

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS
CLIV. THE BASIC CLEAVAGE OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
A PHTHALIMIDO GROUP

T. A. SAAKIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN and A. T. BABAYAN

The basic cleavage of 1-trimethylammonium-4-phthalimido-2-butene and 1-trimethylammonium-2-phthalimidoethane bromides has been studied. It has been shown that if in the case of the former the phthalimido group was mainly eliminated, then the tertiary amine was eliminated in the case of the former.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972)
2. H. S. Gutowsky, C. H. Holt, J. Am. Chem. Soc., 72, 4677 (1950).
3. А. Х. Гюльназарян, А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 222 (1972).
4. Словарь орг. соед., т. III, ИЛ, М., 1949, стр. 474.
5. Справочник химика, т. II, Изд. «Химия», М., 1964, стр. 1062.
6. S. Gabriel, Ber., 53B, 1985 (1920).
7. Словарь орг. соед., т. III, ИЛ, М., 1949, стр. 477.

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 522—527 (1982 г.).

УДК 547.366

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXVIII. СИНТЕЗ И ПРОТОТРОПНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ
АЛЛИЛВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А. Н. СТЕПАНЯН, Г. Б. ОГАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1981

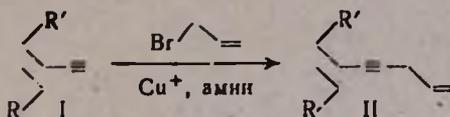
Разработан метод синтеза замещенных диеналленов на основе прототропии аллилвинилацетилена и его производных.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Катализируемая основаниями прототропия алкинов является удобным методом построения молекул с кумулированными кратными связями, в том числе природного происхождения [1]. Изомеризации указанного типа использованы для получения еналленов, ряд представителей которых обнаружен в растительном мире [2]. Нам казалось целесообразным применить прототропную изомеризацию для синтеза диеналленов—соединений, представляющих не только большой теоретический, но и практический интерес [3]. В качестве исходных компонентов были выбраны аллилвинилацетилены. В процессе работы выяснилось, что известные методы синтеза последних по реакции Иоцича из винилэти-

нилмагнийбромида и галогенидов аллильного типа [4], а также дегидратацией аллилпропаргильных карбинолов [5] не обеспечивают хороших выходов и достаточной чистоты целевых продуктов.

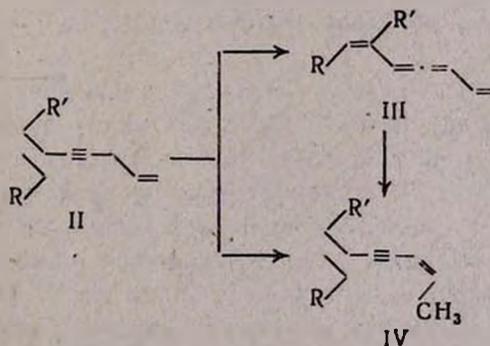
В поисках удобных путей синтеза аллилвинилацетиленов обнаружено, что наиболее приемлемым методом является алкилирование енинов аллильными галогенидами в присутствии ионов одновалентной меди [6]. Было установлено, что терминальные енины I гладко реагируют с бромистым аллилом в диметилформамиде, причем процесс катализируется координированными комплексами ионов одновалентной меди. В качестве лигандов были использованы три- и диэтиламины. При этом выходы аллилвинилацетиленов II достигают 60—80%.



Ia, IIa, R=R'=H; Iб, IIб, R'=H, R=CH₃; Iв, IIв, R и R'=тетраметилен.

Максимальные выходы и высокая чистота продуктов получаются при использовании стехиометрических количеств исходных соединений, причем при применении бромистой меди выходы аллилвинилацетиленов на 10—15% больше, чем при применении хлористой меди.

