

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXIV. О РЕАКЦИИ АЛЛИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДОВ СО  
 ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

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

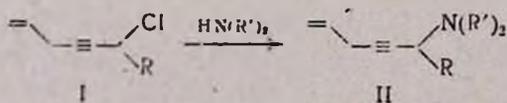
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1980

Изучено взаимодействие первичных и вторичных аллилпропаргильных галогенидов с аминами. Показано, что имеет место нормальное замещение с образованием аллилацетиленовых аминов.

Библ. ссылок 8.

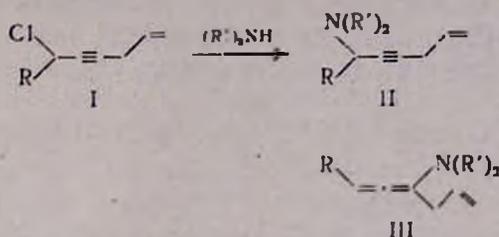
Как было установлено недавно, реакция третичных аллилпропаргильных галогенидов со вторичными аминами при переходе от диметил-аминна к высшим аналогам направляется в сторону 1,4-дегидрогалогенирования с образованием винилбутатриеновых углеводородов [1, 2]. Такое необычное поведение третичных аллилпропаргильных галогенидов по отношению к высшим аминам стимулировало наши дальнейшие исследования в этой области. Предполагалось, что основной причиной изменения направленности реакции от замещения к отщеплению являются пространственные эффекты заместителей при пропаргильном углероде. Для выяснения этого вопроса интересно было изучить реакцию с аминами первичных и вторичных аллилпропаргильных хлоридов. Полученные результаты показали, что взаимодействие аллилэтинилхлорметанов I ( $R=H$ ), I ( $R=изо-C_3H_7$ ) со вторичными аминами направляется в сторону нуклеофильного замещения с образованием аллилпропаргильных аминов II.



$R' = CH_3, C_2H_5, \text{ пентаметилен}, R = H, \text{ изо-}C_3H_7$

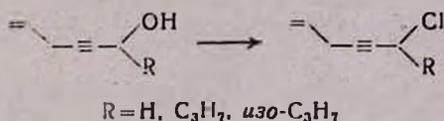
Любопытно, что в этом случае в отличие от аллилацетиленовых третичных галогенидов [1, 2] в основном протекает нормальное замещение, т. е. почти не наблюдается перемещения реакционного центра, характерного для винилпропаргильных систем [3—7]. Данные ПМР и ГЖХ свиде-

тельствуют об индивидуальности продуктов II ( $R=H$ ), однако в их ИК спектрах имеются следы характеристических поглощений алленовой группировки при  $1955 \text{ см}^{-1}$ . Возможно, что соединения II ( $R=H$ ) в незначительной степени загрязнены примесями продуктов аномального замещения III.



По данным ПМР, при  $R=\text{изо-C}_3\text{H}_7$  имеется одно вещество (II), однако ИК и ГЖХ данные показывают 5% содержание продукта III.

Непредельные хлориды I получены из соответствующих карбинолов по двухступенчатой методике, включающей промежуточное образование тозилата, с применением *n*-толуолсульфохлорида [8, 9]. Тозилаты обработкой хлористым литием в диметилформамиде без выделения превращены в аллилпропаргильные хлориды. Применение хлористого тионила не привело к желаемому результату.



### Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на приборах ЛХМ-8 м (колонка с 5% полиэтиленгликолем на рисорбе, газ-носитель—гелий, температура  $50^\circ$ ) и «Цвет-64» (металлическая колонка  $1 \text{ м} \times 0,4 \text{ мм}$ , апнезон 10%, твин 10% на целите). ИК спектры снимали на приборе UR-20. УФ спектры регистрировали в этаноле на приборе «Specord», ПМР спектры—в  $\text{CCl}_4$  на приборе «Perkin—Elmer В-12В» с рабочей частотой 60 МГц.

