

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

XXIX. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ГАЛОГЕНА В ЭТИНИЛАЛЛИЛЬНЫХ И АЛЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ НЕКОТОРЫМИ ПУКЛЕОФИЛАМИ

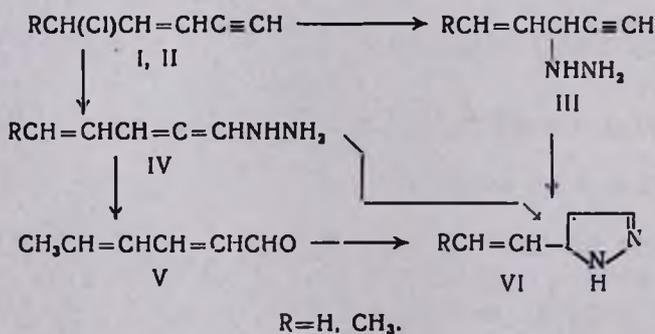
М. Г. ВОСКАНЯН, Г. Г. ХУДОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

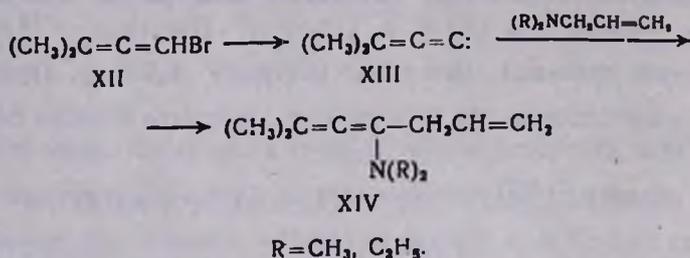
Поступило 25 IV 1975

Взаимодействие этинилаллилгалогенидов с гидразином приводит к производным пиразолина. Описывается синтез производных азот- и фосфорсодержащих алленов. Библ. ссылок 7.

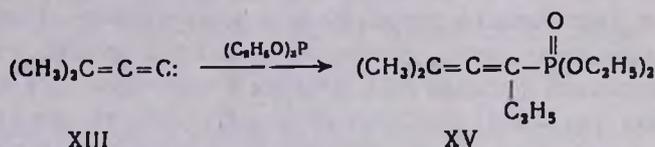
В одном из предыдущих сообщений показано, что в присутствии одноклористой меди некоторые алленовые и винилпропаргильные галогениды при взаимодействии с гидразином и его производными циклизуются в пиразолины [1]. В связи с этим казалось интересным исследовать поведение этинилаллилгалогенидов по отношению к указанным основаниям. В настоящей работе нами изучено взаимодействие гидразина с 1-хлор-2-пентен-4-ином (I) и 2-хлор-3-гексен-5-ином (II). Оказалось, что указанные соединения реагируют с образованием 5-винил(пропенил)пиразолинов (VI)



Строение пиразолинов VI подтверждено как данными ИК, ПМР спектров, так и встречным синтезом—получением 5-пропенилпиразолина из сорбинового альдегида и гидразина. В ИК спектрах VI (R=H) имеются полосы поглощения в областях 1640—1646 (кратная связь), 3280 (NH) и 1638, 3090, 940, 1006 см⁻¹ (незамещенный винил). В случае же VI (R=CH₃) имеется полоса *транс*-кратной связи при 986 см⁻¹. Спектры ПМР согласуются с приписываемым VI строением. Так, в соединении VI

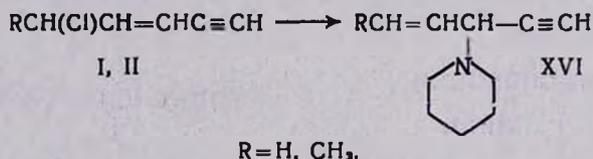


Далее показано, что процесс внедрения непредельного карбена имеет место и в случае триэтилфосфита. При этом были выделены производные аллилфосфоновой кислоты.



В ИК спектрах соединения XV присутствуют частоты поглощения для алленовой группировки при 1963 и P=O связи при 1258 cm^{-1} .

