

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXI. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ
 ДИМЕТИЛВИНИЛАЛЛЕНИЛКАРБИНОЛА

Ф. С. КИНОЯН, Г. Р. МХИТАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

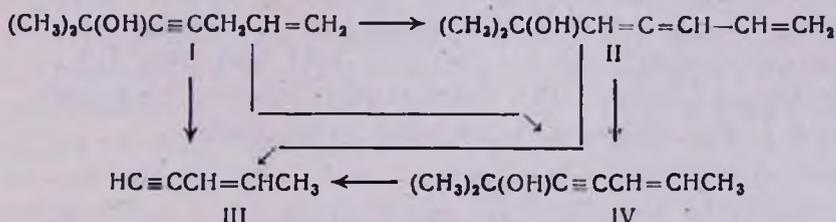
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 I 1973

При термической изомеризации аллилацетиленового карбинола I в присутствии катализаторов получают либо винилалленил-, либо пропенилэтинилкарбинолы II и IV. Осуществлены различные превращения (гидратация, циклогидратация, анионотропная изомеризация, взаимодействие с хлористым водородом и аминами) винилалленового карбинола II.

Библ. ссылок 5.

Винилалленовые углеводороды и карбинолы, являющиеся объектом повышенного интереса [1], мало изучены. В настоящей работе исследовано поведение винилалленовых спиртов в условиях гидратации, циклогидратации, изомеризации и других превращений винилацетиленовых карбинолов [2]. При получении диметилвинилалленилкарбинола (II) мы исходили из [3,4], где рекомендуется длительное нагревание диметилаллилэтинилкарбинола с едкими щелочами, однако оказалось, что в отличие от литературных данных, хорошие выходы II достигаются уже при перегонке I в присутствии каталитического количества порошкообразного едкого кали:

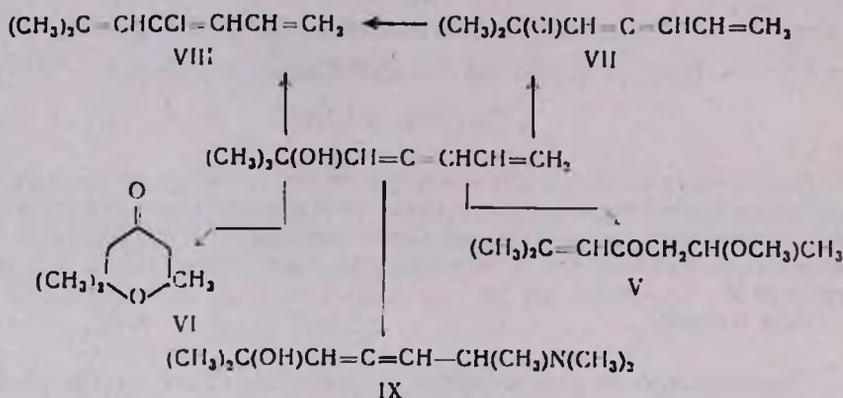


Интересно, что с повышением температуры бани (от 120 до 140°) наблюдается расщепление аллилацетиленового, винилалленового и пропенилацетиленового карбинолов на пропенилацетилен (III) и ацетон. Строение продуктов расщепления установлено с помощью ИКС и ГЖХ.

При проведении изомеризации I и II с помощью трет. бутилата калия при 45—50° продуктом реакции является диметилпропенилацетиленовый карбинол (IV). При применении же аминов аллилацетиленовый

карбинол превращается в смесь винилалленового и пропенилацетиленового карбинолов. Отдельным экспериментом доказано, что последний получается через промежуточное образование винилалленового карбинола. Были выделены и продукты присоединения амина к диметилаллилацетиленовому карбинолу.

При нагревании винилалленилкарбинола в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути в метаноле был получен α, β -непредельный- β -алкоксикетон V, а в водном растворе—1,1,5-триметилтетрагидропиран-4-он (VI), т. е. реакции сопровождаются прототропной изомеризацией аллильных групп в пропенильные.



Установлено также, что при взаимодействии винилалленилкарбинола с хлористым водородом наблюдается аномальное замещение, приводящее к образованию, вместо ожидаемого алленового хлорида VII, триенового хлорида VIII.

