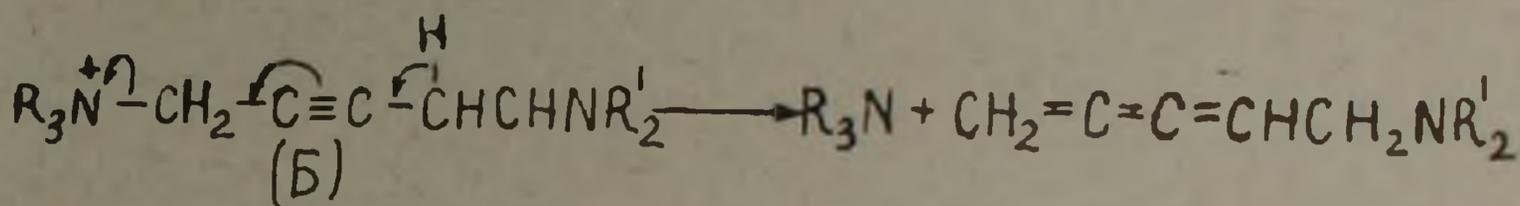
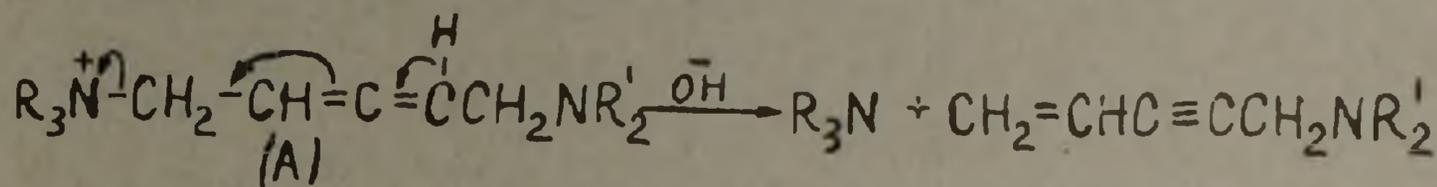


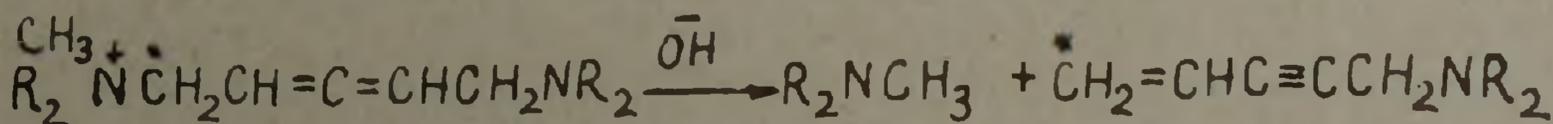
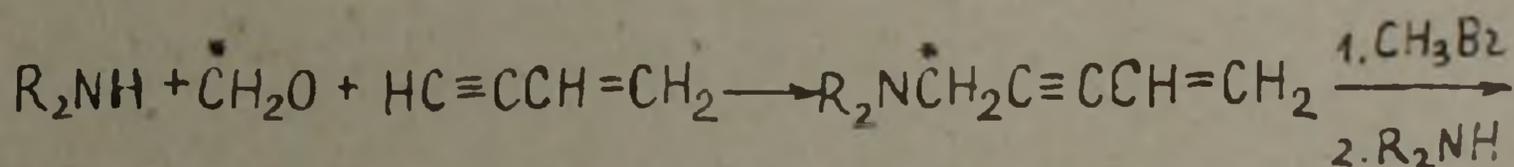
Однако, в результате щелочного расщепления продуктов присоединения вторичного амина к 1-триалкиламмоний-4-пентен-2-инам были получены 1-диалкиламино-4-пентен-2-ины. В ИКС отсутствуют поглощения ацетиленового водорода.



Вопрос последовательности реакций отщепления и изомеризации остается открытым.

Были подвергнуты щелочному расщеплению продукты взаимодействия 1-триметиламмоний-4-пентен-2-ина с диметиламином (I) с пиперидином (II), 1-диметилэтиламмоний-4-пентен-2-ина с диметиламином (III), с диэтиламином (IV), с морфолином (V), с метилаллиламином (VI), и 1-диэтилметиламмоний-4-пентен-2-ина с диметиламином (VII). Выходы 1-диалкиламино-4-пентен-2-инов высокие 55—75%. Реакция эта может иметь и препаративное значение. Она дает возможность от одного 1-диалкиламино-4-пентен-2-ина перейти к другому с нужным нам составом алкильных групп у азота.

