ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒՄԸ ԳԻՆԵԹԹՎԻ ԱՂԵՐԻ ՄԻՋԵՎ

I. ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒՄԸ ԳԻՆԵԹԹՎԻ ԴԻԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՎ ԴԻՆԱՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԱՂԵՐԻ ՄԻՋԵՎ

Հ. Վ. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ, Գ. Լ. ԿԱՄԱԼՈՎ,
Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ, Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Ս. ՎԱԳԱՆՍԱՐՅԱՆ

Առաջարկված է սեգնետյան (Na, K-գինեթթվական) աղի ստացման նոր արդյունաբերական մեթոդ։

ԴԱԿ—1—1 իզոթերմիկ կալորիմետրով որոշված է գինեթթվի դինատրիումական և դիկալիումական չեզոք աղերից սեգնետյան աղի առաջացման ջերմությունը։

CATION EXCHANGE BETWEEN TARTRATES

I. CATION EXCHANGE BETWEEN DISODIUM AND DIPOTASSIUM TARTRATES

G. V. BADASSIAN, S. M. GABRIELIAN, G. L. KAMALOV,
A. V. MUSHEGIAN, G. G. GRIGORIAN and A. S. VAGANSARIAN

A new method for the production of potassium and sodium tartrates has been proposed.

Roentgenostructural and calorimetrical methods have been used to identify the salts by measuring the melting points and the heat which were found to be in close agreement with literature data.

The heat of formation of potassium and sodium tartrates from neutral di-sodium and di-potassium tartrates has been determined by an isothermal calorimeter DAD-1-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. B. Saubester*, Metal Finishing, 60, 49 (1962).
2. *C. R. Holt, B. J. Jonsen*, British Plastics, 37, 498 (1964).
3. *В. М.Винокуров*, Химические методы серебрения зеркал, Оборонгиз, М., 1950 стр. 35.
4. *Б. Ротрехл, З. Дитрих, И. Тамхина*, Нанесение металлических покрытий на пластмассы, Изд. «Химия», Л., 1969, стр. 35.
5. Краткая химическая энциклопедия, том IV, 2 изд., М., 1933, стр. 774.
6. X-Ray Diffraction Date Cards, ASTM.

УДК 547.320+233

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XCI. ЗАМЕЩЕНИЕ С ПЕРЕГРУППИРОВКОЙ В РЯДУ АЛЛЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДОВ. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ЕНИНОВЫХ ДИАМИНОВ

А. П. ХРИМЯН, А. В. КАРАПЕТЯН и Ш. О. БАДАНЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

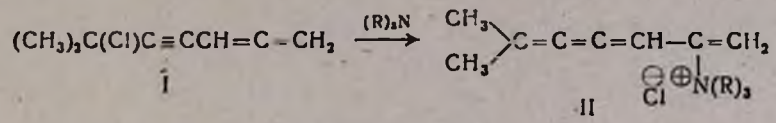
Поступило 3 XII 1981

Показано, что замещение хлора аминами в 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ине протекает с перегруппировкой с образованием винилбутатриенов. В случае диметиламина наблюдается стереоселективное образование N,N,N′,N′, 6-пентаметил-2-гептен-4-ин-2,6-диамина.

Реакция замещения-перегруппировки с участием винилацетиленовых хлоридов и аминов является одним из единичных примеров винилацетилен-бутатриеновой перегруппировки [1, 2].

В предыдущем сообщении нами указывалась возможность протекания подобной реакции в алленилацетиленовых системах [3]. В настоящей работе сделана попытка расширения области распространения вышеназванной реакции, а также синтеза функционально замещенных винилбутатриенов.

Исследования показали, что взаимодействие 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ина (I) с третичными аминами приводит к неустойчивым четвертичным аммониевым солям винилбутатриеновой структуры II—продуктам замещения с 1,5-перегруппировкой.

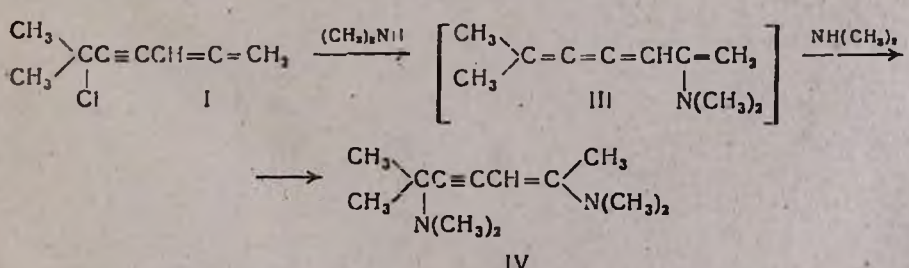


I II

IIa, $R=CH_3$, IIб, $R=C_2H_5$

В ИК спектре соединений II имеются полосы поглощения бутатриеновой группировки при 2055 $см^{-1}$ и двойной связи при 1600—1610, 890—920 и 3100—3110 $см^{-1}$.

