ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 5, 1976

УДК 541.128.1+546.561+547.232.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXVI. ПРОПАРГИЛ- И АЛЛИЛГАЛОГЕНИДЫ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ДЕГАЛОКОНДЕНСАЦИИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

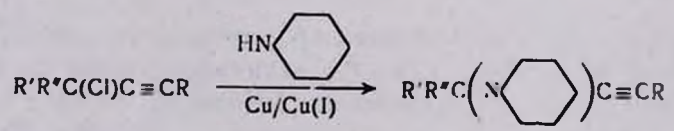
Поступило 21 X 1975

Показано, что в реакцию дегалоконденсации вступают аллильные галогениды, содержащие электроноакцепторные заместители. При наличии же электронодонорных заместителей протекает нуклеофильное замещение с аллильной перегруппировкой.

В случае пропаргильных галогенидов, имеющих алкильные заместители у тройной связи, также происходит замещение с образованием непредельных аминов.

Табл. 3, библ. ссылок 6.

Недавно нами было показано, что различные винилпропаргильные галогениды легко вступают в реакцию каталитической дегалоконденсации с образованием высоконепредельных углеводородов [1]. С целью расширения области приложения реакции в настоящей работе использованы замещенные пропаргильные и аллильные галогениды. Исследования показали, что пропаргильные галогениды I, имеющие алкильные заместители у углерода тройной связи, в условиях дегалодимеризации не дают высоконепредельных углеводородов, реакция направляется в сторону нуклеофильного замещения с образованием непредельных аминов II.



I II

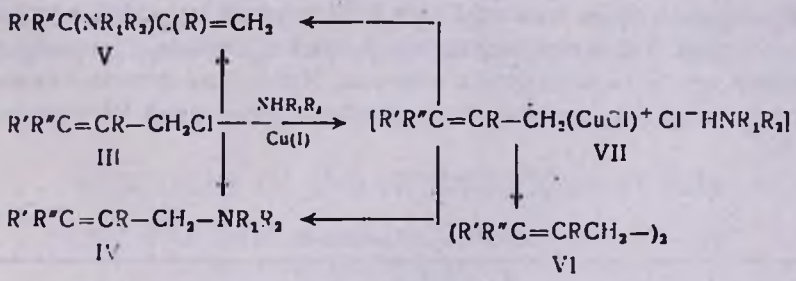
В ИК спектрах аминов II имеются полосы поглощения в области 2220—2230 $см^{-1}$, относящиеся к дизамещенной тройной связи. Кроме того, часть из них оказалась идентичной с заведомо известными образцами [2,3].

Как известно, однохлористая и порошкообразная медь катализирует нуклеофильное замещение в ряду пропаргильных галогенидов с активным ацетиленовым водородом [2]. При этом предполагается промежуточное образование ацетиленидов меди.

В нашем случае, где ацетиленовый карбанион исключается, по-видимому, имеет место образование π-комплекса между ионами меди и тройной связью системы, благоприятствующего вместе с алкильными группами гетеролизу галогенида. Далее генерированный стабильный карбоцентр селективно вступает в реакцию с аминами, приводя к продуктам нормального замещения.

Интересные результаты были получены при вовлечении в вышеуказанную реакцию аллильных галогенидов III. Последние при наличии у кратной связи электронодонорных заместителей в присутствии однохлористой и порошкообразной меди или их смеси образуют с аминами исключительно продукты нуклеофильного замещения с перегруппировкой. Это объясняется тем, что как электрофильные катализаторы, так и электронодонорные заместители у двойной связи облегчают гетеролиз аллильных галогенидов и нуклеофильные реагенты атакуют образовавшийся более стабильный карбоцентр. Строение полученных аминов V доказано с помощью ИК спектров, где имеются полосы поглощения кратной связи в областях 900, 970—989, 1660, 3080 $см^{-1}$, характерные для монозамещенного винила.

При введении в аллильные системы атома хлора наряду с замещением наблюдалась также реакция дегалоконденсации, причем в продуктах как нуклеофильного замещения, так и дегалоконденсации изомеры не обнаружены.



В продуктах дегалодимеризации VI имеются полосы поглощения в областях 792,828, 1666 $см^{-1}$, характерные для изолированной двойной связи, в амине IV ($R'=CH_3$, Cl, $R''=Cl$, $R=H$)—в областях 769—792, 825—847, 1662 $см^{-1}$, присущие трехзамещенному винилу; при $R'=R''=H$, $R=Cl$ наблюдаются деформационные и валентные колебания при 860—885, 1430, 1650, 3100 $см^{-1}$, соответствующие гемдизамещенному винилу. Часть аминов была идентифицирована сравнением с известными образцами [4,5].

Было установлено, что алленовый галогенид с аллильным хлором (III, $R'=R''=$метилиден, $R=H$) в аналогичных условиях приводит к образованию вторичных и третичных аминов алленового строения, идентичных с ранее известными образцами [6].

Обобщая вышесказанное, можно предположить, что галогениды, содержащие несопряженные кратные связи и электронодонорные

заместители, в присутствии аминов с солями меди образуют промежуточный комплекс понкарбониевого характера, который вступает в реакцию нуклеофильного замещения. В случае аллильных галогенидов с электроноакцепторными заместителями вследствие изменения характера промежуточного комплекса повышается вероятность гомолитического разрыва С—Х связи, направляющего реакцию в сторону дегалодимеризации.

Экспериментальная часть

ГЖХ проведена на приборах ЛХМ-86 и «Хром-4» с катарометром. Для разделения аминов использованы две колонки (200×300 *мм*) при температуре 140—170°. 1. Хроматон N-AW, жидкая фаза — силикон ХЕ-60 5%. 2. Целит, жидкая фаза—смесь апиезона 10% и твина-80 10%.

