ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIV, № 1, 1981

УДК 547.320+233

# РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## LXXII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДОВ С АМИНАМИ. НОВЫЙ СИНТЕЗ ЕНИНОВЫХ ДИАМИНОВ

А. П. ХРИМЯН, А. В. КАРАПЕТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

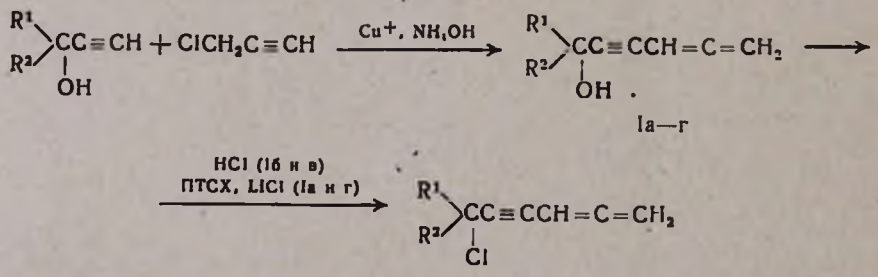
Поступило 12 V 1980

Синтезированы различные алленилацетиленовые хлориды из соответствующих спиртов. Показано, что взаимодействие первичных, вторичных и третичных алленилацетиленовых хлоридов с диметиламином и пиперидином приводит к ениновым диаминам. В случае третичных хлоридов предполагается, что реакция протекает с промежуточным образованием винилбутатриеновых аминов, которые, в зависимости от применяемого амина и условий реакции, подвергаются либо нуклеофильному присоединению либо прототропной изомеризации.

Библ. ссылок 3.

С целью разработки метода синтеза ениновых диаминов—потенциально физиологически активных соединений [1], в настоящей работе нами изучено взаимодействие алленилацетиленовых хлоридов II со вторичными аминами.

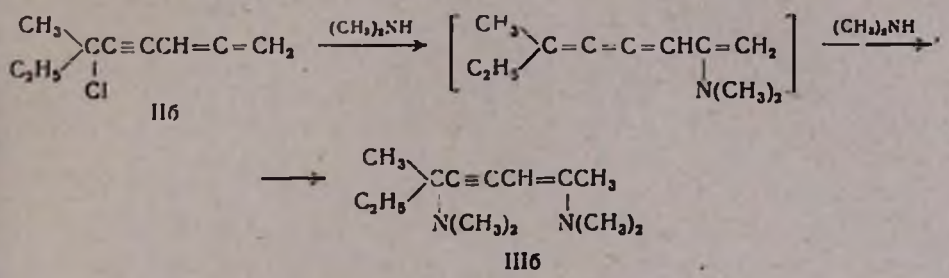
Синтез хлоридов II осуществлен из соответствующих карбинолов I, полученных, в свою очередь, конденсацией ацетиленовых спиртов с хлористым пропаргилом [2].




а. $R^1=R^2=H$; б. $R^1=CH_3$, $R^2=C_2H_5$; в. $R^1$, $R^2=(CH_2)_5$; г. $R^1=C_3H_7$, $R^2=H$

Показано, что взаимодействие третичного хлорида IIб с диметиламином при —10° и соотношении реагентов 1 : 4 приводит к ениновому

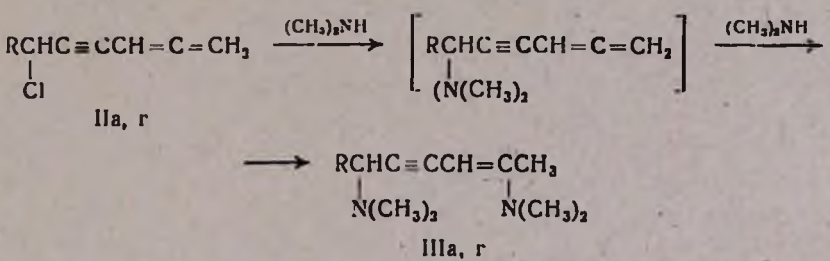
диамину IIIб. Методом ИК спектроскопии зафиксирован промежуточный винилбутатриеновый амин (полоса 2050 $см^{-1}$). По аналогии с винилацетиленовыми хлоридами [3] можно предположить, что на первой стадии происходит замещение с 1,5-перегруппировкой, с последующим присоединением второй молекулы амина к винилбутатриеновому интермедиату.



