

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XI. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ АЦИЛОКСИГРУПП И ХЛОРА КАРБАНИОНАМИ В ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ И ЭТИНИЛАЛЛИЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

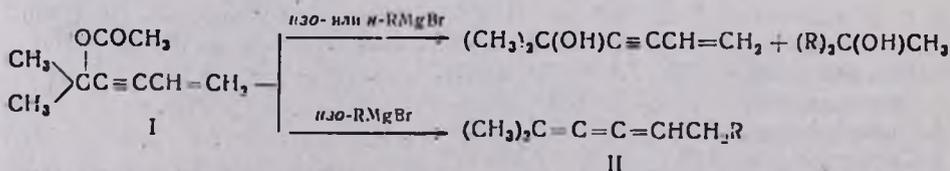
Поступило 12 VII 1976

Направление взаимодействия сложных эфиров винилэтинилкарбинолов с карбанионами определяется строением алкильного остатка магнийорганического соединения и карбоновой группировки. Этинилаллиловые хлориды с карбанионами образуют продукты нормального и аномального замещения.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

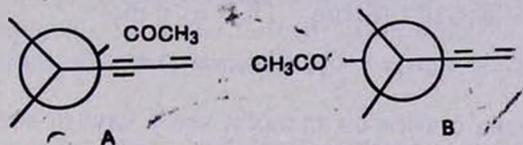
За последние десятилетия достигнуты большие успехи в качественной и количественной оценке влияния пространственных факторов на реакцию замещения [1]. Между тем роль пространственных факторов в реакциях замещения высоконепредельных систем мало изучена. В этом аспекте ранее нами было показано, что в ениновых системах направление замещения алкоксильных групп карбанионами определяют пространственные факторы [2—4]. Представляло определенный интерес выяснить, каким образом будут влиять на ход взаимодействия винилпропаргильных систем с магнийорганическими соединениями как другие уходящие группы, так и строение скелета субстрата.

Оказалось, что направление взаимодействия ацетатов винилэтинилкарбинолов зависит от строения алкильного аниона магнийорганического соединения. Так, если реактив Гриньяра изостроения реагирует со сложным эфиром I и по карбонильной группе и по концевому углеродному атому винильной группы, то с нормальным остатком—лишь по карбонильной группе.

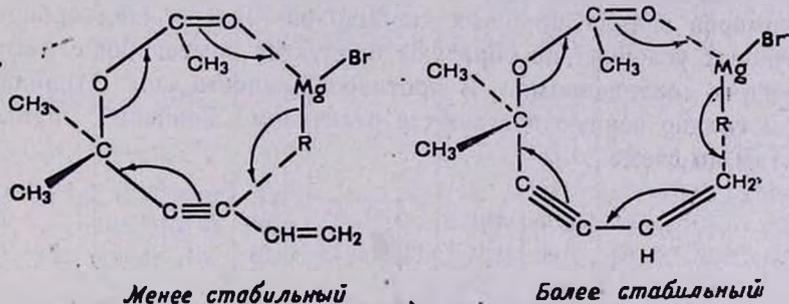


Здесь уместно отметить, что в случае сходно построенных простых эфиров наряду с бутатриенами нами были получены винилаллены, образующиеся в результате атаки карбаниона на ацетиленовый углерод.

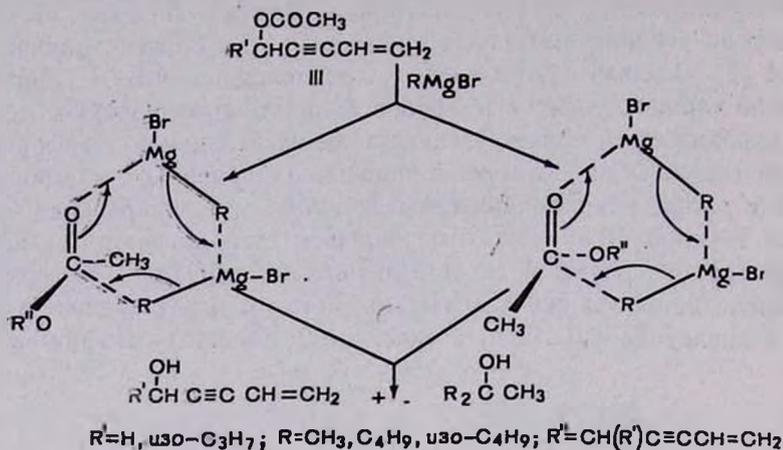
Для реакции простых эфиров винилпропаргиловых спиртов с магнийорганическими соединениями ранее нами был предложен циклический перенос [2]. В связи с этим можно предположить, что неодинаковое поведение сложных эфиров и эфиров винилэтинилкарбинолов в реакции с карбанионами является следствием их различной конформации. По всей вероятности, вследствие синперипланарной (*sp*) конформации сложного эфира (А) тройная связь полностью экранирована ацетоксильной группой. Возможно, что большая стабильность указанного конформера по сравнению с антиперипланарной (*ap*) конформацией (В) определяется также  $\pi$ -*p* взаимодействием *p* электронов кратной связи и кислорода [5]. Если к сказанному добавить, что обычно цик-



