

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXVII. ПОВЕДЕНИЕ АМБИДЕНТНОГО ВИНИЛАЛЛЕНОВОГО КАРБАНИОНА  
 В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1975

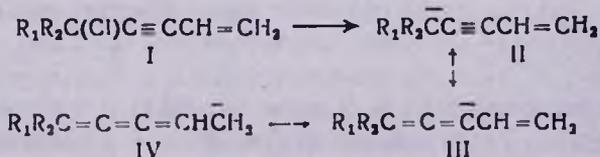
Исследованы реакции реагентов Гриньяра на основе винилэтинилкарбинилгалогенидов с различными электрофилами. Установлено, что в зависимости от природы последних наряду с винилпропаргильными соединениями выделяются производные либо винилаллена, либо бутатриена.

Табл. 3. библиографические ссылки 6.

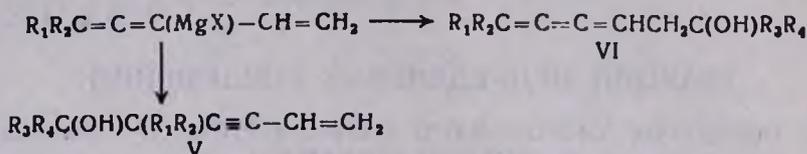
Известно, что при получении и превращениях ряда металлоорганических соединений наблюдаются перегруппировки, циклизация-дециклизация [1]. В этом отношении интересно было проследить поведение реагентов Гриньяра, полученных на основе винилэтинилкарбинилгалогенидов в реакциях с типичными электрофилами.

Исследования показали, что винилацетиленовые галогениды I в обычных условиях реакции Гриньяра в эфире не взаимодействуют с магнием. Реакция гладко протекает в тетрагидрофуране, а еще лучше в смеси равных количеств тетрагидрофурана и диэтилового эфира с применением в качестве активатора кристаллического иода или иодной ртути. Полученные при этом комплексы Гриньяра имеют винилалленовую структуру III вместо ожидаемой винилпропаргильной (по ИКС).

Алленовое строение металлического производного винилпропаргильного галогенида, по всей вероятности, обусловлено его большей термодинамической стабильностью по сравнению с амбидентными винилпропаргильным (II) и пентатриеновым (IV) аналогами вследствие лучшей делокализации карбанионного заряда.



Оказалось, что полученный реактив Гриньяра (III) реагирует с электрофилами неоднозначно, образуя с некоторыми из них смеси продуктов винилпропаргильного и бутатриенового, с другими—винилпропаргильного и винилалленового строения. Так было показано, что взаимодействие III с карбонильными соединениями протекает с переносом реакционного центра с образованием смеси винилпропаргильных (V) и бутатриеновых (VI) карбинолов.

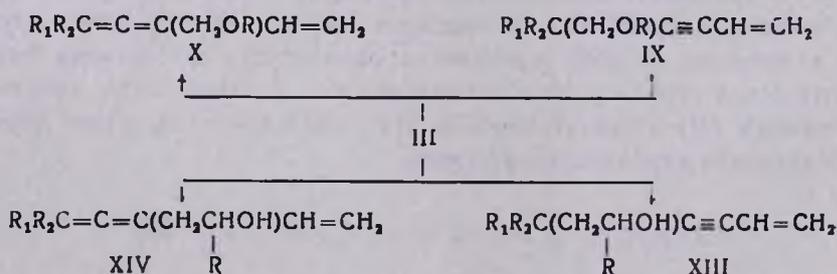


В ИК спектрах V присутствуют частоты, характерные для тройной связи (2210—2230  $см^{-1}$ ), незамещенного винила (3096, 1616, 933, 981  $см^{-1}$ ) и гидроксила (3310—3435  $см^{-1}$ ). ИК спектры бутатриеновых спиртов VI отличаются частотами при 2070, 1620, 1670, 1030, 1000 (бутатриеновая группировка) и 3380—3485  $см^{-1}$  (гидроксильная группа).

