

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

III. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ  
ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1978

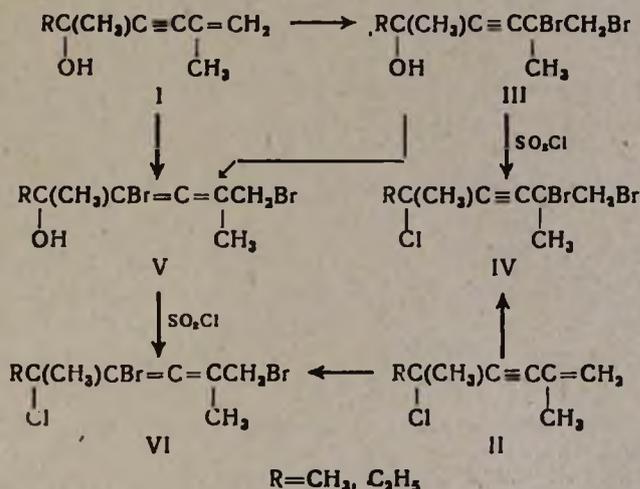
Реакционная способность бромвинилпропаргильных хлоридов VIII сильно падает под влиянием электроположительного метильного заместителя при винильной группировке несмотря на наличие в молекуле противоположно направленного мезомерного эффекта брома.

Табл. 2, библиограф. ссылки 13.

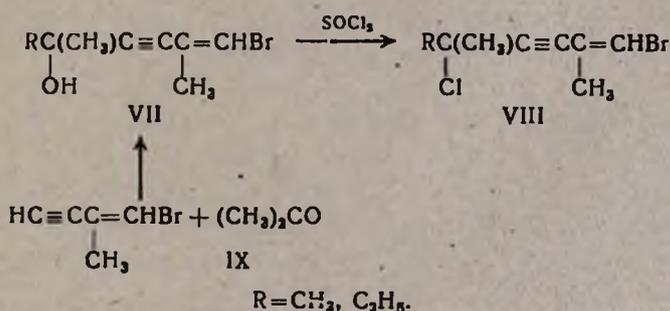
Всестороннее изучение нуклеофильного замещения галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах дало возможность предсказать направление замещения в зависимости от влияния различных заместителей как у  $\alpha$ -углеродного атома, так и у не связанной непосредственно с реакционным центром винильной группировки. Так, электроположительные метильные группы в зависимости от их местонахождения и количества либо способствуют (при  $\alpha$ -углероде и конечном углеродном атоме винильной группы), либо препятствуют (при двух заместителях у конечного углеродного атома или обоих углеродов винильной группы) протеканию аномального замещения. Более того, в последних случаях несмотря на большое расстояние между заместителями и реакционным центром предотвращается и нормальное замещение. Аналогично ведет себя и одна метильная группа при  $\alpha$ -углеродном атоме винильной группировки, между тем отрицательный галоген в этом положении не только облегчает замещение, но и направляет целиком реакцию в сторону кумуленообразования. Наблюдаемые явления были объяснены внутримолекулярным полярным влиянием заместителей, передающимся посредством индукции или конъюгации вдоль ненасыщенной цепи [1—7].

В продолжение этих работ представляло определенный интерес проследить в реакциях с амином поведение таких ениновых галогенидов, у которых одна из метильных групп при винильной группировке заменена на электроотрицательный галоген. В качестве объекта исследований были выбраны бромизопропенилацетиленовые хлориды VIII. Рассмотрение литературных данных [8, 9] показало, что одним из удобных путей синтеза соединений VIII является метод, основанный на взаимодей-

ствии изопропенилацетиленовых спиртов I и галогенидов II, в результате бромирования которых образуется смесь дибромацетиленов III, IV и дибромалленов V, VI приблизительно в соотношении (1,5—2):1, по данным ГЖХ. Для отнесения хроматографических пиков смесь продуктов III, V была изомеризована в присутствии галогенидов меди в алленовый дибромид V.