IIб

IIIб

Первичный и вторичный алленилацетиленовые хлориды IIа и *г* в тех же условиях не образуют винилбутатриенового интермедиата, хотя и в конечном итоге приводят к винилвым диаминам III а и г. Здесь, по-видимому, имеет место замещение без переноса реакционного центра с последующим присоединением амина по алленовой группировке.

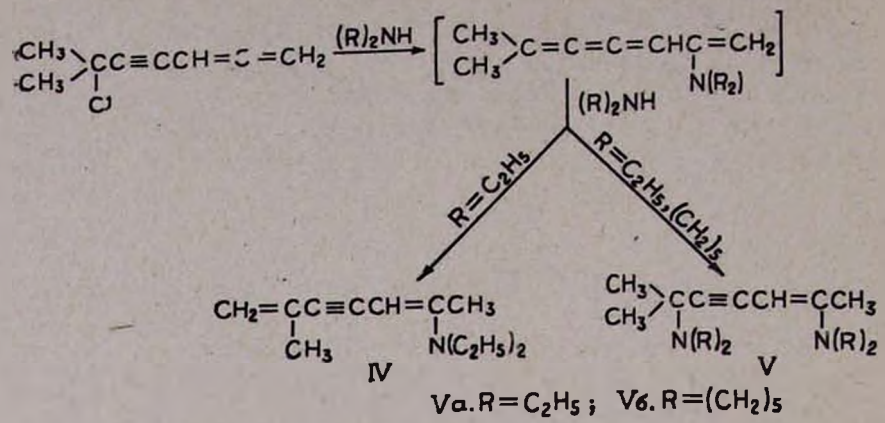


IIа, г

IIIа, г

Интересный путь стабилизации промежуточного неустойчивого винилбутатриенового амина (полоса 2050 $см^{-1}$ в ИК спектре сырой смеси) зафиксирован при реакции 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ина с диэтиламином.

Показано, что осуществление процесса при —10° и соотношении реагентов 1 : 2 приводит с 40% выходом к 1,5-диметил-1,5-гексадиен-3-инилдиэтиламину IV—продукту катализируемой диэтиламином прототропной изомеризации промежуточного винилбутатриенового амина. При увеличении мольной доли диэтиламина (соотношение хлорид: амин = 1 : 4) наряду с указанной реакцией удается наблюдать ранее описанный нами вариант превращения интермедиата—нуклеофильное присоединение второй молекулы амина с образованием Va. Однако в отличие от аналогичных реакций с диметиламином и пиперидином [1] нам не удалось найти условий, позволяющих выделить Va в чистом виде.



Необычная легкость протекания прототропной изомеризации, так же как и нуклеофильного присоединения к промежуточному аминовинилбутатриену может быть объяснена наличием енаминной группировки, создающей возможность для атаки второй молекулы амина.

## Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе ЛХМ-8МД I модели, колонка 2 *м*×3 *мм*, наполнитель 5% SE-30 на хроматоне N-AW DMCS, газ-носитель—гелий (50 *мл/мин*). Спектры ПМР получены на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц*. ИК спектры сняты на UR-20 в тонком слое или в растворе $CCl_4$.

*Алленилацетиленовые карбинолы I б-г.* Аналогично Iа [1] взаимодействием соответствующих ацетиленовых спиртов (0,2 моля) с хлористым пропаргилом (0,1 моля) в присутствии смеси однохлористой меди (0,2 *г*), солянокислого гидроксиламина (0,3 *г*), 17 *мл* 25% водного аммиака и 50 *мл* метанола (в случае I г ДМФА) получают алленилацетиленовые карбинолы.