Продукты гидрирования как винилпропаргильных (V), так и кумуленовых спиртов (VI,  $R_1, R_2, R_3, R_4 = CH_3$ )—2,3,3-триметил-2-гептанол (VII) и 2,7-диметил-2-октанол (VIII), оказались идентичными (по ГЖХ) со спиртами, полученными независимо из ацетона и соответствующего реактива Гриньяра.

Исследования показали, что увеличение размеров алкильных радикалов в карбонильных соединениях или винилацетиленовых галогенидах приводит к уменьшению выходов продуктов. По-видимому, это можно объяснить тем, что объемистые заместители затрудняют нуклеофильную атаку алкильных остатков реактива Гриньяра на углерод карбонила. Однако по совершенно непонятным причинам при переходе от третичных винилпропаргильных галогенидов ко вторичным и от кетонов к альдегидам также замечается уменьшение выходов винилпропаргилкарбинолов (табл. 1).

В реакцию были вовлечены также  $\alpha$ -галогенэфиры и эпокси соединения. Установлено, что  $\alpha$ -хлорэфиры приводят к образованию смеси винилацетиленовых эфиров IX и эфиров X алленовой структуры:



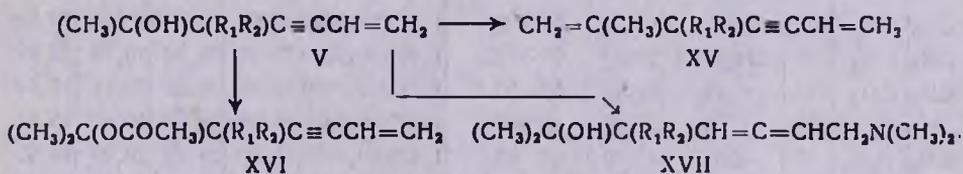
Строение соединений IX и X доказано ИКС и идентификацией по ГЖХ продуктов их гидрирования (сравнением с насыщенными эфирами).

ми XI и XII, синтезированными независимо из бутилхлорметилового эфира и соответствующего галогенида). При изучении состава гидрированной смеси эфиров по методу ГЖХ найдено, что соотношение IX к X составляет ~3:1. Как видно из табл. 3, общий выход продуктов не зависит от алкильного остатка  $\alpha$ -хлорэфира. При переходе от третичных винилпропаргильных магниихгалогенидов ко вторичным замечается уменьшение выходов продуктов.

Аналогично  $\alpha$ -хлоралкиловым эфирам реагируют окиси этилена и пропилена с образованием смесей винилпропаргильного и алленового спиртов XIII и XIV в соотношении 2:1 (по ГЖХ).

Нам казалось целесообразным исследовать поведение синтезированных винилпропаргильных карбинолов в различных реакциях. Попытки получить из  $\beta$ -винилпропаргилкарбинолов V хлориды взаимодействием с тионилхлоридом, треххлористым фосфором в присутствии пиридина, с хлористым водородом в присутствии эквимолярного количества хлористого кальция или с концентрированной хлористоводородной кислотой не увенчались успехом.

Во всех случаях вместо винилпропаргилхлоридов образовались продукты дегидрогалогенирования—винилаллилацетилены XV.



Последние получают также дегидратацией вышеуказанного карбинола серной кислотой.

Винилпропаргилкарбинолы с диметиламином образуют диметиламиноалленовые карбинолы XVII, с ангидридом уксусной кислоты—соответствующие ацетаты XVI.

### Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрометрах ИКС-14, 14А, UR-10, 20. Контроль за ходом процесса вели хроматографированием на приборе «Хром-4» с катарометром. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 200 см, наполненной хезасорбом АW, 15% апиезона-L и 6,5% твина-85. Температура разделения 130—150°, скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин. При расчете хроматограмм пользовались внутренними стандартами, а также методом относительных удерживаемых объемов.