**Взаимодействие 1-хлор-5-гексен-2-ина с диметиламином.** Смесь 5,7 г (0,05 моля) 1-хлор-5-гексен-2-ина и 4,5 г (0,1 моля) диметиламина в 5 мл абс. эфира оставлена на 2 сут. Выпавшая соль отфильтрована, промыта абс. эфиром и после удаления эфира вещество перегнано. Выделено 3,7 г (60,2%) 1-диметиламино-5-гексен-2-ина. Найдено %: N 11,69.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ . Вычислено %: N 11,38. ИК спектр,  $\nu_{\text{max}}, \text{см}^{-1}$ : 3090, 3070, 3020 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 2265, 2235 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1645 ( $\text{C}=\text{C}$ ),  $\delta_{\text{max}} = 990, 960, 920$  ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ). ПМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta, \text{м. д.}$ : 5,80 м ( $\underline{\text{CH}}=$ ), 5,30 м ( $=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ ), 5,09 м ( $=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ ), 3,20 м ( $\underline{\text{H}_2\text{CN}} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ ), 2,98 м ( $\underline{\text{CH}_2}$ ), 2,20 с ( $\underline{\text{NCH}_3}$ ). УФ спектр (этанол), н.м:  $\lambda_{\text{max}} = 205$  ( $\epsilon = 3000$ ).

*Взаимодействие 1-хлор-5-гексен-2-ина с пиперидином.* К 5,15 г (0,045 моля) 1-хлор-5-гексен-2-ина при охлаждении прилито 11,47 г (0,135 моля) пиперидина. Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, из амниной фракции выделено 3,2 г (43,65%) 1-пиперидин-5-гексен-2-ина с т. кип. 61–62°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4920,  $d_4^{20}$  0,9083. Найдено %: N 8,58.  $C_{11}H_{17}N$ . Вычислено %: N 8,58. ИК спектр,  $\nu_{\max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3090, 3065, 3020 ( $CH=CH_2$ ), 2270, 2240, 2220 ( $C\equiv C$ ), 1650 ( $C=C$ ),  $\delta_{\max}$  = 998, 960, 920 ( $CH=CH_2$ ). ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,82 м ( $CH=$ ), 5,33 м ( $=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ), 5,10 м ( $=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ), 3,20 т ( $\underline{CH_2}N\begin{smallmatrix} \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ), 2,96 м ( $\underline{CH_2}$ ), 2,44 ( $\underline{CH_2}$ ) шир., 1,46 ( $\underline{CH_2}$ ) шир. УФ спектр (этанол),  $n_m$ :  $\lambda_{\max}$  = 230 ( $\epsilon$  = 2200), 220 ( $\epsilon$  = 4800). В ИК спектре имеются следы аллена, однако хроматографически вещество не разделилось.

*Взаимодействие 1-хлор-5-гексен-2-ина с диэтиламином.* К 5,725 г (0,05 моля) 1-хлор-5-гексен-2-ина при охлаждении прилито 7,3 г (0,1 моля) диэтиламина. Смесь оставлена в холодильнике на 4 дня, осадок отфильтрован, фильтрат перегнан в вакууме. Выделено 4,1 г (54,3%) 1-диэтиламино-5-гексен-2-ина. Найдено %: N 9,36.  $C_{10}H_{17}N$ . Вычислено %: N 9,27. ИК спектр,  $\nu_{\max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3090, 3065, 3020 ( $CH=CH_2$ ), 2260, 2240 ( $C\equiv C$ ), 1645 ( $C=C$ ),  $\delta_{\max}$  = 990, 920 ( $CH=CH_2$ ). ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,80 м ( $CH=$ ), 5,30 м ( $=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ), 5,07 м ( $=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ), 3,36 т  $\underline{CH_2}$ . 2,97 уш. ( $\underline{CH_2}OH$ ), 2,48 квд [ $H_2CN(CH_2CH_3)_2$ ], 1,01 т ( $H_2CN(CH_2CH_3)_2$ ). УФ спектр (этанол),  $n_m$ :  $\lambda_{\max}$  = 230 ( $\epsilon$  = 1000), 210 ( $\epsilon$  = 3100). В ИК спектре имеются следы аллена.

