

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXI. ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИИ АЛЛИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ С АМИНАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

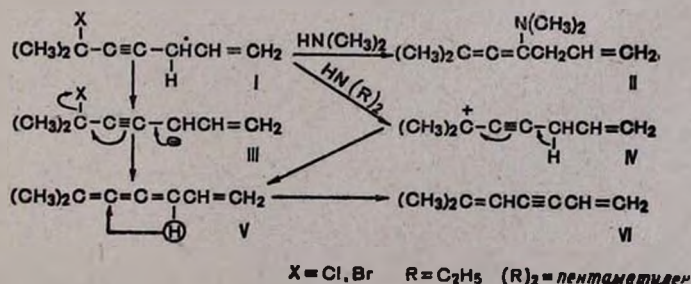
Поступило 5 X 1978

Изучено взаимодействие аллилпропаргильных галогенидов с аминами (пиперидин, диэтил-, триэтил-, триметиламины). Показано, что вследствие 1,4-элиминирования образуется винилбутатриен. Последние в присутствии сильных оснований (в растворителях) изомеризуются в диены.

Библ. ссылок 12.

За последние годы установлено, что в зависимости от суммарных эффектов заместителей субстрата и индивидуальных свойств нуклеофила замещение в винил- и аллилпропаргильных системах можно направить в сторону образования соединений, имеющих кумулированные кратные связи [1—5]. Было замечено, что в случае аллилпропаргильных галогенидов при переходе от диметиламина к его высшим аналогам вместо ожидаемых аминоалленов образуется неизвестного строения бутатриен, не содержащий в своей молекуле нуклеофила [6].

Обнаружено, что если при взаимодействии диметилаллилэтинилхлор (бром) метана I с диметиламином единственным продуктом реакции является алленовый амин II, то пиперидин, диэтиламин и другие амины вместо атаки на атом углерода, несущий атом галогена, отрывают аллильный атом водорода с образованием винилбутатриена. Последний получается, возможно, выбросом галогена из промежуточного карбониевого аниона III.



Отметим, что при комнатной температуре реакцию не удается довести до конца и винилбутатриену во всех случаях сопутствуют исходные галогениды. Применение как неполярных, так и протонных полярных растворителей не изменило картины.

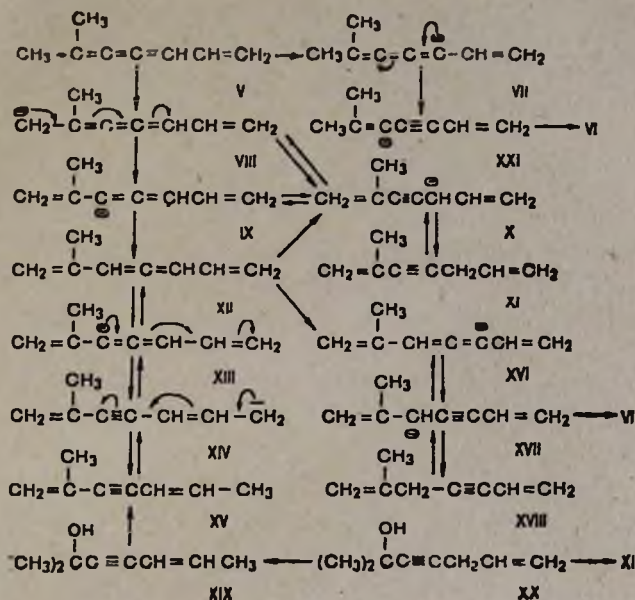
Строение винилбутатриена V доказано данными УФ, ИК, ЯМР спектров: ИК ($d = 0,02$), $\nu_{\max} = 3100-3020$ ($-\text{CH}=\text{}$); 2995, 2940, 2920, 2860, 2060, 1655 (>C=C=C=CH-), 1600 ($-\text{C}=\text{C}$ сопряж.), $\delta_{\max} = 990, 960, 910 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{CH}=\text{}$) ЯМР (CCl_4) $\delta = 1,91$ [$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{}$] м: 5—6,5 м. д. ($=\text{CHCH}=\text{CH}_2$) м: УФ (этанол) $\lambda_{\max} = 205$ ($\epsilon = 6700$), 238 ($\epsilon = 7000$), 285 нм ($\epsilon = 27000$).

