ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXI, № 6, 1978

УДК 547.1+547.315.1

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XLVIII. БУТАТРИЕН-ЕНИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ. НОВЫЙ ВИД ГАЛЛОТРОПИИ

М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

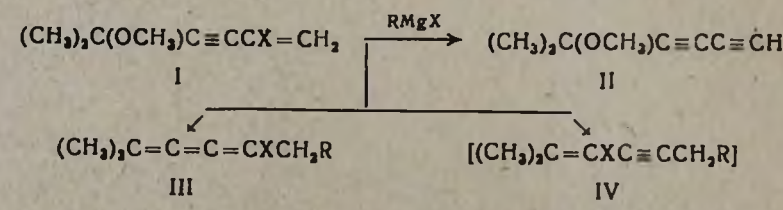
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 IX 1977

Впервые обнаружены перегруппировка, а также перегруппировка-обмен галогена при sp^2 гибридизованном атоме углероде в бутатриеновых галогенидах.
Табл. 1, библ. ссылок 4.

За последние несколько лет нами проведено систематическое исследование реакций замещения функционально замещенных винилпропаргиловых галогенидов и эфиров. Выяснено, что конкуренция между нормальным и аномальным замещением в случае галогенидов в основном определяется электронными эффектами заместителей [1], а в случае эфиров на первый план выдвигаются пространственные факторы [2]. Среди исследованных многообразных непредельных систем особенно интересны α-галогенвинилпропаргильные галогениды, обладающие самой высокой реакционной способностью [3]. Нас заинтересовало поведение этих галогенидов, а также сходно построенных эфиров по отношению к реактиву Гриньяра.

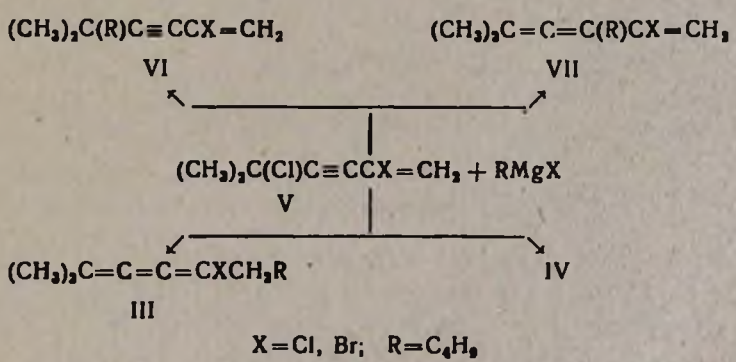
Проведенные опыты показали, что α-галогенвинилацетиленовые эфиры I по сравнению с винилацетиленовыми эфирами взаимодействуют с реактивом Гриньяра в более мягких условиях. При этом независимо от строения алкильного остатка магнийорганического соединения атаки нуклеофила на ацетиленовый углерод не наблюдается. Изучение продуктов реакции методами ГЖХ, ИК и ПМР спектроскопии показало, что они представляют собой метиловый эфир диметилдиацетиленилкарбинола (II, продукт дегидрогалогенирования) и трудноразделимую смесь, содержащую в большинстве случаев (по данным ИКС) галогениды кумуленового строения III (продукты 1,5-замещения, табл.).



Таблица

R	*изо*-C_3H_7	*изо*-C_4H_9	C_2H_5	C_4H_9	*изо*-C_5H_{11}
X	Cl	Cl	Br	Br	Br
ИКС продуктов замещения, $см^{-1}$	2220, 1646	2220, 2072	2225, 1655	2220, 1655, 2065	2200, 1660, 2065
Т. перег., °С/*мм*	50—60/1,5	69—72/1	61—74/4	75—80/1,5	95—100/2

