ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՆԴՈՒՄԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 8, 1974

УДК 547.362+547.361

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XVII. О НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ВИНИЛПРОПАРГИЛКАРБИНОЛОВ

Ш. О. БАДАНЯН и М. С. САРГСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

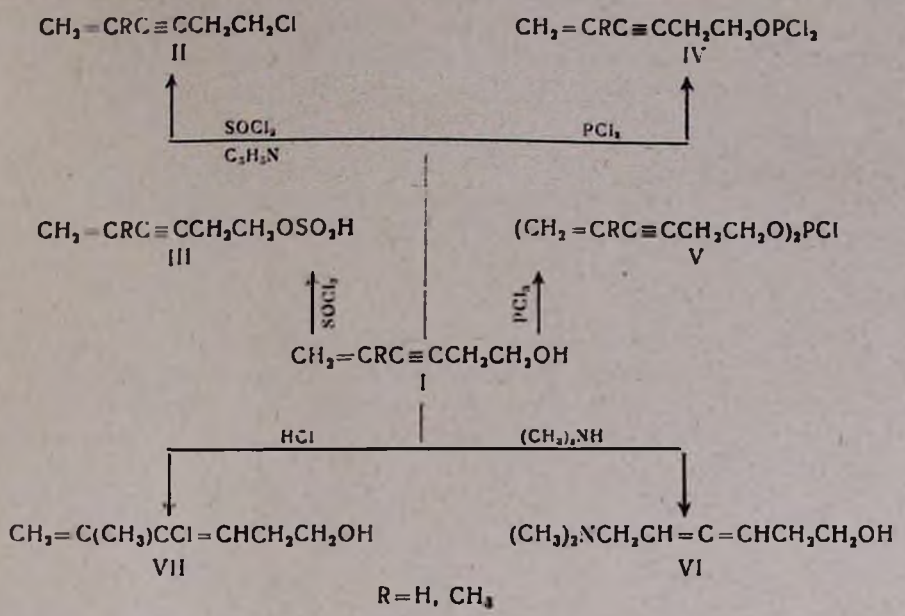
Поступило 25 IX 1973

Исследованы реакции замещения и присоединения винилпропаргиловых карбинолов. Показано, что в реакциях замещения винилпропаргиловые карбинолы отличаются от винилацетиленовых.

Библ. ссылок 6.

Несмотря на большое число исследований, посвященных строению и реакционной способности винилацетиленовых спиртов [1], до настоящего времени почти отсутствуют данные относительно поведения и свойств винилпропаргиловых карбинолов. Между тем соединения указанного типа, содержащие гидроксильную группу в β-положении к тройной связи, по аналогии с соответствующими аллильными системами [2] могут обладать специфическими свойствами, а также служить исходными в синтезе физиологически активных и других ценных веществ. В связи с этим нами предпринято изучение реакций замещения и присоединения в ряду винилпропаргиловых карбинолов, получающихся, согласно литературным данным, из соответствующих винилацетиленовых углеводородов и окиси этилена реакцией Гриньяра [3] или аммиачным синтезом [4]. Однако, как показали наши экспериментальные данные, более целесообразным является синтез через винилнатрийацетиленид, обеспечивающий более приемлемые выходы по сравнению с получаемыми по реакции Гриньяра [3].

Оказалось, что винилпропаргиловые карбинолы I с хлористым тионилом при комнатной температуре образуют моноэфиры сернистой кислоты III, в то время как винилацетиленовые карбинолы в аналогичных условиях ведут себя как алифатические спирты, давая соответствующие хлориды [5]. Для получения винилпропаргилкарбинилхлоридов II требуется нагревание реакционной смеси при 60° в присутствии эквимольного количества пиридина в течение 2 час:



Указанная реакция не может быть осуществлена в отсутствие пиридина или в присутствии его каталитических количеств. В этих условиях исходные карбинолы возвращаются без изменений. Интересно, что винилпропаргиловые карбинолы в реакциях с треххлористым фосфором также ведут себя иначе, чем винилацетиленовые спирты [6], образуя аналогично первичным алифатическим спиртам непредельные эфиры дихлорангидрида фосфористой кислоты IV, легко гидролизующиеся в эфиры соответствующей кислоты. Однако попытки выделить последние путем перегонки не увенчались успехом. При этом были выделены и охарактеризованы также диэфиры хлорангидрида фосфористой кислоты V.

Винилпропаргилкарбинол I (R=H) с диметиламином образует диметиламиноаллеиовый карбинол VI, а с хлористым водородом (R=CH_3)—2-метил-3-хлоргексадиен-1,3-ол-6 (VII).

Структуры синтезированных соединений доказаны данными ИК спектров, а также сравнением с известными образцами. Индивидуальность их определена при помощи ГЖХ.

