

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
 XII. НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ
 БУТА- И ПЕНТАТРИЕНОВ

М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

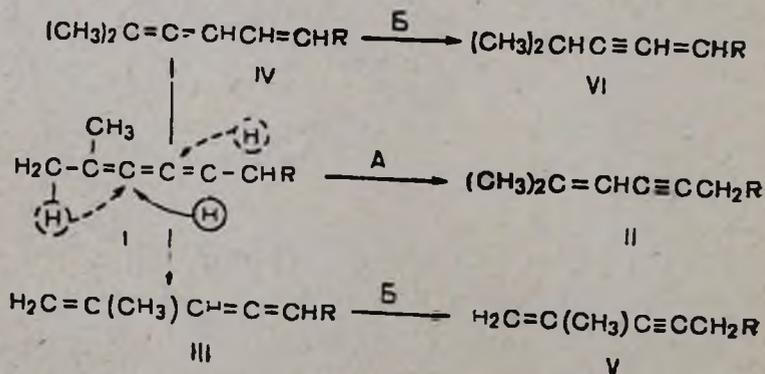
Поступило 11 V 1977

Алкилзамещенные бутатриены в присутствии трет.бутилата калия в трет.бутиловом спирте или диметилсульфоксиде (ДМСО) подвергаются ретропропаргильной изомеризации, образуя винилацетиленовые углеводороды. Пентатриены не вступают в указанную реакцию. Гидратация бута- и пентатриенов в зависимости от их строения приводит к α,β - или β,γ -непредельным кетонам.

Библ. ссылок 4.

Недавно нами был разработан сравнительно удобный метод синтеза алкилзамещенных бута- и пентатриенов [1, 2]. В связи с этим возник интерес к изучению их химического поведения, тем более что относительно реакций бута- и пентатриенов в литературе имеются скудные данные [3, 4].

Ожидалось, что бутатриены общей структуры I могут подвергнуться прототропной изомеризации с образованием алкилизобутилен-ацетиленов II (ретропропаргильная изомеризация, путь А), или пентатриенов III, IV (аллильная изомеризация). Последние могли превратиться в винилацетиленовые углеводороды V, VI (ретропропаргильная изомеризация, путь Б):

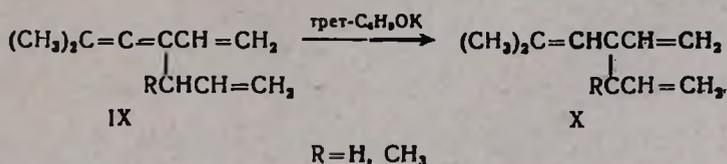


R = *изо*-C₃H₇, C₄H₉

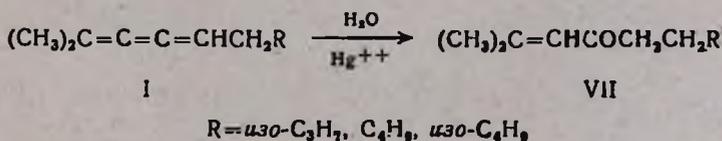
Исследования показали, что в присутствии каталитического количества трет. бутилата калия, как в трет. бутиловом спирте, так и в диметилсульфоксиде, триалкилзамещенные бутатриены превращаются в углеводороды II ($R = \text{изо-}C_3H_7, C_4H_9$). В ИК спектрах имеются поглощения в областях 1636 (тризамещ. сопр. кратн. связь) и 2220 cm^{-1} (ацетилен. групп.). В них отсутствуют частоты, характерные как для изопропенильной, так и для алленовой групп. ПМР спектр характеризовался сигналами: δ , 1,69 м. д. (3H, синглет), 1,65 м. д. (3H, синглет), соответствующими метильным группам при Sp^3 гибридизированном углероде, 5,1 м. д. (1H, мультиплет), соответствующим водороду у углерода двойной связи, а также сигналами алкильных групп CH_2R .

Приведенные данные свидетельствуют о том, что из двух возможных путей прототропной изомеризации (А и Б) бутатриенов I наблюдается только путь А.

