

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1+547.315.1

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XIV. ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИДА И ЭФИРОВ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА
 В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ С КУМУЛИРОВАННЫМИ
 КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Ш. О. БАДАНЯН и М. С. САРГСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VI 1973

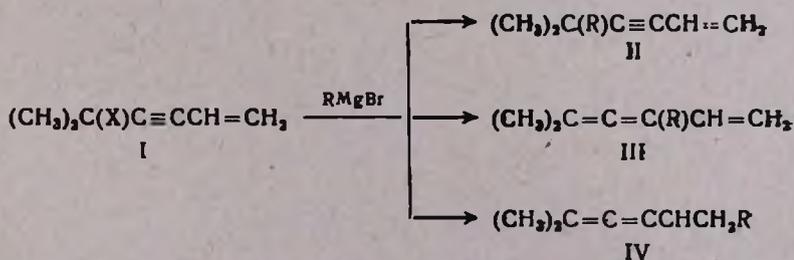
Исследовано замещение галогена и эфирной группировки в винилацетиленовых галогенидах и эфирах алкильными группами, приводящее к получению непредельных соединений с кумулированными кратными связями.

Табл. 4, библи. ссылок 5.

В последние годы большое внимание уделяется соединениям с кумулированными кратными связями.

Это обусловлено тем, что среди метаболитов растений и грибов были найдены их различные функционально замещенные производные с высокой антибактериальной и фунгицидной активностью [1]. Известно, что пропаргильные галогениды служат исходными соединениями для синтеза кумулированных диенов по реакции Гриньяра [2]. Однако сообщения, посвященные вовлечению винилпропаргильных галогенидов в указанную реакцию, до сих пор носят эпизодический характер [3,4].

Целью данной работы является разработка методов синтеза непредельных углеводородов с кумулированными кратными связями. Объектом исследований выбраны функционально замещенные винилацетиленовые галогениды, эфиры и магнийорганические соединения. Оказалось, что взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана (I) с магнийорганическими соединениями при -5 — $+40^\circ$ приводит к образованию смеси винилацетиленовых (II), винилалленовых (III) и кумуленовых (IV) углеводородов:



R = C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇O, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, *трет*-C₄H₉;
 X = Cl, CH₃O, C₂H₅O, C₃H₇O, *изо*-C₃H₇O, C₄H₉O, *изо*-C₄H₉O.

Увеличение объема алкильных радикалов в реактиве Гриньяра повышает выходы углеводородов с бутатриеновым скелетом (IV).

Для выяснения причин, влияющих на направление замещения, в реакцию были введены эфиры диметилвинилэтинилкарбинола (ДВЭК) (табл. 1). При этом, в отличие от диметилвинилэтинилхлорметана, были получены лишь винилаллиеновые (III) и кумуленовые (IV) углеводороды. Оказалось, что реакцию можно селективно направить в сторону преобладающего образования производных бутатриена, если исходить из эфиров ДВЭК и высших спиртов или увеличить пространственные препятствия со стороны замещающей группы (табл. 1,4). Сняты ИК спектры синтезированных непредельных соединений. Вещество II характеризуется частотами при 2221—2223, 1610, 912, 992, 3100—3110 см^{-1} , отвечающими сопряженным кратным связям (тройной и двойной) и незамещенной винильной группе, соответственно. В спектрах III наблюдались интенсивные полосы алленовой группировки (1950—1968 см^{-1}), валентных и деформационных колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ связей винильной группы (1590—1610, 920, 980—990, 3095—3110 см^{-1}). Спектр вещества, полученного взаимодействием реактива Гриньяра с эфирами ДВЭК, не содержал поглощения в области 2200 см^{-1} , что позволило исключить продукты нормального замещения—винилацетиленовые углеводороды. Поглощение же при 2070—2080 см^{-1} соединения IV отвечает приписываемому ему строению.

Таблица 1

X	R	Соединение	Общий выход, %	Относит. выход, %
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	C_2H_5	III	66	77
		IV		23
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	C_2H_5	III	61	82
		IV		18
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	C_2H_5	III	49	66
		IV		34
<i>изо</i> - C_3H_7	C_2H_5	III	45	54
		IV		46
<i>изо</i> - C_4H_9	C_2H_5	III	38	30
		IV		70

Кроме того, гидрированием 2,7-диметилоттатриена-2,3,4 получен 2,7-диметилоттан.