Представляет особый интерес, что во всех сериях опытов было зафиксировано (по ИКС, табл.) образование винилацетиленового галогенида IV с нереакционноспособным атомом галогена, составляющего основную часть смеси. ИК спектр, $см^{-1}$: C≡C 2220—2225, C=C 1646—1663, и ПМР спектр, δ, м. д.: [R=C_2H_5 (только в этом случае нам удалось выделить в чистом виде соединение IV) 1,96 (синг., 3H), 2,00 (синг., 3H), 2,40 (трипл, 2H), 1,60 ((мультипл., 2H), 1,04 (трипл. 3H)]. Данные спектроскопии свидетельствуют о том, что указанное вещество не является продуктом нормального замещения. Взаимодействием α-галогенвинилацетиленового хлорида V с реактивом Гриньяра нами была синтезирована смесь III, VI, VII, а также IV. Методом ГЖХ показано, что IV и VI не идентичны.

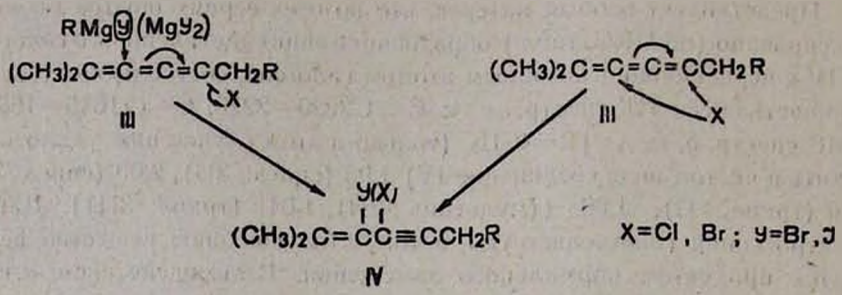


Согласно данным ГЖХ, ПМР спектроскопии и элементного анализа, при взаимодействии метилового эфира диметил-α-хлорвинилэтинилкарбинола с алкилмагнийбромидом миграция сопровождается замещением хлора на бром, а в случае метилового эфира диметил-α-бромвинилэтинилкарбинола с алкилмагнийиодидом наряду с бромпроизводным образуется и йодпроизводное. Следует отметить, что при реакции α-бромвинилацетиленового эфира с алкилмагнийхлоридами в продуктах замещения хлорпроизводное не обнаруживается. Применение в этих реакциях магнийгалогенида в качестве третьего компонента не изменяет течения реакции.

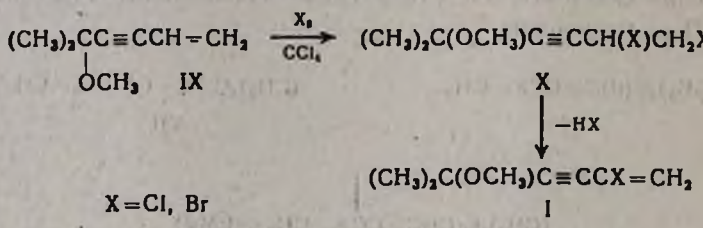
Полученные данные, а также данные МС [в масс-спектре IV (R=C_2H_5, X=Br) в области высоких массовых чисел присутствуют достаточно интенсивные пики ионов M^+ 200, 202, массы которых соответствуют

молекулярным весам IV] позволяют вполне адекватно приписать IV приведенную структуру 1,1-диметил-2-галогенвинилалкилацетилена.

Нельзя точно утверждать, каким путем образуется указанное соединение в реакции алкилмагнийбромида с метиловым эфиром α-галогенвинилэтинилкарбинола. Однако совершенно ясно одно, что его получение невозможно представить без промежуточного образования продукта аномального замещения—III, который в дальнейшем, по всей вероятности, посредством ретропропаргильной перегруппировки или изомеризации превращается в IV.



Исходные эфиры I были синтезированы по следующей схеме [3]:



Экспериментальная часть

Анализы ГЖХ проводились на приборе «Chrom-3» с катарометром, колонка: 1600·4 мм с 5% апиезона и 15% твина-21 на хроматоне—AW-DMCS в интервале 150—200°. Расход газа (гелий) 50—70 *мл/мин*. ИК спектры регистрированы на спектрофотометрах «UR-10» и «ИК-14А», ПМР—на «Perkin Elmer-P12B» и «Varian-60» при 60 *Мгц* в растворе CCl_4 с ТМС в качестве внутреннего стандарта.