*Общее описание взаимодействия реактива Гриньяра III с карбонильными соединениями и хлорметиловыми эфирами.* К смеси 0,1 г-ат магния, 0,12 г кристаллического иода и 10—15 мл тетрагидрофурана прикапывалось 2—3 г (от общего количества 0,1 моля) винилэтинилкар-

бинилгалогенида. После начального периода реакции добавлялась смесь 40 мл тетрагидрофурана и 40 мл диэтилового эфира и прикапывалась остальная часть галогенида в течение 30 мин. Реакционная смесь перемешивалась 3—4 часа при 20°, затем охлаждалась до -10—15° и по каплям прибавлялось карбонильное соединение или  $\alpha$ -хлорметилвый эфир. Через 3—4 часа проводился гидролиз насыщенным раствором хлористого аммония, содержимое колбы экстрагировалось эфиром и после отгонки растворителя остаток перегонялся в токе азота. Физико-химические константы полученных винилпропаргиловых (V), бутатриеновых спиртов (VI) и смеси эфиров ацетиленового и алленового строения (IX и X) приведены в табл. 1, 2 и 3, соответственно.

Таблица 1

## Винилацетиленовые карбинолы V

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %			
								С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	61,25	48—50/1	1,4740	0,8600	78,87	78,95	10,38	10,52
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	59,02	68—70/3	1,4810	0,9200	79,35	79,52	10,75	10,84
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60,50	53—55/1	1,4750	0,8670	79,65	79,52	10,71	10,84
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	37,50	65—67/2	1,4720	0,8990	79,40	79,52	10,40	10,84
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	45,80	51—53/3	1,4760	0,8820	78,40	78,95	10,30	10,52
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60,72	56—58/3	1,4680	0,8500	79,40	79,52	10,50	10,84
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	пентаметилен		43,40	98—100/1	1,5100	0,9600	80,95	81,24	10,80	10,41
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	45,00	120—122/5	1,4700	0,9000	80,05	80,00	11,05	11,11

Таблица 2

## Бутатриеновые карбинолы VI

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %			
								С		Н	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	84—86/1	1,4850	0,8800	79,10	79,52	10,95	10,84
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3,8	90—92/4	1,4860	0,8980	79,10	78,95	10,48	10,52
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	пентаметилен		9	110—112/1	1,5140	0,9700	81,65	81,24	10,85	10,41
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	8	90—92/2	1,4760	0,9300	79,23	79,52	10,81	10,84
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7	88—90/3	1,4880	0,8700	79,15	79,52	10,71	10,84
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6	88—90/2	1,5000	0,8950	79,35	79,52	10,55	10,84

Таблица 3

## Винилацетиленовые и винилалленовые эфиры IX и X

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Выход, %	Соотношение ацетилен/ал- лен.	Т. кип., °С/мм.	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Анализ, %			
								С		Н	
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	49,50	3:1	58—59/15	1,4685	0,8524	77,85	78,26	10,09	10,15
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50,50	2,5:1	62—64/13	1,4570	0,8285	79,60	79,51	10,66	10,84
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	55,00	2,6:1	93—95/5	1,4550	0,8450	80,89	80,77	11,35	11,53
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	44,00	2,5:1	45—47/3	1,4610	0,8398	79,86	80,00	10,80	11,11
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	28,50	2,75:1	46—47/3	1,4680	0,8685	79,00	78,95	10,40	10,52
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	51,50	2,8:1	46—47/3	1,4400	0,8680	79,90	80,00	10,95	11,11
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	57,00	2,8:1	108—110/2	1,4550	0,8880	80,80	81,08	11,85	11,71
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	55,00	3:1	50—52/1	1,4535	0,8750	79,80	80,00	11,20	11,11

*Гидрирование 5,5,6-триметил-1-гептен-3-ин-6-ола.* 1,3 г 5,5,6-триметил-1-гептен-3-ин-6-ола (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> и R<sub>4</sub>=CH<sub>3</sub>) гидрировалось в 8 мл абс. этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено 0,9 г (66%) 2,3,3-триметилгептанола-2 (VII), т. кип. 87—88°/30 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4280, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7960, MR<sub>D</sub> 50,00, выч. 49,90. Найдено %: С 75,70; Н 13,8. C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O. Вычислено %: С 75,95; Н 13,92.

