

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.26+542.952.4

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

VIII. ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫЕ КАРБИНОЛЫ
В РЕАКЦИЯХ СИГМАТРОПНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК

Ш.О. БАДАНЯН и Г. Р. МХИТАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 2 VI 1972

Функционально замещенные алкинилгалогениды общей формулы $RCH_2C(R')(OH)C \equiv CX$ вступают в реакции сигматропных перегруппировок, в частности, в реакцию Клайзеновской перегруппировки. Продуктами их взаимодействия с изомаляльным альдегидом в присутствии органических кислот являются либо алленовые, либо диеновые галогенальдегиды. Сделано предположение, что электроакцепторные заместители в пропаргильных системах способствуют протеканию названной реакции.

Табл. 1, библиографические ссылки 6.

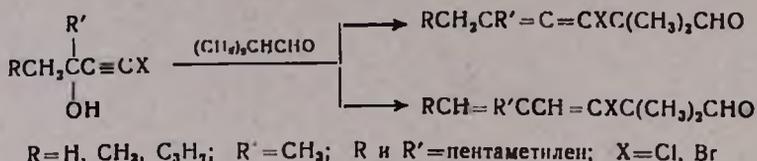
Внутримолекулярные, так называемые сигматропные, перегруппировки к настоящему времени хорошо изучены на примере винил- и арилаллильных эфиров [1,2]. Известно, что реакции этого типа, в частности перегруппировки Клайзена, возбуждаются термически или фотохимически; они стереоспецифичны и подчиняются правилу Вудворда-Гофмана [3].

За последние годы накопилось также много материала относительно клайзеновской перегруппировки арил- и винилпропаргильных эфиров. Было установлено, что в случае арилпропаргильных эфиров образуются производные хроменов [4], а во втором случае — карбонильные соединения, содержащие алленовую группировку [5]. Внутримолекулярные сигматропные перегруппировки ацетиленовых соединений, как правило, протекают при более высоких температурах, чем перегруппировки соответствующих аллильных производных.

В специальной литературе недостаточно освещен вопрос о влиянии структурных изменений на указанный тип интересных превращений. Очевидно, что для установления механизма реакции и области ее применения необходимо экспериментальное решение кинетических и стереохимических аспектов внутримолекулярных сигматропных перегруппировок непредельных эфиров пропаргильного типа. Однако имеющиеся данные далеко недостаточны для нахождения единой корреляции между электронными и стерическими эффектами заместителей, с одной стороны, и направлением реакции, с другой. С этой точки зрения представляло определенный интерес изучение клайзеновской перегруппировки на примерах функционально замещенных ацетиленовых спиртов.

Наши исследования показали, что нагревание смеси галогенацетиленовых спиртов с изомаляльным альдегидом в апротонных растворите-

лях в присутствии кислот приводит к образованию замещенных алленовых альдегидов с хорошими выходами:



ИК спектры полученных галогеналленовых альдегидов—интенсивные полосы поглощения в области 1952, 1961, 1700, 2700, 2720 см^{-1} , характеризующие соответственно алленовые и карбонильные (альдегидные) группировки, полностью подтверждают приписываемое им строение.

Предполагается, что реакция протекает с промежуточным образованием винилпропаргиловых эфиров, которые затем через циклическое переходное состояние превращаются в алленовые альдегиды. Частичным доказательством этого является необходимость более жестких условий: по сравнению с аналогичными реакциями винилаллиловых эфиров, обусловленная трудностью образования плоского переходного состояния алленового карбонильного соединения [1,6].

Интересно, что при повышении температуры продуктами реакции являются сопряженные диеновые альдегиды. Вероятно, образующиеся алленовые альдегиды через прототропную изомерацию в условиях реакции превращаются в диеновые аналоги, что подтверждено специальным опытом. В ИК спектрах галогендиеновых альдегидов обнаружены полосы поглощения, характерные для двойных связей и карбонильных групп: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1616—1625, $\nu_{\text{C}=\text{H}}$ 919, 957, 3100, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1718, 2719 см^{-1} .

Отметим также, что все наши попытки выделить алленовые альдегиды с циклогексадиеновой группой не увенчались успехом вследствие их изомеризации, по всей вероятности, в термодинамически более стабильные диеновые альдегиды.