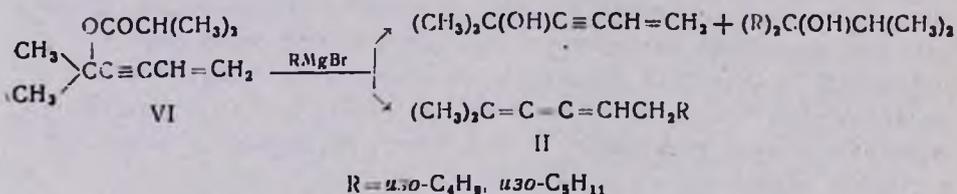
лическое переходное состояние должно обладать высокой симметрией, то станет вполне понятным, почему объемистые заместители (алкильные или ацильные) препятствуют пространственно образованию восьмичленной циклической структуры. В противоположность сказанному, десятичленное переходное состояние испытывает незначительное пространственное затруднение, вследствие чего реакция направляется в сторону образования производных бутатриена:



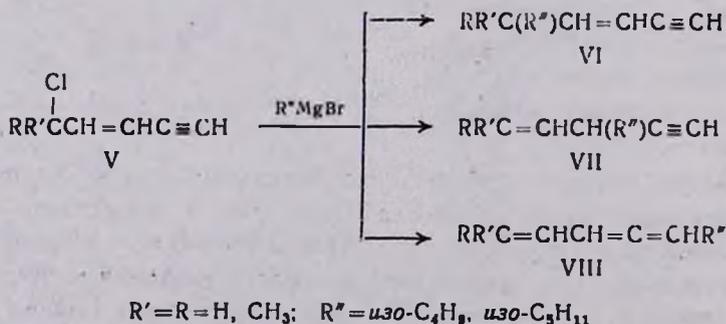
Известно, что при реакциях карбонильных групп значительное пространственное препятствие оказывают также заместители субстрата. В этом отношении особенно важны  $\alpha$ -заместители у эфирного остатка. Отсюда следовало ожидать, что уменьшение объема  $\alpha$ -заместителей должно привести к изменению направления реакции в сторону карбонильной группы. И действительно, было показано, что ацетаты первичных и вторичных винилацетиленовых карбинолов с магнийорганическими соединениями (независимо от их строения) реагируют исключительно по карбонильной группе.



В соответствии с этим ожидалось, что в случае эфиров разветвленных карбоновых кислот из двух конкурирующих направлений реакции превалирует замещение (табл.):



Далее неожиданным образом было показано, что эфиры структурных изомеров винилэтиниловых карбинолов—этинилвинилкарбинолы, в аналогичных условиях не образуют продуктов замещения с магнийорганическими соединениями. В противоположность им этинилаллилхлориды гладко взаимодействуют с реактивом Гриньяра, приводя к продуктам по схеме



Образование продуктов аномального замещения свидетельствует о том, что реакция протекает посредством образования мезомерного аллильного карбокатиона. Присущая им амбидентная способность является причиной *цис-транс* превращений системы, вследствие чего из *транс*-хлорида получаются как *цис*, так и *транс* замещенные продукты.

## Экспериментальная часть

Полученные соединения идентифицированы с помощью ГЖХ с известными соединениями [2]. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 160 см, наполненной хроматоном N-AW-DMCS с 15% апиезона и 5% твина-21, скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

*Общее описание взаимодействия сложных эфиров диалкилвинилэтинилкарбинола (I, III, IV) с реактивом Гриньяра.* К алкилмагни-бромиду, приготовленному из 0,4 г-ат магния и 0,041 моля алкилбромида в 150 мл абс. эфира, при охлаждении (0°) постепенно прибавлялось 0,1 моля I. Перемешивание продолжалось при 35—40° 2—3 часа. Реакционная смесь обрабатывалась 120 мл 5% соляной кислоты при 0°. После обычной обработки остаток разгонялся в вакууме. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица  
Взаимодействие сложных эфиров винилэтинилкарбинола с реагентом Гриньяра

Исходные сложные эфиры	R в реактиве Гриньяра	Выход продукта замещения (II), %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	Выход* продуктов при-соединения, %	Т. кип., °С/мм	$d_4^{20}$	Литература
I	CH <sub>3</sub>	0,0			69,0	53—55/10	1,4810	
I	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,0			70,0	53—54/13	1,4760	
I	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0,0			68,0	52—54/10	1,4770	
I	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	33,0	56—58/3	1,5030	45,0	48—52/10	1,4790	[2]
I	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	33,0	67—70/10	1,5045	56,0	50—52/10	1,4770	[2]
III (R=изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	CH <sub>3</sub>	0,0			88,7	73—76/11	1,4790	
III (R=изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,0			83,0	48—50/2	1,4820	
III (R=H)	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,0			71,0	65—67/10	1,4820	
IV	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	15,8	67—70/2	1,4990	40,0	49—56/10	1,4795	[2]
IV	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	40,0	68—72/10	1,5025	29,0	50—52/10	1,4785	[2]

\* Выход рассчитан на винилацетиленовый карбинол.

