

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.32+547.315.4

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXIV. АДДИТИВНАЯ ДЕГАЛОДИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ  
 ГАЛОГЕНИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ОДНОХЛОРИСТОЙ И  
 ПОРОШКООБРАЗНОЙ МЕДИ

Ш. О. БАДАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН, Г. Г. ХУДОЯН и М. Г. ВОСКАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

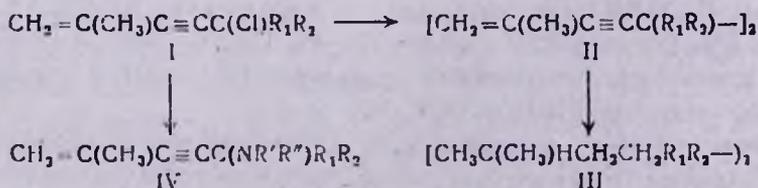
Поступило 4 X 1974

Изопропенилацетиленовые галогениды в присутствии однохлористой и порошкообразной меди и аминов путем аддитивной дегалодимеризации превращаются в диендиновые углеводороды.

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

Изучение поведения непредельных систем вообще и ацетиленовых в частности в каталитических реакциях и изыскание путей их практического использования являются одним из наиболее быстро развивающихся направлений органической химии [1]. Среди других особенно важными считаются синтезы с применением катализаторов на основе меди или ее солей [2,3]. В связи с этим недавно нами был разработан общий метод получения кумулированных и сопряженных димерных непредельных углеводородов из винилпропаргильных галогенидов в присутствии комплексов однохлористой меди с аминами [4]. В продолжение этих исследований и с целью выявления влияния заместителей у двойной связи, а также природы и роли катализаторов на направление реакции дегалоконденсации нами были вовлечены в реакцию изопропенилацетиленовые галогениды, некоторые из которых легко доступны [5].

Проведенные исследования показали, что изопропенилацетиленовые галогениды I в присутствии однохлористой и порошкообразной меди путем аддитивной дегалоконденсации превращаются в димеры углеводородной частью молекулы—5,5,6,6-тетраалкил-2,9-декадиен-3,7-дины II.



Строение полученных соединений II подтверждено данными элементного анализа и ИК спектров. В ИК спектрах наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний изопропенильной группировки в областях 906, 1622, 3089  $\text{см}^{-1}$ , соответственно, и тройной связи при 2217—2220  $\text{см}^{-1}$ . Как показывают эти данные, кратные связи сопряжены. В спектрах отсутствуют частоты, характерные для алленовой и бутатриеновой группировок. При гидрировании углеводородов II ( $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ,  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ) были получены 2,5,5,6,6,9-гексаметилдекан и 2,5,6,9-тетраметил-5,6-диэтилдекан, соответственно.

Таким образом, различие в реакциях изопропенилацетиленовых и винилацетиленовых галогенидов заключается в том, что первые дают продукты простой аддитивной димеризации, в то время как в случае последних наблюдается также перемещение реакционного центра [4]. Возможно, это обусловлено тем, что образующиеся при разложении промежуточного комплекса изопропенилпропаргильные радикалы в отличие от винилпропаргильных димеризуются в дисидины II без выхода в объем среды. Альтернативное объяснение заключается в возможной неспособности изопропенилпропаргильных радикалов превращаться в изомерные радикалы вследствие нарушения сопряжения в сининовой группировке за счет  $\beta$ -метильной группы.

Следует отметить, что все наши попытки заменить однохлористую или порошкообразную медь хлористым железом или оловом не увенчались успехом, несмотря на то, что в обоих случаях наблюдалось комплексобразование. Эти данные хорошо согласуются с тем фактом, что среди указанных солей наиболее низким окислительно-восстановительным потенциалом перехода  $\text{Э}^+ \rightleftharpoons \text{Э}^{++} \rightleftharpoons \text{Э}^{+++}$  обладают соли меди, кроме того, они отличаются более высокими комплексообразующими способностями.

Интересно также, что в отличие от винилацетиленовых галогенидов в случае изопропенилацетиленовых галогенидов димеризация не сопровождается замещением. Продукты замещения—изопропенилацетиленовые амины IV, нам удалось получить при добавлении к реакционной смеси воды. Возможно, что добавление воды приводит к повышению вклада в переходном  $\pi$ -аллильном комплексе ионкарбоновой формы; за счет которой протекает нуклеофильное замещение. Выяснилось также, что для проведения реакции замещения достаточны каталитические количества однохлористой меди.

### Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных соединений установлена ГЖХ на приборе ЛХМ-8М (колонка  $L=3$  м, наполненная SE-301 5%, ПЭГ 4000  $\text{мг}$  5%, хромосорб W фракции 60—80,  $T=200$ — $210^\circ$ , газ-носитель—гелий, пламенно-ионизационный детектор). ИК спектры записаны на спектрофотометрах UR-10 и ИКС-14А.

*Общее описание взаимодействия изопропенилацетиленовых галогенидов с аминами в присутствии смеси однохлористой и порошкообразной*

меди. К смеси однохлористой и порошкообразной меди (1:1, 0,05 моля) и 60 мл сухого эфира при  $-15^{\circ}$  добавлялся амин (0,125 моля) с такой скоростью, чтобы температура смеси поддерживалась в пределах  $-10$ — $(-15^{\circ})$ . Смесь перемешивалась 0,5 часа при  $-15^{\circ}$ , после чего при той же температуре прикапывался хлорид (0,05 моля). Перемешивание продолжалось 7 час. при  $-15^{\circ}$  и 14 час. при комнатной температуре. Реакционная смесь подкислялась соляной кислотой (10%) и экстрагировалась эфиром. Перегонкой выделялись непредельные углеводороды II, константы которых приведены в табл. 1. Из солянокислого раствора нейтрализацией поташом, экстрагированием эфиром и перегонкой выделялись непрореагировавшие исходные амины.

Таблица

Непредельные углеводороды II

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Т. кип., С/мм	Выход, %	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %			
						найдено		вычислено	
						С	Н	С	Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	92—94/3,5	64,15*	1,5025	0,8580	88,80	10,28	89,72	10,28
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	.	74,9**	1,5025	0,8580	89,10	10,30	89,72	10,28
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	113—115/3	82,27**	1,5065	0,8660	89,33	10,59	89,25	10,75
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	118/2,5	66,1**	1,5045	0,8569	88,96	10,73	89,25	10,75
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	154—156/3	38,52***	1,5055	0,9562	88,92	11,35	88,34	11,65

При употреблении: \* бутиламина, \*\* пиперидина, \*\*\* пропиламина.

*Взаимодействие изопропенилацетиленовых галогенидов с аминами в присутствии воды и смеси однохлористой и порошкообразной меди. а) с пропиламином.* К смеси 0,32 г (0,005 г-ат) меди, 0,3 г (0,003 моля) монохлорида меди, 5 мл воды, 5,9 г (0,1 моля) пропиламина и 50 мл эфира при перемешивании прикапывалось 5,5 г (0,043 моля) бутилэтилизопропенилэтинилхлорметана. Наблюдалась экзотермическая реакция. Смесь при кипении перемешивалась 7 час. и далее при комнатной температуре 6 час. Обработкой получено 2,7 г (39,2%) 2,9-диметил-5,6-диэтил-5,6-дибутилдекадиен-1,9-диина-3,7, т. кип. 154—156°/3 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5060, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9562 и 1,5 г (15,7%) 2-метил-5-этил-5-пропиламино-1-нонен-3-ина, т. кип. 125°/3 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4835, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8465, MR<sub>D</sub> 74,62, выч. 74,10. Найдено %: N 6,53. C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>N. Вычислено %: N 6,78. ИК спектр, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{C-C}}$  2220,  $\nu_{\text{C=CH}_2}$  3100, 1624,  $\delta_{\text{C=CH}_2}$  865,  $\nu_{\text{-NH}}$  3300.

*б) с пиперидином.* Аналогично из метилэтилизопропенилэтинилхлорметана и пиперидина получено 4 г (66,1%) 2,5,6,9-тетраметил-5,6-диэтил-1,9-декадиен-3,7-диина и 0,8 г (7,8%) 2,5-диметил-5-пиперидиногексен-3-ина, т. кип. 88—89°/2,5 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4995, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8934, MR<sub>D</sub> 67,25, выч. 66,12. Найдено %: N 6,51. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N. Вычислено %: N 6,83. ИК спектр, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{C-C}}$  2214,  $\nu_{\text{C=CH}_2}$  3070, 1627,  $\delta_{\text{C=CH}_2}$  860,  $\nu_{\text{-NH}}$  3350.

