

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

XLIII. АМБИДЕНТНЫЕ КАРБАНИОНЫ В ТЕЛЕ-РЕАКЦИЯХ

М. С. САРГСЯН, А. А. ПАШАЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

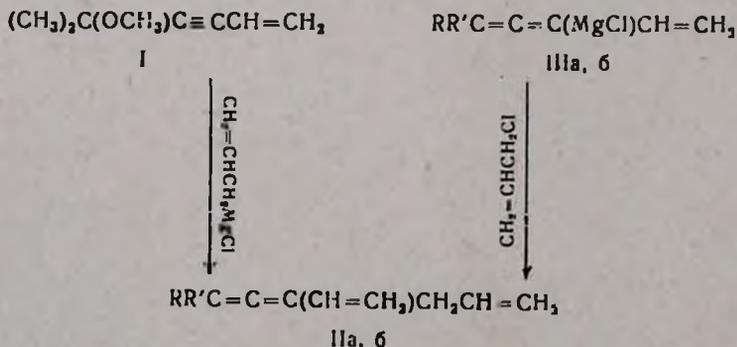
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 V 1977

Исследовано взаимодействие аллильных и винилпропаргильных эфиров и хлоридов с реактивами Гриньяра, полученными из аллил-, кротил-,  $\alpha$ -метилаллил- и диалкилвинилпропаргилхлоридов. Показано, что перемещение реакционного центра как в электрофиле, так и нуклеофиле в основном зависит от пространственных факторов. Библиографические ссылки 7.

В некоторых реакциях амбидентных анионов природа конечных продуктов определяется пространственными эффектами заместителей как в субстрате, так и в реагенте [1]. Интересно было изучить поведение соединений указанного типа по отношению к амбидентным электрофилам. В качестве исходных соединений были выбраны нуклеофилы с анионным центром у  $sp^3$  или  $sp^2$  гибридизованных атомов углерода, с одной стороны, и карбониевые ионы аллильного и потенциально пропаргильного типа, с другой.

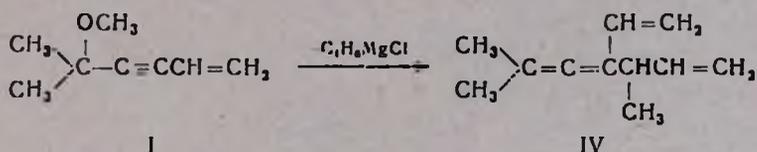
При взаимодействии аллилмагнилбромид с метиловым эфиром диметилвинилэтинилкарбинола (I) единственным продуктом реакции явился алленовый углеводород II. Последний однозначно образовывался также при реакции хлористого аллила с реагентом Гриньяра IIIa, полученным из диметилвинилэтинилхлорметана.



а)  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ; б)  $\text{R}$  и  $\text{R}'=(\text{CH}_2)_3$

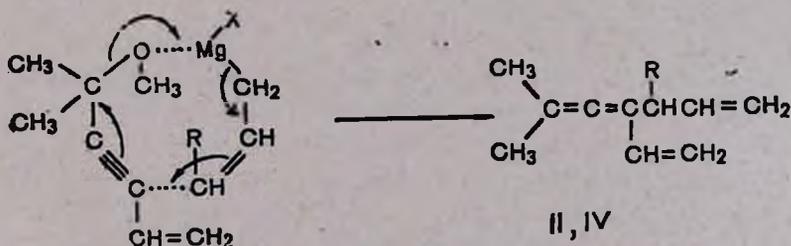
В ИК спектре II имеются интенсивные полосы валентных колебаний алленовой группировки ( $1960 \text{ см}^{-1}$ ), сопряженной кратной связи ( $1620 \text{ см}^{-1}$ ), а также несопряженной монозамещенной винильной группы ( $915, 995, 1650, 3100 \text{ см}^{-1}$ ). Отсутствие поглощений в областях  $2200\text{--}2250$  и  $2060\text{--}2070 \text{ см}^{-1}$  позволяет полностью исключить образование продуктов нормального и 1,5-аномального замещения.

Аналогичного протекания реакции можно было ожидать и при взаимодействии винилацетиленового эфира I с комплексом Гриньяра, полученным из кротил- или  $\alpha$ -метилаллилхлоридов и имеющим независимо от пути образования идентичный карбанионный скелет [2]. И действительно, при этом в обоих случаях получился алленовый углеводород IV.

