

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1+547315.1

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXV. ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ФАКТОРОВ НА РЕАКЦИЮ
 ЗАМЕЩЕНИЯ АЛКОКСИГРУПП В ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ
 ЭФИРАХ КАРБАНИОНАМИ

М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

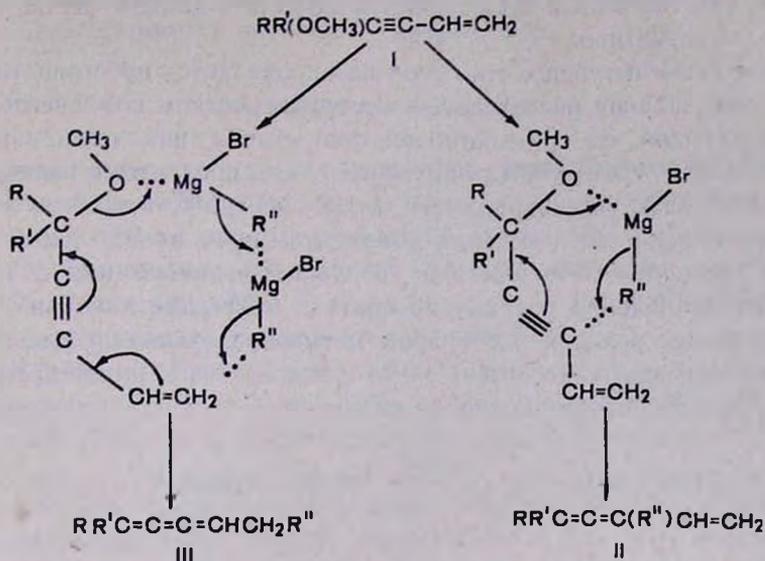
Поступило 15 X 1974

Исследовано направление замещения алкоксильных групп в винилацетиленовых эфирах алкильными радикалами, которое преимущественно определяется пространственными факторами, создаваемыми заместителями как у реакционного центра субстрата, так и гриньяровского реактива, а электронные эффекты играют второстепенную роль.

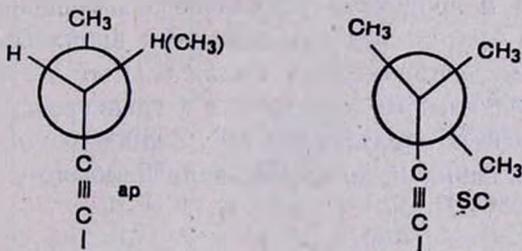
Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Многие реакции нуклеофильного замещения пропаргильных систем протекают с перемещением первоначально образующегося карбониевого центра [1]. В этом аспекте ранее нами исследовалось поведение винилпропаргильных эфиров в реакции замещения. Было установлено, что взаимодействие эфиров диметилвинилэтинилкарбинола с алкилмагнидбромидом вместо ожидаемых продуктов нормального замещения — винилацетиленовых углеводородов, приводит к винилалленам и кумуленам [2]. Кроме того, путем создания пространственных затруднений (увеличением объема алкильных групп как в гриньяровском реактиве, так и в эфирной группировке непредельных карбинолов) можно добиться подавления одной из конкурирующих реакций и направить ее однозначно в сторону образования кумуленов [2].

Интересно было исследовать взаимодействие алкилмагнидгалогенидов с винилацетиленовыми эфирами, содержащими в α -положении различные заместители. В качестве объекта исследований были выбраны 5-метокси-1-пентен-3-ин (I, R и R' = H), 5-метокси-1-гексен-3-ин (I, R = H, R' = CH₃) и 5,6,6-триметил-5-метокси-1-гексен-3-ин [I, R = CH₃, R' = (CH₃)₃C]. При взаимодействии эфиров I (R = H, R' = H, CH₃) с алкилмагнидгалогенидами в отличие от эфиров диметилвинилэтинилкарбинола I (R и R' = CH₃) [2] вместо смеси винилалленовых II и кумуленовых III углеводородов были получены исключительно винилаллены II.



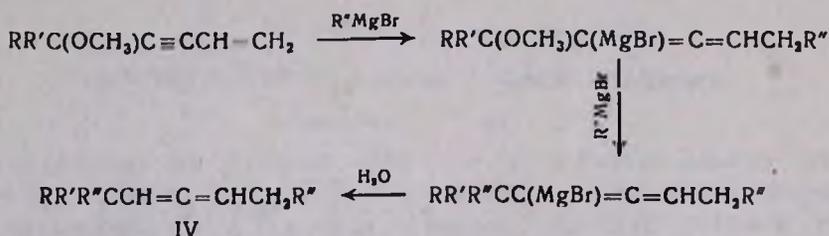
Полученные данные могут быть объяснены тем, что эфирный метил в эфирах винилэтинил- и метилвинилэтинилкарбинолов (I, R и R' = H; R = H, R' = CH₃), находясь в антиперипланарной (ap) конформации, не препятствует атаке карбаниона на ацетиленовый углерод, в то время как в случае метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола I (R и R' = CH₃) вследствие пространственных затруднений, обусловленных эфирным метилом, находящимся в синклиальной (SC) конформации, замещающая группа ориентируется на конечный углеродный атом винильной группы.