С целью нахождения оптимальных условий образования кумуленовых углеводородов изучено влияние температуры, продолжительности реакции, концентрации реагентов на ее направление и выход полученных непредельных углеводородов. Установлено, что при низких температурах (от -5 до $+5$) эфиры не взаимодействуют с реагентами Гриньяра, при $20-25^\circ$ реакция протекает с саморазогреванием; высокие выходы достигаются при 40° . Более продолжительное нагревание приводит

к сильному понижению количества бутатриенов вследствие их полимеризации (табл. 2).

Найдено, что увеличение количества реагентов реактива Гриньяра приводит к возрастанию общего выхода продуктов реакции (табл. 3).

Таблица 2

Выход продукта в зависимости от продолжительности реакции при 40° в 100 мл эфира

Исходное соединение	RMgBr	Время, час	Общий выход углеводорода, %	Аллилен		Кумулен IV
				III	IV	
Метилловый эфир диметилацетиленкарбинола	<i>изо</i> -PrMgBr	4	40	—	40	
	<i>изо</i> -PrMgBr	6	30	—	30	
	EtMgBr	6	54	28	26	
	EtMgBr	10	61	50	11	

Таблица 3

Выход продуктов в зависимости от мольных соотношений реагентов при 40° в течение 4 час.

Кол-во исходных соединений		Растворитель, мл	Выход кумулена, %
эфир ДВЭК	<i>изо</i> -PrMgBr		
0,1	0,6	150	44
0,1	0,3	150	40
0,1	0,2	150	22
0,1	0,1	150	15
0,1	0,1	100	16
0,1	0,1	50	15

Из существующих схем протекания реакции наиболее принятым является радикальный механизм [5], с помощью которого можно объяснить изменение направления замещения при увеличении объема алкильных групп в реактиве Гриньяра. Однако при этом остается открытым вопрос увеличения выхода производных IV при введении в реакцию высших эфиров ДВЭК (табл. 1). Кроме того, по этой схеме не объясняется возможность осуществления реакции при сравнительно низких температурах (20—40°), а также отсутствие продуктов аддитивной димеризации ожидаемых радикалов и продуктов нормального замещения при употреблении эфиров ДВЭК. Эти факты можно объяснить, если предположить, что реакция протекает по шестичленной циклической схеме. Эта схема хорошо объясняет структурную направленность замещения и его неоднозначный характер. Однако подробное толкование вызывает определенное сомнение в случае образования бутатриеновых углеводородов, поскольку восьмичленное переходное состояние маловероятно. По-видимому, реакция протекает по более сложному механизму, где в переходном состоянии участвует не менее двух молекул реактива Гриньяра.

Экспериментальная часть

Чистота и строение всех синтезированных соединений доказывались с помощью ГЖХ на приборе «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 160 см, наполненной хроматоном с 5% апиэсона и 15% твина. Тем-

пература разделения 100—130°, скорость газа-носителя (азот) 50 мл/мин. Спектры поглощения сняты на двухлучевом ИК спектрометре УР-10 и ИКС-14А. Толщина образца 0,01—0,03 мм.

Общее описание взаимодействия винилацетиленовых галогенидов и эфиров с реагентами Гриньяра. К алкилмагниибромиду, приготовленному из 0,3 моля магния и 0,31 моля алкилгалогенида в 100 мл абс. эфира, при охлаждении постепенно прибавлялось 0,1 моля свежеперегнанного диметилвинилэтинилхлорметана или эфира ДВЭК с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала—5°. Затем перемешивание продолжалось при 20—40° от 2 до 10 час. Реакционная смесь обрабатывалась 100 мл 10% соляной кислоты при 0°, экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Условия реакции и некоторые физико-химические константы полученных винилацетиленовых и кумуленовых углеводородов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Ненасыщенные углеводороды