Для разделения VI использован хемосорб, жидкая фаза—смесь апиезона 15% и твина-80 6,5%, температура 160—180°.

Общее описание взаимодействия пропаргил- и аллилгалогенидов с аминами в присутствии смеси однохлористой и порошкообразной меди. К смеси 80—100 *мл* эфира, (0,25 моля) амина, 0,1 моля порошкообразной и однохлористой меди (1:1) при —15° медленно прикапывался исходный хлорид (0,1 моля). Перемешивание продолжалось при этой температуре 7 и далее при комнатной 14 час. Продолжительность реакции 72 часа. Реакционная смесь подкислялась 10% соляной кислотой, экстрагировалась эфиром. Экстракт высушивался над сернокислым магнием и после отгонки эфира перегонялся в вакууме. Некоторые физико-химические данные полученных при этом непредельных соединений VI приведены в табл. 1.

Таблица 1

Производные диаллила VI

R′	R″	R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
							C	H	Cl	C	H	Cl
CH_3	Cl	H	22,9	58.3	1,0523	1,4935	53.85	7,05	40,00	53,04	6,63	40,33
H	H	Cl	16	50,16	0,8769	1,4758	47,35	5,21	46,20	48,00	5,34	46,60
Cl	Cl	H	24.6	122—125/3	1,0451	1,5203	33.18	3,00	63,80	32,72	2,72	64.50

Водный раствор органических оснований нейтрализовался поташом, экстрагировался эфиром, сушился над сернокислым магнием, после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Константы полученных продуктов II, IV, V и их выходы приведены в табл. 2,3.

Таблица 2

Непредельные амины II

R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, % найдено	N, % вычислено	Т. пл. пикрата, °C (из спирта)	Литература
C_4H_9	CH_3	CH_3	38,8	118—120/12	0,8794	1,4775	7,14	6,76	148—149	—
H	CH_3	CH_3	75,6	Т. пл. 55—56	—	—	—	—	—	2
CH_3	H	H	88,9	88—89/10	0,8883	1,4638	10,50	10,22	131—132	3

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXVI. ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ- ԵՎ ԱԼԻԼՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԸ ՎՆԱՍԱԿԱՆԱՑՆՈՂ ԴԵՀԱԼՈԿՈՆԴԵՆՍԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

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

Ցույց է տրված, որ դեհալոկոնդենսացման ռեակցիային մասնակցում են այն ալիլհալոգենիդները, որոնք պարունակում են էլեկտրոնակցեպտոր տեղակալիչներ, իսկ էլեկտրոնադոնոր տեղակալիչների առկայության դեպքում տեղի ունի միայն նուկլեոֆիլ տեղակալում ալիլային վերախմբավորմամբ։

Պրոպարգիլհալոգենիդների եռակի կապի մոտ ալկիլ տեղակալիչների առկայության դեպքում տեղի ունի միայն նուկլեոֆիլ տեղակալում։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXVI. PROPARGYL AND ALLYL HALIDES IN REDUCTIVE DEHALOCONDENSATION REACTIONS

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

It has been shown that allyl halides with electronoacceptor substituents participate in the dehalocondensation reaction. If electronodonor groups are present nucleophilic substitution takes place with an allylic rearrangement.

Propargyl halides containing alkyl groups at the triple bond also undergo nucleophilic substitution with the formation of unsaturated amines.

Таблица 3

Непредельные амины IV, V

Исходные соединения			амин	Аминные продукты (выход, %)	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	N, % найдено	N, % вычислено	Т. пл. пикрата, °С	Литература
хлорид III											
R′	R″	R									
H	H	H	$(CH_2)_5NH$	IV (79,1)	38–40/10	0,6145	1,4655	11,34	11,20		—
CH_3	CH_3	H	$(C_2H_5)_2NH$	V (65,0)	45–46/12	0,6550	1,4405	10,40	9,92	95–96 из этанола	—
CH_3	H	H	$(CH_2)_5NH$	V (61,2)	50–51/11	0,8312	1,4600	10,04	10,07		—
*метиленден	—	H	$C_4H_9NH_2$	IV (29,8)	40–42/4	—	1,4555	—	—		6
CH_3	Cl	H	$(C_2H_5)_2NH$	IV (24,2)	76/22	0,9157	1,4538	9,15	8,67	108–109 из воды	5
Cl	Cl	H	$(CH_2)_5NH$	IV (28,9)	64–65/2,5	1,0205	1,5053	6,75	6,57		—
H	H	Cl	$(C_2H_5)_2NH$	IV (11,9)	43/13	0,6866	1,4463	9,60	9,30		4

* Параллельно получается 27,1% $(CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-})_2NC_4H_9$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян,* Арм. хим. ж., 27, 852 (1974); *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 27, 939 (1974); 26, 161 (1973); *Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян,* Арм. хим. ж., 28,467 (1975), *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 29, 156 (1976).
2. *G. F. Hennion, S. Hunzel,* J. Am. Chem Soc., 82, 4908 (1960).
3. *А. Т. Бабаян, К. Ц. Тагмазян, Э. С. Ананян, Г. Т. Бабаян,* Арм. хим. ж., 19, 366 (1966).
4. *R. S. Neale,* J. Am. Chem. Soc., 86, 5340 (1964).
5. *А. Т. Баданян, А. Г. Терзян,* ДАН Арм. ССР, 9, № 3, 105 (1948).
6. *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 231 (1962).