

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXIII. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕНИНОВЫХ ЭФИРОВ И ХЛОРИДОВ С МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

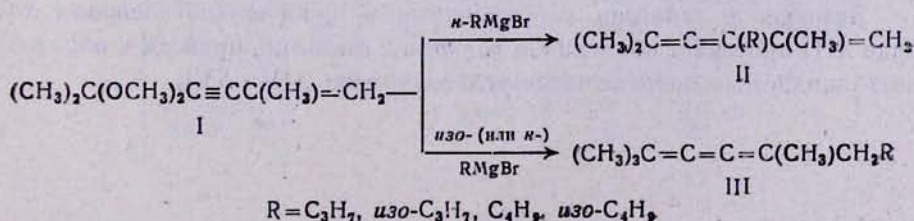
Поступило 8 VIII 1975

Направление замещения алкоксильных групп и хлора в алкенилацетиленовых эфирах и хлоридах магнийорганическими соединениями однозначно определяется стерическими факторами заместителей. Получены данные, свидетельствующие о протекании указанных реакций посредством циклических переходных состояний.

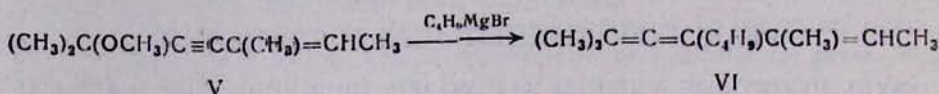
Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Недавно нами было установлено, что направление замещения алкоксильных групп эфиров винилацетиленовых карбинолов карбанионами в основном определяется пространственными факторами заместителей как в α -положении к реакционному центру, так и в уходящих и входящих группах. Причем констатируется, что с увеличением объема заместителей реакция направляется в сторону образования бутатриена [1,2]. Также известно, что заместители у кратной связи винилэтинильной группировки довольно специфично влияют на нуклеофильное замещение галогена. Так, если алкильная группа у конечного углеродного атома винила приводит лишь к пространственному замедлению, то у второго углеродного атома она полностью тормозит замещение [3,4]. В связи с вышеизложенным было интересно выяснить, как влияют на замещение алкоксильных групп карбанионами в винилацетиленовых эфирах непосредственно не связанные с реакционным центром алкильные группы.

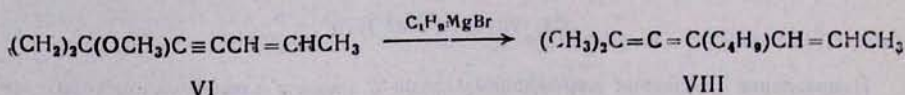
Исследования показали, что метиловый эфир изопренилэтинилкарбинола с реагентом Гриньяра нормального строения образует смесь производных бутатриена III и винилаллена II с преобладанием последнего, в случае же магнийорганического соединения изостроения дает только бутатриены III с удовлетворительными выходами (табл. 1):



Интересные результаты были получены при введении метильной группы у терминального углеродного атома эфира I. Оказалось, что с втор. бутенилпропаргиловым эфиром V реагирует только реактив Гриньяра нормального строения, причем карбанион атакует ацетиленовый атом углерода.



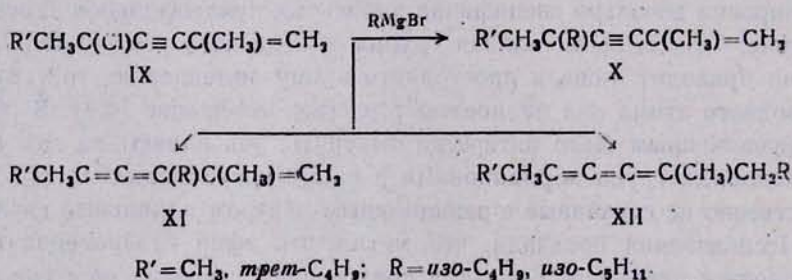
Аналогичная картина имела место и при введении метильной группы у конечного углеродного атома винильной группировки эфира винилэтилкарбинола.



Таким образом, замена водорода у конечного углеродного атома винильной группы на метильную приводит к изменению направления реакции, т. е. к предотвращению образования бутатриенов.

Полученные данные могут быть легко объяснены с точки зрения предложенного нами ранее для этой реакции циклического переходного состояния [1,2].

Нами изучено также взаимодействие с реактивом Гриньяра изопропилацетиленового хлорида IX, не реакционноспособного по отношению к аминам [3,4]. Оказалось, что при этом образуется смесь продуктов как нормального (X), так и аномального (XI, XII) замещения (табл. 2).



Различие поведения хлорида IX в реакциях с аминами и магнийорганическими соединениями объясняется, на наш взгляд, большей нуклеофильностью последних.

Замещение галогена карбанионами в пропилацетиленовом хлориде XIII протекает аналогично реакции с аминами, приводя к образованию ожидаемых непредельных углеводородов XIV—XVI.