Весьма вероятно, что необычное поведение аллильного водорода по отношению к высшим аминам обусловлено большей основностью последних по сравнению с диметиламином. И действительно, исходя из концепции «жестких» и «мягких» кислот и оснований Пирсона [7], можно было ожидать, что с повышением основности аминов они проявят большую склонность к координированию с аллильным протоном—жесткой кислотой, чем с более мягким углеродным центром. В случае правдоподобности наших рассуждений можно было ожидать более успешного осуществления реакции дегидрогалогенирования при применении достаточно жестких оснований: гидроксил-иона и тем более алкоксил-иона. И на самом деле было установлено, что применение указанных оснований способствует не только 1,4-дегидрогалогенированию, но и дальнейшей изомеризации образующегося при этом винилбутатриена V в диенин VI. С другой стороны, полученные нами данные можно было объяснить и пространственными факторами, влияющими на нуклеофильность [8], исходя из того факта, что легкость замещения зависит от нуклеофильности партнера [9], и тем в большей степени, чем «теснее» переходное состояние, т. е. чем ближе реакция к $\text{S}_{\text{N}}2$ [10] механизму, можно предположить, что при взаимодействии аллилпропаргильных галогенидов с диметиламином реализуется $\text{S}_{\text{N}}2$ механизм.

В ходе исследований интересно было выяснить, характерна ли наблюдаемая аномалия только для вторичных аминов или третичные амины также будут вести себя аналогично. Можно было ожидать, что если инверсия реакции замещения на элиминирование обусловлена стерическими затруднениями, то третичные амины могут явиться более подходящими реагентами для отщепления. И действительно, было показано, что диметилаллилэтинилгалогениды I, взаимодействуя с триметил-, триэтилaminaми при комнатной температуре в абсолютном эфире, превращаются в винилбутатриен. По аналогии со вторичными аминами реакция не идет до конца.

Интересным обстоятельством, на наш взгляд, явилось то, что как при взаимодействии диметилаллилгалогенидов I с сильными основаниями (едкий кали, третбутилат калия) при 60—65°, так и в специально поставленном опыте изомеризации винилбутатриена в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью (диметилсульфоксид, диметил-

формамида) в диенин VI при 20—25° наблюдается и образование изопронилпропенилацетилен XV, причем соотношение углеводородов VI и XV в первом случае составляет 5 : 1, во втором—18 : 1.



Образование диенина VI с терминальной винильной группой можно было интерпретировать как результат 1,3-миграции бутатриенового водорода, протекающей через образование карбаниона VII.

Преобладающее же образование диенина VI как при комнатной температуре, так и при нагревании объясняется большей стабильностью карбаниона VII в результате одновременно действующих *S*-орбитально-го эффекта и аллильной стабилизации в отличие от карбаниона VIII аллильного типа. Среди других альтернатив не исключается и получение диенина VI через промежуточное образование винилизопропенилаллена XII путем прототропии аллильного водорода метильных групп. В пользу последней может служить катализируемая основаниями 1,3-миграция протона винилизопропенилаллена, синтезированного независимым путем [11], с образованием углеводорода VI. Отметим, что реакция приводит также к получению изопронилпропенилацетилен XV.

Тот факт, что аллильная изомеризация происходит в сравнительно мягких условиях—при обычной перегонке XI в присутствии каталитического количества едкого кали, в то время как 1,3-перенос в аллене XII требует не только длительного нагревания, но и применения биполярного растворителя—диметилформамида, свидетельствует в пользу первой из приведенных схем прототропной изомеризации.

Следует отметить, что последовательную реакцию прототропной изомеризации аллилизопропенилацетилен XI в диенины VI и XV можно осуществить без выделения промежуточного аллена XII путем нагрева-

ния углеводорода XI в диметилформамиде в присутствии оснований.

Здесь особенно важно и то, что как в вышеприведенных примерах, так и при изомеризации аллилацетиленового карбинола XX в пропенилацетиленовый спирт XIX предпочтительно образуются изомеры с *цис*-расположением двух соседних атомов водорода при углеродных атомах вицинально замещенной кратной связи (XV, XIX), что, по всей вероятности, связано с геометрической стабильностью аллильных анионов [12].

Экспериментальная часть

ЯМР спектры были сняты в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer B-12» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта служил ТМС. ИК спектры снимались на приборе «UR-20», УФ спектры—на «Specord» в этаноле. ГЖХ. прибор ЛХМ-8МД, 1 модели, колонка 2 м×3 мм, насадка 5% SE-30 на хроматоне N-AW ДМС S (0,20—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (60 мл/мин).