Взаимодействие I с диметиламином при 0÷—10° и соотношении реагентов 1 : 4 приводит к N,N,N′,N′,6-пентаметил-2-гептен-4-ин-2,6-диамину (IV) с высоким выходом, т. е. с одним молем I в реакцию вступают два моля амина. Продукт эквимолярного взаимодействия исходных соединений выделить перегонкой не удалось также при уменьшении концентрации диметиламина. При этом опять-таки выделяется IV, но с меньшим выходом, а также исходный хлорид и смола. ИК спектр сырой смеси содержал полосу при 2050 $см^{-1}$, относящуюся к бутатриеновой группировке. На основании этих данных нами предлагается следующая схема реакции:



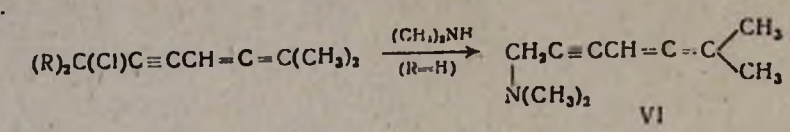
I III

IV

Первая стадия представляет собой замещение-перегруппировку, протекающую связыванием амина с *sp*-гибридизированным атомом алленовой системы и приводящую к винилбутатриеновому амину III. На второй ступени происходит 1, 6-присоединение диметиламина к III с образованием енинового диамина IV. Исключительная лабильность III в условиях реакции, по-видимому, обусловлена наличием енаминной группы, которая вызывает поляризацию бутатриеновой группировки и способствует присоединению амина. Эта гипотеза легко объясняет устойчивость в аналогичных условиях простых аминобутатриеновых [1] и ви-

нилбутатриеновых четвертичных аммониевых солей, у которых отсутствует енаминная группа.

В пользу предположения о том, что на первой стадии взаимодействия I с диметиламином имеет место винилацетилен-бутатриеновая перегруппировка, свидетельствует инертность хлорида Va и факт образования продукта замещения без перегруппировки из Vб в условиях реакции.



VI

Va. R=CH_3, Vб. R=H

В обоих случаях перегруппировка не наблюдается, по-видимому, вследствие повышенной плотности электронного облака на центральном *sp*-гибридизированном атоме углерода алленовой системы.

Заслуживает внимания тот факт, что ПМР спектр енинового диамина IV содержит пять синглетов. Основываясь на литературных данных [4, 5], можно было с уверенностью предположить, что E- и Z-изомеры IV должны давать существенно различные ПМР спектры, отличающиеся по крайней мере химическими сдвигами заместителей у двойной связи. Следовательно, наблюдаемое количество сигналов свидетельствует о наличии одной из геометрических форм, поскольку в случае смеси E- и Z-изомеров спектр существенно усложнился бы. К сожалению, имеющиеся спектральные данные не позволяют остановить выбор на одном конкретном изомере. Прибегая к помощи литературных данных ПМР спектров E- и Z-диметил-1-пентен-3-инпаминов, содержащих синглеты от $N(CH_3)_2$ при 2,74 и 2,45 *м. д.* соответственно [4], можно сделать предположение о реализации E-конфигурации енинового диамина IV, имеющего в ПМР спектре сигнал от аналогичной группы при 2,75 *м. д.*

Экспериментальная часть

ИК спектры получены в тонком слое или в растворе CCl_4 на приборе UR-20. Приведены полосы поглощения ν и δ в $см^{-1}$. Масс-спектр диамина IV снят на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 20 *эВ*, температура напуска 60°. Спектры ПМР получены в растворах D_2O (II а и б) и CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц*. Значения химических сдвигов приведены в *м. д.* шкалы δ относительно ТМС (внутренний стандарт). УФ спектр IV снят в этаноле на приборе «Specord».