*3-Метил-6,7-октадиен-4-ин-3-ол (Iб)*, выход 55,1%, т. кип. 59—60°/1 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5085. Чистота 95% по ГЖХ. Найдено %: С 79,49; Н 9,34. $C_9H_{12}O$. Вычислено %: С 79,41; Н 8,82. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 850 (CH=C=$CH_2$), 2230 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 0,95 т (3Н, *J* = 7 *Гц*), 1,39 с (3Н), 1,50 кв (2Н, *J* = 7 *Гц*), 2,47 с (1Н, ушир.), 4,9—5,5 (3Н, м).

*1-(3,4-Пентадиен-1-инил)циклогексанол (Iв)*, выход 48,1%, т. кип. 89—91°/1 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5450. Чистота 96% по ГЖХ. Найдено %: С 81,35; Н 9,07. $C_{11}H_{14}O$. Вычислено %: С 81,48; Н 8,64. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 855 (CH=C=$CH_2$), 2230 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,3—1,8 м (10Н), 2,85 с. уш. (1Н), 4,9—5,5 м (3Н).

*7,8-Нонадиен-5-ин-4-ол (Iг)*, выход 51,5%, т. кип. 89—91°/1 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5120. Чистота 93% по ГЖХ. Найдено %: С 79,36; Н 9,48. $C_9H_{12}O$. Вычислено %: С 79,41; Н 8,82. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 850

(CH=C=CH$_2$), 2230 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 0,9 т (3H, *J*=7 *Гц*), 1,55 м (4H). 3,12 с (1H), 4,4 т (1H, *J* = 6 *Гц*), 4,9—5,5 м (3H).

*6-Хлор-1,2-нонадиен-4-ин (IIг).* 6,3 *г* (0,033 моля) *п*-толуолсульфохлорида растворяют в 20 *мл* ДМФА, содержащего 2,3 *г* (0,03 моля) сухого пиридина. К полученной смеси в токе азота при 25—28° добавляют раствор 4 *г* (0,03 моля) Iг в 5 *мл* ДМФА. Смесь перемешивают 4 *ч* при 25°, затем прибавляют 5 *г* безводного LiCl и перемешивают 2 *ч* при 40—50° в атмосфере азота. Далее к смеси прибавляют 40 *мл* воды и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают водой, разб. HCl, водой и высушивают над $CaCl_2$. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделено 2,8 *г* (60,9%) IIг, т. кип. 58—60°/1 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5130. Чистота 93% по ГЖХ. Найдено %: C 70,47 H 7,27. $C_9H_{11}Cl$. Вычислено %: C 69,9; H 7,11. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 850 (CH=C=CH$_2$), 2240 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 0,9 т (3H, *J* = 7 *Гц*), 1,2—2 м (4H), 4,6 м (1H), 4,9—5,5 м (3H).

*6-Хлор-1,2-гексадиен-4-ин (IIа).* Получают аналогично предыдущему из 0,61 моля Iа действием 0,11 моля *п*-толуолсульфохлорида в 40 *мл* ДМФА, содержащего 0,1 моля пиридина, с последующей обработкой смеси 12 *г* сухого LiCl. Выход 63%, т. кип. 44—45°/2 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5480. Чистота 95% по ГЖХ. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 850 (CH=C=CH$_2$), 2250 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 4,25 м (2H), 4,9—5,5 м (3H).

*6-Хлор-6-метил-1,2-октадиен-4-ин (IIб).* 4,5 *г* (0,033 моля) карбинола Iб насыщают хлористым водородом (1,2 *г*) при 0 ÷ —5°. Образовавшуюся воду отделяют, верхний слой промывают водой, высушивают над $CaCl_2$, перегоняют. Получают 4,1 *г* (82%) IIб, т. кип. 40—41°/1 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5148. Чистота 95% по ГЖХ. Найдено %: C 70,20; H 6,78; Cl 22,71. $C_9H_{11}Cl$. Вычислено %: C 69,90; H 7,12; Cl 22,97. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1940, 850 (CH=C=CH$_2$), 2230 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,09 т (3H, *J* = 7 *Гц*), 1,78 с (3H), 1,9 кв (2H, *J* = 7 *Гц*), 4,9—5,5 м (3H).

