

281. J. S. Brimacombe, J. A. Miller, U. Zakir, Carbohydr. Res., 44, C9 (1975).  
 282. J. S. Brimacombe, J. A. Miller, U. Zakir, Carbohydr. Res., 49, 233 (1976).  
 283. S. Gzerneci, B. Georgoulis, C. Provelenghiou, Tetrah. Lett., 1979, 4841.  
 284. G. B. Bachman, M. L. Whitehouse, J. Org. Chem., 32, 2303 (1967).  
 285. W. T. Jr. Miller, M. B. Freedman, J. Am. Chem. Soc., 83, 180 (1963).  
 286. C. G. Krespan, J. Org. Chem., 25, 105 (1960).  
 287. P. E. Aldrich, E. G. Howard, W. J. Linn, W. J. Middleton, W. H. Sharkey, J. Org. Chem., 28, 184 (1963).  
 288. B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, B. J. Martynov, I. L. Knunyants, Tetrah. Lett., 1970, 1387.  
 289. Ю. В. Киссин, И. П. Белецкая, ВМС, (Б) 11, 297 (1969).  
 290. И. П. Белецкая, А. Н. Рябцев, ВМС, (Б) 17, 75 (1975).  
 291. Пат. США № 3. 294. 830; РЖХ, 11Н159 (1968).  
 292. M. Kurbanov, A. V. Semenovskiy, W. A. Smit, L. V. Shmelev, V. F. Kucherov, Tetrah. Lett., 1972, 2175.  
 293. J. D. Fourneron, M. Julla, J. Chem. Res. Microfiche, 1978, 5417; РЖХ, 21Ж34 (1980).  
 294. M. Julla, J. D. Fourneron, Tetrah., 32, 1113 (1976).  
 295. T. R. Hoye, M. J. Kurth, J. Org. Chem., 44, 3461 (1979).

Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 430—434 (1984 г.)

УДК 547.311+547.23

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СХVIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВ С АМИНАМИ. СИНТЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И СТЕРЕОХИМИЯ

А. П. ХРИМЯН, А. В. КАРАПЕТЯН, С. К. ВАРДАПЕТЯН  
и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

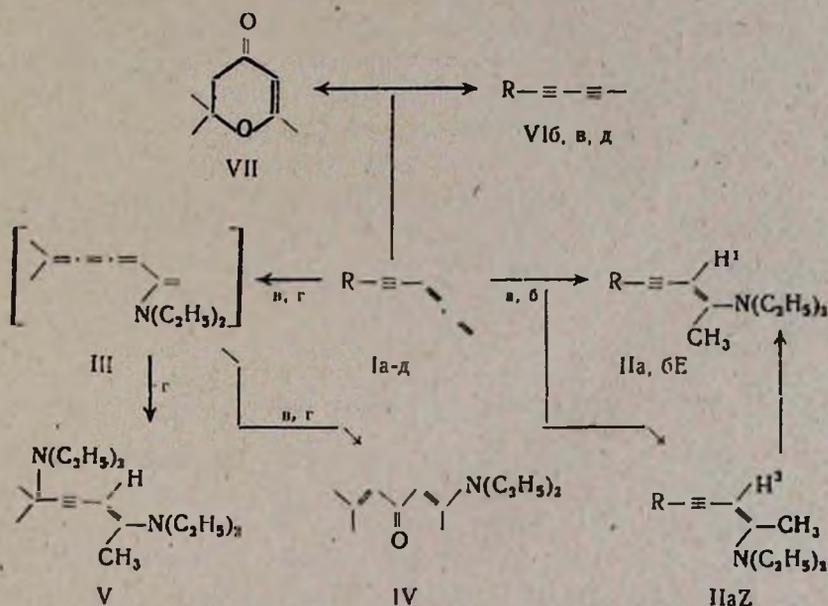
Поступило 8 VIII 1983

Присоединение вторичных аминов к алленилацетиленам в ТГФ протекает нестереоселективно по алленовой группировке с образованием E- и Z-аминоэтиленов. В условиях реакции происходит изомеризация Z-изомера в более стабильный E-изомер. В водной среде наблюдаются два конкурирующих процесса—изомеризация в сопряженные диацетилены и циклогидратация в 2,2,6-триметил-2,3-дигидро-4-пиратон.