Таблица 1

Ненасыщенные углеводороды II, III, VI, VIII

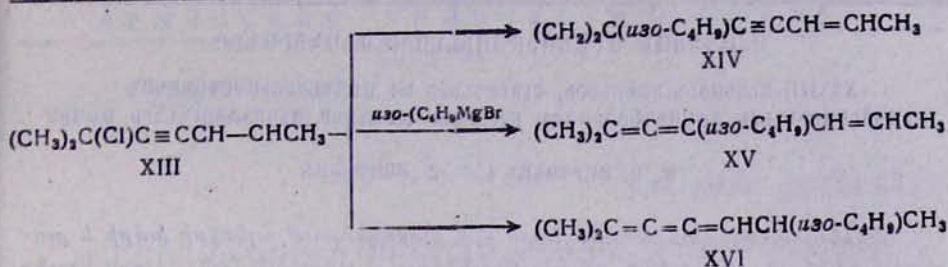
Исходные эфиры	Полученные соединения	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	²⁰ D	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹		
							C	H	C	H	C=C=C	C=C=C=C	CH=CH ₂
I	II	C ₃ H ₇	33,3	64—67/15	1,4795	0,7906	87,86	12,07	89	12	1965	—	910, 980, 3100
	III		6,6	75—80/15	1,4945	0,8030	87,58	11,85	88	12	—	2065	—
I	II	C ₄ H ₉	42,7	64—68/8	1,4800	0,7924	88,10	12,30	87,80	12,19	1988	—	907, 990, 3104
	III		6,1	75—80/6	1,4960	0,8062	87,96	12,03	87,80	12,19	—	2075	—
I	III	изо-C ₃ H ₇	46,6	75—76/12	1,4995	0,7949	87,72	11,63	89	12	—	2065	—
I	III	н-про-C ₄ H ₉	50,0	74—76/5	1,4995	0,8065	87,48	11,84	87,80	12,19	—	2069	—
IV*	II	C ₄ H ₉	4,8	69—75/1	1,4705	0,8198	86,92	12,31	87,37	12,62	1958	—	900, 985, 3095
	III		25,2	95—100/1	1,4730	0,9245	87,04	12,48	87,37	12,62	—	2065	—
VII	VIII	C ₄ H ₉	56,0	38—40/1	1,4836	0,8056	87,52	12,31	87,80	12,19	1955	—	—
V	VI	C ₄ H ₉	43,1	63—65/1	1,4785	0,8261	87,38	12,04	87,63	12,36	1955	—	—

* 2,5,6-Тетраметил-5-метокси-1-гексен-3-ин.

Таблица 2

Ненасыщенные углеводороды X_n-XII, XIV-XVII

Исходные хлориды	Полу- чен- ные соеди- нения	R'	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	²⁰ n _D	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹		
								C	H		C	H		C=C	C=C=C	C=C=C=C
IX	X	CH ₃	изо-C ₄ H ₉	26,0	58-59/13	1,4732	0,8021	87,31	11,74		87,80	12,19		2225	—	—
				19,0	70-75/15	1,4853	0,8032	87,48	11,86		87,80	12,19		—	1965	—
				21,0	66-71/3	1,5012	0,8052	87,53	11,87		87,80	12,19		—	—	2065
IX	X	CH ₃	изо-C ₅ H ₁₁	34,4	54-56/12	1,4758	0,8000	87,16	12,07		87,64	12,35		2220	—	—
				16,0	60-61/1	1,4833	0,8116	87,28	12,30		87,64	12,35		—	1965	—
				20,9	71-75/1	1,5003	0,8179	88,10	12,03		87,64	12,35		—	—	2070
IX	X	трет-С ₄ H ₉	изо-C ₄ H ₉	13,5	61-63/1	1,4667	0,9013	87,05	12,75		87,37	12,62		2222	—	—
				21,3	71-75/1	1,4738	0,9114	87,12	12,54		87,37	12,62		—	1955	—
				16,7	92-96/1	1,4782	0,9237	87,21	12,29		87,37	12,62		—	—	2075
XIII	XIV	CH ₃	изо-C ₄ H ₉	40,8	69-73/11	1,4690	0,7992	87,42	12,25		87,80	12,19		2210	—	—
				16,5	52-59/1	1,4812	0,8013	87,51	12,07		87,80	12,19		—	1960	—
				8,7	62-61/1	1,4925	0,8072	87,63	12,30		87,80	12,19		—	—	2070



Экспериментальная часть

Индивидуальность и идентичность всех синтезированных соединений контролировались ГЖХ. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 160 см, наполненной хроматоном с 5% апиезона и 15% твина. Температура разделения 130—170°, скорость газа-носителя (гелий) 50—70 мл/мин. ИК спектры сняты на спектрометре UR-10 и ИКС-14А. Исходные эфиры и хлориды синтезированы известными методами [5]. Константы синтезированных эфиров и хлоридов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Винилацетиленовые эфиры I, IV, V, VII и хлорид IX

Исходные хлориды и эфиры	Общий выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	Cl	C	H	Cl
I	85,6	56—57/25	1,4520	0,7952	78,65	10,45	—	78,25	10,14	—
IV	70,5	69—72/11	1,4620	0,8415	78,96	12,33	—	78,57	11,90	—
V	75,3	60—63/13	1,4540	0,8209	79,32	10,92	—	78,94	10,50	—
VII	68,7	55—56/15	1,4648	0,8164	78,57	10,41	—	78,25	10,14	—
IX	65,4	46—47/2	1,4820	0,9033	69,98	10,03	20,22	69,56	9,85	20,57

Общее описание взаимодействия алкенилацетиленовых хлоридов и эфиров с реагентами Гриньяра. К алкилмагнибромиду, приготовленному из 0,3 г-ат магния и 0,31 г-моля алкилгалогенида в 100 мл абс. эфира, при охлаждении постепенно прибавляли 0,1 г-моля свежеперегнанного алкенилацетиленового хлорида или эфира. Перемешивание продолжали при 35—40° 4—6 час. Реакционную смесь обрабатывали 100 мл 5% соляной кислоты при 0°, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния, после отгонки эфира остаток разгоняли в вакууме. Некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