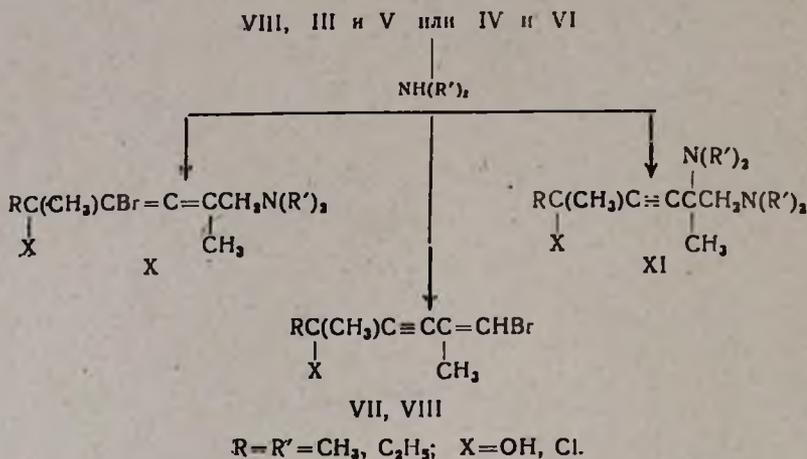


Далее оказалось, что в присутствии спиртовой щелочи дегидробромируются только ацетиленовые бромиды III и IV с образованием бромизопропенилацетиленовых соединений VII и VIII. Последние были синтезированы также конденсацией бромизопропенилацетилена IX [10] с ацетоном по реакции Фаворского с последующим замещением гидроксила на хлор.



Исследования показали, что изопропенилацетиленовые хлориды VIII не взаимодействуют с аминами ни при комнатной температуре, ни при нагревании до 50—60°. Реакция не протекает также при применении медных солей, которые являются хорошими катализаторами замещения галогена аминами в алленовых и пропаргильных галогенидах [11—13]. Дибромацетиленовые спирты III и хлориды IV при взаимодействии с аминами подвергаются дегидробромированию с образованием бромизопропенилацетиленовых спиртов VII и галогенидов VIII. В аналогичных ус-

ловиях дибромалленовые спирты V ( $X=OH$ ) и хлориды VI ( $X=Cl$ ) с аминами образуют смесь алленовых аминов X и ацетиленовых диаминов XI ( $R=R'=CH_3, C_2H_5$ ). Для отнесения хроматографических пиков (ГЖХ) мы исходили из сопоставления данных ИК спектров и элементного анализа.



Таким образом, появление электроотрицательного галогена у конечного углеродного атома винильной группировки в изопрופןилпропаргильных хлоридах не приводит к существенному изменению реакционной способности пропаргильного галогена с аминами.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «ИКС-14А» и «UR-10» в кювете толщиной 0,03 мм. Хроматографические исследования проведены на приборе «Хром-4» с катарометром, колонкой с хезосорбом Aw (0,250—0,360) с 15% апиезона L и 6,5% твина, скорость газа-носителя (гелия) 40—60 мл/мин. Спектры ПМР написаны на спектрометре «Perkin—Elmer R-12B» (60 мг) с ГМФС в качестве внешнего эталона.

**Бромирование диалкилизопропенилэтинилкарбинолов.** а) К смеси 37,2 г (0,3 моля) диметилизопропенилэтинилкарбинола I ( $R=CH_3$ ) и 100 мл сухого хлороформа при энергичном перемешивании в течение 45 мин. при  $-25 \div -30^\circ$  по каплям прибавлялось 30 г (0,1875 моля) брома в 30 мл сухого хлороформа.