Библ. ссылок 11.

С помощью реакций замещения и присоединения с участием алленилацетиленов и аминов ранее нами были синтезированы ениловые диамиды, диениновые амины [1] и аминодивинилкетоны [2] с E-конфигурацией енаминной группировки  $RCH=C(CH_3)N(R')_2$ . Возможность стереоселективного создания этого фрагмента подтверждается и в настоящей работе проведением взаимодействия 6-метил-1,2,6-гептатриен-4-ина (Ia) и 4,5-гексадиен-2-нилэтилового эфира (Iб) с диэтиламино в ТГФ. На примере Ia показано, что присоединение диэтиламина по алленовой группировке протекает нестереоселективно, приводя к смеси IIaE- и IIaZ-изомеров. В пользу этого говорят данные ПМР спектра смеси, в котором сигнал  $H^1$  E-изомера проявляется в более слабом поле

( $\delta \text{H}^1$  4,11 м. д.) по сравнению с сигналом  $\text{H}^2$  Z-изомера ( $\delta \text{H}^2$  3,96 м. д.). Протоны этильных групп изомера IIaZ резонируют в более слабых полях, а метильной группы — в более сильном по сравнению с IIaE-изомером. Различия в химических сдвигах указанных групп коррелируются с литературными данными ПМР спектров аминокениновых систем [3, 4]. Примечательно, что первоначально образующаяся с соотношением 3:1 смесь IIaE и IIaZ в условиях реакции со временем полностью превращается в IIaE. Наблюдаемая изомеризация Z-формы в E отличается от литературной аналогии на аминокенинах [4] легкостью протекания, вероятно, обусловленной большим неперделым характером аминокениновой системы. Таким образом, высокая конфигурационная чистота продуктов присоединения аминов к алленилацетиленам обусловлена большей термодинамической устойчивостью E-формы по сравнению с Z-формой. Это справедливо, по всей вероятности, и в случаях ениновых диаминов [1] и аминокенинов [2].



а  $\text{R}=\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ ; б  $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ; в  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})$ ; г  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$ ; д Ph

В одном из предыдущих сообщений образование аминокенинов при взаимодействии 2-метил-5,6-гептадин-3-ин-2-ола (Iв) с безводными аминами нами было представлено как присоединение амина по алленовой группировке, сопровождаемое перегруппировкой Майера-Шустера [2]. Однако с помощью ГЖХ и ПМР не было обнаружено никаких промежуточных соединений при проведении реакции Iв с сухим диэтиламинем в ТГФ при  $25^\circ$ . На основании литературных данных о стабильности аминокениновых спиртов в безводных средах [5] можно утверждать, что предполагаемые ранее в качестве интермедиатов б-диалкиламино-2,6-диметил-5-гептен-3-ин-2-олы в случае образования должны быть детектированы указанными методами. Что касается перегруппировок Майера-Шустера, то неизвестно ни одного случая основного катализа в случае третичных спиртов. Поэтому предложенная ранее схе-

ма кажется неправдоподобной. Более вероятным представляется взаимодействие *Iв* с аминами как замещение с перегруппировкой [1] с последующим присоединением выделившейся молекулы воды к винилбутатриеновой системе III. Достоверность второй стадии показана нами при введении в реакцию с диэтиламином 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-3-ина (*Iг*). Как известно, эта реакция в отсутствие воды протекает с промежуточным образованием винилбутатриенового амина III [1], который в данном случае присоединяет наряду с диэтиламином воду с образованием 2-диэтиламино-6-метил-2,5-гептадиен-4-она (IV). Исключительная лабильность аминовинилбутатриена в условиях реакции, по-видимому, и является причиной невозможности его обнаружения.

