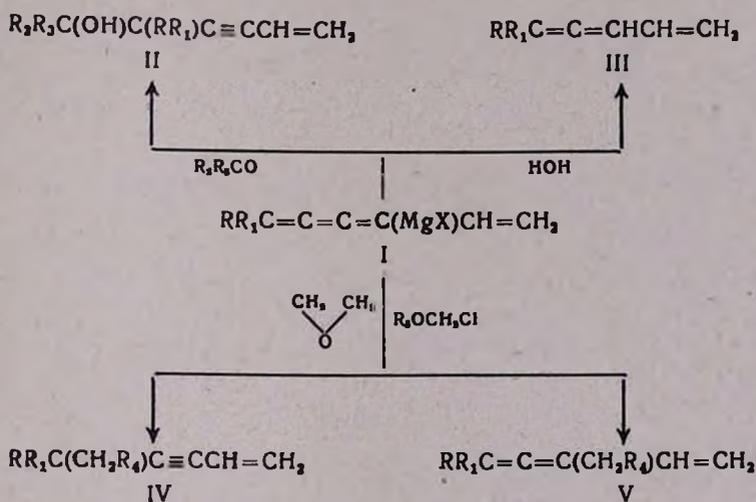


УДК 547.1+547.32+547.36

РЕАКЦИИ НА ОСНОВЕ
 ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНИЛГАЛОГЕНИДОВ

Показана возможность использования реактивов Гриньяра, полученных на основе винилэтинилкарбинилгалогенидов и имеющих алленовое строение (по ИКС), в синтезе функционально замещенных винилацетиленов или винилалленов. Непредельное магний-органическое соединение I реагирует с рядом электрофилов селективно с образованием только II (карбонильные соединения) или III (вода) с другими (хлорметилловые эфиры, окись этилена) получается смесь IV и V, соотношение которых сильно зависит от заместителей в реактиве Гриньяра.



R и R₁=H, алкил, арил. R₂ и R₃=H, алкил, R₄=O алкил, CH₂OH, R₅=алкил

2,3,3-Триметил-6-гептен-4-ин-2-ол II (R=R₁=R₂=R₃=CH₃), выход 61,2%; т. кип. 48—50°/1 мм; d₄²⁰ 0,8600; n_D²⁰ 1,4740, MR_D 4846, вычислено 47,75. Найдено %: C 78,27; H 10,38. C₁₀H₁₈O. Вычислено %: C 78,94; H 10,52.

Циклогексилденилвинилаллен III (R и R₁=пентаметилен), выход 74%; т. кип. 46—48°/1 мм; d₄²⁰ 0,9000; n_D²⁰ 1,5280; MR_D 45,34, вычислено 44,70. Найдено %: C 89,99; H 10,31. C₁₀H₁₄. Вычислено %: C 89,55; H 10,45.

Взаимодействие реактива Гриньяра с окисью этилена. Из 0,1 моля реактива Гриньяра (I) и 0,1 моля окиси этилена выделено 40% смеси 3,3-диметил-6-гептен-4-ин-1-ола (IV, R=R₁=CH₃, R₄=CH₂OH) и

2-метил-4-(β -оксиэтил)-2,3,5-гексатриена (V, $R=R_1=CH_3$, $R_4=CH_2OH$) в соотношении 2:1 (по ГЖХ); т. кип. $55-56^\circ/1$ мм; d_4^{20} 0,9200; n_D^{20} 1,4900. Найдено %: С 77,95; Н 10,01. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

Взаимодействие реактива Гриньяра с бутилхлорметилловым эфиром. Из 0,1 моля I и 0,1 моля бутилхлорметилэфира выделено 60% смеси 1-бутоксид-2,2-диметил-5-гексен-3-ина (IV, $R_1=R=CH_3$, $R_4OC_4H_9$) и 2-метил-4-(бутоксиметил)-2,3,5-гексатриена в соотношении 3:1 (по ГЖХ); т. кип. $50-52^\circ/1$ мм; d_4^{20} 0,8750; n_D^{20} 1,4535. Найдено %: С 79,80; Н 11,20. $C_{12}H_{20}O$. Вычислено %: С 80,00; Н 11,11.

Строение синтезированных продуктов подтверждено данными элементного анализа и ИК спектров, а в ряде случаев также гидрированием в известные в литературе соединения. Индивидуальность винилацетиленов и винилалленов определена по ГЖХ. Выяснение зависимости протекания реакции от структурных факторов, а также области ее применения продолжается.

М. Г. ВОСКАНЯН,
А. А. ПАШАЯН,
Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1973