*Взаимодействие 2-метил-3-хлор-7-октен-4-ина с пиперидином.* К 3,91 г (0,025 моля) 2-метил-3-хлор-7-октен-4-ина при охлаждении прилито 6,375 г (0,075 моля) пиперидина. Смесь оставлена на 3 дня при комнатной температуре, выпавшая соль отфильтрована, несколько раз промыта абс. эфиром, эфирный экстракт соединен с основной реакционной массой и перегнан. Количество соли 2,5 г. Получено 1,2 г (24%) 2-метил-3-пиперидин-7-октен-4-ина с т. кип. 74–76°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4760,  $d_4^{20}$  0,9073. Найдено %: N 6,70.  $C_{14}H_{23}N$ . Вычислено %: N 6,82. ИК спектр,  $\nu_{\max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3090, 3060, 3020 ( $CH=CH_2$ ), 2270, 2220 ( $C\equiv C$ ), 1640 ( $C=C$ ),  $\delta_{\max}$  = 995, 920. ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,83 м ( $=CH$ ), 5,35 м ( $=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ), 5,16 м ( $=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ ), 4,02 т. д. ( $\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{CHCH} \end{smallmatrix}$ ), 2,96 ( $\underline{CH_2}$ ), 1,5 д ( $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$ ), 0,97 д. д. ( $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$ ). УФ спектр (этанол),  $n_m$ :  $\lambda_{\max}$  = 205 ( $\epsilon$  = 4200), 280 ( $\epsilon$  = 5900).

**1-Хлор-5-гексен-2-ин.** К смеси 14,2 г (0,18 моля) пиридина, 34,6 г (0,18 моля) *p*-толуолсульфохлорида в 40—50 мл ДМФА при 15—20° в условиях интенсивного перемешивания прикапано 17,28 г (0,18 моля) 5-гексен-2-ин-1-ола. Смесь перемешана в течение 5 ч, после чего добавлено 15,3 г (0,36 моля) LiCl. В токе азота при перемешивании она нагревалась до 40—50° в течение 5 ч. Реакционная смесь вылита на лед, экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт разбавленной серной кислотой, высушен над MgSO<sub>4</sub>. После удаления эфира остаток перегнан, получено 9,5 г (46,1%) 1-хлор-5-гексен-2-ина с т. кип. 48—50°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4780,  $d_4^{20}$  1,0552. Найдено %: С 63,48; Н 6,36; Cl 30,28. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Cl. Вычислено %: С 62,88; Н 6,11; Cl 31,00. ИК спектр,  $\nu_{\max}$ , см<sup>-1</sup>: 3090, 3070, 3020 (CH=CH<sub>2</sub>), 2245 (C≡C), 1640 (C=C),  $\delta_{\max}$  = 993, 920 (CH=CH<sub>2</sub>). ПМР спектр (CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.: 5,82 м (=CH<sub>2</sub>),

5,33 м ( $=C\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ ), 5,14 м ( $=C\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ ), 4,17 м (CH<sub>2</sub>Cl), 3,02 м (CH<sub>2</sub>).

УФ спектр (этанол),  $n_m$ :  $\lambda_{\max}$  = 216 ( $\epsilon$  = 4800).

**4-Хлор-8-нонен-5-ин.** Аналогично предыдущему из 27,6 г (0,2 моля) 1-нонен-4-ин-6-ола получено 25,3 г (80,83%) 4-хлор-8-нонен-5-ина с т. кип. 76—78°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4680,  $d_4^{20}$  0,9302. Найдено %: С 68,20; Н 8,71; Cl 22,55. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl. Вычислено %: С 69,00; Н 8,30; Cl 22,68. ИК спектр,  $\nu_{\max}$ , см<sup>-1</sup>: 3090, 3070, 3020 (CH=CH<sub>2</sub>), 2263, 2256 (C≡C), 1640 (C=C),  $\delta_{\max}$  990, 920 (CH=CH<sub>2</sub>). ПМР спектр (CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.:

5,76 м (CH=), 5,29 м ( $=C\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ ), 5,09 м ( $=C\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ ), 4,48 т. т. (CHCl),

2,99 м (CH<sub>2</sub>), 1,2—2,1 м (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0,98 т (CH<sub>3</sub>). УФ спектр (этанол),  $n_m$ :  $\lambda_{\max}$  = 205 ( $\epsilon$  = 5600).