*5-(1-Хлорциклогексил)-1,2-пентадиен-4-ин (IIв).* Из 4 *г* (0,037 моля) карбинола Iв и 1,27 *г* (0,037 моля) HCl аналогично предыдущему получают 3,4 *г* (51%) IIв, т. кип. 80—82°/1 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5420. Чистота 96% по ГЖХ. Найдено %: C 73,28; H 7,19; Cl 19,85. $C_{11}H_{13}Cl$. Вычислено %: C 73,12; H 7,20; Cl 19,66. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 855 (CH=C=CH$_2$), 2230 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,3—1,8 м (6H), 1,8—2,2 м (4H), 4,9—5,5 м (3H, м).

*N,N,N',N'-Тетраметил-6-метил-2-октен-4-ин-2,6-диамин (IIIб).* К раствору 1,5 *г* (0,01 моля) хлорида IIб и 7 *мл* абс. эфира прибавляют при —10° 1,8 *г* (0,04 моля) диметиламина (ДМА). Смесь выдерживают при 0° 1 сутки и еще 1 сутки при 20°. Затем ампулу вскрывают, содержимое фильтруют, осадок промывают абс. эфиром, эфирный слой добавляют к фильтрату. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 1,1 *г* (55,5%) IIIб, т. кип. 98°/1 *мм*,

$n_D^{20}$ 1,5341. Найдено %: C 74,65; H 11,54; N 13,78. $C_{13}H_{21}N_2$. Вычислено %: C 75,00; H 11,73; N 13,26. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1610 (CH=C), 2190 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 0,87 т ($\underline{CH_3}$—$CH_2$, $J = 7$ *Гц*), 1,2 с ($CH_3\underline{C}$), 1,6 кв ($CH_3\underline{CH_2}$, $J=7$ *Гц*), 1,98 с ($CH_3C$=), 2,15 с [$CN(\underline{CH_3})_2$], 2,70 с [=$CN(\underline{CH_3})_2$], 4,07 с (1H).

*N,N,N′,N′-Тетраметил-4-гексен-2-ин-1,5-диамин (IIIа).* Из 1,68 г (0,015 моля) хлорида IIа и 2,7 г (0,06 моля) ДМА в 6 *мл* абс. эфира аналогично предыдущему получают 1,5 г (60%) IIIа, т. кип. 107°/3 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5390. Найдено %: C 72,79; H 10,84; N 17,75. $C_{10}H_{21}N_2$. Вычислено %: C 72,29; H 10,84; N 16,86. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1600, 3060 (CH=C), 2200 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,97 с (3H), 2,14 с (6H), 2,70 с (6H), 3,23 (2H, $J = 2$ *Гц*), 4,03 т (1H, $J = 2$ *Гц*).

*N,N,N′,N′-Тетраметил-2-нонен-4-ин-2,6-диамин (IIIг).* Из 1 г (0,0064 моля) хлорида IIг и 1,1 г (0,0256 моля) ДМА в 5 *мл* абс. эфира аналогично предыдущему выделено 0,2 г (17%) IIIг (основная масса при перегонке осмолилась), т. кип. 58—60°/1 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5270. Найдено %: C 74,45; H 11,27; N 13,05. $C_{13}H_{12}N_2$. Вычислено %: C 75,00; H 11,54; N 13,46. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1610, 3050 (CH=C), 2200 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 0,9 м (3H), 1,5 м (4H), 2,03 с (3H), 2,15 с (6H), 2,75 с (6H), 3,2 м (1H), 4,1 д (1H, $J = 2$ *Гц*).