Исследования показали, что аллилвинилацетилены II легко подвергаются прототропии при их предварительном нагревании при 30° до вакуумной перегонки, в присутствии каталитических количеств едкого кали. Как и ожидалось, процесс подчиняется общему правилу, сформулированному Ингольдом и сотр. [7], т. е. наиболее быстро образуются структурные изомеры, обладающие наименьшей термодинамической устойчивостью, в данном случае — диеналлены III. В случае аллилпропенил- и аллилциклогексенилацетиленов удается получить диеналлены IIIб и IIIв с 91,4 и 86,6% чистотой, соответственно, а в случае аллилвинилацетилена содержание IIIа в смеси не превышает 80,0% (табл. 1).



IIIa, IVa, R=R'=H; IIIб, IVб, R=CH₃, R'=H; IIIв, IVв, R=R'=тетраметилен.

Количество диеналленов достигает максимума при предварительном нагревании в течение 15—30 мин (табл. 1). Важным моментом изученного превращения является то обстоятельство, что при увеличении времени контакта углеводорода с основанием в основном наблюдается дальней-

шая многоступенчатая прототропия с образованием диенинов IV преимущественно с *цис*-конфигурацией пропенильной группы.

Таблица 1

Прототропия аллилвинилацетиленов II

Исходное соединение	Время контакта с КОН, мин	% содержание II, III и IV в полученной смеси			n_D^{20}	d_4^{20}	Т. перегонки, °С/мм
		IIa	IIIa	IVa			
IIa	15	62,7	35,2	2,1	1,4960	0,7925	28/18
	30	14,4	67,3	18,3	1,5140		25/18
	45	—	80,0	20,0	1,5180		27/28
	60	—	56,7	43,3	1,5190		27/27
IIIa	15	3,8	91,4	4,8	1,5130	0,7867	29/16
	30	—	49,2	50,8	1,5150		30/24
	45	—	12,48	87,52	1,5170		42/25
	60	—	10,8	89,2	1,5175		42/25
IVa	15	62,4	30,6	7,0	1,5390	0,8840	67/2
	30	4,3	86,63	9,07	1,5495		69/2
	45	—	67,3	32,7	1,5490		68/2
	60	—	2,0	98,0	1,5554		72/2

Таким образом, рассмотрение полученных данных по прототропии аллилвинилацетилена и его замещенных аналогов позволяет заключить, что реакция может служить приемлемым методом синтеза замещенных диеналленов.

Экспериментальная часть

Чистота соединений контролировалась методом ГЖХ на приборе ЛХМ-8М (модель 5) с катарометром, колонка 1 м × 3 мм, наполнитель 5% SE-30 на хроматоне N-AWDMCS, газ-носитель—гелий (60 мл/мин). Спектры ПМР получены на приборе «Perkin-Elmer R-12 В» с рабочей частотой 60 МГц. Растворитель—тетрахлоруглерод. ИК спектры сняты на UR-20.

Аллилвинилацетилен IIa. В условиях интенсивного перемешивания при $-5 \pm 0^\circ$ смесь 40 мл ДМФА, 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина, 14,4 г (0,1 моля) CuBr и 1 г солянокислого гидроксиламина продувают азотом. Через 25—30 мин при той же температуре пропускают ток моновинилацетилена (20 мл), после чего перемешивают еще один час и добавляют 12,1 г (0,1 моля) бромистого аллила. Реакционную смесь нагревают 2 ч при 40° , обрабатывают насыщенным раствором NaCN . Образовавшуюся массу фильтруют, фильтрат экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают разбавленной соляной кислотой, высушивают над MgSO_4 . После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 5,6 г (60,8%) 1,6-гептадиен-3-ина (IIa), т. кип. $27^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,4720 [4]. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,0 д. д. ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J_1 5,0, $J_2 = J_3 = 1,2$ Гц), 5,0—6,2 м ($\text{CH}=\text{CH}_2$, 6H).