При взаимодействии алленилацетиленов с водными аминами происходят две конкурирующие реакции—прототропная изомеризация в сопряженные диацетилены VI и основная циклогидратация в случае *Iв*, приводящая к 2,2,6-триметил-2,3-дигидро-4-пиранону (VII). В среде водного аммиака алленилацетилены I (б, в, д) подвергаются исключительно изомеризации, что может служить препаративным способом получения метилдиацетиленов [6]. Наибольший выход (54,3%) дигидропиранона VII достигается при применении водного пиперидина, в случае которого изомеризация практически не происходит. Показано, что в условиях основной гидратации *Iв* 2-диметиламино-6-метил-2,5-гептадиен-4-он превращается в пиранон VII. Интересно, что это превращение наблюдалось также при попытке очистки аминокетона на силикагеле с применением метанола в качестве элюента. Эти данные указывают на возможность промежуточного образования аминодивинилкетона при основной гидратации *Iв*.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в  $CCl_4$  на приборе "Perkin-Elmer R-12B" с применением ГМДС в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры получены на приборе UR-20. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД (5 модель), Колонка—2 м × 3 мм, наполнитель 5% SE-30 на хроматоне N-AW DMCS (0,20—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (45 мл/мин).

1,6-Диметил-1,5-гексадиен-3-инилдиэтиламин (IIa). а) Смесь 0,3 г (0,003 моля) Ia, 0,44 г (0,006 моля) диэтиламина в 3 мл ТГФ кипятят 5 ч и перегоняют. Выделяют 0,4 г (75%) IIaE с т. кип. 90—91°/0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5750. Спектр ПМР идентичен с описанным в [1].

б) Смесь 0,5 г (0,005 моля) Ia, 0,73 г (0,01 моля) диэтиламина и 5 мл ТГФ выдерживают 2,5 ч при 25°. От части реакционной смеси удаляют ТГФ и диэтиламин и регистрируют ПМР спектр в  $CCl_4$  (д, м. д.), в котором наряду с сигналами IIaE обнаружены сигналы IIaZ—1,11 т ( $\underline{CH_2CH_2}$ ,  $J = 7,0$  Гц), 1,80 м ( $\underline{CH_2C=CH_2}$ ), 1,82 с ( $\underline{CH_2C=CH}$ ), 3,41 кв ( $\underline{CH_2CH_2}$ ), 3,96 с. ушир. ( $\underline{CH=CCH_3}$ ), 4,90 м ( $\underline{CH_2=CCH_3}$ ). Соотношение IIaE:IIaZ—3:1. Спектр ПМР реакционной смеси через 3 суток показал наличие только IIaE.

*1-Метил-5-этокси-1-пентен-3-инилдиэтиламин (116).* Из 1,22 г (0,01 моля) 16, 1,46 г (0,02 моля) диэтиламина в 3 мл ТГФ аналогично предыдущему (метод а) получают 1,1 г (75%) 116Е, т. кип. 108—110°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5325. Найдено %: С 72,61; Н 10,65; N 7,29.  $C_{12}H_{21}NO$ . Вычислено %: С 73,80; Н 10,83; N 7,16. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1590 (C=C), 2210 (C≡C), 1100, 1160, 1270 (COC). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,06 т ( $CH_2CH_2N$ ,  $J = 7,0$  Гц), 1,13 т ( $CH_2CH_2O$ ,  $J = 7,0$  Гц), 2,05 с ( $CH_2C=C$ ), 3,18 кв ( $CH_2CH_2N$ ), 3,51 кв ( $CH_2CH_2O$ ), 4,05 т (H<sup>α</sup>). 4,20 д ( $CH_2OC=C$ ,  $J_{CH, C=C} = 2,8$  Гц).

*Взаимодействие 1е с диэтиламино.* Эквимолярные количества реагентов (0,003 моля) перемешивают в ТГФ (3 мл) при 25°. Через сутки от части реакционной смеси отгоняют ТГФ и непрореагировавший диэтиламин и получают ПМР спектр в  $CCl_4$ , в котором обнаруживают сигналы 1в [7] и IV [2]. Соотношение 1в : IV—1,4 : 1. Через 3 суток реакция полностью завершается.

*Взаимодействие 1г с водным диэтиламино.* 1,4 г хлорида 1г (0,01 моля) прибавляют к раствору 1,46 г (0,02 моля) диэтиламина в 0,18 г (0,01 моля)  $H_2O$  и 4 мл ТГФ при  $-10^\circ$ . Смесь выдерживают 24 ч, экстрагируют эфиром и сушат над  $MgSO_4$ . После удаления эфира выделяют смесь V и IV с соотношением 1 : 2 по ПМР [1, 2].

