

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXIX. СИНТЕЗ АЛКЕНИЛАЛЛЕНОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ
 ЕНИНОВЫХ ХЛОРИДОВ ЦИНК-МЕДНОЙ ПАРЫ

А. П. ХРИМЯН, А. В. КАРАПЕТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

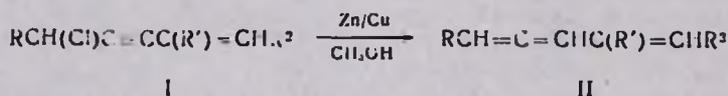
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 XII 1976

Восстановление винилпропаргильных хлоридов цинк-медной парой во многом аналогично восстановлению пропаргильных галогенидов. Первичные хлориды приводят к смеси енинов и алкенилалленов, а вторичные—только к алкенилалленам. Исключение составляет третичный 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ин, подвергающийся в ходе реакции преимущественно сольволлизу.

Табл. 2, библиографических ссылок 25.

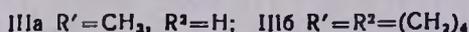
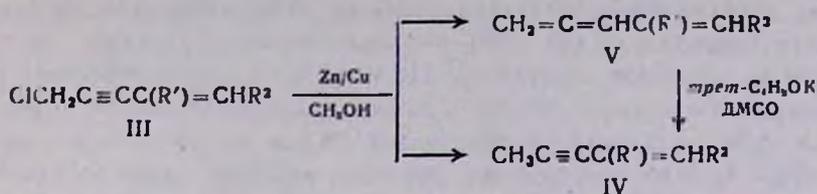
Реакция восстановления—дегалогенирования пропаргильных галогенидов по Гинзбургу [1] является доступным и надежным способом получения алленов [2—6]. Распространением этой реакции на ениновые хлориды пропаргильного строения нам удалось наряду с существующими [7—13] разработать еще один способ получения алкенилалленов. Найдено, что оптимальным вариантом восстановления вторичных хлоридов I является проведение реакции в метаноле при 25—30°.



- IIа R=CH₃, R'=R²=H IIб R=R'=CH₃, R²=H IIв R=CH₃, R'=R²=(CH₃)₄
 IIг R=C₂H₅, R'=R²=H IIд R=C₂H₅, R'=CH₃, R²=H IIе R=*i*-C₃H₇, R'=R²=H
 IIж R=*i*-C₃H₇, R'=R²=(CH₃)₄ IIз R=*i*-C₃H₇, R'=C₂H₅, R²=H

При повышении температуры реакции, а также применении этилового или *n*-бутилового спиртов существенно увеличиваются количества побочных продуктов. В случае IIг с помощью ГЖХ основное побочное соединение идентифицировано как 5,6-дипропил-1,9-декадиен-3,7-динин [14], являющийся димером углеводородного остатка исходного хлорида.

Первичные винилпропаргильные хлориды III при восстановлении цинк-медной парой аналогично пропаргильным галогенидам [15] приводят к смеси ениновых (IV) и алкенилалленовых (V) углеводородов в соотношении 1:3 по ГЖХ.



Отнесение хроматографических пиков было сделано согласно превращению Vб в IVб при обработке смеси этих соединений основанием.

Реакция восстановления третичного 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ина в большей степени сопровождается сольволизом, а количество продукта восстановления—5-метил-1,3,4-гексатриена, в смеси не превышает 30—40%. Кроме того, параллельно протекает также дегидрохлорирование с образованием 2-метил-1,5-гексадиен-3-ина, имеющего очень близкую точку кипения с целевым продуктом. Поэтому использовать реакцию для препаративного получения 5-метил-1,3,4-гексатриена невозможно.

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе ЛХМ-8МД, 1 модели, колонка 2м×3мм, наполнитель 5% «силикон» ХЕ-60 на хроматоне N-AW (0,2—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (60 мл/мин). ИК спектры сняты в тонком слое на UR-10. УФ спектры сняты в гексане на приборе «Spekord».