Экспериментальная часть

2-Метилгексен-1-ин-3-ол-6 (I, R=CH_3). К 500 *мл* жидкого аммиака и 0,5 *г* девятиводного азотнокислого железа при—50° и перемешивании прибавлялось небольшими кусочками 23 *г* (1 *г-ат*) натрия. К полученному темно-синему раствору амида натрия при—45÷50° добавлялось 70 *г* изопропенилацетилена, после чего постепенно пропускалось 88 *г* окиси этилена. Реакционная смесь перемешивалась 6 час., затем добавлялось 100 *г* хлористого аммония. После удаления аммиака оста-

ток растворялся в воде, экстрагировался эфиром, высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Получено 65 *г* (60%) I (R=CH_3); т. кип. 79—81°/12 *мм*; n_D^{20} 1,4890 [3]. ИК спектр, *см*$^{-1}$: $\nu_{C\equiv C}$ 2235, $\nu_{C=C}$ 1599, 980, 910, ν_{OH} 3170—3550.

Гексен-1-ин-3-ол-6 (I, R=H). Аналогичным образом из 60 *г* (1,02 моля) амида натрия, 52 *г* (1,02 моля) винилацетилена и 88 *г* (2 моля) окиси этилена получено 48 *г* (50%) I (R=H); т. кип. 69—70°/10 *мм*; n_D^{20} 1,4975 [3]. ИК спектр, *см*$^{-1}$: $\nu_{C\equiv C}$ 2203, $\nu_{C=C}$ 1599, ν_{OH} 3093,5—3468.

Алкенилпропаргилкарбинилэфир сернистой кислоты (III). а) К смеси 9,6 *г* (0,1 моля) карбинола I (R=H) и 20 *мл* пиридина при—5—10° и энергичном перемешивании прибавлялось 12,9 *г* (0,1 моля) хлористого тионила. Реакционная смесь перемешивалась 2 часа. Затем добавлялось 30 *мл* воды и смесь экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 8 *г* (60,2%) эфира сернистой кислоты III; т. кип. 131—134°/1 *мм*; n_D^{20} 1,5198; d_4^{20} 1,1701. Найдено %: C 45,15; H 5,15; S 19,90. $C_6H_8O_3S$. Вычислено %: C 45,00; H 5,00; S 20,00. ИК спектр, *см*$^{-1}$: $\nu_{C\equiv C}$ 2239, $\nu_{=CH_2}$ 3129; $\nu_{C=C}$ 1601.

б) Аналогично из 5,5 *г* (0,05 моля) карбинола I (R=CH_3) получено 4 *г* (50%) изопропенилпропаргилкарбинилэфира сернистой кислоты (III, R=CH_3); т. кип. 139—142°/1 *мм*; n_D^{20} 1,5130; d_4^{20} 1,1436. Найдено %: C 48,06; H 5,48; S 18,58. $C_7H_{10}O_3S$. Вычислено %: C 48,02; H 5,47; S 18,38. ИК спектр, *см*$^{-1}$: $\nu_{C\equiv C}$ 2232, $\nu_{=CH_2}$ 3122, $\nu_{C=C}$ 1614.

Алкенилпропаргилкарбинилхлорид (II). а) К смеси 9,6 *г* (0,1 моля) карбинола I (R=H) и 20 *мл* пиридина при—5÷—10° и энергичном перемешивании прибавлялось 12,9 *г* (0,1 моля) хлористого тионила. Реакционная смесь нагревалась при 60° 2 часа. Затем добавлялось 30 *мл* воды и смесь экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выделено 4,5 *г* (40%) 6-хлоргексен-1-ина-3 (II); т. кип. 32—35°/12 *мм*; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 0,9829. Найдено %: C 62,60; H 5,54; Cl 29,50. C_6H_7Cl. Вычислено %: C 62,88; H 6,11; Cl 31,0.

б) Аналогично из 17 *г* (0,15 моля) карбинола I (R=CH_3) и 20 *г* (0,15 моля) хлористого тионила в присутствии 20 *мл* пиридина получено 6 *г* (32,8%) 2-метил-6-хлоргексен-1-ина-3 II; т. кип. 51—53°/13 *мм*; n_D^{20} 1,4855; d_4^{20} 0,9541. Найдено %: C 66,10; H 7,30; Cl 27,60. C_7H_9Cl. Вычислено %: C 65,57; H 7,0; Cl 27,62.

Взаимодействие карбинолов I (R=H,CH_3) с треххлористым фосфором. а) К смеси 4,8 *г* (0,05 моля) I (R=H) и 30 *мл* абс. эфира при—5 ÷ —10° прибавлялось 4 *г* (0,025 моля) треххлористого фосфора. Реакционная смесь перемешивалась при 25° 2 часа. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выделено 3 *г* (38,2%) винилпропаргилкарбинилового эфира дихлорангидрида фосфористой кислоты (IV), т. кип. 75—76°/3 *мм*; n_D^{20} 1,5193; d_4^{20} 1,2590. Найдено %: C 36,34; H 3,84; Cl 36,00; P 15,30. $C_6H_7OCl_2P$. Вычислено %: C 36,54; H 3,53;

Cl 35,56; P 15,70. ИК спектр. $см^{-1}$: $\nu_{C\equiv C}$ 2239; $\nu_{C=C}$ 1601, ν_{CH_2} 3129. Получен также 1 г (17,3%) дивинилпропаргилкарбинилового эфира хлорангидрида фосфористой кислоты (V), т. кип. 135—137°/2 мм; n_D^{20} 1,5230; d_4^{20} 1,0145. Найдено %: C 55,80; H 5,07; Cl 13,10; P 11,51. $C_{12}H_{14}O_2PCl$. Вычислено %: C 56,24; H 5,47; Cl 13,67; P 12,10. ИК спектр, $см^{-1}$: $\nu_{C\equiv C}$ 2239, $\nu_{=CH_2}$ 3129, $\nu_{C=C}$ 1599.