Сравнение полученных данных с реакцией клайзеновской перегруппировки винилпропаргиловых эфиров позволяет утверждать, что электроноакцепторные заместители (галоген) в α -положении тройной связи облегчают реакцию, в то время как при наличии электронодонорных заместителей (винильная группа) невозможно сохранить ее однозначность.

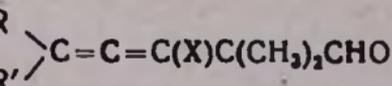
Экспериментальная часть

2,2,5-Триалкил-3-галюид-3,4-алкадиеналь-1. Смесь 0,1 моля диалкилгалогенэтинилкарбинола, 0,1 моля изомаляного альдегида, 0,01 г *p*-толуолсульфокислоты и 0,1 г гидрохинона в бензоле (25—65 мл) или толуоле (30—75 мл) нагревалась в колбе, снабженной насадкой Дина-Старка, при температуре кипения смеси. Конец реакции определялся окончанием выделения рассчитанного количества воды. Реакционная смесь нейтрализовалась ацетатом калия. После отгонки растворителя

Алленовые альдегиды общей формулы

R	R'	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	С
								найдено
CH ₃	CH ₃	Cl	76,4	63—64/3	1,4852	1,0016	C ₈ H ₁₃ ClO	20,54
CH ₃	CH ₃	Br	42,0	70—74/2	1,5050	1,2819	C ₈ H ₁₃ BrO	
CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	48,3	68—71/2	1,4790	0,9170	C ₁₀ H ₁₅ ClO	18,88
CH ₃	C ₂ H ₅	Br	34,7	80—83/3	1,4970	1,2070	C ₁₀ H ₁₅ BrO	
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	Br	52,0	115—118/4	1,4919	1,1419	C ₁₃ H ₂₁ BrO	

Таблица



А н а л и з, %			2,4-Динитрофенлгидразоны			
Н			Молекулярная формула	N, %		т. пл., °C
вычис- лено	найдено	вычис- лено		найдено	вычис- лено	
20,57			$C_{15}H_{17}ClN_4O_4$	15,16	15,88	98—100
	38,53	36,86	$C_{13}H_{17}BrN_4O_4$	14,40	14,10	122—123
19,03			$C_{16}H_{19}ClN_4O_4$	15,97	15,27	86—88
	34,68	34,63	$C_{16}H_{19}BrN_4O_4$	14,26	13,65	135—136
	30,18	29,30	$C_{16}H_{23}BrN_4O_4$	13,09	12,36	98—99

остаток разгонялся в вакууме. Выходы и физико-химические константы синтезированных алленовых альдегидов приведены в таблице.

2,2,5-Триметил-3-бром-гексадиен-3,5-аль-1. Из 16,3 г (0,1 моля) диметилбромэтинилкарбинола, 7,2 г (0,1 моля) изомасляного альдегида в 5 мл толуола получено 15 г (69%) 2,2,5-триметил-3-бромгексадиен-3,5-аль-1, с т. кип. 76—77°/4 мм; n_D^{20} 1,5104; d_4^{20} 1,2843; MR_D 50,20, вычислено 50,60. Найдено %: Br 38,53. $C_9H_{13}BrO$. Вычислено %: Br 36,86. ИК спектры: $\nu_{C=C}$ 1625, ν_{-CH_2} 919, 969, 981, 3100, ν_{CHO} 1715, 2718 cm^{-1} .

2,2-Диметил-3-бром-4-(1-циклогексенил)-3-бутеналь-1. Аналогично из 20 г (0,1 моля) бромэтинилциклогексанола, 7,2 г (0,1 моля) изомасляного альдегида в 65 мл бензола получено 7 г (30%) продукта с т. кип. 123—127°/3 мм; n_D^{20} 1,5390; d_4^{20} 1,2858; MR_D 65,57, вычислено 62,25. Найдено %: Br 3,54. $C_{12}H_{17}BrO$. Вычислено %: Br 1,13. ИК спектры $\nu_{C=C}$ 1621, ν_{CHO} 1726, 2718 cm^{-1} .