Перемешивание продолжалось еще 1 час. После отгонки хлороформа и непрореагировавшего исходного карбинола, остаток перегнан в вакууме. Получено 50 г (93,8%) смеси дибромидов, состоящей, по данным ГЖХ, из 71% 2,5-диметил-2-окси-5,6-дибром-3-гексина III ( $R=CH_3$ ), 29% 2,5-диметил-2-окси-3,6-дибром-3,4-гексадиена V ( $R=CH_3$ ); т. кип. смеси 95—100°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5360. Найдено %: С 33,39; Н 4,31; Вг 56,00.  $C_8H_{12}OBr_2$ . Вычислено %: С 33,45; Н 4,23; Вг 56,33. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 2230 ( $C\equiv C$ ), 1970 ( $C=C=C$ ), 3300—3500 (ОН). б) Аналогично из 41,4 г

(0,3 моля) метилэтилизопропенилэтинилкарбинола I ( $R=C_2H_5$ ) в 130 мл хлороформа и 30 г (0,1875 моля) брома получено 36,4 г (84%) смеси дибромидов: состав по ГЖХ: 66% 3,6-диметил-3-окси-6,7-дибром-4-гептина III ( $R=C_2H_5$ ), 34% 3,6-диметил-3-окси-4,7-дибром-4,5-гептадиена V ( $R=C_2H_5$ ); т. кип. смеси 103—108°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5390. Найдено %: С 36,12; Н 4,56; Вг 53,20.  $C_9H_{14}OBr_2$ . Вычислено %: С 36,24; Н 4,70; Вг 53,68. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 2220 ( $C\equiv C$ ), 1965 ( $C=C=C$ ), 3350—3500 (ОН).

**Бромирование диалкилизопропенилэтинилхлоридов.** а) К смеси 46,6 г (0,327 моля) диметилизопропенилэтинилхлорметана II ( $R=CH_3$ ) и 150 мл сухого хлороформа в аналогичных условиях прибавлялось 26,16 г (0,1635 моля) брома. После удаления хлороформа и непрореагировавшего исходного хлорида получено 41,25 г (83%) смеси ацетиленовых и алленовых дибромидов; состав по ГЖХ: 60% 2,5-диметил-2-хлор-5,6-дибром-3-гексина IV ( $R=CH_3$ ), 40% 2,5-диметил-2-хлор-3,6-дибром-3,4-гексадиена VI ( $R=CH_3$ ), т. кип. смеси 65—70°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5318. Найдено %: С 31,21; Н 3,44; Вг 52,51.  $C_8H_{11}ClBr_2$ . Вычислено %: С 31,07; Н 3,63; Вг 52,89. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 2240 ( $C\equiv O$ ), 1964 ( $C=C=C$ ). б) Из 42 г (0,2556 моля) метилэтилизопропенилэтинилхлорметана II ( $R=C_2H_5$ ), 100 мл сухого хлороформа и 24 г (0,15 моля) брома получено 38 г (80%) смеси дибромидов, состоящей, по ГЖХ, из 66% 3,6-диметил-3-хлор-6,7-дибром-4-гептина IV ( $R=C_2H_5$ ), 34% 3,6-диметил-3-хлор-4,7-дибром-4,5-гептадиена VI ( $R=C_2H_5$ ); т. кип. смеси 83—88°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5242. Найдено %: С 33,85; Н 4,07; Вг 50,35.  $C_9H_{13}ClBr_2$ . Вычислено %: С 34,12; Н 4,12; Вг 50,55. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 2250 ( $C\equiv C$ ), 1970 ( $C=C=C$ ).

**Дегидробромирование смеси бромидов III, V и IV, VI.** К смеси 50 мл абс. метилового спирта и 7,5 г едкого кали при энергичном перемешивании в течение получаса при комнатной температуре по каплям прибавлялось 0,1 моля смеси дибромидов III, V, а также IV, VI. Перемешивание продолжалось еще 2 часа. Затем после удаления метанола прибавлялось 50 мл воды и смесь экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт высушивался над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы полученных соединений (чистые по ГЖХ) приведены в табл. 1. Высшая фракция представляет собой смесь исходных алленовых дибромидов с бромизопропенилацетиленовыми соединениями (по ГЖХ).

