

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### ЛХIII. ХЛОРИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНА И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

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

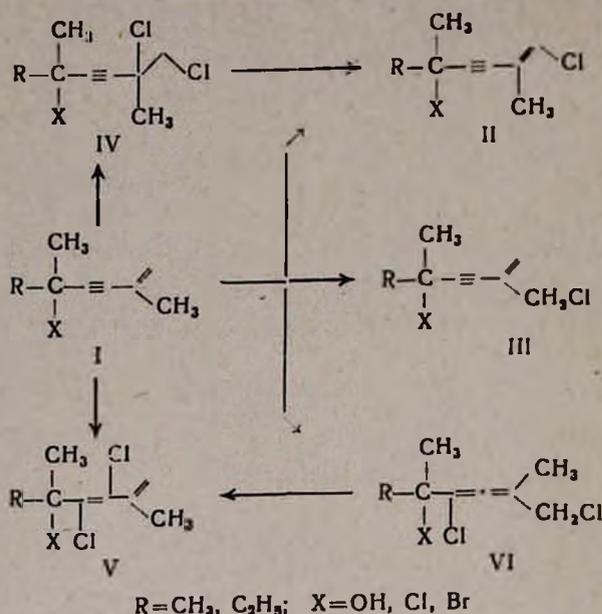
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1979

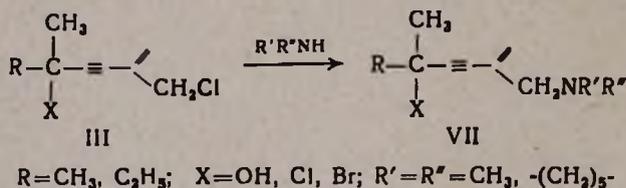
Хлорирование дпалкилизопропенилэтилкарбинолов и галогенидов I приводит в основном к образованию продуктов аномального замещения по изопропенильной группировке II и III. Установлено, что III взаимодействуют с вторич. аминами с образованием непредельных аминов VII, а галогениды II не вступают с ними в реакцию. Табл. 2, библиографические ссылки 11.

Систематическое исследование нуклеофильного замещения галогена в амбидентных ениновых системах позволило выяснить, что в зависимости от природы заместителей наблюдается образование либо производных бутатриена, либо винилацетиленов [1—6]. Вместе с тем неожиданно оказалось, что ряд галогенидов пропаргильного типа не вступает в реакцию [7—10]. Учитывая сказанное, представляло определенный интерес путем варьирования структурными особенностями ениновых систем вовлечь в реакцию галогениды II, III, имеющие изопропенилацетиленовый скелет. Для синтеза последних нами избран путь взаимодействия изопропенилацетиленовых галогенидов I ( $X=Cl, Br$ ), а также спиртов I ( $X=OH$ ) с хлором с последующим дегидрохлорированием образовавшихся продуктов. Оказалось, что при хлорировании указанных соединений основными продуктами реакции являются моногалогениды II и III, получающиеся по общеизвестной схеме галогенирования изоалкенинов по Львову [11].

При этом получают также три дихлорида IV—VI, являющиеся продуктами присоединения хлора по двойной, тройной связи и ениновой системы в целом. Процентное соотношение соединений II—VI ( $R=CH_3, X=OH$ ) составляет по ГЖХ 39 : 17 : 15 : 22 : 7.



Из смеси продуктов хлорирования фракционированием удалось выделить соединения III и II приблизительно в соотношении 1 : 1,5 (R=CH<sub>3</sub>, X=Cl), 1 : 2,1 (R=CH<sub>3</sub>, X=Br), 1 : 2,3 (R=CH<sub>3</sub>, X=OH) по ГЖХ. Оказалось, что III гладко образует со вторичными аминами продукты нуклеофильного замещения—непредельные амины VII,