Исходя из приведенных соображений, можно было ожидать, что более объемистые заместители у α-углеродного атома целиком направят реакцию в сторону образования кумуленовых углеводородов. И действительно, при взаимодействии метилового эфира метилтрибутилвинилэтилкарбинола I [R = CH₃, R' = C(CH₃)₃] с алкилмагниегалогенидами винилаллены II не были обнаружены, были выделены и охарактеризованы лишь бутатриены III. Образование последних нам представляется протекающим с участием двух молекул реактива Гриньяра. Поскольку магниорганические соединения способны к комплексообразованию с

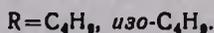
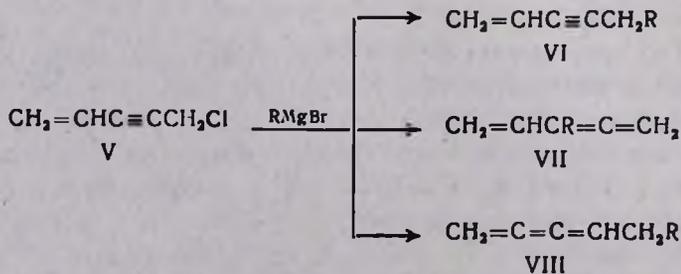
эфирами, участие второй молекулы нуклеофила в данном случае становится более вероятным.

Далее было выяснено, что отчетливо проявляется пространственное влияние при наличии разветвления и в гриньяровском компоненте. Так, из таблицы видно, что при взаимодействии эфиров винилэтинилкарбинола с изопропил-, третбутилмагнийгалогенидами продуктами реакции являются алленовые углеводороды IV, в ИК спектре которых отсутствуют характерные полосы поглощения монозамещенного винила. При гидрировании продукт взаимодействия изопропилмагнийбромида с эфиром винилэтинилкарбинола целиком превратили в 2,8-диметилнонан. Аналогично протекает реакция и с эфиром метилвинилэтинилкарбинола. Полученные результаты показывают, что в этих случаях имеет место процесс присоединения-замещения по схеме



Протекание реакции по такой схеме, вероятно, объясняется стерическими препятствиями, создаваемыми изопропенильной группой, приводящими к неблагоприятной пространственной ориентации координационного комплекса. Возможно, что здесь определенную роль играет также сравнительно повышенная основность изопропил (изоалкил) аниона.

Известно, что взаимодействие винилэтинилхлорметана V с диалкилами приводит к продуктам нормального замещения [3]. Исходя из этого интересно было исследовать поведение винилэтинилхлорметана в реакции с алкилмагнийбромидами. Оказалось, что независимо от объема и характера алкильного заместителя в гриньяровском компоненте реакция эта приводит к образованию всех ожидаемых продуктов замещения, т. е. к смеси винилацетиленовых, винилалленовых и кумуленовых углеводородов VI—VIII.



Все наши попытки вовлечь в реакцию с алкилмагниибромидами винилпропаргилхлорметан окончились безуспешно.

Экспериментальная часть

Индивидуальность и идентичность всех синтезированных соединений контролировались ГЖХ. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 160 см, наполненной хроматоном с 5% аписона L и 15% твина 21. Температура разделения 130—170°, скорость газа-носителя (азот) 50 мл/мин. Исходные эфиры I (R и $R' = H$; $R = H$, $R' = CH_3$) и хлорид V синтезированы известными методами [4,5].

5,6,6-Триметил-5-метоксигептен-1-ин-3 II. Получен аналогично 5-метил-5-метоксигексен-1-ин-3-эфиру [5], т. кип. 61—63°/13 мм, d_4^{20} 0,8424, n_D^{20} 1,4630. Найдено %: С 79,10; Н 10,39. $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: С 78,94; Н 10,52.