2-Метилгептатетраен-2,3,4,6. а. К 7 г (0,037 моля) 2-метил-2-бромгептен-6-ина-3 в ампуле при охлаждении до -5° постепенно добавлено 11,05 г (0,13 моля) пиперидина. Ампула запаена и оставлена в течение дня при комнатной температуре. Выпавший гидробромид тщательно промыт эфиром. Эфирный экстракт обработан разбавленной HCl , промыт водой, высушен над сернистым магнием. Сырой продукт, по данным ИК спектра, представлял собой смесь винилбутатриена и исходного бромиды. Судя по количеству выделившегося гидробромиды, выход винилбутатриена составляет 87%. Перегонкой в вакууме (11 мм) получена жидкость с т. кип. $49-50^\circ/11$ мм; n_D^{20} 1,5485. ИК ($d=0,02$) $\nu_{\text{max}}=3100$, 3020 ($-\text{CH}=\text{}$): 2995, 2940, 2920, 2860, 2060, 1655 ($>\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}-$), 1600 ($-\text{C}=\text{C}$ сопряж.), $\delta_{\text{max}}=990$, 960, 910 cm^{-1} ($-\text{CH}=\text{}$) ЯМР (CCl_4), $\delta=1,91$ [$(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{C}=\text{}$] м 5—6,5 м. д. ($=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) м: УФ (этанол) $\lambda_{\text{max}}=205$ ($\epsilon=6700$) 238 ($\epsilon=7000$) 285 нм ($\epsilon=27000$).

б. 7,1 г (0,05 моля) 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3 и 12,75 г (0,15 моля) пиперидина запаена в ампуле, нагрето в течение 20 мин. при 50° , после чего аналогично вышеописанному получен винилбутатриен с выходом 74%.

в. Из 7,1 г (0,05 моля) 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3 и 11 г (0,15 моля) диэтиламина после стояния в течение 7 дней в холодильнике получено соединение V с выходом 54,8%.

г. Из 2,85 г (0,05 моля) триметиламина и 9,35 г (0,05 моля) 2-метил-2-бромгептен-6-ина-3 получено соединение V с выходом 71,4%.

д. Из 3,77 г (0,037 моля) триэтиламина и 7 г (0,037 моля) 2-метил-2-бромгептен-6-ина-3 в 20 мл абс. эфира после стояния в течение 3 дней получено соединение V с выходом 63%.

е. Из 5,05 г (0,05 моля) триэтиламина и 7,1 г (0,05 моля) 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3 получено соединение V с выходом 37,8 %.

Взаимодействие 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3 с едким кали. а) К 7 г (0,125 моля) едкого кали в 20 мл диметилформамида при перемешивании прикапано 5 г (0,035 моля) 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3. Перемешивание продолжено в течение 10 час. при 60—65°. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, несколько раз промыта водой, высушена над $MgSO_4$ и перегнана. Получено 2 г (53,8%) смеси 2-метилгептадиен-2,6-ина-4 и XV в соотношении 5:1 (ГЖХ), перегонявшейся при 35—36°/12 мм. Найдено %: С 90,30; Н 9,95. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК ($d = 0,02$): $\nu_{max} = 3100, 3040, 3010$ ($=CH-$); 2220, 2190 ($-C\equiv C-$), 1645, 1610 ($-C=C-$ сопряж.), $\delta_{max} = 970, 950, 915, 895$ $см^{-1}$ ($-CH=$). ЯМР (CCl_4): $\delta = 1,85$ [$(CH_3)_2C=$] м, 5,1—6,1 м. д. ($\text{>}C=CH-C\equiv C-CH=CH_2$), УФ (этанол) $\lambda_{max} = 205$ ($\epsilon = 8100$) 268 нм ($\epsilon = 10100$).