ИК и ПМР спектры дивиналленов и винилпропенилацетиленов

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (J , Гц)
IIIa и IVa	$\nu_{\text{max}} = 3090$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1640, 1625 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) $\nu_{\text{max}} = 3105, 3030$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2190 ($\text{C}=\text{C}$), 1630, 1600 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	4,8–6,2 м ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, 8H), 1,76 д. д $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right) \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}\equiv\text{C} \end{array}$, 3H, J_1 6, J_2 1), 1,68 д. д $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right) \begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$, 3H, J_1 6, J_2 1)
IIIб	$\nu_{\text{max}} = 3090, 3030$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1640, 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.) 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$)	1,88 д. д ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$, 3H, $J_1=J_2$ 1,2), 4,9–6,1 м ($\text{CH}_2=\text{CCH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, 7H)
IVб	$\nu_{\text{max}} = 3100, 3030$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2190 ($\text{C}=\text{C}$), 1645, 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.) $\nu_{\text{max}} = 990, 955, 930, 895$ ($-\text{CH}=\text{}$)	1,83 д. д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, 3H, J_1 7, J_2 1,5), 1,9 м ($\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$, 3H), 5,23 м ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 2H), 5,63 д. кв ($\text{HC}=\text{CHCH}_3$, 1H, J_1 10,6, J_2 1,5), 5,95 д. кв ($\text{CH}=\text{CHCH}_3$, 1H, J_1 10,6, J_2 7)
IIIв	$\nu_{\text{max}} = 3095$ ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1620 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.) $\nu_{\text{max}} = 990, 925, 905$ ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)	1,6 м ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 4H), 2,2 м ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 4H), 4,9–6,2 м ($\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, $\text{HC}=\text{}$, 6H)
IVв	$\nu_{\text{max}} = 3030$ ($-\text{CH}=\text{}$), 2190 ($\text{C}=\text{C}$), 1625, 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,6 м ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 4H), 1,72 д. д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, 3H, J_1 6, J_2 1), 1,78 д. д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, 3H, J_1 6, J_2 1), 2,1 м ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 4H), 5,3–6,2 м ($\text{HC}=\text{}$, 3H)

* Спектры ПМР IIIa и IVa сняты в смеси

Аллилизопропенилацетилен IIб. Аналогично предыдущему из 7,2 г (0,11 моля) CuBr , 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина, 1 г солянокислого гидроксилamina и 12,1 г (0,1 моля) бромистого аллила в 40 мл ДМФА получают 8,4 г (79,2%) 2-метил-1,6-гептадиен-3-ина (IIб), т. кип. $28^\circ/11 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4710 [4]. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,68 д. д (CH_2 , $J_1=J_2=1,5 \text{ Гц}$), 2,97 д. м ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$, J 5,5), 5,0—5,45 м ($\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5,5—6,1 д.



д. т ($\text{CH}=\text{C}$, J_1 17, J_2 9, J_3 5,5 Гц).

Аллилциклогексенилацетилен IIв. Аналогично из 21,2 г (0,2 моля) этилциклогексана, 19,9 г (0,2 моля) CuCl , 2 г солянокислого гидроксилamina, 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина и 24,2 г (0,2 моля) бромистого аллила в 100 мл ДМФА получают 18 г (60,8%) 1-(1-циклогексенил)-4-пентен-1-ина (IIв), т. кип. $65^\circ/1,5 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5170, d_4^{20} 0,8896. Найдено %: С 90,04; Н 9,87. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$. Вычислено %: С 90,39; Н 9,61. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3100—3030 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2190 ($\text{C}=\text{C}$), 1645—1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,5 м ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1,28 м ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H), 4,8—5,3 м ($=\text{CH}_2$, 2H), 5,5—6,1 д. д. т ($\text{CH}=\text{CH}_2$, J_1 17, J_2 9, J_3 5,5 Гц), 5,9 м ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCH}_3$, 1H, перекрывается с предыдущим сигналом).