Строение (II—VIII) установлено сравнением с известными образцами и по данным ИК спектров. В ИК спектрах II наблюдается достаточно интенсивное поглощение алленовой группировки при 1940 см^{-1} и монозамещенной винильной группы при $3100, 920, 990, 1615 \text{ см}^{-1}$. На наличие дизамещенной сопряженной кратной связи в IV указывает поглощение в области $1620, 2230, 3030, 960 \text{ см}^{-1}$. VIII характеризуется полосами поглощения в области $1580, 1622, 1640, 3090, 3060, 3015 \text{ см}^{-1}$. В непредельных аминах IX наблюдаются полосы поглощения при 1950 см^{-1} , характерные для алленовой группировки.

Экспериментальная часть

Строение и индивидуальность синтезированных соединений установлены при помощи ГЖХ. Хроматограммы сняты на приборах ЛХМ-8М (колонка с 5% полиэтиленгликолем на рисорбе, газ-носитель — гелий, 50°) и „Цвет-64“ (металлическая колонка $l = 1 \text{ м}$, $d = 0,4 \text{ мм}$, скорость $N_2 = 60 \text{ мл/мин}$, $T_k = 145^\circ$. Т. исп. 180° ; апиезон 10%, твин 10% на целите).

ИК спектры сняты на приборах UR-10 и ИКС-14А, толщина слоя 0,03 мм.

2-Метил-3,4,5-гептатриен-2-ол. 1,7 г (0,013 моля) 2-метил-6-гептен-3-ин-2-ола перегнано на водяной бане в присутствии каталитических количеств порошкообразного едкого кали. Выделено 1,2 г (70%) карбинола II с т. кип. 69—70°/11 мм, n_D^{20} 1,4975 [3].

2-Метил-5-гептен-3-ин-2-ол. а) К трет. бутилату калия, полученному из 25 г трет. бутилового спирта и 1,85 г (0,05 моля) калия, прикапано 6,2 г (0,05 моля) 2-метил-2,4,6-гептатриен-2-ола. Смесь перемешивалась при 45—50° 4—5 час., гидролизовалась водой, экстрагировалась эфиром. Получено 3 г (48%) 2-метил-5-гептен-3-ин-2-ола, т. кип. 67—68°/11 мм, n_D^{20} 1,4800 [4].

б) Аналогично из 6,2 г (0,05 моля) 2-метил-6-гептен-3-ин-2-ола получено 2,5 г (40%) 2-метилгептен-5-ин-3-ола-2 (IV) с т. кип. 67—68°/11 мм [4].

Расщепление непредельных карбинолов (I, II, IV): а) 2-метил-6-гептен-3-ин-2-ола. 4,5 г (0,036 моля) I перегнано в токе азота на сплаве Вуда (135—140°) в присутствии 0,15 г порошкообразного едкого кали. Получено 3 г равномолекулярной смеси ацетона и пропенилацетилена по ГЖХ.

б) **2-Метил-5-гептен-3-ин-2-ола.** Аналогично из 1,5 г (0,012 моля) IV получено 0,8 г смеси ацетона и пропенилацетилена (в соотношении 52,6:47,4).

в) **2-Метил-3,4,6-гептатриен-2-ола.** Аналогично из 4,5 г (0,036 моля) получено 3 г равномолекулярной смеси ацетона и пропенилацетилена.

2-Метил-6-метокси-2-гептен-4-он. Смесь 8 г (0,06 моля) 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ола, 25 мл метанола и 1 г сернокислой ртути в присутствии одной капли серной кислоты перемешивалась при 40—45° 9 час. Основная часть метанола удалена под уменьшенным давлением, остаток нейтрализован поташом, промыт водой, экстрагирован эфиром и высушен сернокислым магнием. Получено 4,5 г (44,73%) 2-метил-6-метокси-2-гептен-4-она, т. кип. 84—85°/12 мм, n_D^{20} 1,4560 [5].

2,2,6-Триметилтетрагидропиран-4-он. Смесь 6,2 г (0,05 моля) 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ола и 1 г сернокислой ртути в 50 мл 10% серной кислоты нагревалась при 70—75° 14 час. Органический слой отделен, отфильтрован, нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром и высушен сернокислым магнием. Получено 3 г (42,25%) 2,2,6-триметилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 58—59°/8 мм; d_4^{20} 0,9664; n_D^{20} 1,4460 [5].