в) с диметиламином. Из диметилизопропенилэтинилхлорметана и диметиламина в присутствии 0,2 г  $\text{Cu} + \text{CuCl}$  (1 : 1, продолжительность реакции 9 дней) получено 0,7 г (6,5%) 2,5,5,6,6,9-гексаметил-1,9-декадиен-3,7-диена, т. кип.  $90^\circ/3$  мм,  $n_D^{20}$  1,5010,  $d_4^{20}$  0,8570 и 1 г (13%) 2,5-диметил-5-диметиламино-1-гексен-3-ина, т. кип.  $68-70^\circ/15$  мм,  $n_D^{20}$  1,4722,  $d_4^{20}$  0,8401,  $M_{RD}$  50,85, выч. 49,85. Найдено %: N 9,22.  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ . Вычислено %: N 9,27. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-C}}$  2221,  $\nu_{\text{C-C-N}}$  3090, 1613,  $\delta_{\text{C-CH}_2}$  875,  $\nu_{\text{NH}}$  3300.

*Гидрирование 2,5,5,6,6,9-гексаметил-1,9-декадиен-3,7-диена.* 1,5 г 2,5,5,6,6,9-гексаметил-1,9-декадиен-3,7-диена (II) гидрировалось в 20 мл абс. этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Водорода поглотилось 0,95 л (теоретически требовалось 0,93 л). Получен 1 г (63,3%) 2,5,5,6,6,9-гексаметилдекана III, т. кип.  $100-101^\circ/10$  мм,  $n_D^{20}$  1,4405,  $d_4^{20}$  0,7795. В ИК спектрах отсутствуют характерные полосы поглощения для двойных и тройных связей.

*Гидрирование 2,5,6,9-тетраметил-5,6-диэтил-1,9-декадиен-3,7-диена.* Аналогично гидрировалось 1,5 г 2,5,6,9-тетраметил-5,6-диэтил-1,9-декадиен-3,7-диена. Водорода поглотилось 0,87 л (теоретически требовалось 0,86 л). Получено 1,3 г (76,43%) 2,5,6,9-тетраметил-5,6-диэтилдекана III, ( $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ), т. кип.  $98-99^\circ/5,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4425,  $d_4^{20}$  0,7810.

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXIV. ԻՋՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՀԱՍՏԱՆՈՒՄԵՐԻ ԱՌԻՏԻՎ ԴԵՀԱԼՈՂԻՄԵՐԻԶԱՑԻԱՆ՝ ՊԳՆՁԻ ՄԻԱՐԺԵՐ ՀԱՍՊԵՆԻԻ ԵՎ ՊԳՆՁԻ ՓՈՇՈՒ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ԽՈՍԻՅԱՆ Ե Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Պղնձի միարժեք հալոգենիդի, պղնձի փոշու և ամինի ներկայությամբ իզոպրոպենիլացետիլենային հալոգենիդները ենթարկվում են ադիտիվ դեհալոգենիզացիայի, վերածվելով դիենդիինային ածխաջրածինների:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXIV. THE ADDITIVE DEHALODIMERIZATION OF ISOPROPENYL ACETYLENIC HALIDES IN THE PRESENCE OF COPPER CHLORIDE AND COPPER POWDER

Sh. H. BADANIAN, G. A. CHOBANIAN, G. G. KHUDOYAN  
and M. G. VOSKANIAN

Dehalodimerization of isopropenyl acetylenic halogens has been studied in the presence of copper chloride, powdered copper and amines.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. П. Юрева, Усп. хим., 43, 95 (1974).
2. О. Л. Чалтыкян, Купрокатализ, Айпетрат, Ереван, 1963; О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», М., 1968.
3. М. Гошаев, О. С. Отращенко, А. С. Сабыков, Усп. хим., 41, 2198 (1972); Ж. Ф. Норман, Усп. хим., 42, 645 (1973).
4. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 26, 159 (1973); 27, 852, 939 (1974).
5. С. А. Варганян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967).