Прототропная изомеризация аллилалкенилацетиленов IIа-в. В колбу Фаворского помещают 0,03 моля алкенилаллилacetилена и 0,01 г свежепротертого порошкообразного едкого кали. Смесь оставляют под давлением 160 мм при 30° и анализируют через определенные промежутки времени с помощью ГЖХ, после чего перегоняют под уменьшенным давлением. Условия реакции и соотношение полученных продуктов III и IV в полученной смеси приведены в табл. 1.

ИК и ПМР данные диеналленов IIIа-в и аллилпропенилацетиленов IV а-в приведены в табл. 2.

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXVIII. ԱԼԻԿԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՈՒ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻԹԵԶԸ ԵՎ ՊՐՈՏՈՏՐՈՊ ՎԵՐԱԿՐԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Գ. Բ. ՕԶԱՆՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Առաջարկվել է ալիլվինիլացետիլենային միացությունների պրոտոտրոպ վերախմբավորման միջոցով դիվինիլալենային ածխաջրածինների ստացման եղանակ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXVIII. SYNTHESIS AND PROTOTROPIC REARRANGEMENT OF ALLYL-VINYLAETYLENE AND ITS DERIVATIVES

A. N. STEPANIAN, G. B. OGANIAN and Sh. O. BADANIAN

A simple and convenient method of divinylallenic hydrocarbon synthesis by a prototropic rearrangement of allylvinylacetilenes has been proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. О. Баданян, Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 33, 899 (1980).
2. И. З. Эгенбург, Усп. хим., 47, 900 (1978).
3. К. Е. Sahulte, J. Sci. Industr. Res., 24, 470 (1965).
4. А. А. Петрова, Ю. Н. Порфирьева, К. С. Мингальева, Н. И. Светлова, ЖОрХ, 31, 3525 (1961).
5. Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 501 (1978).
6. C. S. L. Baker, S. R. Landor, P. D. Landor, J. Chem. Soc., 1965, 4659.
7. A. G. Catchpole, E. D. Hughel, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1948, 11.

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 527—533 (1982 г.).

УДК 547.233+547.316+546.492+547.37

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХС. МЕТОКСИ-, АЦЕТОКСИ- И АМИНОМЕРКУРИРОВАНИЕ- ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГКСЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

С. Ж. ДАВТЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 XI 1981

Установлено, что метоксимеркурирование-демеркурирование циклогексенилацетиленов приводит к метил-1-циклогексенилкетону (V) и метил-1-циклогексенилкарбинолу (VI), а ацетоксимеркурирование-демеркурирование—к диеновым ацетатам. Показана возможность непосредственного аминирования циклогексенилацетиленов.

Табл. 1, библиографические ссылки 7.

Изучение электрофильного присоединения различных нуклеофильных реагентов к изопропенилацетилену в присутствии ацетата ртути как в полярных, так и в аполярных растворителях позволило установить, что в ряде случаев образование конечных продуктов реакции происходит посредством вторичных превращений первоначально образующихся аддуктов. Ход реакции зависит от природы нуклеофила и растворителя, мольных отношений исходных веществ, а также процесса восстановления промежуточных ртутноорганических соединений [1—3].

В свете полученных данных представлялось целесообразным расширить область применения этой реакции, в частности, вовлечением циклогексенилацетиленов в процессы алкокси-, ацетокси- и аминимеркурирования и демеркурирования. Исследования показали, что при метоксимеркурировании и демеркурировании циклогексенилацетиленов в отличие от изопропенилацетиленов, где получают ненасыщенные кетали [1], основными продуктами взаимодействия являются продукты гидратации тройной связи—метил-1-циклогексенилкетон (V) (35,6%) и продукт его восстановления—метил-1-циклогексенилкарбинол (VI) (33,8%).

Можно предположить, что V получен в результате непосредственного гидроксимеркурирования-демеркурирования циклогексенилацетиленов (сх. 1) или присоединения метанола к интермедиату II с промежу-