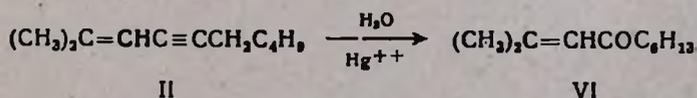
Далее установлено, что в присутствии трет. бутилата калия 1,1,3-триалкилзамещенные пентатриены $(CH_3)_2C = C = C(R)CH = CH_2$ (VIII) не подвергаются прототропной изомеризации, в то время как 1,1-диалкил-3-алкилзамещенные пентатриены (IX) в диметилсульфоксиде превращаются в сопряженные тетраены (X):



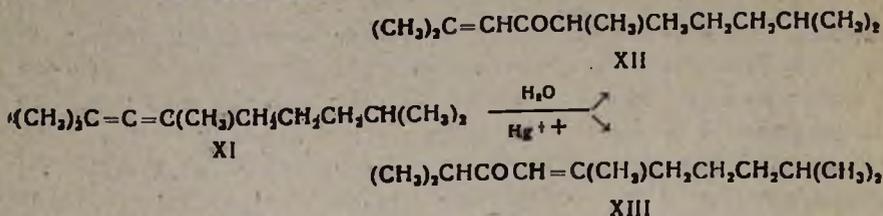
Наши дальнейшие исследования были направлены на изучение гидратации замещенных триенов. Было установлено, что тризамещенные бутатриены гидратируются с образованием кетонов с более замещенной кратной связью



Последние на примере с $R = C_4H_9$ идентифицированы сравнением с образцом, полученным гидратацией 2-метил-2-децен-4-ина в присутствии сернистой ртути и серной кислоты в среде 90% метанола.

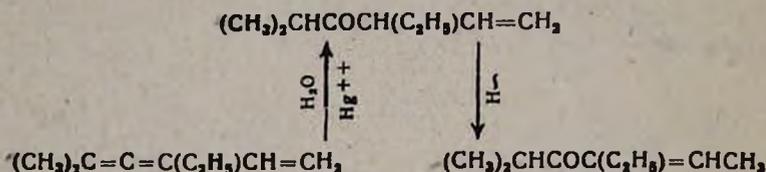


Как и ожидалось, гидратация тетразамещенных бутатриенов XI приводит к приблизительно равному количеству изомерных напредельных кетонов XII и XIII:

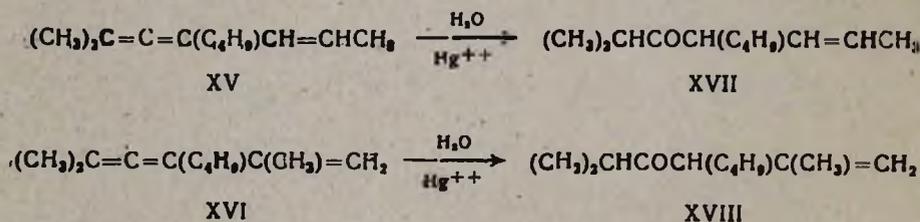


Отнесение соответствующих структур к непредельным кетонам XII и XIII было сделано на основании данных ПМР спектров. В спектре XII имеются сигналы: δ 1,97 м. д. (3H, дублет), 1,73 м. д. (3H, дублет), 5,90 м. д. (1H, мультиплет), соответствующие изобутильной группировке.

На нескольких примерах была проведена гидратация пентатриенов. Оказалось, что 2-метил-4-этил-2,3,5-гексатриен (VIII, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) в вышеописанных условиях также гидратируется, а продукт подвергается прототропной изомеризации, приводя к α,β -непредельному кетону XIV



Однако неожиданным образом в аналогичных условиях в случае 2-метил-4-бутил-2,3,5-гептатриена (XV) и 2,5-диметил-2,3,5-гексатриена (XVI) перемещения кратной связи не наблюдалось. Продуктами гидратации явились β , γ -непредельные кетоны XVII, XVIII



Строение кетонов XIV, XVII, XVIII подтверждено спектральными данными. В ИК спектре кетонов XIV обнаружены характерные полосы поглощения для сопряженной кратной связи (1610 см^{-1}) и карбонильной группы (1690 см^{-1}). В нем отсутствуют полосы поглощения, присущие концевой винильной группе. В ИК спектре кетона XVII присутствуют частоты двухзамещенной кратной связи (1649 см^{-1}) и карбонильной группы (1716 см^{-1}), а в ИК спектре кетона XVIII — изопропенильной ($1650, 895, 3095 \text{ см}^{-1}$) и карбонильной групп (1710 см^{-1}).

Экспериментальная часть

Анализы ГЖХ проводились на приборе «Схролт-3» с катарометром, колонка длиной 1,6 м, стационарная фаза—5% твина-21 и 15% апиэона-L на хроматоне N-AW-ДМСО. Газ-носитель—гелий (60 мл/мин). ИК спектры сняты на приборе «UR-10», ПМР спектры—«Perkin Elmer R12B», рабочая частота 60 Мгц в растворе CCl_4 , внутренний эталон ТМС.

