

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК. 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
 XXXVII. НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ПЕРВИЧНЫХ
 ЕНДИИНОВЫХ ХЛОРИДОВ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

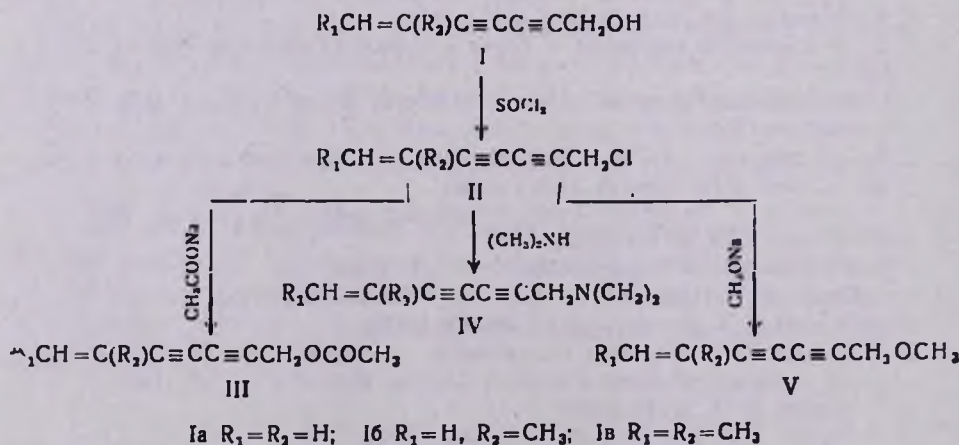
Поступило 30 XII 1975

Первичные ендииновые хлориды в реакциях нуклеофильного замещения и восстановления цинк-медной парой ведут себя аналогично первичным пропаргильным галогенидам. Если в первом случае полностью сохраняется ендииновая группировка, то во втором наряду с ендииновыми углеводородами получают и триениновые с алленовой группировкой.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

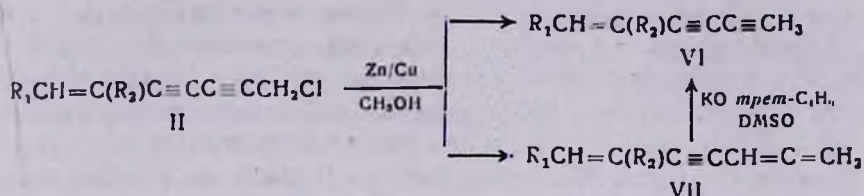
При изучении реакций замещения в ендииновых системах нами был отмечен [1] аномальный процесс, протекающий при замещении хлора аминами в третичных ендииновых хлоридах. В настоящей же работе изучены некоторые реакции замещения первичных ендииновых хлоридов II.

Взаимодействие между ними и такими нуклеофилами как метилат- и ацетоксид-ионы, диметиламин протекает нормально с образованием функционально замещенных ендииновых соединений III, IV, V.



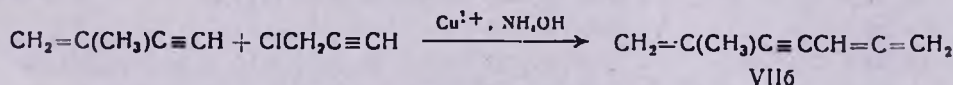
С помощью ГЖХ, а также ИК и УФ спектрами установлено, что при переходах I→II→III, IV, V побочных продуктов не образуется.

Иные результаты получены при восстановлении хлоридов II цинк-медной парой, а также при гидролизе их магнийорганических производных. Методом ГЖХ установлено, что при этом получают в основном 2 соединения. По данным ИК и УФ спектров, этим соединениям приписаны структуры эндинов VI и триенинов VII.