X	R	Соединение	Общий выход, %	Относит. выход	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ, %				
								найдено		вычислено		
								C	H	C	H	
CH ₃ O	C ₂ H ₅	II*	62	8	47—48/38	1,4645	0,7745	88,09	11,79	88,52	11,47	
		III		86	70	42—44/20	1,4825	0,8021	88,50	11,10	88,52	11,47
		IV	55*	14	22	55—57/11	1,4940	0,7910	88,05	10,90	88,52	11,47
CH ₃ O	C ₃ H ₇	III	51	86	56—58/20	1,4790	0,7794	88,00	11,32	88,23	11,77	
		IV		14		42—45/5	1,4950	0,8010	88,11	11,75	88,23	11,77
CH ₃ O	C ₄ H ₉	III	49	81	66—68/12	1,4770	0,8181	87,60	11,51	88,00	12,00	
		IV		19		62—65/3	1,4980	0,8115	87,40	12,10	88,00	12,00
CH ₃ O	изо-C ₃ H ₇	II*		45	55—57/30	1,4635	0,7615	88,35	11,12	88,23	11,77	
		III*	44	32,5	42—43/10	1,4830	0,7663	88,15	11,95	88,23	11,77	
		IV	43*	100	32,5	48—49/5	1,5030	0,7892	88,46	11,99	88,23	11,77
CH ₃ O	изо-C ₄ H ₉	II*	40	32	50—53/15	1,4660	0,7877	88,07	12,19	88,00	12,00	
		III*		25	25	57—59/10	1,4870	0,7950	88,25	11,50	88,00	12,00
		IV	40*	100	43	57—58/3	1,5045	0,8050	87,56	11,51	88,00	12,00
CH ₃ O	трет-C ₄ H ₉	IV	40	100	53—54/5	1,5060	0,7869	88,08	12,12	88,00	12,00	

* Данные получены при взаимодействии диметилвинилэтинилхлорметана с алкилмагниибромидом.

Гидрирование 2,7-диметилоктатриена-2,3,4. 2 г 2,7-диметилоктатриена-2,3,4 гидрировалось в 10 мл абс. этилового спирта в присутствии 0,12 г окиси платины (по Адамсу). Выделен 1 г 2,7 диметилоктана, т. кип. 50—51°/15 мм; n_D^{20} 1,4150. Последний идентифицирован сравнением с известным образцом (по ГЖХ), синтезированным из 1-бром-4-метилбутена реакцией Вьюрца.

ԶԱԳԵՑԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

XIV. ՎԻՆԻԼԱԿԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԿՈՄՈՒԼԱՑՎԱԾ ԿՐԿՆԱԿԻ ԿԱԳԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԾԵԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՀԱՄԱՐ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԴՍՅԱՆ

Հետազոտված է վինիլացետիլենային հալոգենիդներում և եթերներում հալոգենի և ալկօքսի խմբերի տեղակալումը ալկիլ խմբերով, որը բերել է հիմնականում կոմուլացված կապեր պարունակող շահագեցած միացությունների առաջացման:

Ուսումնասիրված է ալկիլ և ալկօքսի խմբերի փոփոխության ազդեցությունը տեղակալման ուղղության և ընթացքի վրա: Պարզվել է, որ ռեակցիան կարելի է միանիշ կերպով ուղղել բուտատրիենների ստացման կողմը, ելնելով դիմեթիլվինիլէթիլիկարբինոլի բարձր եթերներից կամ մեծացնելով տեղակալող ալկիլ խմբերի ծավալը:

THE REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XIV. THE SYNTHESIS OF HYDROCARBONS WITH CUMULATED DOUBLE BONDS ON THE BASIS OF VINYLACETYLEN HALIDES AND ETHERS

Sh. H. BADANIAN and M. S. SARGSIAN

The substitution of halogens or ether groups in vinylacetylen halids and ethers has been studied, which leads to the preparation of unsaturated compounds containing cumulated double bonds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. C. L. Weedon, Chem. in Britain, 3, 424 (1967).
2. М. В. Маиров, В. Ф. Кучеров, Сб. «Реакции и методы исследования органических соединений», 21, 1970, стр. 90.
3. А. Н. Пудовик, Л. А. Мухамедова, ЖОХ, 21, 1472 (1951).
4. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, З. Т. Карапетян, Арм. хим. ж., 22, 77 (1969).
5. К. Ингольд, Б. Робертс, Реакции свободнорадикального замещения, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 28.