**2-Метил-3-хлор-7-октен-4-ин.** Согласно вышеописанному из 27,6 г (0,2 моля) 2-метил-7-октен-4-ин-3-ола получено 14 г (44,72%) 2-метил-3-хлор-7-октен-4-ина с т. кип. 73—75°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,4740,  $d_4^{20}$  0,9242. Найдено %: С 69,20; Н 8,50; Cl 22,09. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>Cl. Вычислено %: С 69,00; Н 8,30; Cl 22,68. ИК спектр,  $\nu_{\max}$ , см<sup>-1</sup>: 3090, 3070, 3020 (CH=CH<sub>2</sub>), 2270, 2250 (C≡C), 1640 (C=C),  $\delta_{\max}$  = 990, 920 (CH=CH<sub>2</sub>). ПМР спектр

(CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.: 5,77 м (CH=), 5,33 м ( $=C\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$ ), 5,08 м ( $=C\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$ ),

4,49 т. д. (CHClCH), 3,02 м (CH<sub>2</sub>), 2,04 д. с. ( $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ), 1,10 д. д.

( $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ). УФ (этанол),  $n_m$ :  $\lambda_{\max}$  = 203 ( $\epsilon$  = 4600); 232 ( $\epsilon$  = 5200).

Ուսումնասիրված է առաջնային և երկրորդային ալիլպրոպարգիլային հալոգենիդների փոխազդեցությունը ամինների (պիպերիդին, դիէթիլ-, դիմեթիլամին) հետ: Ցույց է տրված, որ շնորհիվ նորմալ տեղակալման առաջանում են ալիլացետիլենային ամիններ:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### LXXIV. REACTIONS OF ALLYLACETYLENIC HALIDES WITH SECONDARY AMINES

G. R. MKHITARIAN, F. S. KINOYAN and Sh. O. BADANIAN

The interaction between primary and secondary allylpropargylic halides and amines (piperidine, diethyl and dimethylamines) has been studied.

As a result of normal substitution reactions allylacetylenic amines have been formed.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Օ. Բադանյան, Փ. Տ. Կինոյան, Գ. Ր. Մխիտարյան, Ա. Ս. Խրիմյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 31, 878 (1978).
2. Գ. Ր. Մխիտարյան, Փ. Տ. Կինոյան, Ա. Ս. Խրիմյան, Մ. Օ. Բադանյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 32, 113 (1979).
3. Տ. Ա. *Vartanyan*, Մ. Օ. *Badanyan*, *Angew. Chem.*, 75, 103 (1963).
4. Տ. Ա. *Vartanyan*, Մ. Օ. *Badanyan*, Ա. Վ. *Мушегян*, *Изв. АН Арм.ССР*, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964).
5. Տ. Ա. *Vartanyan*, Մ. Ր. *Бархударян*, Մ. Օ. *Баданян*, *ЖОрХ*, 3, 1967 (1968).
6. Մ. Օ. *Баданян*, Մ. Դ. *Восканян*, Գ. Գ. *Худоян*, *Արմ. քիմ. թ.*, 23, 804 (1970).
7. Մ. Օ. *Баданян*, Տ. Ա. *Вартанян*, Մ. Ր. *Бархударян*, Ա. Ա. *Геворкян*, *Արմ. քիմ. թ.*, 24, 232 (1971).
8. F. *Straus*, L. *Kollek*, W. *Heyn*, Replacement of positive hydrogen by halogen, *Ber.*, 63B, 1868 (1930); *C. A.*, 25, 71 (1931).