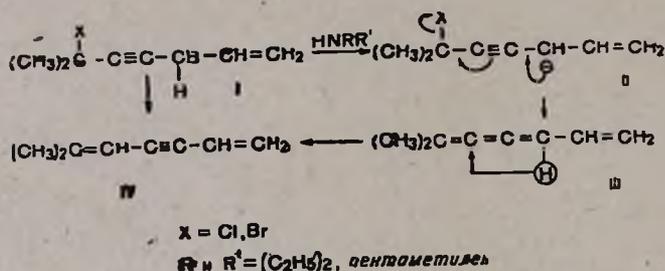


АМБИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ АЛЛИЛПРОПАРГИЛЬНЫЕ
 ГАЛОГЕНИДЫ В РЕАКЦИИ С АМИНАМИ

Нами обнаружено, что направление реакции аллилпропаргильных галогенидов I с вторичными аминами кардинально зависит от реагента. Так, если конкуренция между альтернативными реакционными центрами различной природы (SP^3 -гибридизованный углерод, связанный с галогеном, и аллильный водород) при атаке диметиламина решается в пользу нуклеофильного замещения с образованием аминов алленового строения [1], то диэтиламин и пиперидин избирательно ориентируются на аллильный водород, приводя к продукту 1,4-дегидрогалогенирования—винилбутатриену III.



Строение III доказано данными УФ, ИК, ПМР спектров и изомеризацией в диненин IV. Последний синтезирован также непосредственно из диметилаллилпропаргилкарбинилхлорида I дегидрогалогенированием при помощи едкого кали. Чистота синтезированных соединений определена по ГЖХ. Прибор ЛХМ-8МД, I модели, колонка 2м×3мм, насадка 5% SE-30 на хроматоне N-AW (0,20—0,25). Газ-носитель—гелий (60 мл/мин).

6-Метил-1,3,4,5-гептатетраен. 9,05 г (0,05 моля) бромиды I перемешивали с 12,7 г (0,15 моля) пиперидина и смесь выдерживали при 0—5° 2 дня, после чего образовавшуюся кристаллическую массу тщательно промыли эфиром. Эфирный экстракт промыли разбавленной соляной кислотой, водой, высушили над хлористым кальцием и перегнали. Получено 3,44 г (87,0%) III, т. кип. 39—40°/12 мм, n_D^{20} 1,5485. ИК

спектр, cm^{-1} : 1655, 2060, 2860, 2920, 2940, 2995 (>C=C=C=CH) [2—4], 910, 960, 990, 1600, 3020, 3100 ($CH=CH_2$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,91 м (6H), 5—6,5 м (4H). Прибор „Perkin-Elmer R-12B“, 60 Мгц, внешний эталон ТМС.

В аналогичных условиях из I (X=Cl) получен III с выходом 51,10%.

6-Метил-1,5-гептадиен-3-ин. а) 1,59 г (0,015 моля) II прилили к 0,3 г трет-бутилата калия в 10 мл диметилсульфоксида, после чего смесь стояла при комнатной температуре в течение 24 час. Получили 0,8 г (50,31%) IV, т. кип. 34—35°/13 мм, n_D^{20} 1,5175, d_4^{20} 0,8063. Найдено %: С 89,75; Н 9,60. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК спектр, cm^{-1} : 2190 ($C\equiv C$), 915, 960, 980, 1610, 1645, 3010, 3040, 3100 ($>C=CH$, $CH=CH_2$). УФ спектр, $m\mu$: 205 (ϵ 7600), 268 (ϵ 7000). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,7 м (3H), 1,8 (3H), 5,1—6,1 м (4H).

б) 5 г (0,035 моля) хлорида, 1,7 г едкого кали и 20 мл ДМФА нагревали 10 час. при 60—65°. После обычной обработки выделено 2,0 г (53,76%) диена IV, т. кип. 36—37°/13 мм, n_D^{20} 1,5175.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. С. Киноян, С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Арм. хим. ж., 24, 871 (1971).
2. W. M. Schubert, T. H. Liddicoet, W. N. Lanke, J. Am. Chem. Soc., 74, 569 (1952); 76, 1929 (1954).
3. P. P. Montijn, R. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 86, 129 (1967).
4. В. Т. Алексанян, А. В. Мушегян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, 19, 650 (1966).

Ш. О. БАДАНЯН,
Ф. С. КИНОЯН,
Г. Р. МХИТАРЯН,
А. П. ХРИМЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 X 1978