б) Аналогично предыдущему из 5,5 г (0,05 моля) карбинола I (R=CH_3) и 4 г (0,025 моля) треххлористого фосфора в присутствии 30 мл абс. эфира получено 2,3 г (22,7%) изопропенилпропаргилкарбинилового эфира дихлорангидрида фосфористой кислоты (IV), т. кип. 92—95°/3 мм; n_D^{20} 1,5158; d_4^{20} 1,1750. Найдено %: C 39,70; H 4,41; Cl 32,94; P 13,90. Вычислено %: C 39,89; H 4,26; Cl 33,05; P 14,30. ИК спектр, $см^{-1}$: $\nu_{C\equiv C}$ 2235, $\nu_{=CH_2}$ 3124, $\nu_{C=C}$ 1603. Получено также 3,2 г (44,9%) диизопропенилпропаргилкарбинилового эфира хлорангидрида фосфористой кислоты (IV); т. кип. 158—162°/3 мм; n_D^{20} 1,5140; d_4^{20} 1,0668. Найдено %: C 52,00; H 5,84; Cl 22,35; P 9,60. $C_{14}H_{18}O_2PCl$. Вычислено %: C 52,50; H 5,62; Cl 22,18; P 9,70. ИК спектр, $см^{-1}$: $\nu_{C\equiv C}$ 2236, $\nu_{=CH_2}$ 3105, $\nu_{C=C}$ 1601.

Взаимодействие карбинола I (R=H) с диметиламином. Смесь 4,8 г (0,05 моля) I и 20 мл (25%) водного раствора диметиламина нагревалась в запаянной ампуле 20 час. на кипящей водяной бане. Избыток амина удалялся в вакууме на водяной бане при 45°, раствор подкислялся соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Органические основания высаливались поташом, экстрагировались эфиром, высушивались над сульфатом магния и перегонялись в вакууме. Получено 3,5 г (49,6%) 1-диметиламино-2,3-гексадиенола-6 (VI); т. кип. 76—78°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,1718. Найдено %: C 67,76; H 10,38; N 10,46. $C_8H_{15}ON$. Вычислено %: C 68,08; H 10,62; N 9,93. ИК спектр, $см^{-1}$: $\nu_{C=C=C}$ 1963, ν_{OH} 3118—3415.

Взаимодействие карбинола I ($R=CH_3$) с соляной кислотой. К смеси 9 г (0,081 моля) изопропенилпропаргилкарбинола, 2 г Cu_2Cl_2 и 2 г хлористого аммония при комнатной температуре постепенно добавлялось 50 мл (37%) соляной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась 2 часа, экстрагировалась эфиром и высушивалась над сернокислым магнием. После отгонки эфира выделено 5 г (46,7%) 2-метил-3-хлоргексадиен-1,3-ола-6 (VII), т. кип. 47—49°/11 мм: n_D^{20} 1,4703; d_4^{20} 1,0986. Найдено %: C 56,67; H 7,35; Cl 24,95. $C_7H_{11}ClO$. Вычислено %: C 57,14; H 7,40: Cl 24,48.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

XVII. ՎԻՆԻԼԳՐՈՊԱՐԳԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Հետազոտված է վինիլպրոպարգիլային կարբինոլների տեղակալման և միացման ռեակցիաները։ Ցույց է տրված, որ տեղակալման ռեակցիաներում վինիլպրոպարգիլային կարբինոլները տարբերվում են վինիլացետիլենային կարբինոլներից, իսկ միացման ռեակցիաներում անալոգ են վերջիններիս։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XVII. SOME TRANSFORMATIONS OF VINYLPROPARGYL CARBINOLS

Sh. H. BADANIAN and M. S. SARGSIAN

The substitution and addition reactions of vinylpropargyl carbinols have been studied. It has been shown that vinylpropargyl carbinols and the vinylacetylenic carbinols act differently in substitution reactions while in addition reactions they behave simmilary.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Вартанян*, «Химия винилацетилена и его производных», Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966.
2. *Д. Бетел, В. Голд.* Карбонневые ионы, Изд. «Мир», 1970, стр. 295.
3. *И. Н. Назаров, А. И. Елизарова*, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 189.
4. *А. Я. Якубович, С. П. Макаров*, ЖОХ, 30, 606 (1960).
5. *С. А. Вартанян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян*, ЖОрХ, 3, 1967 (1967).
6. *И. Н. Назаров, Т. П. Верхолетова, И. В. Торгов*, ЖОХ, 3317 (1959).