятся данные о сравнительной реакционной способности винилацетиленовых соединений в реакциях с аминами.

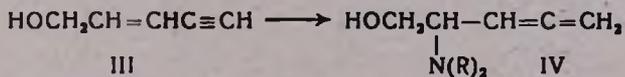
Библ. ссылок 5.

В настоящее время можно утверждать, что введение в молекулу ацетилена новой сопряженной непредельной функции намного повышает ее реакционную способность; более того, при введении второй тройной связи реакция с аминами протекает уже при комнатной температуре [1]. Для более близкого исследования реакционной способности винилацетиленовых систем нами изучена реакция присоединения аминов к различным замещенным винилацетиленам.

Наши исследования показали, что водные амины не способны присоединяться к изопропенилацетилену даже при нагревании до 120°. В отличие от этого, к пропенилацетилену I амины присоединяются уже при 105° с образованием алленов II, однако, в сравнении с винилацетиленом [2] алленовые амины получаются с пониженными выходами:



В аналогичных условиях амины присоединяются и к этинилвинилкарбинолу III, причем алленовые спирты IV образуются с малыми выходами.



Появление в α-положении этинилвинилкарбинола метильного радикала (метилэтинилвинилкарбинол)\* тормозит присоединение аминов, и реакция вовсе не идет.

В противоположность вышеприведенному амины очень легко присоединяются к винилэтинилкарбинолу V с образованием алленовых аминов VI:



## Экспериментальная часть

*Присоединение диметиламина к пропенилацетилену.* Смесь 3,25 г (0,05 моля) пропенилацетилена и 20,5 г (0,15 моля) 33%-ного водного диметиламина нагревалась в запаянной ампуле при 105° в течение 20 часов. Реакционная смесь подкислялась соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Водный раствор солей органических оснований высаливался поташом, экстрагировался эфиром и высушивался сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Выделено 1,5 г (27,2%) 1-диметиламино-2,3-пентадиена\*\* с т. кип. 118—119°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,4221;  $d_4^{20}$  0,9289;  $MR_D$  найдено 30,34, вычислено 30,93. Найдено %: N 11,85.  $C_7H_{13}N$ . Вычислено %: N 12,61. ИК спектр:  $\nu$  1941 (C=C=C), 856  $cm^{-1}$  (C=CH<sub>2</sub>), т. пл. пикрата 135—136°.

*Присоединение пиперидина к пропенилацетилену.* Из 3,25 г (0,05 моля) пропенилацетилена и 17 г (0,2 моля) пиперидина в 21,5 г воды, аналогично вышеописанному, получено 1,2 г (16,0%) 1-пиперидино-2,3-пентадиена\*\*, т. кип. 80—81°/13 мм;  $n_D^{20}$  1,4910;  $d_4^{20}$  0,8915;  $MR_D$  найдено 48,94, вычислено 49,18. Найдено %: N 10,28.  $C_{10}H_{17}N$ . Вычислено %: N 9,27. ИК спектр:  $\nu$  1952  $cm^{-1}$  (C=C=C).

*Присоединение диметиламина к этинилвинилкарбинолу.* Из 12,3 г (0,15 моля) этинилвинилкарбинола и 60 г 33%-ного водного диметиламина (0,46 моля) получено 3,45 г (17,53%) 2-диметиламино-4,5-пентадиен-1-ола\*; т. кип. 60—62°/6 мм;  $n_D^{20}$  1,4795;  $d_4^{20}$  0,9828;  $MR_D$  найдено 36,72, вычислено 35,59. Найдено %: N 10,88.  $C_7H_{13}ON$ . Вычислено %: N 11,01. ИК спектр:  $\nu$  1941 (C=C=C), 3058, 3115 (=CH<sub>2</sub>), 870 (=C=CH<sub>2</sub>), 3245—3415  $cm^{-1}$  (OH).

*Присоединение пиперидина к этинилвинилкарбинолу.* Из 8,2 г (0,1 моля) этинилвинилкарбинола и 17 г (0,2 моля) пиперидина в 34 г этилового спирта выделено 3 г (17,9%) 2-пиперидино-4,5-пентадиен-1-ола\*\*; т. кип. 95—98°/11 мм;  $n_D^{20}$  1,5044;  $d_4^{20}$  0,9982;  $MR_D$  найдено 49,63, вычислено 47,24. Найдено %: N 8,39.  $C_{10}H_{17}ON$ . Вычислено %: N 8,37. ИК спектр:  $\nu$  1952 (C=C=C) 3200—3404  $cm^{-1}$  (OH). Т. пл. пикрата 173—175°.

*Присоединение диметиламина к винилэтинилкарбинолу.* Из 4,1 г (0,05 моля) винилэтинилкарбинола и 21 г (0,2 моля) 33%-ного водного раствора диметиламина получено 2,5 г (39,6%) 5-диметиламино-2,3-пентадиен-1-ола\*; т. кип. 86—89°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4815;  $d_4^{20}$  0,9436;  $MR_D$  найдено 37,36, вычислено 35,59. Найдено %: N 10,54.  $C_7H_{13}ON$ . Вычислено %: N 11,01. ИК спектр:  $\nu$  1941 (C=C=C), 3215—3420  $cm^{-1}$  (OH).

*Присоединение пиперидина к винилэтинилкарбинолу.* Из 4,1 г (0,05 моля) винилэтинилкарбинола и 17 г (0,2 моля) пиперидина в

\*\* Во всех отмеченных случаях непрореагировавшая часть исходных соединений в основном возвращалась обратно.