Исходя из вышеприведенных данных ранее изученной реакции II с иодистым магнием, приводящей к продукту с нуклеофилом у конечного углеродного атома этинильной группы [6], а также из результатов восстановительной дегалоконденсации винилпропаргилгалогенидов в присутствии вторичных аминов и однохлористой меди [7] можно было ожидать, что аналогичные реакции будут иметь место и при взаимодействии этинилаллилгалогенидов I и II со вторичными аминами. Однако оказалось, что I и II не только не образуют продуктов дегалоконденсации, но и не вступают в реакцию с одновременным участием этинильной группировки. Имеет место протекание реакции по схеме



Экспериментальная часть

При исследовании использовались ГЖХ и ИК спектроскопия с применением соединений, полученных встречным синтезом. Идентификация сорбинового альдегида проводилась на приборе «Хром-4» с катарометром, наполненным хезасорбом AW 0,250—0,360 с 15% апиэсона и 6,5% твина, скорость газа-носителя (гелия)—40—60 мл/мин . Пиразолины идентифицированы на хроматографе ЛХМ-8М с пламенно-ионизационным детектором, наполненным целитом-545 (пористость 70—80) с 5% SE-301 и 5% полиэтиленгликоль адипата, скорость газа-носителя (гелия) 40—60 мл/мин . ИК спектры записаны на спектрофотометрах ИК-10

и ИКС-14А. Спектр ПМР соединения VI снят на приборе «Varian», рабочая частота 60 мгц, внутренний эталон ТМС, растворитель—четырёххлористый углерод.

5-Винил- Δ^2 -пиразолин. К смеси 12,5 г (0,25 моля) гидразингидрата, 0,2 г однохлористой меди, 0,2 г порошкообразной меди при перемешивании в течение 30 мин. прикапано 10,05 г (0,1 моля) 1-хлорпентен-2-ина-4 так, чтобы температура не превышала 35°. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 16 час., затем подкислялась соляной кислотой. Солянокислый раствор высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме в токе азота. Получено 2,5 г (26,1%) 5-винил- Δ^2 -пиразолина с т. кип. 62—63°/14 мм, n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 0,9435. Найдено %: N 28,80. $C_6H_8N_2$. Вычислено %: N 29,16.

5-Пропенил- Δ^2 -пиразолин. Аналогично из 12,5 г (0,25 моля) гидразингидрата и 11,45 г (0,1 моля) 2-хлоргексен-3-ина-5 в присутствии 0,2 г однохлористой меди и 0,2 г порошкообразной меди получено 3,25 г (29,5%) 5-пропенил- Δ^2 -пиразолина с т. кип. 73—74°/12 мм, n_D^{20} 1,4935, d_4^{20} 0,9544. Найдено %: N 25,70. $C_6H_{10}N_2$. Вычислено %: N 25,45. Из нейтральных продуктов получено 0,8 г смеси веществ, содержащей, по данным ГЖХ, 63% сорбинового альдегида.

2-Метил-4-(N,N-диметиламино)-гептатриен-2,3,6. 2,3 г (0,06 г-ат) калия растворено в 30 мл триметилкарбинола. Избыток триметилкарбинола удален в вакууме. К полученной твердой массе добавлено 10 мл бензола, после чего смесь кипятилась 30 мин. Бензол удален в вакууме, к полученному трет. бутилату калия добавлено 8,5 г (0,1 моля) диметилаллиламина. К смеси при—10° по каплям прибавлено 7,35 г (0,05 моля) 1-бром-3-метилбутадиена-1,2. После обычной обработки получено 0,9 г (12%) 2-метил-4-(N,N-диметиламино)-гептатриена-2,3,6, с т. кип. 74—76°/13 мм, n_D^{20} 1,4895, т. пл. пикрата 131—132° [5].

2-Метил-4-(N,N-диэтиламино)-гептатриен-2,3,6. Аналогично в присутствии трет. бутилата калия, полученного из 3,7 г (0,95 г-ат) калия и 45 мл триметилкарбинола, из 23 г (0,23 моля) диэтилаллиламина и 14 г (0,095 моля) 1-бром-3-метилбутадиена-1,2 получено 2,8 г (16,6%) 2-метил-4-(N,N-диэтиламино)-гептатриена-2,3,6, с т. кип. 87—90°/16 мм, n_D^{20} 1,4892, d_4^{20} 0,8460. Найдено %: N 7,56. $C_{12}H_{21}N$. Вычислено %: N 7,82.

Диэтиловый эфир (γ,γ -диметил- α -этил)алленилфосфиновой кислоты
а) К трет. бутилату калия, полученному из 2,99 г (0,076 г-ат) калия и 40 мл триметилкарбинола, добавлено 17 г (0,102 моля) триэтилфосфита и при—10° в течение часа прикапано 12,4 г (0,084 моля) 1-бром-3-метилбутадиена-1,2. Реакционная смесь перемешивалась при этой температуре еще 4 часа. На следующий день смесь фильтровалась и экстрагировалась петролейным эфиром, высушивалась над сульфатом магния. После удаления эфира получено 7,15 г (36,5%) диэтилового эфира (γ,γ -диметил- α -этил)алленилфосфоновой кислоты с т. кип. 106—109°/4 мм, n_D^{20} 1,4528, d_4^{20} 1,0074. Найдено %: P 12,85. $C_{11}H_{21}O_3P$. Вычислено %: P 13,36.