*Взаимодействие 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ина с диэтиламином (ДЭА).* а) Смесь 4,5 г (0,03 моля) хлорида, 10 *мл* абс. эфира и 4,45 г (0,06 моля) ДЭА запаивают в ампулу при —10° и выдерживают при этой температуре 1 сутки. Затем ампулу вскрывают, содержимое отфильтровывают, осадок промывают абс. эфиром и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 2,2 г (40%) 1,5-диметил-1,5-гексадиен-3-инилдиэтиламина (IV), т. кип. 115°/1 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5650. Найдено %: C 81,06; H 11,04; N 8,08, $C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: C 81,35; H 10,73; N 7,90. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$; 1600, 870, 3100 ($CH_2$=C), 1610, 3060 (CH=C), 2170 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,04 т ($\underline{CH_3}$—$CH_2$, 6H, $J=7$ *Гц*), 1,79 м ($CH_2$=C($\underline{CH_3}$), 2,0 с ($CH_3C$=), 3,12 кв ($CH_3\underline{CH_2}$, 4H, $J = 7$ *Гц*), 4,1 с (CH=), 4,87 м ($CH_2$=).

б) Из 3 г (0,021 моля) хлорида и 6 г (0,084 моля) ДЭА в 10 *мл* абс. эфира аналогично предыдущему выделяют 2,5 г смеси IV и N,N,N′,N′-тетраэтил-6-метил-2-гептен-4-ин-2,6-диамина Va (в соотношении 1:1 по ПМР), т. кип. 113—122°/1 *мм*. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 870, 1600, 3100 ($CH_2$=C), 1610, 3060 (CH=C), 2170 (C≡C). ПМР спектр наряду с сигналами соединения IV содержит также сигналы V: 1,02 т ($\underline{CH_3}CH_2NC$, $J = 7$ *Гц*), 1,10 т ($\underline{CH_3}CH_2NC$=, 6H, $J = 7$ *Гц*). 1,32 с [$(\underline{CH_3})_2C$], 2,07 с ($CH_3C$=), 2,62 кв ($CH_3\underline{CH_2}NC$, $J=7$ *Гц*), 3,19 кв ($CH_3\underline{CH_2}NC$=, $J = 7$ *Гц*), 4,05 с (CH=C).

*6-Метил-2-гептен-4-ин-2,6-дипиперидин (Vб).* К смеси 3 г (0,021 моля) 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ина и 10 *мл* абс. эфира добавляют 7,1 г (0,084 моля) пиперидина при —8°. Через день смесь отфильтровывают, соль промывают абсолютным эфиром и эфирный слой добавляют к фильтрату. После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме выделяют 5 г (87%) Vб, т. кип. 130°/1 *мм*, $n_D^{20}$ 1,5520. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1600 (CH=C), 2200 (C≡C). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,30 с (6H), 1,55 м (12H), 1,97 с (3H), 2,52 м (4H), 2,95 м (4H), 4,3 с (1H).

## ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

### LXXII. ԱԼԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ։ ԵՆԻՆԱՅԻՆ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

*Համապատասխան սպիրտներից սինթեզված են տարբեր ալենիլացետիլենային քլորիդներ։ Ցույց է տրված, որ առաջնային, երկրորդային, երրորդային ալենիլացետիլենային քլորիդների և դիմեթիլամինի ու պիպերիդինի փոխազդեցությունից առաջանում են ենինային դիամիններ։ Ենթադրվում է, որ երրորդային քլորիդների դեպքում ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ վինիլբուտատրիենային ամինների առաջացմամբ, որոնք կախված ռեակցիայի պայմաններից և օգտագործվող ամինից ենթարկվում են կամ նուկլեոֆիլ միացման, կամ պրոտոտրոպ իզոմերման։*

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### LXXII. INTERACTION BETWEEN ALLENYLACETYLENIC CHLORIDES AND AMINES. A NEW SYNTHESIS OF ENYNIC DIAMINES

A. P. KHRIMIAN, A. V. KARAPETIAN and Sh. O. BADANIAN

Various allenylacetylenic chlorides have been obtained from correspondent alcohols. It has been shown that the reaction of primary, secondary, and tertiary chlorides with dimethylamine and piperidine leads to the formation of enynic diamines. Apparently in the case of tertiary chlorides, vinylbutatrienic amines are formed as intermediates, which further undergo either nucleophilic addition or prototropic isomerization, depending upon the nature of the amine and the reaction conditions.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова,* Химия диацетилена, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 345.
2. *L. Bradsma,* Preparative acetylenic chemistry, Elsevier publishing, company, Amsterdam, 1971, 54.
3. *С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963).