**2,5-Диметил-2-окси-6-бром-4-гексен-3-ин.** К эфирному раствору 3-метил-1-бромвинилэтинилмагнийбромида, полученного из 2,24 г (0,1 моля) магния, 10,9 г (0,1 моля) бромистого этила и 12 г (0,083 моля) 3-метилбромвинилацетилена [10], при  $-10^\circ$  добавлено 7,5 г (0,126 моля) ацетона. После перемешивания при комнатной температуре реакционная смесь оставлена на ночь, затем разложена насыщенным раствором хлористого аммония при  $-10^\circ$ . Продукт экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 7,8 г (46,5%) 2,5-диметил-2-окси-6-бром-5-гексен-3-ина VII

(R=CH<sub>3</sub>) с т. кип. 74—76°/2 мм.  $n_D^{20}$  1,5110,  $d_4^{20}$  1,2935. Найдено %: С 47,15; Н 5,34; Вг 39,26. C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ОВг. Вычислено %: С 47,29; Н 5,42; Вг 39,40. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 2214 (C≡C), 3072 (C=CHВг), 3300—3400 (ОН), 1600 (C=Cсопр.). Спектр ПМР, δ, м. д.: 1,3 с (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>С; 1,8—2,0 д (C=CCH<sub>3</sub> *цис*- и *транс*-), J=1,5 гц; 6,25 и 6,45 кв (C=CH *цис*- и *транс*-), J=1,5 гц.

Таблица 1

## Бромизопропенилацетиленовые соединения VII и VIII

Соедине-ние	R	Выход, %*	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	С, %		Н, %		Вг, %	
						найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
VII	CH <sub>3</sub>	69	75—76/1	1,5130	1,2961	47,10	47,29	5,37	5,42	39,09	39,40
VIII	CH <sub>3</sub>	65	87—89/11	1,5090	1,2642	43,11	43,34	4,46	4,51	36,23	36,11
VIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71	75—77/2	1,5075	1,2664	45,42	45,86	4,95	5,09	34,28	33,98

\* Рассчитан на смесь дибромидов III, V и IV, VI.

Таблица 2

## Алленовые амины X, ацетиленовые диамины XI, бромизопропенилацетиленовые соединения VII и VIII

R	R'	X	Кол-во смеси исходн. ди-бром., г*	Кол-во получ. аминов, г	Выход, %				Т. кип., °С/мм (смесь аминов)	Содержа-ние аминов в смеси, % (по ГЖХ)		ИКС смеси аминов, см <sup>-1</sup>
					X**	XI**	VII***	VIII***		X	XI	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	7,1	3,3	64	19	68	—	93—95/3	78	22	1970, 2250 3350—3450
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	12,0	3,7	49	45	73	—	78—88/2	53	47	1971, 2240 3300—3350
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	15,0	4,5	52	25	—	61	83—87/2	68	32	1980, 2230
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	9,5	1,5	30	18	—	92	95—100/2	63	37	1960, 2220

\* Состав см. в экспериментальной части.

\*\* Рассчитаны на содержание в смеси алленовых дибромидов.

\*\*\* Рассчитаны на содержание в смеси ацетиленовых дибромидов, физико-химические константы приведены в табл. 1.

2,5-Диметил-2-хлор-6-бром-5-гексен-3-ин. К смеси 13 г (0,064 моля) 2,5-диметил-2-окси-6-бром-5-гексен-3-ина VII (R=CH<sub>3</sub>) и 1 г пиридина при комнатной температуре в течение часа по каплям прибавлялось 8 г (0,067 моля) хлористого тионила. Перемешивание продолжалось при комнатной температуре 3 часа и еще полчаса при 60—70°. Затем реакционная смесь была вылита на лед, экстрагирована эфиром, высушена

над сернистым магнием. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 7,5 г (53%) 2,5-диметил-2-хлор-6-бром-5-гексен-3-ина VIII ( $R=CH_3$ ), т. кип. 86—88°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,5090,  $d_4^{20}$  1,2628. Найдено %: С 43,20; Н 4,50; Cl 16,03.  $C_8H_{10}ClBr$ . Вычислено %: С 43,34; Н 4,51; Cl 15,95. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 2230 ( $C\equiv C$ ), 3089 ( $C=CHBr$ ); 1595 ( $C=C$  сопряж.).