*Гидрирование 2,7-диметил октатриен-2,3,4-ола-7.* Аналогично из 3 г 2,7-диметил октатриен-2,3,4-ола-7 (VI, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> и R<sub>4</sub>=CH<sub>3</sub>) получено 2,5 г (80,3%) 2,7-диметил октанола-2 (VIII), т. кип. 166—168°/680 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4320, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8270 [2].

*Гидрирование смеси IX и X (R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, R=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).* Аналогично из 3 г смеси IX и X (R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, R=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) получено 2,5 г (83%) 1-бутоксид-2,2-диметилгексана (XI) и 2-метил-4-бутоксигексана (XII), т. кип. 90—93°/18 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4180, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,7910. Найдено %: С 77,14; Н 13,80. C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O. Вычислено %: С 77,42; Н 13,97.

*Взаимодействие III с окисью этилена.* Из 0,1 моля реактива Гриньяра и 0,1 моля окиси этилена выделено 40% смеси 3,3-диметил-6-гептен-4-ин-1-ола (XIII, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, R'=H) и 2-метил-4-(β-оксиэтил)-2,3,5-гексатриена (XIV, R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, R'=H) в соотношении 2:1 (по ГЖХ), т. кип. 55—56°/1 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4900, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9200. Найдено %: С 77,95; Н 10,01. C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

*Взаимодействие III с окисью пропилена.* Аналогично из 0,05 моля реактива Гриньяра, 0,05 моля окиси пропилена выделено 44% смеси 4,4-диметил-7-октен-5-ин-2-ола (XIII, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> и R'=CH<sub>3</sub>) и 2-метил-4-(β-оксипропил)-2,3,5-гексатриена (XIV, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> и R'=CH<sub>3</sub>), т. кип. 49—50°/1 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4870, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8880. Найдено %: С 79,20; Н 10,67. C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Вычислено %: С 78,94; Н 10,52.

*2,3,3-Триметилгептадиен-1,6-ин-4.* а) К смеси 5,32 г (0,035 моля) 5,5,6-триметил-1-гептен-3-ин-6-ола (V, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> и R<sub>4</sub>=CH<sub>3</sub>) и 2,76 г

(0,035 моля) пиридина при  $-5 \div -10^\circ$  и энергичном перемешивании добавлялось 4,1 г (0,035 моля) хлористого тионила. Реакционная смесь нагревалась при  $60^\circ$  2 часа. Затем добавлялось 20 мл воды и смесь экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выделено 2,2 г (43%) 2,3,3-триметилгептадиен-1,6-ина-4 (XV), т. кип.  $43-45^\circ/10$  мм,  $n_D^{20}$  1,4760,  $d_4^{20}$  0,8290,  $M_{R_D}$  45,49, выч. 45,44. Найдено %: С 89,33; Н 10,59.  $C_{10}H_{14}$ . Вычислено %: С 89,55; Н 10,45.

б) Смесь 7,2 г (0,047 моля) V и 10 г раствора 50% серной кислоты нагревалась при  $75^\circ$  4 часа. После окончания реакции маслянистый слой отделялся и высушивался над  $MgSO_4$ . Получено 2,5 г (32%) XV, т. кип.  $48-50^\circ/13$  мм;  $n_D^{20}$  1,4750,  $d_4^{20}$  0,8290.