Спектры ЯМР сняты в CCl₄ на приборе «PERKIN-ELMER R-12-B» с рабочей частотой 60 мгц. В качестве внутреннего стандарта применялся ТМС.

Ениновые опирты, необходимые для синтеза хлоридов I и III, получены по [16—20], в том числе:

2-6-Диметил-1-гептен-3-ин-5-ол, т. кип. 75—80°/9 мм, p_D^{20} 1,4668, выход 43,4%. Найдено %: С 77,81; Н 9,78. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

1-(1'-Циклогексенил)-4-метил-1-пентин-3-ол, т. кип. 102°/1 мм; p_D^{20} 1,5100, 55%. Найдено %: С 80,65; Н 10,05. Вычислено %: С 80,89; Н 10,11.

1-(1'-Циклогексенил)-1-пропин-3-ол, т. кип. 113°/5 мм, p_D^{20} 1,5340. 60%. Найдено %: С 79,03; Н 8,64. Вычислено %: С 79,41; Н 8,89.

Ениновые хлориды I и III получены аналогично Ia [21] с употреблением эквивалентного количества пиридина. Константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Восстановление вторичных ениновых хлоридов I. а) К цинк-медной паре [3], приготовленной из 13 г (0,2 моля) цинка в 30 мл абс. метанола, прибавили 1 мл раствора 0,1 моля хлорида I в 15 мл метанола,

После небольшого подогрева начинается экзотермическая реакция и нужная температура (25—30°) поддерживается медленным прикапыванием оставшегося раствора. По окончании прикапывания смесь нагревали 1 час при 30—40° и отфильтровали. Фильтрат разбавили 70 мл воды, подкислили разбавленной HCl и экстрагировали эфиром (в случае Ia и Ib—декалином). Эфирный экстракт промыли водой, высушили над CaCl₂ и перегнали (из декалиновых растворов вещества отгонялись в вакууме 25—50 мм рт. ст. в приемник охлажденный до —80°). Некоторые константы полученных алкенилалленов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Еншиповые хлориды I и III

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	С, %		Н, %		Cl, %	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Ia	51 [21]	34/10	1,4885						
Ib	47	45—49/10	1,4844	65,68	65,37	7,34	7,00	27,21	27,62
Iг	48 [21, 22]	59—62/10	1,4905	66,96	67,36	8,15	7,72	24,55	24,91
Id	40	70/10	1,4825	70,01	69,64	8,05	8,30	22,25	22,64
Ie	55	55—57/10	1,4910	67,11	67,36	7,95	7,72	24,63	24,91
Iж	42	89—91/1	1,5210	73,50	73,28	8,48	8,65	17,88	18,06
Iз	35	65/10	1,4812	69,42	69,64	8,25	8,30	21,08	22,63
IIIa	65	34/10	1,4959	62,55	62,88	5,99	6,11	29,65	31,01
IIIб	60	75/1	1,5420	69,65	69,90	7,45	7,12	22,35	22,97
Iв	52	69/1	1,5000	70,86	71,21	7,95	7,71	20,73	21,06

Таблица 2

Алкенилаллены II

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Чистота по ГЖХ, %	С, %		Н, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
IIa	25,0	70—73/680	1,4870	0,7456	95 [23]				
IIб	68,1	35/30	1,4738	0,7615	90	87,56	89,36	11,21	10,63
IIв	70,3	52—54/2	1,5330	0,8425	97	89,17	89,55	10,13	10,45
IIг	68,3	44/30	1,4768	0,7490	95 [24]				
IIд	58,3	62—65/33	1,4800	0,7575	93 [7]				
IIе	60,0	52—55/58	1,4770	0,7645	95	88,23	88,88	10,75	11,12
IIж	51,3	70—72/2	1,5148	0,8252	96	88,45	88,88	11,95	11,12
IIз	59,0	42/15	1,4778	0,7533	99	88,22	88,52	11,20	11,19

ИК спектры, ν , см⁻¹: 1940, 1615, 910, 990, 3100 (для IIa, IIг и IIе); 1950, 1620, 890, 3090 (для IIб, IIд и IIз); 1940, 1620, 790 (для IIв и IIж).