Взаимодействие винилацетиленовых эфиров I с реактивом Гриньяра. К алкилмагниибромиду, приготовленному из 0,3 г-ат магния и 0,31 моля алкилбромида в 100 мл абс. эфира, при охлаждении постепенно прибавлялось 0,1 моля эфира I. Перемешивание продолжалось при 35—40° 4—6 час. Реакционная смесь обрабатывалась 100 мл 5% соляной кислоты при 0°, экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

Непредельные углеводороды II—IV

Таблица

Соединение	R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ, %			
								найдено		вычислено	
								С	Н	С	Н
II	H	H	C_2H_5	55,0	56—58/140	1,4750	0,7940	89,51	10,50	89,36	10,54
II	H	H	C_3H_7	43,5	56—58/90	1,4755	0,8022	88,53	10,94	88,88	11,11
II	H	H	C_4H_9	41,0	58—59/30	1,4770	0,7960	88,10	10,95	88,52	11,48
IV	H	H	изо- C_3H_7	30,5	48—49/6	1,4405	0,7663	86,35	13,00	86,83	13,15
IV	H	H	трет- C_4H_9	11,5	75—77/11	1,4500	0,8011	86,31	13,76	86,34	13,66
II	H	CH_3	C_2H_5	38,4	52—54/12	1,4805	0,8675	88,46	10,75	88,88	11,11
II	H	CH_3	C_3H_7	42,6	64—66/14	1,4796	0,8683	88,13	11,32	88,52	11,50
IV	H	CH_3	изо- C_3H_7	31,4	72—74/12	1,4405	0,7617	86,15	13,10	86,74	13,25
III	CH_3	трет- C_4H_9	C_4H_9	15,6	75—77/3	1,4825	0,8560	87,19	12,22	87,50	12,50
III	CH_3	трет- C_4H_9	изо- C_3H_7	35,9	60—61/1	1,4835	0,7901	88,19	12,48	87,63	12,36

Взаимодействие винилэтинилхлорметана V с бутилмагниибромидом. Аналогично предыдущему из 10,2 г (0,1 моля) VI и 0,3 моля бутилмагниибромида в 100 мл абс. эфира получено 3,5 г (28,7%) смеси винилаце-

тиленового, винилалленового и кумуленового углеводородов с т. кип. 61—80°/13 мм, n_D^{20} 1,4720. Найдено %: С 88,16; Н 11,26. C_9H_{14} . Вычислено %: С 88,52; Н 11,47. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2230, ν_{CH_2} 3095, $\nu_{C=C}$ 1610, $\nu_{C-C=C}$ 1955, ν_{C-C-C} 2070. Остаток в перегонной колбе (3 г) осмолился.

Взаимодействие винилэтинилхлорметана с изобутилмагнийбромидом. Вышеописанным способом из 10,2 г (0,1 моля) винилэтинилхлорметана и 0,3 моля изобутилмагний бромиды в 100 мл абс. эфира получено 4 г (32,2%) жидкости с т. кип. 54—83°/12 мм, n_D^{20} 1,4735. Найдено %: С 88,08; Н 11,52. C_9H_{14} . Вычислено %: С 88,52; Н 11,47. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2230, ν_{CH_2} 3100, $\nu_{C=C}$ 1600, $\nu_{C-C=C}$ 1955, ν_{C-C-C} 2065. Осталось 3 г смолы.

Гидрирование 2,8-диметиллоктадиена-4,5. 1,5 г 2,8-диметиллоктадиена-4,5 гидрировалось в 6 мл абс. этилового спирта в присутствии 0,12 г окиси платины (по Адамсу). Выделено 1 г 2,8-диметиллоктана с т. кип. 173—175°/760 мм, n_D^{20} 1,4155, d_4^{20} 0,7429.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXV. ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ՑԱԿՏՈՐՆԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԼԱԿԵՏԻԼԵՆԱԿՆ ԵԹԵՐՆԵՐՈՒՄ ԱԿՕԲՍԻ ԿՈՒՐՍԸ ԿԱՐՔԱՆԻՈՆՆԵՐՈՎ ՏԵՂԱԿԱԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՎՐԱ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ Լ Ե. Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է վինիլացետիլենային եթերներում ալկոքսի խմբի տեղակալումը ալկիլ խմբերով, որը բերել է վինիլալենների և կումուլացված տրիենների լուծազաման, ճուշդ է տրվել, որ ռեակցիայի ուղղութունը հիմնականում որոշում են տարածական ֆակտորները, իսկ էլեկտրոնային էֆֆեկտներին պատկանում է երկրորդական դեր:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXV. THE ROLE OF STERIC HINDRANCE IN THE SUBSTITUTION REACTION OF ALKOXY GROUPS OF VINYLACETYLENIC ETHERS BY CARBANION

M. S. SARGSIAN and Sh. H. BADANIAN

The substitution reaction of alkoxy groups of vinylacetylenic ethers by alkyl radicals has been studied and the importance of steric hindrance demonstrated both in the reactions centre of the substrate and the Grignard reagent.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Усп. хим., 36, 1563 (1967).
2. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, Арм. хим. ж., 27, 651 (1974).
3. С. А. Варганян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОРХ, 3, 1968 (1967).
4. С. А. Варганян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ОХН, 10, 126 (1957).
5. Н. И. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 693.