Изомеризация 2,2-диметил-3-бром-5-этилнонадиен-3,4-аль-1 в 2,2-диметил-3-бром-5-этилнонадиен-3,5-аль-1. 6,3 г 2,2-диметил-3-бром-5-этилнонадиен-3,4-аль-1 нагревалось в 5 мл толуола в присутствии 0,02 г *n*-толуолсульфокислоты и 0,1 г гидрохинона в течение 8 час. После нейтрализации реакционной смеси ацетатом калия и отгонки растворителя выделено 3 г (50,0%) 2,2-диметил-3-бром-5-этилнонадиен-3,5-аль-1 с т. кип. 105—109°/2 мм; n_D^{20} 1,4939; d_4^{20} 1,1330; MR_D 70,10, вычислено 69,07. Найдено %: Br 30,75. $C_{13}H_{17}BrO$. Вычислено %: Br 29,32. ИК спектры: $\nu_{C=C}$ 1662, ν_{CHO} 1727, 2718 cm^{-1} ,

Изомеризация 2,2,5-триметил-3-бромгептадиен-3,4-аль-1 в 2,2,5-триметил-3-бромгептадиен-3,5-аль-1. Смесь 4 г 2,2,5-триметил-3-бромгептадиен-3,4-аль-1, 0,02 г *n*-толуолсульфокислоты и 0,2 г гидрохинона в 5 мл толуола нагревалась в течение 4 час. После обычной обработки выделено 3,5 г (87,5%) 2,2-диметил-5-этил-3-бромгексадиен-3,5-аль-1 с т. кип. 85—88°/3 мм; n_D^{20} 1,5049; d_4^{20} 1,2503, MR_D 55,97, вычислено 55,22. Найдено %: Br 32,65. $C_{10}H_{15}BrO$. Вычислено %: Br 34,63. ИК спектры: $\nu_{C=C}$ 1626, ν_{-CH_2} 919, 957, 3093, ν_{CHO} 1719, 2718 cm^{-1} .

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

VIII. ՀՈՒԿՑԻՈՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՏԻ ԿԱՐԲՈՆՈՒՆԵՐԸ ՄԻԳՄԱՏՐՈՎ ՎԵՐԱԿՄԱՐՎՈՐՈՒՄՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Շ. Հ. ՔԱԳԱՆՑԱՆ Լ. Գ. Ռ. ՄԵԻԹԱՐՅԱՆ

$RCH_2C(R')(OH)C\equiv CX$ ընդհանուր ֆորմուլայով ֆունկցիոնալ տետրակալված ալկինի հալոգենիդները մտնում են սիզմատրոպ վերախմբավորումների ռեակցիաների մեջ, մասնավորապես Կլայզենյան վերախմբավորման ռեակցիայի մեջ: Օրգանական թթուների ներկայությամբ իզոկարա-

դաթթվի ալդեհիդի հետ փոխազդման հետևանքով գոյանում են ալլենային և կամ դիանային հալոգենալդեհիդներ: Արված է ենթադրություն, որ պրոպարգիլային համակարգերում էլեկտրոնաակցեպտորային տեղակալիչների առկայությունը հեշտացնում է նշված ռեակցիայի ընթացքը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

VIII. FUNCTIONALLY SUBSTITUTED ACETYLENIC CARBINOLS IN SIGMATROPIC REARRANGEMENT REACTIONS

Sh. H. BADANIAN and G. R. MKHITARIAN

It has been shown, that functionally substituted alkynyl halides, $RCH_2C(R')(OH)C \equiv CX$ undergo sigmatropic rearrangements. Reaction products with *iso*-butyric aldehyde are allenic or dienic haloaldehydes. It has been suggested that electronegative groups promote the reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Jafferson, F. Seheinmann, Quart. Rev., 22, 391 (1968).
2. H. J. Hansen, H. Schmid, Chemistry in Britain, 1969, 111.
3. P. Вудворд, P. Хоффман, Сохранение орбитальной симметрии, М., Изд. Мир, 1971.
4. I. Iueul, I. Ide, Chem. Pharm. Bull. Tokyo, 10, 926 (1962); 11, 1042 (1963).
5. S. Iulla, M. Iulla, P. Griffin, Bull. Soc. Chim. France, 1964, 3218; S. Saucy, R. Marbet, Helv. Chim. Acta, 50, 1158 (1967).
6. D. R. Taylor, Chem. Rev., 67, 317 (1967).