6-Метил-4,5-гептадиен-2-ин-1-ол, необходимый для получения хлорида Vб, синтезирован по известной методике [6] взаимодействием пропаргилового спирта и 3-хлор-3-метил-1-бутина. Выход 20,5%, т. кип. 78—80°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5365. Найдено %: C 79,66%; H 8,06. $C_8H_{10}O$. Вычислено %: C 79,33; H 7,44. ИК спектр: 1968 (CH=C=C), 2228 (—C≡C—). ПМР спектр: 1,63 д (6H, J=3 *Гц*), 3,6 с. ушир. (1H), 4,2 д (2H, J=2,5 *Гц*), 5,15 с. м. (1H).

1-Метилиден-5-метил-2,3,4-гексатриенилтриметиламмоний хлористый (IIа). К 3 *г* (0,021 моля) хлорида I [7] добавляют 1,23 *г* (1,021

моля) триметиламина при—10°. Смесь выдерживают при 0° и закрытой склянке 1 сутки, образовавшуюся соль фильтруют, промывают абс. эфиром и высушивают в вакууме. Получают 3,6 *г* (85,7%) IIа в виде белых, гигроскопических кристаллов, темнеющих и разлагающихся на воздухе и при нагревании. Найдено %: C 66,11; H 9,01; N 7,07; Cl 17,45. $C_{11}H_{18}NCl$. Вычислено %: C 66,16; H 9,02; N 7,01; Cl 17,79. ИК спектр: 2055 $\left(\diagup C=C=C=CH\right)$, 1610, 890, 3110 $\left(\diagup C=CH_2\right)$. ПМР спектр: 1,97 м $[(CH_3)_2C]$, 3,38 с $[\overset{+}{N}(CH_3)_3]$, 5,59 м (2H), 5,9 м (1H).

1-Метилиден-5-метил-2,3,4-гексатриенилтриэтиламмоний хлористый (IIб). Смесь 1,5 *г* (0,01 моля) I и 1,05 *г* (0,01 моля) триэтиламина выдерживают 1 сутки при 0°, затем 2 суток при 20°. После обработки, аналогичной предыдущей, выделено 1,8 *г* (70,6%) IIб: т. пл. 158° (разл.). Найдено %: C 69,28; H 10,30; N 5,56; Cl 15,09. $C_{14}H_{24}NCl$. Вычислено %: C 69,56; H 9,93; N 5,79; Cl 14,69. ИК спектр: 2055 $\left(\diagup C=C=C=CH-\right)$, 1600, 920 $\left(\diagup C=CH_2\right)$. ПМР спектр: 1,16 т ($\underline{CH_3}CH_2$, J=7 *Гц*), 1,97 м $[(CH_3)_2]$, 3,56 кв. ($CH_3\underline{CH_2}$, J=7 *Гц*), 5,57 м (2H), 5,85 м (1H). Найдено %: C 74,45; H 11,12; N 13,9. $C_{13}H_{22}N_2$. Вычислено %: C 74,22;

Взаимодействие I с диметиламином. а) К смеси 9 *г* (0,063 моля) хлорида I и 30 *мл* абс. эфира добавляют при—5° 11,3 *г* (0,25 моля) диметиламина. Смесь выдерживают в закрытой ампуле при 0° 24 *ч*, затем ампулу вскрывают, содержимое разбавляют абс. эфиром, фильтруют и перегоняют. Выделяют 7,8 *г* (63,9%) IV, т. кип. 89—90°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5315. Найдено %: C 74,45; H 11,12; N 13,9. $C_{12}H_{22}N_2$. Вычислено %: C 74,22; H 11,3; N 14,4. ИК спектр: 2180, 2210 (—C≡C—), 3060, 1610 $\left(-CH=C\diagup\right)$. ПМР спектр: 1,30 с $[(CH_3)_2C]$, 2,0 с. ушир. ($CH_3C=$), 2,19 с $[(CH_3)_2N-\underset{|}{C}]$, 2,75 с $[(CH_3)_2N-C=CH]$, 4,08 с. ушир. (—CH=). УФ спектр: λ 343 *нм* (ε=14000). M=194 (масс-спектрометрически).

б) К смеси 3 *г* (0,021 моля) хлорида I и 10 *мл* абс. эфира при—5° добавляют 0,9 *г* (0,021 моля) диметиламина. Вышеописанным образом выделяют 1,2 *г* (40%) хлорида I, т. кип. 33—35°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5130; 1,0 *г* (24,6%) IV, т. кип. 90—91°/1 *мм*. Остаток после перегонки 1,1 *г*.