В ИК спектрах наряду с полосами, характерными для эндиновой группировки, имеется также полоса при 1955—1960 см⁻¹, а в УФ спектре—225(12) и 233(12). Отнесение хроматографических пиков сделано лишь после того, как смесь была подвергнута прототропной изомеризации. При этом ожидалось, что триенин VII с алленовой группировкой перейдет в более устойчивый эндиновый углеводород [2]. Действительно, обработкой при комнатной температуре смеси едким натром в водном этаноле или же трет-бутилатом калия в диметилсульфоксиде (ДМСО) один из пиков хроматограммы полностью переходит во второй с одновременным исчезновением в ИК спектре полосы при 1955 см⁻¹.

Это превращение осуществлено и с индивидуальным триенином VIIб, полученным алкилированием изопропенилацетилена хлористым пропаргилом [3].



Заслуживает внимания тот факт, что составы смесей VI и VII зависят от заместителей у двойной связи хлоридов II. Так, при восстановлении IIа и IIв соотношение VI: VII составляет 1:1 и 1,45:1, соответственно, а в случае IIб—2,5:1.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ—8МД (I модель) с катахроматом. Колонка 2 м×3 мм, наполнитель—5% силикона ХЕ—60 на хроматоне N—AW (0,20—0,25 мм.) Газ-носитель—гелий (60 мл/мин.).

ИК спектры снимались на UR—10, УФ спектры—в абс. эфире на приборе «Spekord».

Эндиновые спирты I (б,в). Получены аналогично ранее синтезированному Ia [1] с применением 0,1 моля бромалкенина и пропаргилового спирта (в случае Iv использовался не чистый бромалкенин, а его эфир-

ный раствор). Константы полученных индивидуальных по ГЖХ соединений приведены в табл. 1.

Хлориды II. К смеси 0,1 моля карбинола I и 0,1 моля сухого пиридина при перемешивании прикапывали 0,11 моля хлористого тионила при 0—5°. Смесь перемешивали при 20° 18 час., после чего вылили на 50 г измельченного льда. После 3-кратной экстракции эфирный слой промывали 2 раза водой, раствором соды до нейтральной реакции, затем снова водой, а потом высушивали над CaCl_2 . После удаления эфира и 2-кратной разгонки остатка в вакууме выделены хлориды IIa, IIб и IIв (табл. 1) с содержанием основного вещества по ГЖХ—80, 93 и 95% (IIa получен из неперегнанного вследствие большой неустойчивости карбинола, чем и обусловлено наличие в нем побочных продуктов).

Ацетаты III. Смесь 0,015 моля хлорида II, 0,025 моля сухого ацетата натрия и 9 мл ДМФА оставили при 27° на 16 час., а затем нагревали 1 час при 75°. После охлаждения смесь подкисляли 3% HCl и экстрагировали 3 раза эфиром. Эфирный экстракт промывали водой, высушивали над сульфатом магния и перегоняли. Константы IIIб и IIIв приведены в табл. 1.

Эндиновые соединения I—IV

Таблица 1

Соединение	Выход, %	Т. кип., С°/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %		Cl (N), %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Iб	43,5	72/1	1,5690	0,9377	80,35	80,00	6,40	6,66		
Iв	37,3*	87—90/1	1,5592	0,9729	80,85	80,59	7,15	7,46		
IIa	36,5**	42/2	1,5860	0,0206	—	—	—	—		
IIб	71,7	44/1	1,5700	0,9725	68,43	69,31	5,03	5,12	25,10 (Cl)	25,63
IIв	66,9	62—66/1	1,5640	0,9963	70,45	70,82	5,65	5,90	22,93 (Cl)	23,27
IIIб	50,3	80/1	1,5315	0,9720	74,52	74,74	6,25	6,17		
IIIв	55,7	84—87/1	1,5305	0,9835	75,34	75,00	6,57	6,81		
IVa	65,4***	69—70/1	1,5390	0,8823	80,90	81,20	8,56	8,27	10,91 (N)	10,52
IVб	62,5	57/1	1,5375	0,8509	81,35	81,63	8,45	8,84	10,01 (N)	9,52
IVв	56,7	65—67/1	1,5310	0,8591	81,63	81,98	9,16	9,32	9,03 (N)	8,69
Va	61,3***	43—45/3	1,5480	0,8751	79,42	80,00	6,27	6,66		
Vб	67,5	37—38/1	1,5362	0,8647	80,21	80,59	7,05	7,46		
Vв	58,2	62—65/1	1,5290	0,8705	80,65	81,08	7,75	8,10		

* Рассчитан на алкенин.