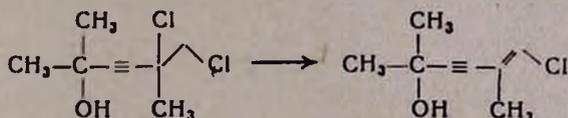


в то время как II не вступает в реакцию и возвращается обратно без изменения. Реакция не имеет места даже при нагревании до 50°. Особый интерес представляет то обстоятельство, что амины не замещают пропаргильный галоген в соединениях II и III (X=Cl, Br). В ИК спектрах аминов VII наблюдаются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний замещенной винильной группы (910, 990, 1610—1620, 3070—3100 см<sup>-1</sup>), тройной связи (2220—2230 см<sup>-1</sup>), а для соединений (X=OH) также гидроксильной группы (3300—3500 см<sup>-1</sup>). В ПМР спектре VII (R=CH<sub>3</sub>, X=OH, R'=R''=пентаметилен) обнаружены δ, м. д.: 1,42, с [6H, C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 1,3—1,6, м [6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]; 2,2—2,5, м [4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 1,9, с (ушир.) (2H, NCH<sub>2</sub>); 4,3, с (OH); 5,35, м (CH<sub>2</sub>). ПМР спектр II (R=CH<sub>3</sub>, X=OH) δ, м. д.: 1,49, с [6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; 1,83, м (CH<sub>2</sub>); 3,2, с (ушир.) (OH); 6,1 и 6,3 кв. (*цис* и *транс*, 1H, C(CH<sub>2</sub>)=CH), J<sub>1</sub>=J<sub>2</sub>=1,5 Гц.

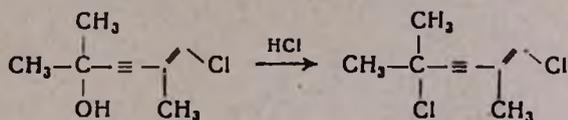
Высококипящая фракция продуктов хлорирования I ( $R=CH_3$ ,  $X=OH$ ) представляет смесь IV и V в соотношении 1:4 (по ГЖХ).

Алленовые галогениды VI при повторной перегонке высококипящей фракции почти исчезают из смеси. По всей вероятности, они посредством аниотропии галогена превращаются в продукты присоединения хлора по тройной связи V.

Смесь галогенидов IV и V ( $R=CH_3$ ,  $X=OH$ ) подвергнута воздействию вторичных аминов. При этом соединение IV дегидрохлорируется с образованием производных хлоризопрпенилацетиленов II, а V остается без изменения и возвращается обратно.



Отметим также, что хлоризопрпенилэтинилкарбинол II ( $R=CH_3$ ,  $X=OH$ ) под действием хлористого водорода превращается в 2,5-диметил-2,6-дихлор-5-гексен-3-ин (II,  $R=CH_3$ ,  $X=Cl$ ).



Полученные данные показывают, что реакционная способность пропаргильного галогена в ениновых системах сильно зависит от положения метильной группы. Если последняя находится у  $\alpha$ -углерода кратной связи, то независимо от присутствия электроотрицательного атома хлора у конечного углеродного атома винильной группировки система становится нереакционноспособной по отношению к аминам.

### Экспериментальная часть

ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-8МД 1 модели, колонка стальная 2 м×3 мм, наполнитель 5% силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW (0,2—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (60 мл/мин). ИК спектры сняты в тонком слое на UR-10 и ИКС-14А.

Спектры ПМР сняты в  $CCl_4$  на приборе «Perkin-Elmer R-12В» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ГМДС.

**Хлорирование диметилизопрпенилэтинилкарбинола.** В смесь 49,6 г (0,4 моля) диметилизопрпенилэтинилкарбинола I ( $R=CH_3$ ,  $X=OH$ ), 150 мл сухого хлороформа и 80 г сухого бикарбоната натрия при энергичном перемешивании при  $-25$ —( $-30^\circ$ ) в течение 1,5 час. пропущено 26 г (0,366 моля) тока сухого хлора. Перемешивание продолжалось еще 2 часа. После удаления хлороформа и непрореагировавшего исходного карбинола (7,36 г) остаток разгонялся в вакууме. Получено 43,1 г смеси

дихлоридов II—VI в процентном отношении 39 : 17 : 15 : 22 : 7 (по ГЖХ), т. кип. смеси 56—75°/1 мм. Из этой смеси многократной фракционной перегонкой выделены две фракции: 1 фракция 22,5 г смеси 2,5-диметил-2-окси-6-хлор-5-гексен-3-ина (II, R=CH<sub>3</sub>, X=OH) и 2-метил-2-окси-5-хлорметил-5-гексен-3-ина (III, R=CH<sub>3</sub>, X=OH) в процентном отношении (по ГЖХ) 70 : 30, т. кип. 56—57°/1 мм. Найдено %: С 60,32; Н 6,78; Cl 22,62. C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>OCl. Вычислено %: С 60,56; Н 6,54; Cl 22,40. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 2225 (C≡C), 930, 980, 1620, 1670, 3085 (сопряж. C=CH<sub>2</sub> и C=CHCl), 3350—3450 (OH). 2 фракция, 18 г смеси дихлоридов IV и V в процентном отношении (по ГЖХ) 20 : 80, т. кип. 65—73/1 мм. Найдено %: С 49,39; Н 5,98; Cl 36,18. C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>OCl<sub>2</sub>. Вычислено %: С 49,23; Н 6,15; Cl 36,41.