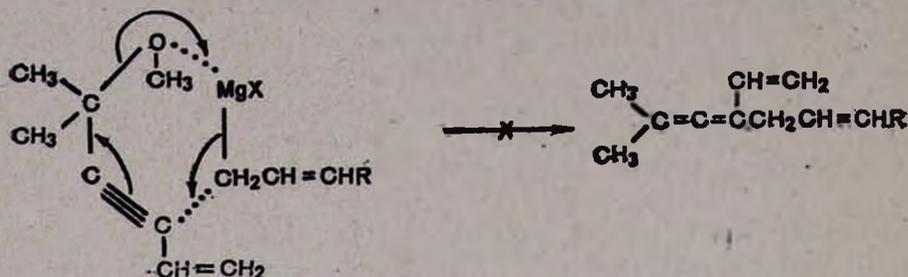


Наличие в ИК спектре соединений IV валентного колебания монозамещенной несопряженной кратной связи ( $1645 \text{ см}^{-1}$ ) и в ПМР спектре сигналов ( $\delta$ ), соответствующих метильной группе у насыщенного атома углерода [1,02 м. д. (дублет, 3H)] и протону у третичного углерода [2,90 м. д. (мультиплет, 1H)], а также индивидуальность (по ГЖХ) показывают, что, вопреки ожиданиям, реагент Гриньяра связывается с ацетиленовым углеродом эфира I по вторичному атому углерода вместо первичного вследствие инверсии реакционного центра аллильного остатка реактива Гриньяра.

Из сопоставления этих данных с данными [3, 4] можно предположить, что алленовые углеводороды II и IV из винилпропаргиловых эфиров образуются посредством циклического восьмичленного переноса.

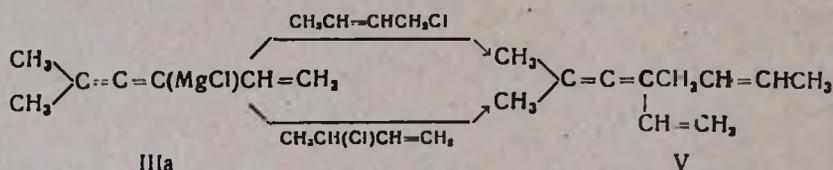


Такое представление легко объясняет отсутствие продуктов нормального замещения по шестичленному циклическому переносу, осуществление которого невозможно из-за пространственных затруднений, создаваемых заместителями.

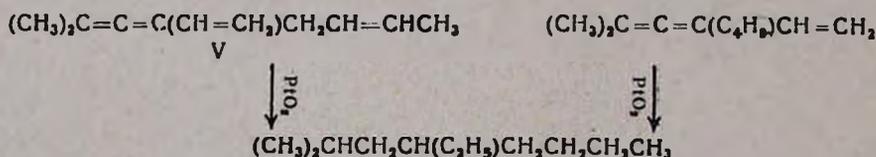


Вследствие планарного строения амбидентного карбаниона становится понятным также отсутствие производных бутатриена, вполне совпадающее с тем обстоятельством, что пространственные затруднения и реагенте направляют реакцию в сторону образования производных бутатриена [3].

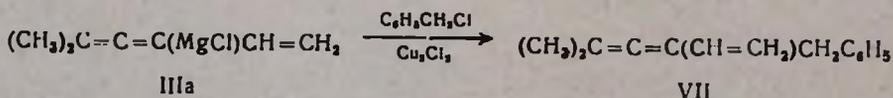
В реакцию с реактивом Гриньяра IIIa были вовлечены кротил- и  $\alpha$ -метилаллилхлориды. При этом в случае кротилхлорида имело место нормальное замещение (обнаружены следы IV), в случае же  $\alpha$ -метилаллилхлорида—перемещение реакционного центра.



Продукт V представляет смесь *цис*- и *транс*-изомеров, строение которых, кроме данных ИК спектроскопии, доказано также гидрированием до насыщенного углеводорода VI, полученного и встречным синтезом.



Дальнейшие исследования показали, что магнийорганические соединения IIIa, б не вступают в реакцию с эфиром I, метилаллиловым эфиром и фенилбромидом, а с хлористым бензилом реагируют лишь в присутствии однохлористой меди в качестве катализатора с образованием углеводорода VII.



Надо отметить также, что в отличие от алкилмагнийгалогенидов комплексы Гриньяра, полученные из фенил- и бензилбромидов, не

реагируют с винилацетиленовым эфиром I, в то время как они хорошо взаимодействуют с винилацетиленовыми галогенидами [5]. Причина такого поведения фенол- и бензилмагнийгалогенидов, по всей вероятности, кроется в их сравнительно слабой нуклеофильности. Приведенное объяснение подтверждено тем, что не удалось осуществить реакцию между эфиром I и алкилаллилмагнийгалогенидами.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А. ГЖХ анализ проводили на приборе «Сhrom-3» с катарометром, колонка длиной 1,6 м. Стационарная фаза—5% твина-21 и 15% апиезина-4 на хроматоне N-AW-ДМС. Газ-носитель—гелий (60 мл/мин). Полученные продукты идентифицированы путем сравнения их ИК спектров, а также временем удерживания (retention time) на ГЖХ. Спектр ПМР для соединения IV снят на спектрометре высокого разрешения «Perkin Elmer» R-12B, с рабочей частотой 60 мгц с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Исследовалось 5—10 мол, % раствора соединений IV в  $CCl_4$ .

