

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -БРОМАЛЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
 С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

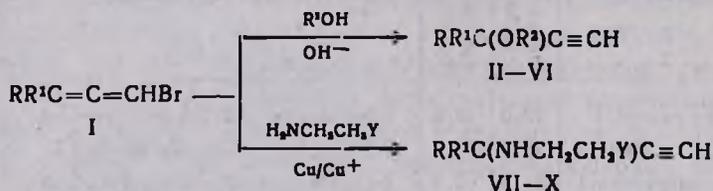
М. Г. ВОСКАНЯН, Г. Г. ХУДОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 I 1974

Известно, что алленовые галогениды образуют с нуклеофилами производные изомерных монозамещенных ацетиленов [1—4].

Взаимодействие алкилзамещенных α -галогеналленов со спиртами в присутствии алкоголятов щелочных металлов не изучалось и впервые рассматривается в настоящем сообщении. Оказалось, что α -бромаллены I при комнатной температуре в присутствии оснований гладко реагируют со спиртами (метанол, этанол) с образованием эфиров ацетиленовых спиртов II—VI.



$\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}^1=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}^2=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{Y}=\text{OH}, \text{NH}_2$.

Нами изучено также взаимодействие α -галогеналленов с моноэтиламинами и этилендиамином в присутствии смеси порошкообразной и однохлористой меди. При этом в качестве продуктов реакции получены ацетиленовые амины VII—X.

Строение эфиров II—VI и аминов VII—X установлено сравнением с известными образцами [5—8] (по физико-химическим константам и ГЖХ) ИК спектроскопией, а их индивидуальность—методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

Взаимодействие α -бромалленов со спиртами. К 0,1 моля α -бромаллена и 0,5 моля спирта при 10° и перемешивании прикапали раствор 0,11 моля едкого кали в 5 мл воды. Перемешивание продолжалось при $15\text{—}20^\circ$ 5 час. На следующий день осадок отфильтрован и несколько раз

промыт эфиром, объединенные эфирные вытяжки промыты равным количеством воды и высушены над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Замещенные ацетилены

Соединение	R	R ¹	X	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁵	d ₄ ²⁵
II	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	31,6	73—75/680	1,4025	0,8095 [5]
III	CH ₃	CH ₃	OC ₂ H ₅	26,3	87—90/680	1,4100	0,8145 [5]
IV	CH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	36,5	110—112/680	1,4118	0,8407 [5]
V	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ CH ₂ OH	40,5	42—43/2	1,4438	0,9498 [6]
VI	CH ₃	C ₂ H ₅	OCH ₂ CH ₂ OH	53,5	75—76/10	1,4478	0,9499 [6]
VII*	CH ₃	CH ₃	HNCH ₂ CH ₂ OH	36,2	65—66/3	1,4675	0,9275 [8]
VIII**	CH ₃	C ₂ H ₅	HNCH ₂ CH ₂ OH	59,5	68—69/1	1,4682	0,9294
IX	CH ₃	CH ₃	HNCH ₂ CH ₂ NH ₂	34,9	50—52/2	1,4655	0,8742 [7]
X***	CH ₃	C ₂ H ₅	HNCH ₂ CH ₂ NH ₂	45,7	58—60/2	1,4665	0,8792

* Т. пл. гидрохлорида 82—83° [8].

** Найдено %: N 10,02. C₈H₁₃NO. Вычислено %: N 9,92.

*** Найдено %: N 19,69. C₈H₁₃N₂. Вычислено %: N 20,00.

Взаимодействие α-бромалленов с этиленгликолем. К смеси 20 мл этиленгликоля и 3 г едкого натра при перемешивании прибавлено 0,5 моля α-бромаллена с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. Смесь нагревалась при 50—60° 10 час., затем была разбавлена 25 мл воды и экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт высушен над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

Взаимодействие α-бромалленов с моноэтанололамином и этилендиамином. К смеси 0,1 моля амина, 0,1 г однохлористой меди и 0,1 г порошкообразной меди при перемешивании и поддержании температуры в 30° прикапано 0,05 моля α-бромаллена. Реакционная смесь нагревалась при 50—60° 10 час., затем была подкислена соляной кислотой. Водный раствор нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния. Константы полученных соединений приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. V. Mavrov, E. S. Voskantan, V. F. Kucherov, Tetrah., 25, 3277 (1969).
2. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 25, 657 (1972).
3. S. R. Landor, P. F. Whiter, J. Chem. Soc., 1965, 5625; D. K. Black, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1968, 483.

4. *F. Toda, M. Higashi, K. Akagi*, Bull. Soc. Chlm. Japan, 42, 829 (1969); *T. L. Jacobs, W. L. Petty*, J. Org. Chem., 28, 1360 (1963).
5. *G. F. Henton, P. Bolsselle*, J. Org. Chem., 26, 2679 (1961).
6. Пат. США, 3021341; [С. А. 57, 11205 (1962)].
7. Пат. США, 3337 625; [С. А. 68, 21672 (1968)].
8. *R. Easton, R. Gassady, D. Dillard*. J. Org. Chem., 28, 448 (1963).