2-Метил-4-хлор-2,4,6-гептатриен. Через 8 г (0,06 моля) 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ола пропущен ток газообразного хлористого водорода до поглощения 2,35 г. Органический слой отделен и высушен над сернокислым магнием. Получено 6,4 г (69,6%) 2-метил-4-хлор-2,4,6-гептатриена, т. кип. 63—64°/17 мм; d_4^{20} 0,9164, n_D^{20} 1,5190, M_{RD} 45,62, выч. 42,61. Найдено %: С 67,66; Н 7,96; Cl 24,99. $C_8H_{11}Cl$. Вычислено %: С 67,36; Н 7,71; Cl 24,91.

Взаимодействие диметилаллилацетиленового карбинола с диметиламинол. Смесь 12,4 г (0,1 моля) 2-метил-6-гептен-3-ин-2-ола и 27 мл 33 % диметиламина нагревалась в течение 30 час. на кипящей водяной бане в присутствии пирогаллола. Обработка проведена известным способом. Из нейтральной фракции выделены 5,4 г (43,5%) исходного карбинола и смесь продуктов его изомеризации: 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ола и 2-метил-5-гептен-3-ин-2-ола, т. кип. 73—75°/17 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 0,8924. По данным ГЖХ, процентное соотношение карбинолов 1:IV:II составляет 5, 22, 73, а выходы соответственно 2,1, 9,5 и 31,8%.

Из аминной фракции выделено 1,3 г (7,69%) 2-метил-6-диметиламино-3,4-гептадиен-2-ола, т. кип. 64—66°/12 мм, d_4^{20} 0,8935, n_D^{20} 1,4640, M_{RD} 52,17, выч. 53,53. Найдено %: N 7,5. $C_{10}H_{19}ON$. Вычислено %: N 8,28. Пикрат, т. пл. 102—103° (из спирта),

Взаимодействие диметилвинилалленового карбинола с диметиламинол. Смесь 12,4 г (0,1 моля) 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ола и 27 мл 33% диметиламина нагревалась 14 час. на кипящей водяной бане. После обычной обработки из нейтральной фракции выделено 6 г (48,3%) смеси, состоящей из исходного карбинола и 2-метил-5-гептен-3-ин-2-ола. Из аминных продуктов получено 0,8 г (4,7%) 2-метил-6-диметиламино-3,4-гептадиен-2-ола, т. кип. 67—69°/16 мм; d_4^{20} 0,9069, n_D^{20} 1,4650. Пикрат, т. пл. 102—103° (из спирта).

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXI. ԳԻՄԵԹԻԼԱԿԵՏԻԼԱԼԵՆԻԿԱՐԲԻՆՈՒԼԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ, Գ. Ռ. ՄԽԻՐԱՐՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ալլիլացետիլենային կարբինոլի թերմիկ իզոմերիզացիայի ժամանակ տարբեր հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ կարելի է անջատել վինիլալենիլ- կամ պրոպենիլէթինիլկարբինոլներ: Իրականացված է վինիլալենային կարբինոլի մի քանի փոխարկումները (հիդրատացիա, ցիկլահիդրատացիա, անիոնտորոպ իզոմերիզացիա, փոխազդեցությունը բլորաչրածնի և ամինների հետ):

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXI. THE SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF DIMETHYLVINYLALENYLCARBINOLS

F. S. KINOYAN, G. R. MKHITARIAN and Sh. H. BADANIAN

During the thermal isomerization of allylacetylenic carbinols in the presence of catalysts of various basicity vinylallenyl- or propenylethynyl carbinols may be isolated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. R. Taylor*, Chem. Rev., **67**, 317 (1967); *М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров*, Усп. химии, **36**, 553 (1967).
2. *И. Н. Назаров*, Усп. химии, **14**, 3 (1945); *С. А. Вартамян*, Усп. химии, **31**, 1137 (1962).
3. *Ф. С. Киоян, С. К. Пиренян, С. А. Вартамян*, Арм. хим. ж., **24**, 871 (1971).
4. *M. Vortland*, Compt. rend., **247**, 824 (1958); [С. А., **53**, 6057 (1959)].
5. *С. К. Пиренян, Ф. С. Киоян, С. А. Вартамян*, Арм. хим. ж., **23**, 141 (1970).