5-Метил-5-метокси-1,2-дибром-3-гексин (X, X = Br). Из 124 *г* (1 моля) метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (IX) и 160 *г* (1 моля) брома в CCl_4 аналогично [3] получено 238 *г* (83,8%) X, т. кип. 81—84°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5268, d_4^{20} 1,5606. Найдено %: C 33,57; H 4,04; Br 55,89. $C_8H_{12}Br_2O$. Вычислено %: C 33,80; H 4,22; Br 56,33.

5-Метил-5-метокси-1,2-дихлор-3-гексин (X, X=Cl). Из 171 *г* (1,4 моля) IX и 85 *г* (1,2 моля) хлора получено 115 *г* (43%) X(X=Cl), т. кип. 58—60°/1,5 *мм*, n_D^{20} 1,4945, d_4^{20} 1,1280. Найдено %: C 48,68; H 6,00; Cl 36,15. $C_8H_{12}OCl_2$. Вычислено %: C 48,20; H 6,15; Cl 36,40.

5-Метил-5-метокси-2-бром-1-гексен-3-ин (I). Из 102 *г* X(X=Br) в присутствии 56 *г* KOH в абс. метаноле получено 51 *г* (70%) I(X=Br),

т. кип. 65—69°/10 *мм*, n_D^{20} 1,4960, d_4^{20} 1,0039. Найдено %: C 46,81; H 5,05; Br 39,63. $C_8H_{11}BrO$. Вычислено %: C 47,29; H 5,41; Br 39,46. ИК спектр, *см*$^{-1}$: C≡C 2224, =CH_2 998,907, C=C 1617, COC 1168—1243. ПМР спектр, δ, м. д.: 1,31 [синг л., 6H $C(CH_3)_2$], 3,80 (синг л., 3H, OCH_3), 5,74 (дубл., 1H, =CH—), 5,98 (дубл., 1H, =CH—).

5-Метил-5-метокси-2-хлор-1-гексен-3-ин (I, X=Cl). Из 44 *г* X (X=Cl) в присутствии 16 *г* KOH в абс. метаноле получено 15 *г* (40%) I (X=Cl), т. кип. 58—60°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4715, d_4^{20} 0,8316. Найдено %: C 60,38; H 7,48; Cl 22,08. $C_8H_{11}OCl$. Вычислено %: C 60,85; H 7,61; Cl 22,53. ИК спектр, *см*$^{-1}$: C≡C 2220, C=C 1610, =CH_2 914, 995, 3124.

Взаимодействие эфиров I с реагентами Гриньяра. К алкилмагнийбромиду, приготовленному из 0,3 *г-ат* магния и 0,31 моля алкилгалогенида в абс. эфире, при 20° постепенно прибавляли 0,1 моля эфира I. После окончания экзотермической реакции перемешивание продолжали при 40° 2—3 часа. Реакционную смесь обрабатывали 100 *мл* 10% соляной кислоты при 0°, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния, после отгонки эфира разгоняли в вакууме. Получен 2-метил-2-метокси-3,5-гексадиин (II, 10—20%), т. кип. 53—56°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 0,7888. ПМР спектр, δ, м. д.: 1,38 [(синг л., 6H, $C(CH_3)_2$], 2,08 (синг л., 1H, ≡CH), 3,26 (синг л., 3H, OCH_3). Получена также смесь продуктов замещения (20—40%). Данные ИК спектров и температуры перегонки приведены в таблице.