*Изомеризация алленилацетиленов I (б, в, д).* 0,05 моля алленилацетилена и 20 мл 25%  $NH_4OH$  нагревают 1,5 ч при 85° в запаянной ампуле. Ампулу охлаждают, вскрывают, от содержимого удаляют большую часть аммиака и экстрагируют эфиром. После удаления эфира остаток разгоняют в вакууме. Выделяют: в случае 1б—1в6 (выход 65%) т. кип. 46—48°/1 мм [8]. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1100, 1170, 1260 (COC), 2250 (C≡C). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,14 т ( $CH_2CH_2$ ,  $J = 7,0$  Гц), 1,90 т ( $CH_2C\equiv C$ ,  $J = 1,2$  Гц), 3,48 кв ( $CH_2CH_2$ ), 4,10 кв ( $CH_2C\equiv C$ ), в случае 1в—1в6 (выход 90%) т. кип. 69—70°/1 мм, т. пл. 44—45° (гексан) [9]; в случае 1д—1д6 (выход 88%) т. кип. 80—81°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,6290 [10].

*Основная гидратация 1в.* Смесь 3,0 г (0,025 моля) 1в, 4,25 г (0,05 моля) пиперидина и 10 мл воды нагревают в запаянной ампуле 1 ч при 95°. Ампулу охлаждают, вскрывают, содержимое подкисляют 10% HCl до кислой реакции и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают раствором  $K_2CO_3$ , водой и сушат над  $MgSO_4$ . После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме выделяют: 1,9 г (54%) пиранона VII, т. кип. 51—53°/1 мм [11]. Содержание 1в6 по ГЖХ и ПМР 3%. При применении диметиламина вместо пиперидина выход VII 32,6%, а диэтиламина—40%, чистота 50%.

## ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXVIII. ԱԼԵՆԱԿԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ:  
ՍԻՆՏԵՏԻԿ ԱՍԳԵԿՏՆԵՐԸ ԵՎ ՍՏԵՐԵՈՒԲԻՄԻԱՆ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս. Ղ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴՅԱՆ

Յույց է տրված, որ երկրորդային ամինների միացումն ալենիլացետիլեն- ներին տետրահիդրոֆուրանում ընթանում է ալենային խմբավորման նկատմամբ ոչ ստերեոսելեկտիվ՝ առաջացնելով E- և Z-ամինոենյուներ: Ռեակցիայի պայմաններում տեղի է ունենում Z-իզոմերի իզոմերացում ալբիլ կայուն E-իզոմերի:

Ջրային միջավայրում նկատվում են երկու մրցակից պրոցեսներ՝ իզոմերիզացիա դեպի դուգորդված դիացետիլեններ և ցիկլոհիդրատացիա դեպի 2,2,6-տրիմեթիլ-2,3-դիհիդրո-4-պիրանոն:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### CXVIII. INTERACTION OF ALLENYLACETYLENES WITH AMINES. SYNTHETIC ASPECTS AND STEREOCHEMISTRY

A. P. KHRIMIAN, A. V. KARAPETIAN, S. K. VARDAPETIAN  
and Sh. O. BADANIAN

The addition of secondary amines to allenylacetylenes in tetrahydrofuran proceeds nonstereoselectively with regard to the allenic bond forming E- and Z-aminoenynes. Isomerization of the Z-isomer into the more stable E-isomer takes place under reaction conditions. Two competitive reactions, i. e. isomerization into conjugated diacetylenes and cyclohydration to 2,2,6-trimethyl-2,3-dihydro-4-pyranon are observed in aqueous media.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 40 (1981); 35, 153 (1982).
2. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 270 (1982).
3. А. А. Петров, И. А. Маретина, Н. А. Погоржельская, ЖОрХ, 2, 1757 (1966).
4. Б. П. Гусев, Е. А. Эльперина, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1967, 2345.
5. С. А. Вартачян, Л. В. Оганова, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 1, 37 (1965).
6. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. СССР № 979317, Бюлл. изобр. № 45 (1982).
7. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 913.
8. W. Chodkiewicz, Ann. Chim. France, (13), 2, 819. (1957).
9. А. И. Волков, Ю. М. Скворцов, Ж. А. Овсепян, Изв. АН СССР, ОХН, 1972, 536.
10. А. А. Петров, К. А. Молодова, ЖОХ, 32, 3510 (1962).
11. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. СССР № 706413, Бюлл. изобр. № 48 (1979).