

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### XXXI. ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПОВЕДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕГАЛОКОНДЕНСАЦИИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

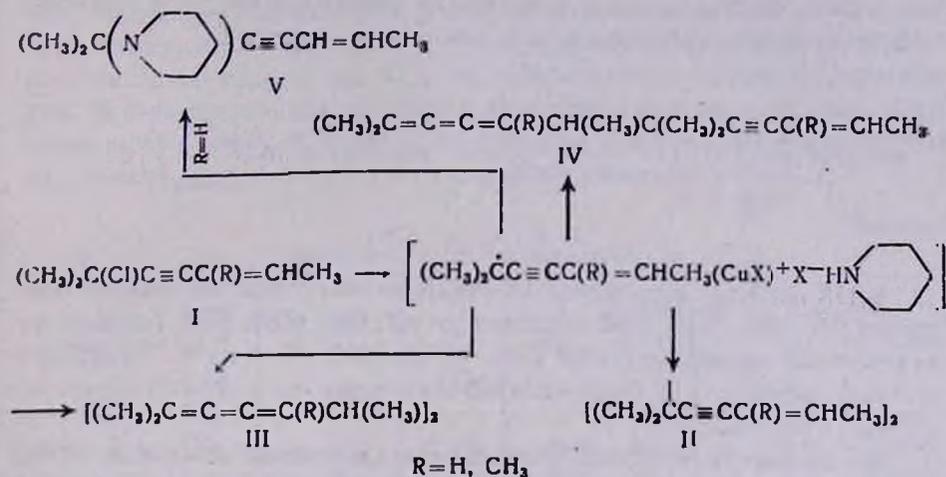
Поступило 30 VI 1975

Пропенил- и изобутенилпропаргильные галогениды в присутствии аминов, а также однохлористой и порошкообразной меди легко вступают в реакцию дегалодимеризации, причем в случае первых образуются и продукты аномальной конденсации. Аллилпропаргильные, этинилаллилные галогениды, простые и сложные эфиры винилацетиленовых карбинолов в указанных условиях образуют только непредельные амины.

Табл. 2, библиографические ссылки 8.

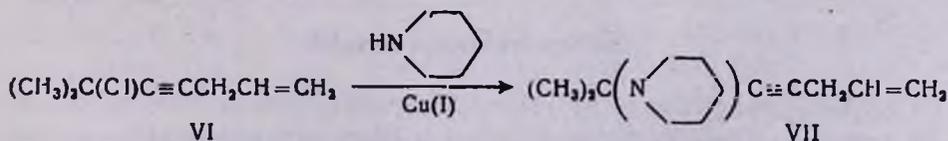
Ранее нами было показано, что винил- и изопропенилпропаргильные галогениды в присутствии однохлористой или порошкообразной меди, либо их смеси путем дегалоконденсации превращаются в высокопредельные углеводороды [1—4]. Для получения полного представления о влиянии заместителей как у винильной, так и у этинильной группировки на восстановительную дегалодимеризацию нами вовлечены в реакцию системы с алкильными заместителями либо у конечного углеродного атома, либо у обоих углеродных атомов винильной группы, либо в этинильной группировке. Исследования показали, что пропенил- и изобутенилпропаргильные галогениды I в присутствии однохлористой меди легко превращаются в димеры углеводородной части молекулы. В случае пропенилпропаргильного хлорида аналогично винилацетиленовым галогенидам [2,3] образуется смесь непредельных углеводородов II—IV, в то время как изобутенилацетиленовые галогениды ведут себя сходно с изопропенильными аналогами, давая только продукты простой дегалодимеризации. Так, в ИК спектрах низкой фракции димеров пропенилпропаргильных галогенидов II ( $R=H$ ) и продуктов димеризации изобутенилпропаргильных галогенидов II ( $R=CH_3$ ) наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний двух- и трехзамещенных винильных групп при 949, 1620, 3009 и 790, 820, 1620, 3025  $cm^{-1}$ , соответственно, и сопряженной тройной связи при 2217—2227  $cm^{-1}$ . Высшая фракция, полученная в случае пропенилпропаргильного хлорида, наряду с частотами замещенной винильной группы (955, 1623, 3012  $cm^{-1}$ ) и тройной связи (2225—2230  $cm^{-1}$ ) характеризовалась полосами поглощения в области 2060—2070  $cm^{-1}$ , присущими бутатриеновой группиров-

ке [5]. Методом ГЖХ установлено, что она представляет собой смесь углеводородов III и IV (3:1). Кроме того, оказалось, что по сравнению с винилацетиленовыми хлоридами [2,3] в случае пропенилацетиленовых выход аномальных продуктов димеризации повышается, в случае же изобутильного аналога образования непредельных аминов V вообще не наблюдается.