Изомеризация бутатриенов. 2-Метил-2-децен-4-ин (II, $R=\text{C}_4\text{H}_9$).

а) Смесь 8 г 2-метил-2,3,4-декатриена (I, $R=\text{C}_4\text{H}_9$) и трет. бутилата калия, изготовленного из 0,5 г калия и трет. бутилового спирта (избыток спирта удалялся) в 30 мл ДМСО, нагревали при 50°. Через 5 час. добавляли 10 мл воды и получившуюся смесь экстрагировали эфиром. Экстракт промывали водой, высушивали над сульфатом магния и после отгонки эфира разогнали в вакууме. Получено 5,5 г (68%) 2-метил-2-децен-4-ина, т. кип. 48—49°/2 мм, n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 0,7890. Найдено %: С 87,62; Н 12,74. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$. Вычислено %: С 88,0; Н 12,0.

б) Смесь 7 г 2-метил-2,3,4-декатриена (I, $R=\text{C}_4\text{H}_9$) и трет. бутилата калия, изготовленного из 0,5 г калия и трет. бутилового спирта нагревали при 50°. После соответствующей обработки получено 4,4 г (63%) 2-метил-2-децен-4-ина, т. кип. 50—53°/3 мм, n_D^{20} 1,4740.

2,7-Диметил-2-октен-4-ин (II, $R=\text{изо-C}_3\text{H}_7$). Аналогично из 3 г 2,7-диметил-2,3,4-октатриена (I, $R=\text{изо-C}_3\text{H}_7$) получено 1,7 г (57%) 2,7-диметил-2-октен-4-ина, т. кип. 63—65°/6,5 мм, n_D^{20} 1,4695, d_4^{20} 0,7835. Найдено %: С 88,10; Н 11,65. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Вычислено %: С 88,23; Н 11,76.

Изомеризация пентатриенов. 2-Метил-4-винил-2,4,6-гептатриен (X, $R=\text{H}$). Изомеризацию пентатриенов проводили в ДМСО аналогично изомеризации бутатриенов. Из 5 г 2-метил-4-винил-2,3,6-гептатриена (IX, $R=\text{H}$) получено 2,9 г (58%) 2-метил-4-винил-2,3,6-гептатриена, т. кип. 58—62°/18 мм, n_D^{20} 1,5290, d_4^{20} 0,7954. Найдено %: С 89,96; Н 10,92. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Вычислено %: С 89,55; Н 10,44.

3,6-Диметил-4-винил-1,3,5-гептатриен (X, $R=\text{CH}_3$). Из 3,3 г 2,5-диметил-4-винил-2,3,6-гептатриена (IX, $R=\text{CH}_3$) получено 2 г (64%) 3,6-диметил-4-винил-1,3,5-гептатриена, т. кип. 39—40°/1 мм, n_D^{20} 1,5313, d_4^{20} 0,7973. Найдено %: С 88,61; Н 11,18. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}$. Вычислено %: С 89,18; Н 10,81.

Гидратация бутатриенов. Гексилизобутилкетон (VII, $R=\text{C}_4\text{H}_9$). Смесь 6,2 г 2-метил-2,3,4-декатриена (I, $R=\text{C}_4\text{H}_9$), 30 мл 90% метанола, 0,5 мл серной кислоты и 2 г сернокислой ртути нагревали при 50° 5 час. После удаления основной части метанола продукт экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния и после отгонки эфира разогнали в вакууме. Получено 3,4 г (50%) гексилизобутилкетона с т. кип. 65—69°/2 мм, n_D^{20} 1,4515, d_4^{20} 0,8533. Найдено %: С 78,23; Н 11,89. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$. Вычислено %: С 78,57; Н 11,90. ИК спектр, см^{-1} : 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1690 ($\text{C}=\text{O}$).

Изогексилизобутенилкетон (VII, R=изо-C₄H₉). Аналогично из 2,5 г 2,8-диметил-2,3,4-нонтриена (I, R=изо-C₄H₉) получено 1,5 г (60%) изогексилизобутенилкетона. т. кип. 72—75°/3,5 мм, n_D^{20} 1,4505, d_4^{20} 0,8658. Найдено %: С 78,12; Н 11,75. С₁₁Н₂₀О. Вычислено %: С 78,57; Н 11,90. ИК спектр, cm^{-1} : 1625 (C=C), 1688 (C=O).