** Получен из неперегнанного спирта.

*** Рассчитаны на чистый хлорид.

Эндиновые амины VI. Смесь 0,1 моля хлорида II, 0,3 моля диметиламина и 50 мл абс. бензола выдерживали в плотно закрытой склянке 18 час. при 25°. Затем подкисляли конц. HCl и экстра-

гировали 2 раза эфиром. Водный слой насыщали поташом и получившуюся вязкую массу вновь экстрагировали эфиром. Второй эфирный экстракт высушивали над сернокислым магнием. После удаления эфира и разгонки остатка в вакууме выделены чистые амины IV (табл. 1).

Метилловые эфиры карбинолов I (V). К раствору метилата натрия, приготовленного из 0,025 моля Na и 0,25 моля метилового спирта, добавляли хлорид II (0,025 моля) при 25°. Через 18—20 час. смесь вылили в воду (30 мл) и экстрагировали несколько раз эфиром. Эфирный экстракт подкисляли разбавленной HCl, промывали водой, высушивали над CaCl₂ и перегоняли. Чистота полученных эфиров (табл. 1)—95, 90 и 93% соответственно для Va, Vб и Vв.

ИК спектр соединений I—V, ν , см⁻¹: 2150—2160, 2240, 1590—1610; Ia—Va—910—920, 980, 3100; Ib—Vб—885, 910, 3110; Iв—Vв—830, 920.

УФ спектр, λ , м ($\epsilon \cdot 10^{-3}$): 224—228 (2), 236—239 (6), 248—252 (14), 263—266 (22), 279—282 (16).

Восстановление хлоридов II цинк-медной парой. К цинк-медной паре, изготовленной из 3 г цинка по [4], в 7 мл абс. метилового спирта при энергичном перемешивании и нагревании осторожно прикапывали хлорид II (0,025 моля) в 7 мл спирта. При 35—40° реакция начинает протекать экзотермично. Прикапывание продолжали далее при 40—45°. Потом смесь нагревали 2 часа при 50°, после чего к ней прилили 50 мл воды. Смесь экстрагировали 2 раза эфиром. Эфирный экстракт отделили, а водный слой подкисляли и вновь экстрагировали. Объединенные эфирные экстракты промывали водой, высушивали над CaCl₂ и перегоняли (табл. 2).

Таблица 2

Едининовые VI и триениновые VIII углеводороды

Соединение	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	VI:VII, %	Побоч- ные про- дукты, %	Т. кип., °C/мм
Vla + VIIa	50	1,5530	0,8516	46:32	22	33—45/11
VIб + VIIб	59	1,5360	0,8348	50:20	30	40—52/11
VIв + VIIв	65	1,5251	0,8019	35:32	33	62—78/13
Vla	62	1,5545	0,8605		21	39—40/11
VIб	51	1,5410	0,8390		15	50—52/11
VIв	70	1,5330	0,8125		30	72—78/13

Получение магнийорганического производного хлорида IIб и его гидролиз. К смеси 1,2 г (0,05 г-ат) магния, 0,05 г иодида ртути и 10 мл абс. эфира добавляли 2 мл смеси 6,9 г (0,05 моля) хлорида IIб и 40 мл абс. эфира. Реакцию начинали при подогревании смеси на водяной бане и далее необходимую температуру поддерживали прикапыванием хлорида. После прибавления всего хлорида к реакционной смеси добавляли

20 мл ТГФ. При этом смесь опять бурно закипала. Полученную массу нагревали 15 мин. при 35° и далее гидролизovali 2% HCl. После высушивания эфирного экстракта над CaCl₂ и перегонки выделено 2,2 г (50%) смеси VIб и VIIб в соотношении 2:1, т. кип. 30—40°/4 мм, n_D^{20} 1,5420, d_4^{20} 0,8365. Найдено %: С 92,15; Н 7,8. С₈H₈. Вычислено %: С 92,30; Н 7,70.