б) При перемешивании к 11,2 г (0,2 моля) едкого кали в 50 мл диметилсульфоксида прибавлено 7,12 г (0,05 моля) 2-метил-2-хлоргептен-6-ина-3. Перемешивание продолжено в течение 10 час. при 60—65°. Реакционная смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт промыт водой, высушен над $MgSO_4$ и перегнан. Получено 1,7 г (32,1%) смеси 2-метилгептадиен-2,6-ина-4 с т. кип. 36—37°/12 мм. Найдено %: С 90,30; Н 9,95. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК ($d = 0,02$): $\nu_{max} = 3100, 3040, 3010$ ($=CH-$); 2220, 2190 ($-C\equiv C-$) 1645, 1610 ($C=C$ сопряж.) $\delta_{max} = 970, 950, 915, 895$ $см^{-1}$ ($-CH=$). ЯМР (CCl_4): $\delta = 1,85$ [$(CH_3)_2C=$] м; 5,1—6,1 м. д. ($\text{>}C=CHC\equiv CCH=CH_2$) м. УФ этанол $\lambda_{max} = 205$ ($\epsilon = 30000$), 268 нм ($\epsilon = 28000$).

Взаимодействие 2-метилгептатриена-2,3,4,6 с третбутилатом калия. Взаимодействием 1,59 г (0,015 моля) V с 0,3 г третбутилата калия в 10 мл диметилсульфоксида при комнатной температуре в течение 24 час. получено 0,8 г (50%) смеси 2-метил-2,6-гептадиен-4-ина и XV в соотношении 18:1 (ГЖХ), перегнавшейся при 34—35°/13 мм. Найдено %: С 89,75; Н 9,60. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК ($d = 0,02$): $\nu_{max} = 3100, 3040, 3010$ ($=CH-$); 2220, 2190 ($-C\equiv C-$) 1645, 1610 ($C=C$ сопряж.) $\delta_{max} = 970, 950, 895$ $см^{-1}$ ($-CH=$) ЯМР (CCl_4): $\delta = 1,85$ [$(CH_3)_2C=$] м, 5,1—6,1 м. д. ($\text{>}C=CH-C\equiv C-CH=CH_2$) м. УФ (этанол) $\lambda_{max} = 205$ ($\epsilon = 7600$) 268 нм ($\epsilon = 7000$).

Взаимодействие 2-метилгептатетраена-1,3,4,6 [11] с едким кали. К раствору 5,04 г (0,09 моля) едкого кали в 20 мл диметилформамида прикапано 4,77 г (0,045 моля) 2-метилгептатетраена-1,3,4,6. Перемешивали в течение 5 час. при 60—65°. Затем смесь экстрагирована эфиром, несколько раз промыта водой и перегнана. Получено 2,6 г (54,5%) смеси 2-метилгептадиен-2,6-ина-4 и XV в соотношении 6:1 (ГЖХ), перегнавшейся при 35—36°/12 мм. ИК ($d = 0,02$): $\nu_{max} = 3100, 3040, 3010$ ($=CH-$) 2220, 2190 ($-C\equiv C-$); 1645, 1610 ($-C=C$ сопряж.) $\delta_{max} = 915, 950, 970, 895$ $см^{-1}$ ($=CH-$). ЯМР (CCl_4): $\delta = 1,85$ [$(CH_3)_2C=$] м.

5,1—6,1 м. д. $\left(\text{>C=CHC}\equiv\text{CCH=CH}_2\right)$ м. УФ (этанол); $\lambda_{\max} = 205$ ($\epsilon = 50000$); 268 нм ($\epsilon = 60000$).

Взаимодействие 2-метилгептадиен-1,6-ина-3 с едким кали. К раствору 11,2 г (0,2 моля) едкого кали в 50 мл диметилформамида прикапа-но 7,42 г (0,07 моля) 2-метилгептадиен-1,6-ина-3. Смесь перемешивалась в течение 7 час. при 60—65°. После обычной обработки получено 4,5 г (60,6%) смеси 2-метилгептадиен-2,6-ина-4 и XV в соотношении 3,78:1 (ГЖХ), перегнавшейся при 35—36°/12 мм. Найдено %: С 91,01; Н 10,12. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК ($d = 0,02$) $\nu_{\max} = 3100$; 3040, 3010 ($-\text{CH}=\text{}$); 2220, 2190 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 1645, 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.); $\delta_{\max} = 970, 950, 915, 895 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{CH}=\text{}$). ЯМР (CCl_4); $\delta = 1,85 [(\text{CH}_2)_2\text{C} =]$ м. 5,1—6,1 м. д. $\left(\text{>C=CHC}\equiv\text{CCH=CH}_2\right)$ м. УФ (этанол) $\lambda_{\max} = 205$ ($\epsilon = 24000$); 268 нм ($\epsilon = 35000$).