Изоамилизобутенилкетон (VII, R=изо-C₃H₇). Аналогичным образом из 2,5 г 2,7-диметил-2,3,4-октатриена получено 1,8 г (64%) изоамилизобутенилкетона с т. кип. 57—59°/2 мм, n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 0,8558. Найдено %: С 78,43; Н 11,67. С₁₀Н₁₈О. Вычислено %: С 77,92; Н 11,99. ИК спектр, cm^{-1} : 1625 (C=C), 1683 (C=O).

Гидратация 2,5,9-триметил-2,3,4-декатриена (XI). Гидратацией 6 г 2,5,9-триметил-2,3,4-декатриена получено 1,6 г (24,2%) 2,5,9-триметил-4-децен-3-она (XIII), т. кип. 67—70°/10 мм, n_D^{20} 1,4330, d_4^{20} 0,8483. Найдено %: С 77,68; Н 11,95. С₁₂Н₂₂О. Вычислено %: С 78,12; Н 12,14. ИК спектр, cm^{-1} : 1620 (C=C), 1685 (C=O). Получено также 2,1 г (32%) 2,5,9-триметил-2-децен-4-она (XII), т. кип. 63—66°/2 мм, n_D^{20} 1,4523, d_4^{20} 0,8255. Найдено %: С 77,55; Н 12,06. С₁₂Н₂₂О. Вычислено %: С 78,12; Н 12,14. ИК спектр, cm^{-1} : 1625 (C=C), 1690 (C=O).

Гидратация пентатриенов. 6-Метил-3-этил-2-гексен-3-он (XIV). Гидратацию пентатриенов проводили аналогично гидратации бутатриенов. Из 6 г 2-метил-4-этил-2,3,5-гексатриена (VIII) получено 2,8 г (47%) 6-метил-3-этил-2-гексен-3-она, т. кип. 61—63°/10 мм, n_D^{20} 1,4505, d_4^{20} 0,8504. Найдено %: С 76,68; Н 11,54. С₉Н₁₆О. Вычислено %: С 77,14; Н 11,42.

6-Метил-4-бутил-2-гептен-5-он (XVII). Из 1,9 г 2-метил-4-бутил-2,3,5-гептатриена (XV) получено 0,5 г (28,6%) 6-метил-4-бутил-2-гептен-5-она, т. кип. 85—88°/10 мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,8512. Найдено %: С 78,64; Н 11,91. С₁₂Н₂₂О. Вычислено %: С 79,12; Н 12,08.

2,5-Диметил-3-бутил-1-гексен-4-он (XVIII). Из 2,1 г 2,5-диметил-4-бутил-2,3,5-гексатриена (XVI) получено 1,1 г (48%) 2,5-диметил-3-бутил-1-гексен-4-она, т. кип. 67—71°/2 мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 0,8465. Найдено %: С 78,68; Н 12,21. С₁₂Н₂₂О. Вычислено %: С 79,12; Н 12,08.

ՀՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XLII. ԱԿԻԼՅԵՂԱԿԱՎԱԾ ԲՈՒՅԱՆ ԵՎ ՊԵՆՏԱՏՐԻԵՆՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

1,1-Դիմեթիլ-4-ալկիլտեղակալված բուտատրիենները երրորդային բուտիլ սպիրտի կամ դիմեթիլսուպֆորտի դիզավայրում կալիումի երրորդային բուտիլատի ներկայությամբ ենթարկվում են ուտրոպրոպարգիլային իզոմերման, առաջացնելով ալկիլիդրոտենիլացետիլեններ: 1,1-Դիմեթիլ-3-ալկիլտեղակալված պենտատրիենները այդ պայմաններում իզոմերման չեն ենթարկվում: Նշված բուտա- և պենտատրիենների հիդրատացիան, կախված նրանց կառուցվածքից, բերում է α, β - կամ β, γ -լահագեցած կետոնների առաջացմանը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XLII. SOME REACTIONS OF ALKYL SUBSTITUTED BUTA AND PENTATRIENES

M. S. SARKSIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that 1,1-dimethyl-4-alkyl substituted butatrienes in the presence of potassium tert-butyrate and in the medium of tert-butyl alcohol or dimethyl sulphoxide undergo retropropargylic isomerization forming alkyl isobutenyl acetylenes. 1,1-Dimethyl-3-alkyl substituted pentatrienes did not undergo similar isomerization.

Hydration of the above mentioned butatrienes and pentatrienes led to the formation of α,β - or β,γ -unsaturated ketones, depending on their structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, Арм. хим. ж., 27, 631 (1974).
2. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 167 (1976).
3. Г. Фишер, Кумулены в сб. Химия алкенов, перевод с англ. под ред. Патай, ИЛ, М., 1968.
4. Ш. О. Баданян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).