*Хлорирование диалкилизопропенилэтинилхлорметанов.* а) В смесь 14,25 г (0,1 моля) диметилизопропенилэтинилхлорметана I (R=CH<sub>3</sub>, X=Cl), 30 мл сухого хлороформа при перемешивании и —20—(—25°) в течение 30 мин. пропущено 7,5 г сухого хлора. Перемешивание продолжалось еще 2 часа. После удаления хлороформа остаток разгонялся в вакууме. Получено 9,5 г смеси 2,5-диметил-2,6-дихлор-5-гексен-3-ина (II, R=CH<sub>3</sub>, X=Cl) и 2-метил-2-хлор-5-хлорметил-5-гексен-3-ина (III, R=CH<sub>3</sub>, X=Cl) в процентном отношении 40 : 60, т. кип. 42—45°/1 мм. Найдено %: С 54,12; Н 5,60; Cl 39,68. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: С 54,23; Н 5,65; Cl 40,11. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 2230, (C≡C), 914, 960, 1614, 1665, 3065 (сопряж. C=CH<sub>2</sub> и C=CHCl). Получено также 11,5 г смеси неидентифицированных продуктов, перегнавшейся при 60—80°/1 мм. б) Аналогично из 15,65 г (0,1 моля) метилэтилизопропенилэтинилхлорметана (I, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=Cl) и 7,5 г сухого хлора в 30 мл хлороформа получено 9,7 г смеси 57% 2,5-диметил-1,5-дихлор-1-гептен-3-ина (II, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=Cl) и 43% 5-метил-5-хлор-2-хлорметил-1-гептен-3-ина (III, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=Cl), т. кип. 60—63°/1 мм. Найдено %: С 55,95; Н 6,08; Cl 36,29. C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: С 56,54; Н 6,20; Cl 37,10. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 2214 (C≡C), 1614, 1680, 3070 (сопряж. C=CH<sub>2</sub>, C=CHCl). Выделено также 8 г смеси продуктов, перегнавшейся при 70—90°/1 мм, подробно не исследованной.

*Хлорирование диметилизопропенилэтинилбромметана.* Аналогично из 25 г (0,138 моля) диметилизопропенилэтинилбромметана I (R=CH<sub>3</sub>, X=Br), 10 г хлора в 60 мл сухого хлороформа получено 26 г смеси продуктов с т. кип. 75—95°/2 мм, из которой фракционной перегонкой выделено 17,5 г смеси 2,5-диметил-1-хлор-5-бром-1-гексен-3-ина (II, R=CH<sub>3</sub>, X=Br) и 5-метил-2-хлорметил-5-бром-1-гексен-3-ина (III, R=CH<sub>3</sub>, X=Br) в процентном отношении (по ГЖХ) 68 : 32, т. кип. 75—78°/2 мм. Найдено %: С 43,08; Н 4,61; Cl 16,32. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ClBr. Вычислено %: С 43,34; Н 4,51; Cl 16,02. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 2230 (C≡C), 3082, 1622, 1670 (сопряж. C=CH<sub>2</sub> и C=CHCl). Получено также 7 г смеси неидентифицированных продуктов, перегнавшейся при 85—95°/2 мм.

*Взаимодействие смеси II и III с вторичными аминами.* Смесь 0,01—0,05 моля непередельных галогенидов, 5—20 мл эфира, 1—2 капли воды

и 0,03—0,15 моля вторичного амина оставлена на 4 дня в запаянной ампуле при комнатной температуре. После соответствующей обработки из нейтральной фракции выделены хлоризопропенилпропаргильные соединения II, а из аминной фракции—ениновые амины VII, некоторые физико-химические константы которых приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