*Изомеризация 2,5-диметил-2-окси-5,6-дибром-3-гексина в 2,5-диметил-2-окси-3,6-дибром-3,4-гексадиен.* Смесь 28,4 г (0,1 моля) 2,5-диметил-2-окси-5,6-дибром-3-гексина III ( $R=CH_3$ ) (71%)\*, 2,5-диметил-2-окси-3,6-дибром-3,4-гексадиена V ( $R=CH_3$ ) (29%)\*, 0,1 г порошкообразной меди, 3 г монобромида меди, 3 г аммоний бромида, 1 мл бромистоводородной кислоты и 5 мл воды перемешивалась при комнатной температуре 3 часа. Затем смесь экстрагировалась эфиром и была высушена над сульфатом магния. После удаления эфира получено 24 г 2,5-диметил-2-окси-3,6-дибром-3,4-гексадиена V ( $R=CH_3$ ) (чистота по ГЖХ 95%) с т. кип. 106—109/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5610,  $d_4^{20}$  1,6219. Найдено %: С 29,86; Н 3,8; Br 57,25.  $C_8H_{12}OBr_2$ . Вычислено %: С 30,28; Н 4,22; Br 56,34. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1970 ( $C=C=C$ ), 3350—3500 (OH). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,38 с [ $CCH_3$ ] $_2C=$ ; 1,92 с ( $CH_2C=C$ ); 3,95 с ( $CH_2$ ).

*Взаимодействие VIII, смеси III, V, и IV, VI с вторичными аминами.* Смесь 0,02—0,03 моля непредельных галогенидов, 10 мл эфира и 0,08—0,15 моля диалкиламина в запаянной ампуле при комнатной температуре оставлена на 6 дней. После соответствующей обработки из аминной фракции выделена смесь ацетиленовых и алленовых аминов (табл. 2), а из нейтральной фракции—бромизопропенилпропаргильные соединения VII и VIII, физико-химические константы которых приведены в табл. 1.

## ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

### LI. ՎԱՆԻԳՐՈՊԱՐԳԻԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ԱՌԱՆՁԱՀԱՅԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Գ. ԿՈՒԿՈՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ Լ Ե. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ իզոպրոպենիլպրոպարգիլային հալոգենիդներում վինիլ խմբի ծալրի ածխածնի ատոմի մոտ էլենկտրաբացասական հալոգենի առկայությունը չի բերում ամինների հետ պրոպարգիլային հալոգենի ռեակցիոնունակություն փոփոխության:

\* Соотношение по ГЖХ.

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LII. ABOUT THE SPECIFICITIES OF SUBSTITUTION REACTIONS  
IN VINYLPROPARGYLIC COMPOUNDS

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

It has been shown that no change in the reactivity of propargyl halides occurred on reacting with amines when an electronegative halogen atom was present at the terminal carbon atom in the vinyl group.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963), 17, 505 (1964).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 865 (1966).
3. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967).
4. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Э. А. Арутюнян, Э. А. Абгарян, Арм. хим. ж., 22, 998 (1969).
6. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
7. Ш. О. Баданян, С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 232 (1971).
8. А. А. Петров, Усп. хим., 39, 1049 (1960).
9. С. А. Вартамян, Усп. хим., 31, 1137 (1962).
10. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, ДАН СССР, 89, 873 (1968).
11. Н. М. Морляк, А. Г. Мурадян, Л. О. Есяян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 10, 1122 (1974); А. Г. Мурадян, Н. М. Морляк, С. М. Габриелян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 75 (1975); Н. М. Морляк, А. Г. Мурадян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 633 (1975).
12. G. F. Hennlon, S. Hanzel, J. Am. Chem. Soc., 82, 4908 (1960).
13. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 156, 430 (1976); Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 28, 467 (1975).