2-Метилгептадиен-1,5-ина-3. Смесь 5,8 г (0,0467 моля) 2-метилгептен-5-ин-3-ола-2 (XIX), 20 мл 40% серной кислоты перемешивалась в течение 2 час. при 50°, масляный слой отделялся, нейтрализовался поташом, промывался водой, экстрагировался эфиром и сушился над серноокислым магнием. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 2,0 г (40,40%) 2-метилгептадиен-1,5-ина-3 с т. кип. 36—39°/11 мм; $n_D^{20} 1,5030$, $d_4^{20} 0,8191$. Найдено %: С 90,04; Н 10,05. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,43. ИК ($d = 0,02$); $\nu_{\max} = 3100, 3030$ ($-\text{CH}=\text{}$); 2190 ($-\text{C}\equiv\text{C}$); 1645, 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.); $\delta_{\max} = 990, 955, 930, 895 \text{ см}^{-1}$ ($-\text{CH}=\text{}$); ЯМР (CCl_4); $\delta = 1,83$ ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$) д. д. ($J_1 = 7, J_2 = 1,5 \text{ Гц}$)

1,9 ($\text{CH}_2=\text{C}-$) м, 5,23 ($\text{CH}_2=\text{C}-$) м, 5,63 ($\text{C}=\text{CH}_2$) дкв ($J_1 = 10,6$;
 CH_2
 $J_2 = 1,5 \text{ Гц}$), 5,95 ($-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$) дкв ($J_1 = 10,6$; $J_2 = 7 \text{ Гц}$).

ՀՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXI. ԱՆԻԳՐՈՊԱՐԳԻԼ ՀԱՆՈԳՆԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՑՈՒՐԱՀԱՅՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Ռ. ՄԻՒԹԱՐՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՍՅԱՆ, Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԳՄԱՆՅԱՆ

Անիլպրոպարգիլ հալոգենիդների պիպերիդինի, դիէթիլ-, տրիէթիլ-, տրի-մեթիլամինների հետ փոխազդելիս 1,4 պոկման հետևանքով առաջանում է վինիլբուտատրիենի, վերջինս հիմքերի ներկայությամբ դիմեթիլսուլֆոքսիդում կամ դիմեթիլֆորմամիդում իզոմերվում է դիենինի:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXI. SPECIFICITY OF THE REACTION ALLYL PROPARGYL
HALIDES AND AMINESG. R. MCHITARIAN, F. S. KINOYAN, A. P. KHRIMIAN
and Sh. H. BADANIAN

Treatment of allyl propargyl halides with pyridine (piperidine), diethyl triethyl and trimethylamines lead to the formation of vinyl butatrienes through a 1,4-elimination reaction. The latter isomerise into dienyns in DMSO or DMFA when treated with bases. Dienyns were also obtained under the same conditions from allyl propargyl halides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964); 19, 864 (1966); С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Э. А. Арутюнян, Э. А. Абгарян, Арм. хим. ж., 22, 998 (1969).
2. С. А. Вартамян, Э. А. Абгарян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 748 (1970); Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
3. Ш. О. Баданян, С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 232 (1971).
4. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Р. Г. Агабабян, Арм. хим. ж., 27, 401 (1974).
5. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 802 (1975); Ш. О. Баданян, А. П. Хримян, Арм. хим. ж., 27, 625 (1974).
6. Ф. С. Киноян, С. К. Пирекян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 24, 671 (1971).
7. R. G. Pearson, Chem. in Britain, 1967, 103; Science, 1966, 172; J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963); Р. Дж. Пирсон, И. Зонгстад, Усп. хим., 38, 1223 (1969); Р. Дж. Пирсон, Усп. хим., 40, 1259 (1971).
8. H. C. Brown, A. Cain, J. Am. Chem. Soc., 77, 1715 (1955); H. C. Brown, B. Kan-ner, J. Am. Chem. Soc., 88, 986 (1966).
9. Р. Ф. Хадсон, Усп. хим., 35, 1448 (1966).
10. E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc., 89, 2915 (1967); G. J. Friess, E. R. Thornton, J. Am. Chem. Soc., 90, 1211 (1968).
11. Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 501 (1978).
12. W. G. Young, S. H. Sharman, S. Winsteln, J. Am. Chem. Soc., 82, 1376 (1960); J. H. Brewster, H. O. Bayer, J. Org. Chem., 29, 105 (1964).