## Хлоризопропенилацетиленовые соединения II

R	X	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см <sup>-1</sup>
					C	H	Cl	C	H	Cl	
CH <sub>3</sub>	OH	55	1,4970	1,0433	60,41	7,03	23,72	60,56	6,94	22,43	925, 980, 1600, 2225, 3085, 3350—3450
CH <sub>3</sub>	Cl	42—43	1,4940	1,0426	54,51	5,52	39,47	54,23	5,65	40,11	915, 975, 1614, 3070, 2223
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	57—58	1,4950	1,0455	55,90	5,84	36,70	56,54	6,20	37,10	922, 978, 1614, 2214, 3072
CH <sub>3</sub>	Br	58—60	1,5200	1,3000	43,18	4,36	16,19	43,34	4,51	16,02	915, 983, 1620, 2230, 3080

Таблица 2

## Винилацетиленовые амины VII

R	X	R'	R''	Выход*, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Вычислено, %	
								N	Cl (Br)	N	Cl (Br)
CH <sub>3</sub>	OH	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —		90	95—96/1	1,5080	0,9795	6,76	—	7,19	—
CH <sub>3</sub>	Cl	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —		85	86—88/2	1,4960	0,9453	6,41	14,95	6,20	15,74
CH <sub>3</sub>	Br	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —		93	102—104/1	1,5160	0,9820	6,01	(28,79)	5,18	(29,63)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	92	56—58/1	1,4915	0,9218	7,32	17,36	7,02	17,79

\* Рассчитаны на содержание в смеси хлоридов III.

*Взаимодействие смеси IV и V (R=CH<sub>3</sub>, X=OH) с пиперидином.* Смесь 5,85 г (0,03 моля) непрелельных дихлоридов IV и V, 15 мл эфира, одной капли воды и 8,5 г (0,1 моля) пиперидина оставлена в запаянной ампуле при комнатной температуре на 4 дня. После обработки из нейтральной фракции выделено 5,5 г смеси 2,5-диметил-2-окси-6-хлор-5-гексен-3-ина II и 2,5-диметил-2-окси-3,4-дихлор-1,3-гексадиена V в процентном отношении (по ГЖХ) 17 : 83.

*2,5-Диметил-2,6-дихлор-5-гексен-3-ин.* Через 3,17 г (0,02 моля) 2,5-диметил-2-окси-6-хлор-5-гексен-3-ина (II, R=CH<sub>3</sub>, X=OH) при охлаждении ледяной водой пропущено 0,73 г (0,02 моля) хлористого водорода. Получено 2,66 г (75%) 2,5-диметил-2,6-дихлор-5-гексен-3-ина (II, R=CH<sub>3</sub>, X=Cl) с т. кип. 42—43°/1 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4940, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,0426. Найдено %: C 54,51; H 5,52; Cl 39,47. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: C 54,23; H 5,65;

Cl 40,11. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 2230 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ); 915, 975, 1614, 3070 ( $\text{C}=\text{CHCl}$  сопряж.).

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXIII. ԻՋՈՂՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՒՍԿՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Գ. ԽՈՒԻՈՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ դիալկիլիզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլների և հալոգենիդների քլորացումը հիմնականում բերում է անոմալ տեղակալման արգասիքների առաջացման: Հաստատվել է, որ 5-ալկիլ-2-քլորմեթիլ-5-օքսի(հալո-դեն)-1-հեքսեն-3-ինի և երկրորդային ամինների փոխազդեցությունից ստացվում են վինիլացետիլենային ամիններ, մինչդեռ քլորիզոպրոպենիլպրոպարգիլային հալոգենիդները չեն փոխազդում ամինների հետ:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXIII. CHLORINATION OF ISOPROPENYLACETYLENE DERIVATIVES AND CERTAIN REACTIONS ON THE PRODUCTS THUS OBTAINED

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

It has been found that the chlorination of dialkylisopropenyl-ethylcarbinols and halides gives mainly anomalous substitution products. It has been shown that when 5-alkyl-2-chloromethyl-5-hydroxy(halo)-1-hexen-3-ynes were treated with secondary amines the corresponding vinylacetylene amines were obtained, whereas chlorisopropenylpropargylic halides did not react with amines.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 307 (1962).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 864 (1966).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Л. А. Акопян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 514 (1966).
5. Ш. О. Баданян, Л. А. Акопян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 1097 (1970).
6. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
7. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, М. Р. Бархударян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 20, 819 (1967).
8. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 21, 14 (1968).
9. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Р. Г. Агабабян, Арм. хим. ж., 27, 401 (1974).
10. Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 840 (1978).
11. И. В. Бодриков, З. С. Смолян, Усп. хим., 35, 853 (1966).