Причина различного поведения приведенных систем, по всей вероятности, кроется в электронных эффектах алкильных групп. Так, метильный заместитель при терминальном атоме углерода винильной группы повышает склонность промежуточного пропенилпропаргильного радикала к превращению в мезомерный радикал кумуленового строения и одновременно благоприятствует легкому отщеплению галогена. Геминальная метильная группа, напротив, препятствует сопряжению винилэтинильной системы, в результате чего образование амбидентных радикалов делается невыгодным. Введение у конечного углеродного атома изопропенильной группировки конкурентного метильного заместителя не привело к аномальным продуктам дегалодимеризации.

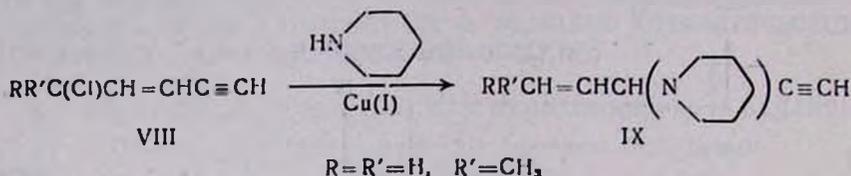
Интересно было исследовать поведение аллилацетиленовых галогенидов VI в условиях дегалодимеризации. Выяснилось, что последние не дают высоконепредельных углеводородов и реакция направляется в сторону образования аминов VII.



Известно, что аллилпропаргильные галогениды вступают в реакцию аномального нуклеофильного замещения, образуя амины винилалленового строения [6]. Однако при применении в качестве катализатора смеси однохлористой и порошкообразной меди реакция аномального нуклеофильного замещения полностью подавляется. В ИК спектрах

аминов VII имеются полосы поглощения несопряженной концевой винильной группы (920—930, 980, 3060—3090  $\text{см}^{-1}$ ) и поглощения в области 2220—2230  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к замещенной тройной связи.

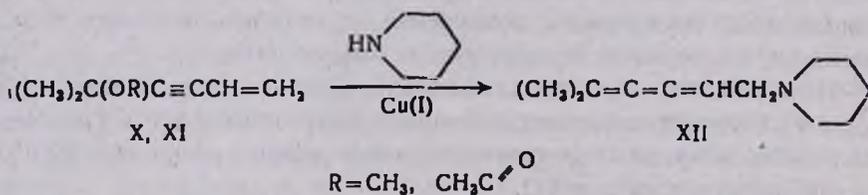
Для определения области распространения реакции дегалодимеризации необходимо было проследить поведение структурных изомеров винилпропаргильных галогенидов, т. е. этинилаллильных хлоридов VIII. Оказалось, что последние в присутствии однохлористой меди образуют только продукты нуклеофильного замещения—амины IX.



В ИК спектрах соединений IX обнаружены полосы поглощения в областях 940, 981, 1646, 3080 (кратная связь), 960, 1680, 3030 (моно- и дигалогенированный винил), а также 2104—2212, 3280—3314  $\text{см}^{-1}$  (моногалогенированный ацетилен). IX были идентифицированы также сравнением с известными образцами [7].

Неожиданное поведение этинилвинилгалогенидов, возможно, объясняется образованием ацетиленидов, карбанионы которых способствуют гетеролизу уходящей группы.

Представляет интерес также изучение влияния природы уходящей группы на направление реакции дегалодимеризации. С этой целью было исследовано поведение винилпропаргильных простых и сложных эфиров. Выяснилось, что ни те, ни другие не вступают в реакцию восстановительной димеризации, а образуют только продукты замещения—бутатриеновые амины (с низкими выходами) XII, строение которых доказано идентификацией с известными образцами [8].



### Экспериментальная часть

Хроматографические исследования проводились на приборе «Хром-4» с катарометром. Разделение аминных продуктов проводилось на аналитической колонке длиной 80 см, наполненной целитом с 10% апиезоном-L и 10% твином. Температура разделения 150—170°, скорость газ-носителя (гелий) 40—60 мл/мин. Хроматографические данные непредельных углеводородов получены на колонке длиной 200 см, наполненной хемосорбом с 15% апиезоном и 6,5% твином. Скорость газ-носителя

(гелий) 60—80 мл/мин. Температура разделения 160—180°. ИК спектры записаны на спектрометрах UR-10 и ИКС-14А.