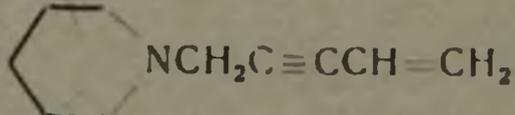
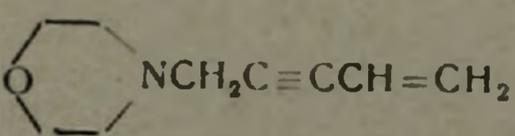
Факт обращения 4-пентен-2-инильной группы может быть использован в синтезе с мечеными атомами. Так, например, используя при синтезе исходного амина по Маниху меченый формальдегид, мы получим метку в положении—1, а затем переводя в бромалкилат и внося в реакцию со вторичным амином и подвергнув щелочному расщеплению, мы получим диалкиламино-4-пентен-2-ин с меткой в положении—5.



Естественно, аналогичным путем исходя из 1-диалкиламино-4-пентен-2-ина с заместителем в положении—1 можно перейти к 1-диалкиламино-4-пентен-2-ину с заместителем в положении—5.

Таблица

Результаты воднощелочного расщепления продуктов присоединения вторичных аминов к 1-триалкиламмоний-4-пентен-2-инам(I—VII)

Исходная соль		Вторичный амин	Продукты присоединения	Полученный 1-(диалкиламино)-4-пентен-2-ин.	Выход, %	Т. кип. °C (давл., мм)	Т. пл. пикрата, °C
$\text{CH}_3\text{N}^+\begin{matrix} \text{R} \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \\ \text{R}' \end{matrix}$	R= R'=						
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Диметиламин	I	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	71	133—135(680)	74—75
.	.	Пиперидин	II		55	78—80(8)	78—79
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Диметиламин	III	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	75	133—135(680)	74—75
.	.	Диэтиламин	IV	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	66	60—63(8)	83
.	.	Морфолин	V		64,6	84—85(5)	127—128
.	.	Метилаллиламин	VI	$\text{CH}_3\text{N}\begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{matrix}$	59	76—77(25)	71
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Диметиламин	VII	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$	64,4	133—135(680)	75

Водный раствор испытуемой соли и вторичного амина (молярное соотношение 1 : 1,2) оставляется при комнатной температуре на день. Затем из реакционной смеси под вакуумом при слабом нагревании (30—35°) отгоняются избыток амина и часть воды, после чего образовавшуюся аминоаммониевую соль (I—VII) подвергают щелочному расщеплению 25%-ным водным раствором едкого кали при 30—40°. Экстрагированием реакционной смеси эфиром выделяются соответствующие 1-диалкиламино-4-пентен-2-ины. В ИК спектре найдены частоты, характерные для пентениновой системы (1610, 2235, 3100  $\text{cm}^{-1}$ ).

Результаты приведены в таблице.

Институт органической химии  
Академии наук Армянской ССР

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ ակադեմիկոս Ա. Թ. ԲԱՅԱՅԱՆ, Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Հ. Ա. ՀԱԽՆՅԱՆ

1-դիալկիլամինա-4-պենտեն-2-ինների վերամիևացման ուսուցիչական,  
որն ուղեկցվում է պենտենինային խմբի դարձով

Նախորդ հաղորդման մեջ ցույց էր տրված, որ 1-տրիալկիլամինում-4-պենտեն-2-ինային աղերը ջրային լուծույթում հեշտությամբ միացնում են երկրորդային ամիններ, առաջացնելով 1,4- և շնչին քանակությամբ 1,2-միացման պրոդուկտներ (<sup>1</sup>):

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է միացման նշված պրոդուկտների ջրահիմնային ճեղքման ուսուցիչական ջույց է տրված, որ 1-տրիմեթիլամինում-4-պենտեն-2-ին բրոմիդի և դիմեթիլամինի (I), պիպերիդինի (II), 1-դիմեթիլ էթիլամինում-4-պենտեն-2-ին բրոմիդի և դիմեթիլ-(III), դիէթիլ-(IV), մեթիլալիլ (VI) ամինների, մորֆոլինի (V), 1-դիէթիլմեթիլամինում-4-պենտեն-2-ին բրոմիդի և դիմեթիլամինի (VII) փոխազդման պրոդուկտները կալիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթի հետ տաքացնելիս բարձր ելքերով (55—75%) առաջացնում են համապատասխան 1-դիալկիլամինա-4-պենտեն-2-իններ:

Արդյունքները բերված են աղյուսակում:

Այս ուսուցիչական կարող է ունենալ պրեպարատիվ նշանակություն:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿՈՆՍԻՐՅԱՆ

<sup>1</sup> С. Т. Кочарян, О. А. Ахинян, А. Т. Бабаян, ЖОРХ, 9, 678 (1973). <sup>2</sup> А. Г. Бабаян, Т. А. Азизян, Г. Т. Бабаян и А. Абрамян, Уч. записки ЕГУ естеств. науки, 1 (105), 43 (1967). <sup>3</sup> М. Г. Инджикян, Г. Т. Мартиросян, Р. А. Айвазова, Р. А. Хачатрян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж. 19, 693 (1966).