2-Метил-3-бром-2-октен-4-ин (IV, R=C_3H_5, X=Br). Вышеописанным образом из 40,6 *г* (0,2 моля) I (X=Br) и 0,6 моля этилмагнийбромида из смеси продуктов взаимодействия выделено 9,2 *г* (22,8%) 2-метил-3-бром-2-октен-4-ина, т. кип. 49—50°/3 *мм*, n_D^{20} 1,4948, d_4^{20} 0,8642. Найдено %: C 53,36; H 6,41; Br 39,56. $C_9H_{13}Br$. Вычислено %: C 53,75; H 6,46; Br 39,80.

2-Метил-3-йод-2-октен-4-ин (IV, R=C_3H_5, X=Br). Аналогично из 3 *г* (0,014 моля) I (X=Br) и 0,05 моля этилмагнийиодида из смеси продуктов взаимодействия выделено 0,5 *г* (14%) 2-метил-3-йод-2-октен-4-ина, т. кип. 83—88°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5390, d_4^{20} 1,082. Найдено %: C 43,28; H 5,06; J 50,06. $C_9H_{19}J$. Вычислено %: C 43,77; H 5,22; J 51,00. ПМР спектр, δ, м. д.: 2,39 (трипл., 2H, ≡CCH_2—), 2,02 (синг л., 3H, =CCH_3), 1,95 (синг л., 3H, =CCH_3), 5,01 (мультипл., 2H, —CH_2—), 1,02 (трипл., 3H, CH_3). ИК спектр, *см*$^{-1}$: C=C 1670, C≡C 2210.

Взаимодействие 5-метил-5-хлор-2-бром-2-гексен-3-ина (V, X=Br) с бутилмагнийбромидом. Согласно [4], из 20,9 *г* (0,1 моля) V (X=Br) и 0,3 моля бутилмагнийбромида получено 7,8 *г* (34%) смеси продуктов замещения, перегнавшейся при 50—77°/1 *мм*. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 2220, 2065, 1660, 1636, 910, 990, 1965.

Взаимодействие 5-метил-2,5-дихлор-2-гексен-3-ина (V, X=Cl) с бутилмагнийбромидом. Взаимодействием 8,2 *г* (0,05 моля) V (X=Cl) и 0,15 моля бутилмагнийбромида получено 6,7 *г* (72,8%) смеси продуктов замещения, перегнавшейся при 63—80°/2 *мм*. ИК спектр, *см*$^{-1}$: 2217, 1964, 1608, 1650, 3100, 905, 980.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XLVIII. α-ՀԱԼՈԳԵՆՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԳԵՆՏԻ ՀԵՏ։ ՀԱԼՈՏՐՈՊԻԱՅԻ ՆՈՐ ՏԵՍԱԿ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլ-α-հալոգենվինիլէթինիլկարբինոլի մեթիլեթերների փոխազդեցությունը Գրինյարի ռեագենտի հետ։ Ցույց է տրված, որ փոխազդեցությունը ընթանում է 1,5-անոմալ տեղակալման ուղղությամբ՝ առաջացնելով կումուլենային հալոգենիդներ, որոնք ռեակցիայի պայմաններում վեր են ածվում ալկիլ-1,1-դիմեթիլ-2-հալոգենվինիլացետիլեններին։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XLVIII. THE INTERACTION OF α-HALOGENVINYLPROPARGYLIC ETHERS WITH GRIGNARD REAGENT. A NEW TYPE OF HALOTROPY

M. S. SARGSIAN and Sh. H. BADANIAN

The reaction between α-halogenvinylpropargylic ethers and Grignard reagent has been investigated. It has been shown that only 1,5-abnormal substitution reaction takes place leading to the formation of cumulenic halogens which then rearrange to alkyl-1,1-dimethyl-2-halogenvinylacetylenes under the reaction conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ш. О. Баданян, С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, А. А. Геворкян*, Арм. хим. ж., 24, 232 (1971).
2. *М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 28, 546 (1975), 29, 167 (1976).
3. *С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим., ж., 23, 31 (1970).
4. *Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян*, Арм. хим. ж., 27, 651, (1974).