*Общее описание взаимодействия замещенных пропаргильных галогенидов с пиперидином в присутствии смеси однохлористой и порошкообразной меди.* К смеси 80 мл эфира, амина (0,25 моля), порошкообразной и однохлористой меди (1:1; 0,1 моля) при—15° медленно прикапывали исходные хлориды (0,1 моля). Перемешивание продолжали при этой температуре 7 час. и далее при комнатной 14 час. Смесь оставляли на ночь, затем подкисляли 10% соляной кислотой, экстрагировали эфиром. Экстракт сушили над сернокислым магнием и после отгонки эфира перегоняли в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические данные полученных непредельных углеводородов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Непредельные углеводороды II—IV

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Вычислено, %	
					С	Н	С	Н
II, R=H	48,1	68—70/2	0,8435	1,5020	89,2	10,35	89,72	10,28
IV*, R=H	28,5	96—98/2	0,8620	1,5195	89,3	10,1	89,72	10,28
II, R=CH <sub>3</sub>	62,0	118—120,3	0,8578	1,5085	88,9	11,0	89,25	10,75

\* Содержит изомерный продукт III.

Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром, сушили над сернокислым магнием и после отгонки эфира разгоняли в вакууме. Константы полученных замещенных пропаргильных аминов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Непредельные амины R'R''C(N $\langle$  )C≡CR

R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %	Вычислено, %	Ссылка на литературу
							N	N	
CH <sub>3</sub> CH=CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6,8	78,2	0,8975	1,4995	7,62	7,33	—
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	66,3	81—82/3,5	0,8865	1,4925	7,75	7,33	—
H	H	CH <sub>2</sub> =CH	77,8	50—52/2	0,9140	1,4910	9,28	9,39	[7]
H	H	CH <sub>3</sub> CH=CH	63,4	58—60/2	0,9025	1,4915	8,5	8,58	[7]

*Взаимодействие винилпропаргильных эфиров (X, XI) с пиперидином в присутствии смеси порошкообразной и однохлористой меди.* К смеси однохлористой и порошкообразной меди (1:1; 0,05 моля) и 50 мл сухого эфира при—10° добавляли 0,125 моля пиперидина. Смесь перемешивали

0,5 часа при  $-15^{\circ}$ , после чего при той же температуре прикапывали 0,05 моля винилпропаргильного эфира (X, XI). При  $15^{\circ}$  перемешивание продолжали 7 час. и 14 час. при комнатной температуре. После обычной обработки получено 1,09 г (12,3%) амина XII из X, и 1,5 г (17%) из XI, т. кип. 96—97/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5385,  $d_4^{20}$  0,9188. Найдено %: N 8,1.  $C_{12}H_{19}N$ . Вычислено %: N 7,91. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 2072, 1630, 1006—1058, 846—884.

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXI. ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԴԵՀԱԼՈԳԵՆԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻՄ ՉՈՒԿՑԻՌՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊՐՈՐԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Պրոպենիլ- և իզոբրոտենիլպրոպարգիլային հալոգենիդները պղնձի միարժեք աղի և պիպերիդինի ներկայությամբ հեշտությամբ ենթարկվում են կատալիտիկ դեհալոկոնդենսացման, առաջացնելով գերլհազեցած ածխաջրածիններ, որոնք իրենցից ներկայացնում են ելային հալոգենիդների ածխաջրածնային մասերի դիմերներ, ընդ որում առաջին ժամանակ նկատվում են նաև անոմալ դեհալոկոնդենսացման պրոդուկտներ: Ալիլպրոպարգիլային և էթինիլալիլային, ինչպես նաև վինիլացետիլենային կարբինոլների եթերները և էսթերները վերը նշված պայմաններում առաջացնում են միայն լհազեցած ամիններ:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXI. THE SPECIFICITY OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED PROPARGYLHALOIDES FOR CATALYTIC DEHALOCONDENSATION REACTION

M. G. VOSKANIAN, Zh. A. CHOBANIAN, A. A. NALBANDIAN  
and Sh. H. BADANIAN

Propyl and *i*-butylpropargylhalides are easily subjected to dehalo-dimerisation in the presence of cuprous chloride and powdered Cu mixtures. Allylpropargyl-, ethenylallylhalide and vinylacetylene carbinol esters only substitution products are formed.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 26, 159 (1973).
2. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).
3. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 939 (1974).
4. Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 28, 467 (1975).
5. А. В. Мушегян, В. Т. Алексанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР. ХИ, 19, 650 (1966).
6. Ф. С. Киноян, С. К. Пиренян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 24, 871 (1971).
7. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 802 (1975).
8. Ш. О. Баданян, Л. А. Акопян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 1097 (1970).