УФ спектры: λ_{max} 217—225 м.м ($\epsilon=18025\text{—}21056$).

ЯМР спектры σ (м. д.): соед. IIз—0,94 (6H) дублет ($J=7$ гц), 1,65 (3H) синглет (уширенный), 1,81—2,55 (1H) мультиплет, 4,73 (2H) мультиплет, 5,29 (1H) дублет ($J=7$ гц), расщепленный на два дублета ($J=7$ гц), 5,81 (1H) дублет ($J=7$ гц) дублетов ($J=3$ гц);

IIв—1,55 (3H) дублет ($J=7$ гц) дублетов ($J=3$ гц) 1,35—1,85 (4H) мультиплет (перекрывается с сигналом при 1,55), 1,75—2,25 (4H) мультиплет, 5,16 (1H) дублет ($J=7$ гц) квартетов ($J=7$ гц), 5,35—5,75 (2H) сл. мультиплет.

б) Аналогично предыдущему из 14,3 г (0,1 моля) хлорида Iг и цинк-медной пары, изготовленной из 13 г (0,2 моля) Zn в абс. этаноле, получено 3 г ($\approx 30\%$) алкенилаллена Iг и 5 г продукта с т. кип. 75—80°/1 мм, n_D^{20} 1,5045, состоящего по ГЖХ в основном из 5,6-дипропил-1,9-декадиен-3,7-диаина.

Восстановление первичных ениновых хлоридов III. IIIа) Из 11,5 г (0,1 моля) хлорида IIIа при помощи цинк-медной пары (из 13 г Zn) аналогично предыдущему получено 5 г (62,5%) смеси IVа и Va в соотношении 1:3 (по ГЖХ), т. кип. 70—80°/680 мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 0,7290. ИК спектр, ν , см⁻¹: 890, 1620, 1940, 2240, 3090. УФ спектр, λ , м.м: 220, 230.

IIIб) Из 7,7 г (0,05 моля) хлорида и цинк-медной пары из 6,5 г Zn в 15 мл абс. метанола получено аналогично IIв 4,5 г (75%) смеси IVб и Vб (1:3), т. кип. 36—40°/2 мм, n_D^{20} 1,5265, d_4^{20} 0,8991.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620, 1965, 2235.

1-(1-Циклогексенил)-1-пропин(IVб). 2,8 г смеси IVб и Vб перемешали с 2,5 мл ДМСО и 1,2 мл раствора, приготовленного из 10 г трет-С₄H₉ОК, 10 г трет-С₄H₉ОН и 150 мл ДМСО. Полученную смесь нагревали 1 час при 60°, после чего прилили к ней 15 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли водой, высушили над СаСl₂ и после удаления эфира остаток перегнали в вакууме. Выделено 1,4 г (50%) IVб [25], т. кип. 67—68°/11 мм, n_D^{20} 1,4465, d_4^{20} 0,8615, чистота по ГЖХ 95%. ИК спектр, ν , см⁻¹: 970, 1610, 2240. ЯМР спектр, σ (м. д.): 1,23—1,83 мультиплет протонов метиленовых групп не по соседству с двойной связью, 1,85 синглет метильной группы, 1,71—2,28 мультиплет метиленовых групп у двойной связи, 5,85 уширенный синглет олефинового протона.

Восстановление 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ина. а) Из 26 г (0,2 моля) хлорида и цинк-медной пары из 26 г Zn в метаноле при 40—45° получено 10,8 г смеси, состоящей из 8,8% 2-метил-1,5-гексадиен-3-ина, 36,2% 5-метил-1,3,4-гексатриена [13] и 57,6% 5-метокси-5-метил-1-гексен-3-ина, перегоняющейся при 30—52°/48 мм (компоненты смеси идентифицированы по ГЖХ с известными образцами).