*Взаимодействие этинилаллилхлоридов (V) с алкилмагнибромидом.* проводилось аналогично [2]. а) При взаимодействии 6,5 г (0,05 моля) транс-диметилэтинилаллилхлорида (V, R' = R = CH<sub>3</sub> [6] с 0,65 моля изоамилмагнибромидом в 70 мл абс. эфира получено 5,5 г (67%) смеси винилацетиленового (VI), аллилацетиленового (VII) и винилалленового (VIII) углеводородов, перегнавшейся при 81—97°/13 мм. Найдено %: С 87,80; Н 12,19. С<sub>12</sub>H<sub>20</sub>. Вычислено %: С 87,42; Н 12,01. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: ≡СН 3320, С≡С 2127, 2110, С=С 1620, 965 (транс), 710 (цис), 1640, С=С=С 1950. б) При взаимодействии 11,5 г (0,1 моля) метилэтинилаллилхлорида (V, R' = H, R = CH<sub>3</sub>) с 0,3 моля изоамил-

магнийбромида в 120 мл абс. эфира получено 6 г (50,6%) смеси углеводов VI, VII, VIII, перегнавшейся при 61°/10—85°/2 мм. Найдено %: С 87, 62; Н 11,85.  $C_{11}H_{16}$ . Вычислено %: С 88,00; Н 12,00. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ :  $\equiv\text{CH}$  3300,  $\text{C}=\text{C}$  2120, 970 (транс), 700 (цис), 1635,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  1950. в) При взаимодействии 7 г (0,07 моля) этинилаллилхлорида ( $\text{V}, \text{R}=\text{R}'=\text{H}$ ) с 0,21 моля изобутилмагнийбромида в 100 мл абс. эфира получено 4,2 г (50%) смеси углеводов VI, VII, VIII, перегнавшейся при 63—85°/100 мм. Найдено %: С 88,09; Н 11,62.  $C_9H_{14}$ . Вычислено %: С 88,52; Н 11,47. ИК спектр,  $\nu, \text{см}^{-1}$ :  $\equiv\text{CH}$  3310,  $\text{C}\equiv\text{C}$  2110,  $\text{C}=\text{C}$  1610, 1640,  $=\text{CH}_2$  3080, 910, 980,  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$  1965.

### ՉՆԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XL. ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԷՏԵԿՏՆԵՐԸ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԷԹԻՆԻԼԱԼԻԼԱՅԻՆ ՍԻՍԵՄԵՐՆԵՐՈՒՄ ԱՑԻԼՕՔՍԻ ԽՄԻՐ ԵՎ ՔԼՈՐԻ ԿԱՐԲԱՆԻՈՆՆԵՐՈՂ ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Վինիլացետիլենային էսթերներում ացիլօքսի խմբի տեղակալման ուղղությամբ կարրանիոններով կախված է ինչպես ռեազենտի, այնպես էլ սուբստրատի մոլեկուլում գտնվող տեղակալիչների տարածական էֆեկտներից:

Էթինիլալիլային քլորիդները մագնեզիումօրգանական միացությունների հետ փոխազդելիս առաջացնում են նորմալ և աննորմալ տեղակալման պրոդուկտներ:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

#### XL. THE SPETIAL EFFECTS IN THE SUBSTITUTION REACTION OF ACYLOXY GROUPS AND CHLORINE ATOM BY CARBANIONS IN VINYLPROPARGYL AND ETHYNYLALLYL SYSTEMS

M. S. SARGSIAN and Sh. H. BADANIAN

The substitution reaction of acyloxy groups and chlorine atom in vinylpropargyl and ethynylallyl systems by carbanions has been investigated and the significance of the spatial effects has been pointed out both in the reaction centre of the substrate and the Grignard reagent.

It has been shown that ethynylallyl chlorides react with magnesium—organic compounds leading to the formation of products of normal and abnormal substitution.

### Л И Т Е Р Т У Р А

1. N. L. Allinger, E. L. Eitel, Topics in stereochemistry, Editors Interscience publishers, vol. 1. 2, New York—London—Sydney, 1967.
2. Մ. Օ. Բադանյան, Մ. Ս. Սարգսյան, Արմ. քիմ. ժ., 27, 651 (1974).
3. Մ. Ս. Սարգսյան, Մ. Օ. Բադանյան, Արմ. քիմ. ժ., 28, 546 (1975).
4. Մ. Ս. Սարգսյան, Մ. Օ. Բադանյան, Արմ. քիմ. ժ., 29, 169 (1976).
5. Ա. Վ. Մուսեղյան, Փ. Ս. Կոնյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 3 (1972).
6. Լ. Ա. Այոպյան, Ս. Գ. Գրիգորյան, Գ. Ա. Կոչարյան, Ս. Գ. Մազոյան, ԶՕՐԽ, 9, 2004 (1973).