2,3,3-Триметил-2-ацетоксигептен-6-ин-4. К смеси 4,5 г (0,044 моля) уксусного ангидрида и 0,2 г безводного хлористого цинка при сильном перемешивании прикапывалось в течение 10 мин. 4 г (0,026 моля) V. Температура реакционной смеси поддерживалась при  $20-25^\circ$  скоростью подачи карбинола. После добавления всего количества реакционная смесь перемешивалась при  $20^\circ$  еще 3 часа. На следующий день продукт обрабатывался насыщенным раствором поваренной соли, выделившийся маслянистый слой отделялся, нейтрализовался содой, высушивался и дважды перегонялся в вакууме. Получено 2,5 г (49%) 2,3,3-триметил-2-ацетоксигептен-6-ина-4 (XVI), т. кип.  $56-58^\circ/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,4620,  $d_4^{20}$  0,9252,  $M_{R_D}$  57,62, выч. 56,80. Найдено %: С 73,98; Н 9,50.  $C_{12}H_{18}O_2$ . Вычислено %: С 74,22; Н 9,27.

1-Диметиламино-5,6-триметилгептадиен-2,3-ол-6. Смесь 4,5 г (0,03 моля) 2,3,3-триметил-6-гептен-4-ин-2-ола и 13 г 35% водного раствора диметиламина (0,09 моля) нагревалась в запаянной ампуле при  $105^\circ$  30 час. 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 2,5 г (43%) 1-диметиламино-5,6-триметил-2,3-гептадиенола-6 (XVII,  $R_1$  и  $R_2 = CH_3$ ), т. кип.  $95-97^\circ/3$  мм,  $n_D^{20}$  1,4780,  $d_4^{20}$  0,9010,  $M_{R_D}$  61,87, выч. 62,15. Найдено %: С 73,90; Н 11,04; N 7,54.  $C_{12}H_{23}ON$ . Вычислено %: С 73,09; Н 11,67; N 7,10. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C=C}$  1960,  $\nu_{O-H}$  3418—3282,  $\nu_{C-O}$  1164, 1065.

1-Диметиламино-6-метил-5-циклогексил-2,3-гептадиенол-6. Аналогично из 2 г (0,011 моля) 2-метил-3-циклогексил-6-гептен-4-ин-2-ола и 7 г (0,04 моля) 35% водного раствора диметиламина получено 1,2 г (45%) 1-диметиламино-6-метил-5-циклогексил-2,3-гептадиенола-6 (XVII,  $R_1 = R_2 =$  пентаметилен), т. кип.  $123-125^\circ/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,5050,  $d_4^{20}$  0,9980,  $M_{R_D}$  73,20, выч. 72,69. Найдено %: С 75,90; Н 10,90; N 5,80.  $C_{15}H_{26}ON$ . Вычислено %: С 76,22; Н 11,01; N 5,93. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C=C}$  1950,  $\nu_{O-H}$  3365—3244,  $\nu_{C-O}$  1150, 1093, 1053.

## ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXVII. ՎԻՆԻԼԱԼԵՆԱՑԻՆ ԱՄՔԻԿԵՏ ԿԱՐԲԱՆՈՆԻ ՎԱՐՔԸ ՑԵՂԱԿԱՎՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ վինիլէթինիլկարբինիլհալոգենիդները տետրահիդրոֆուրանում կամ տետրահիդրոֆուրանի և դիէթիլէթերի խառնուրդում փոխազդում են մազնեզիումի հետ, տալով արենային կառուցվածք ունեցող Գրին-յարի ռեակտիվ: Պարզվել է, որ վերջինս տարբեր էլեկտրոֆիլների հետ փոխազդում է ոչ միակերպ: Ուսումնասիրված են նաև ստացված  $\beta$ -վինիլացետիլենային կարբինոլների մի շարք փոխարկումները:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXVII. THE SUBSTITUTION REACTION OF AMBIDENT VINYLALLENIC CARBANIONS

M. G. VOSKANIAN, A. A. PASHAYAN and Sh. H. BADANIAN

The role of electrophilic reagents in the substitution reactions of ambident vinylallenic carbanions has been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Крам, Основы химии карбанионов, Изд. Мир, М., 1967.
2. E. Kuss, Z. angew., 7, 372 (1955); [B. A., 50, 3028 (1956)].