Изомеризация триенинов VII в ендиины VI: а) 0,8 г смеси VI и VII, полученных при восстановлении хлорида II цинк-медной парой, смешивали с раствором, приготовленным из 1 мл 4,72н NaOH и 10 мл спирта. Через 3 часа смесь вылили в сосуд с 25 г льда, 50 мл воды, 1 мл 10% H₂SO₄ и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой, высушивали над хлористым кальцием и перегоняли.

б) 0,8 г смеси VI и VII смешивали с 3 мл ДМСО и 0,6 мл раствора, изготовленного из 1 г калия, 13 мл трет-бутилового спирта и 20 мл ДМСО. Через 15 час. добавили 20 мл воды и получившуюся массу экстрагировали смесью эфир: гексан (1:1). Верхний слой промывали водой, высушивали над CaCl₂ и перегоняли (табл. 2).

6-Метил-1,2,6-гептатриен-4-ин (VIIб) и его изомеризация в 2-метил-1-гептен-3,5-диин (VIб). К смеси 35 мл метанола, 25 мл 25% NH₄OH, 0,7 г CuCl, 1 г NH₂OH·HCl и 0,25 моля изопропенилацетилена в токе азота при 25—35° в течение 45 мин. прикапывали 0,12 моля хлористого пропаргила в 20 мл метанола. Перемешивание продолжали при этой температуре еще 45 мин. Далее к смеси добавляли 2,5 г NaCN в 75 мл воды. Полученную массу отфильтровывали, фильтрат экстрагировали несколько раз эфиром, эфирный экстракт промывали раствором NH₄Cl и высушивали над CaCl₂. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 4 г (30%) VIIб с чистотой 90%, т. кип. 39—40°/10 мм, n_D^{20} 1,5335, d_4^{20} 0,8266. Найдено %: С 92,45; Н 7,40. С₈H₈. Вычислено %: С 92,30; Н 7,70 [3].

Изомеризацией в вышеописанных условиях из 0,8 г VIIб получено 0,5 г (62,2%) хроматографически чистого 2-метил-1-гептен-3,5-диина (Vб), т. кип. 53°/10 мм, n_D^{20} 1,5440, d_4^{20} 0,8415.

ՀԱՎԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXVII. ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ՆՆԴԻՆԱՅԻՆ
ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ Ե Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Մեթիլատ, ածխածխի իոնների, ինչպես նաև դիմեթիլամինի հետ առաջնային ենդիրինային քլորիդների փոխազդեցությունից ստացվում են համապատասխան եթերներ, ածխատներ և ամիններ: Այդ քլորիդները ցինկ-պղինձ զուգով վերականգնելիս, ինչպես նաև նրանց մագնեզիումօրգանական ածանցյալների հիդրոլիզից ենդիրինային ածխաջրածիններից բացի ստացվում են նաև ալենային խմբավորում ունեցող տրիենային ածխաջրածիններ: Վերջիններս հիմքի ազդեցությամբ հեշտությամբ իզոմերվում են առաջիններին:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXVII. SOME SYNTHESSES ON THE BASIS OF PRIMARY ENDIYNIC CHLORIDES

A. P. KHRIMIAN and S. H. BADANIAN

Corresponding ethers, acetates and amines have been synthesized by interaction of primary endiynic chlorides with methylate and acetoxy ions, as well as with dimethylamine. Reduction of these chlorides in the presence of zinc-copper pair and further hydrolysis of their magnesium organic derivatives lead to the formation of endiynic hydrocarbons together with trienic ones. The latter readily isomerise into the former by the action of bases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 735 (1975).
2. W. J. Gensles, J. Casella, J. Am. Chem. Soc., 80, 1376 (1958).
3. A. Sevin, W. Chodkewict, P. Cadot, Tetrah. Lett., 1965, 1953.
4. G. F. Hennton, J. J. Sheehan, J. Am. Chem. Soc., 71, 1964 (1949).