в) К смеси 3 *г* (0,021 моля) хлорида I и 10 *мл* абс. эфира при—5° добавляют 0,45 *г* (0,01 моля) диметиламина. Через 15 *мин* смесь фильтруют, от фильтрата удаляют эфир на холоду, добавляют 5 *мл* CCl_4 и снимают ИК спектр. Обнаружена полоса при 2050 $см^{-1}$.

7-Хлор-2-метил-2,3-гептадиен-5-ин (Vб). К смеси 4,2 *г* (0,022 моля) *п*-толуолсульфохлорида и 15 *мл* ДМФА в токе азота добавляют по каплям 1,6 *г* (0,02 моля) сухого пиридина, затем при 25—28° 2,5 *г* (0,02 моля) 6-метил-4,5-гептадиен-2-ин-1-ола. Полученную смесь перемешивают в атмосфере азота 4 *ч* при 25°, затем добавляют 5 *г* безводного хлористого лития и нагревание продолжают еще 2 *ч* при 40—45°. Смесь выливают в 30 *мл* ледяной воды, экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают водой, 5% HCl, водой и высушивают над $CaCl_2$. После удаления

эфира и перегонки остатка в вакууме получают 1,9 *г* (67,8%) Vб, т. кип. 45—48°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5470. Найдено %: C 68,73; H 6,53; Cl 25,23. C_8H_9Cl. Вычислено %: C 68,32; H 6,40; Cl 25,26. ИК спектр: 1960 $\left(-CH=C=C\diagup\right)$, 2230 (—C≡C—). ПМР спектр: 1,72 д (6H, J=3,5 *Гц*), 4,3 д (2H, J=2,5 *Гц*), 5,18 м (1H).

6-Метил-4,5-гептадиен-2-инилдиметиламин (VI). К смеси 0,5 *г* (0,0035 моля) Vб и 4 *мл* абс. эфира добавляют 0,64 *г* (0,014 моля) диметиламина при —5° ÷ —10°. Смесь выдерживают при 0° 24 *ч*, затем фильтруют и перегоняют. Выделяют 0,5 *г* (96,1%) VI, т. кип. 53—55°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5165. Найдено %: C 80,43; H 10,12; N 9,43. $C_{10}H_{15}N$. Вычислено %: C 80,53; H 10,06; N 9,39. ИК спектр: 1965 $\left(\diagdown C=C=CH\right)$ 2210, 2230 (—C≡C—). ПМР спектр: 1,78 д (6H, J=3 *Гц*) 2,24 с (6H), 3,32 д (2H, J=2 *Гц*), 5,1 м (1H). В аналогичных условиях хлорид Va, синтезированный по [7], с диметиламином не реагирует.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XCI. ՄԻ ՇԱՐՔ ԱԼԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՏԵՂԱԿԱԼՈՒՄ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՄԲ ԵՆԻՆԱՅԻՆ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍՏԵՐԵՈԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶ

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

Ցույց է տրված, որ 6-քլոր-6-մեթիլ-1, 2-հեպտադիեն-4-ինում քլորի տեղակալումն ամիններով ընթանում է վերախմբավորմամբ՝ առաջացնելով վինիլբուտատրիեններ։ Դիմեթիլամինի դեպքում նկատվում է N, N, N′, N′-6-պենտամեթիլ-2-հեպտեն-4-ին-2, 6-դիամինի ստերեոընտրողական առաջացում։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XCI. SUBSTITUTION-REARRANGEMENT REACTION IN THE SERIES OF ALLENYNIC CHLORIDES. STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF ENYNIC DIAMINES

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

It has been shown, that the substitution of chlor atom in 6-chloro-6-methyl-1,2-heptadien-4-yne by amines proceeds through the rearrangement, leading to vinylbutatrienes. In the case of dimethylamine the stereoselective formation of N,N,N′,N′,6-pentamethil-2-hepten-4-yn-2,6-diamine is observed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *S. A. Vartanian, Sh. O. Badanian*, Angev. Chem., 75, 1034 (1963).
2. *Ш. О. Баданян, А. П. Хримян*, Арм. хим. ж., 27, 625 (1975).
3. *А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 34, 40 (1981).
4. *А. А. Перов, И. А. Маретина, И. А. Погоржельский*, ЖОрХ, 2, 1757 (1966).
5. *M. Bertrand, Ch. Rouver*, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 220.
6. *A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot*, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 913.
7. *А. П. Хримян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 31, 682 (1978).