б) Восстановлением 13 г хлорида в абс. этаноле при 25—30° получено 4 г 2-метил-1,5-гексадиен-3-ина, 5-метил-1,3,4-гексатриена и 5-этоксид-5-метил-1-гексен-3-ина в соотношении 20:53:25.

ՉՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXIX. ԱԿԵՆԻԼԱԼԵՆՆԵՐԻ ՄԻՆԲԶ, ՑԻՆԿ-ՊՐՆԱՑՄԻ ԶՐԻՑԴՈՎ
ԵՆԻՆԱՑԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՎԵՐԱՎԵՆԳՆՈՒՄՈՎ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԿՐԱՊԵՏՅԱՆ Ե Շ. Չ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Վինիլպրոպարգիլային քլորիդների վերականգնումը ցինկ-պղնձային զույգով համանման է պրոպարգիլային հումոլոգների վերականգնմանը: Առաջնային քլորիդների վերականգնումը բերում է ենինների և ալկենիլալենների խառնուրդի, իսկ երկրորդայինները—միայն ալկենիլալենների: Բացառությամբ է վկայում երրորդային 5-քլոր-5-մեթիլ-1-հեքսեն-3-ինը, որը ռեակցիայի ընթացքում հիմնականում ենթարկվում է սովլոլիզի:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXIX. SYNTHESIS OF ALKENYLALLENES BY REDUCTIONS OF
ENYNYL CHLORIDES WITH ZINC-COPPER PAIR

A. P. KHRIMIAN, A. V. KARAPETIAN and Sh. H. BADANIAN

Reduction of vinylpropargyl chlorides with zinc-copper pair is in many aspects similar to that of propargyl halides. Reduction of primary chlorides leads to a mixture of enynes and alkenylallenes, while only the latter are formed in the case of secondary chlorides.

Tertiary 5-chloro-5-methyl-1-hexen-3-yn forms an exception which mainly undergoes solvolysis during the reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Я. И. Гинзбург, ЖОХ, 10, 513 (1940).
2. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 259.
3. G. F. Henpton, J. J. Sheehan, J. Am. Chem. Soc., 71, 1964 (1949).
4. Я. М. Слободин, ЖОХ 22, 1958 (1952).
5. M. Bertrand, Bull. Soc. chim. France, 1956, 461.
6. P. D. Landor, S. R. Landor, E. S. Pepper, J. Chem. Soc., (c), 1967, 185.
7. А. А. Петров, В. А. Корнер, Т. В. Яковлева, ЖОХ, 30, 2238 (1960).
8. M. Bertrand, Compt. rend., 247, 824 (1958).
9. A. F. Thompson, E. N. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 64, 363 (1942).
10. L. Skattebol, J. Org. Chem., 31, 2789 (1966).
11. E. T. Bond, J. Org. Chem., 31, 3057 (1966).
12. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1960, 341.
13. Ш. О. Баданян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1975).
14. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 941 (1974).
15. T. L. Jakobs, E. G. Teach, D. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 77, 6254 (1955).
16. С. А. Варганян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 107 (1959).
17. И. Н. Назаров, А. И. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 189.

18. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Бадянян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 449 (1962).
19. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, ЖОХ, 20, 2026 (1950).
20. L. Brandsma, „Preparative acetylenic chemistry“, Elsevier publishing company, 1971, 69.
21. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Бадянян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967).
22. С. А. Вартамян Ш. О. Бадянян, М. Г. Айвазян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 366 (1965).
23. Я. Н. Слободин, И. Н. Эгенбург, ЖОрХ, 9, 1793 (1973).
24. А. А. Петров, В. А. Корнер, Изв. ВШ, 3, 112 (1966).
25. M. Mousseron, J. Jullien, Bull. Soc. chim. France, 1946, 239.