б) Смесь 11,85 г (0,61 моля) триэтилфосфита, 7,35 г (0,05 моля), 1-бром-3-метилбутадиена-1,2, 0,1 г порошкообразной меди, 0,1 г однохлористой меди нагревалась при энергичном перемешивании и 110—120° 6 час. После обработки получено 1,5 г (13%) диэтилового эфира (γ, γ -диметил- α -этил)алленилфосфоновой кислоты с т. кип. 103—105°/3 мм, n_D^{20} 1,4561, d_4^{20} 1,0085. Найдено %: P 13,50. $C_{11}H_{21}O_3P$. Вычислено %: P 13,36.

3-Пиперидинопентен-1-ин-4. Смесь 5,02 г (0,05 моля) транс-1-хлорпентен-2-ина-4, 0,1 г порошкообразной меди, 0,1 г однохлористой меди и 12,77 г (0,15 моля) пиперидина в 20 мл сухого эфира оставлена при комнатной температуре на 24 часа. После обычной обработки получено 5,5 г (73,8%) 3-пиперидинопентен-1-ина-4 с т. кип. 60—61°/4 мм, n_D^{20} 1,4912, d_4^{20} 0,9145. Найдено %: N 9,22. $C_{10}H_{15}N$. Вычислено %: N 9,29. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-CH} 2112, 3280, ν_{C-CH_2} 1646, 3080, δ_{C-CH} 981, 940.

4-Пиперидиногексен-2-ин-5. Смесь 5,73 г (0,05 моля) транс-2-хлоргексен-3-ина-5, 0,1 г порошкообразной меди, 0,1 г однохлористой меди и 12,77 г (0,15 моля) пиперидина в 20 мл сухого эфира оставлена при комнатной температуре на 24 часа. После обычной обработки получено 4,0 г (49,1%) 4-пиперидиногексен-2-ина-5 с т. кип. 58—60°/2 мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 0,9021. Найдено %: N 8,53. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: N 8,58. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-CH} 2104, 3314, ν_{C-CH_2} 1660, 3030, δ_{C-CH_2} 960.

ՀԱԳԵՑԱՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXIX. Էթինիլալիլ- եվ ալենալին շալոգենիդներով շալոգենի ԿԱՏԱԼԻՑԻԿ ՏԵՂԱԿԱՌԻՄ ՄԻ ՇԱՐՔ ՆՈՒԿԼԵՈՑԻԼՆԵՐՈՎ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ԽՈՒԴՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է էթինիլալիլհալոգենիդների փոխազդումը հիդրազինի և պիրազոլինի հետ կատալիտիկ քանակներով պղնձի և պղնձի միարժեք աղի ներկայությամբ:

Պարզվել է, որ առաջինների փոխազդումը բերում է պիրազոլինների, իսկ վերջիններինը՝ անոմալ տեղակալված ածանցյալների առաջացման: Նկարագրված է նաև ազոտ և ֆոսֆոր պարունակող ալենալին ածանցյալների ստացման նոր եղանակ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXIX. THE CATALYTIC HALOGEN SUBSTITUTION BY NUCLEOPHILES IN ETHYNYLLALLYL AND ALLENHALOGENIDES

M. G. VOSKANIAN, G. G. KHUDOYAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that the interaction of ethynylallylhalogenides with hydrazine leads to pyrazoline derivative formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, ХГС, 982, 1974.
2. E. R. H. Jones, R. N. Lacey, R. Smith, J. Chem. Soc., 1946, 940; R. Madronero, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1958, 3195.
3. Ю. П. Арцыбашева, А. П. Кочетков, Современные проблемы органической химии, Изд. ЛГУ, 1969, 241.
4. H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc., 81, 2024 (1959); 83, 4990, 4997 (1961); J. Org. Chem., 29, 1311 (1964); S. R. Landor, P. F. Whiter, J. Chem. Soc., 1961, 5625.
5. Ф. С. Киноян, С. К. Пиренян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 24, 871 (1971).
6. J. P. Dulcere, M. L. Roumestant, J. Gore, Tet. Letters, 1972, 4165.
7. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 852, 939 (1974).