*Взаимодействие метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (I) с аллилмагнийбромидом.* К аллилмагнийбромиду, приготовленному из 0,3 г-ат магния и 0,31 моля аллилбромидов в 100 мл абс. эфира, при 20° постепенно прибавляли 12,4 г (0,1 моля) эфира I. Реакционную смесь перемешивали 3 часа, после чего обрабатывали 100 мл 5% соляной кислоты при 0°. Органический слой высушивали над сульфатом магния, после отгонки эфира остаток разгоняли в вакууме. Получено 9,6 г (71,6%) 2-метил-4-винил-2,3,6-гептатриена (IIa), т. кип. 57—59°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4940,  $d_4^{20}$  0,7858. Найдено %: С 89,10; Н 10,52.  $C_{10}H_{14}$ . Вычислено %: С 89,55; Н 10,45. Обратно выделено 2,1 г эфира I, т. кип. 50—54°/45 мм,  $n_D^{20}$  1,4515 [6].

*Взаимодействие эфира I с реактивом Гриньяра, полученным из кротилхлорида.* Аналогично предыдущему при взаимодействии кротилмагнийбромидов, приготовленного из 0,3 г-ат магния и 0,31 моля кротилхлорида и 0,1 моля (12,4 г) эфира I в 100 мл абс. эфира, получено 10 г (67,5%) 2,5-диметил-4-винил-2,3,6-гептатриена (IV), т. кип. 57—59°/15 мм,  $n_D^{20}$  1,4888,  $d_4^{20}$  0,7813. Найдено %: С 88,70; Н 10,94.  $C_{11}H_{16}$ . Вычислено %: С 89,18; Н 10,81. Обратно выделено 3 г эфира I.

*Взаимодействие эфира I с реактивом Гриньяра, полученным из  $\alpha$ -метилаллилхлорида.* Вышеописанным образом из 0,07 моля (9 г) эфира I и реактива Гриньяра, полученного из 0,15 г-ат магния и 0,15 моля (14 г)  $\alpha$ -метилаллилхлорида, получено 6,7 г (62,4%) 2,5-диметил-4-винил-2,3,6-гептатриена (IV), т. кип. 56—60°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4870. Обратно выделено 2,5 г эфира I.

*2-Метил-4-винил-2,3,6-гептатриен (IIa).* По описанному методу [7] из 15 г (0,117 моля) диметилвинилэтинилхлорметана и 2,8 г (0,117 г-ат) магния получен реактив Гриньяра IIIa. Смесь охлаждали

до  $-70^{\circ}$  и медленно прикапывали 14,18 г (0,117 моля) аллилбромид. Наблюдалось сильное саморазогревание. Реакционную смесь перемешивали 2 часа при  $20^{\circ}$ , после чего гидролизовали насыщенным раствором хлористого аммония. После обычной обработки получено 7,8 г (50%) 2-метил-4-винил-2,3,6-гептатриена (IIa), т. кип.  $45-46^{\circ}/13$  мм,  $n_D^{20}$  1,4920. Смолистый остаток 4,3 г.

1-Циклогексилиден-2-винил-1,4-пентадиен (IIb). Аналогично из 16,85 г (0,1 моля) 1-хлор-1-винилэтинилциклгексана, 2,4 г (0,1 г-ат) магния и 12,1 г (0,1 моля) аллилбромид получено 8,8 г (50,6%) 1-циклогексилиден-2-винил-1,4-пентадиена, т. кип.  $78-79^{\circ}/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5270,  $d_4^{20}$  0,8753.  $MR_D$  58,12, выч. 58,16. Найдено %: С 89,42; Н 9,83.  $C_{13}H_{18}$ . Вычислено %: С 89,65; Н 10,35. Смолистый остаток 3,9 г.

2-Метил-4-бензил-2,3,5-гексатриен (VII). К реактиву Гриньяра, полученному из 12,8 г (0,1 моля) диметилвинилэтинилхлорметана и 2,4 г (0,1 г-ат) магния при комнатной температуре в присутствии 0,5 г однохлористой меди, прикапывали 12,6 г (0,1 моля) хлористого бензила. Наблюдалось саморазогревание. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 3 часа, затем при  $-10^{\circ}$  гидролизовали насыщенным раствором хлористого аммония. После обычной обработки получено 9,2 г (49,9%) 2-метил-4-бензил-2,3,5-гексатриена, т. кип.  $65-67^{\circ}/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,5520,  $d_4^{20}$  0,9388.  $MR_D$  62,62, выч. 61,85. Найдено %: С 90,98; Н 8,48.  $C_{11}H_{16}$ . Вычислено %: С 91,30; Н 8,70. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ :  $C=C=C$  1955,  $C=C$  1615,  $=CH_2$  910, 1000, 3100, бенз. кольцо 1450, 1580, 1600, 1802, 1880. Смолистый остаток 5,2 г.

2-Метил-4-винил-2,3,6-октатриен (V). а) К реактиву Гриньяра, полученному из 6,4 г (0,05 моля) диметилвинилэтинилхлорметана и 1,2 г (0,05 г-ат) магния при комнатной температуре прикапывали 4,5 г (0,05 моля) хлористого кротила. Наблюдалось саморазогревание. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 3 часа, затем при  $-10^{\circ}$  гидролизовали насыщенным раствором хлористого аммония. После обычной обработки получено 3,7 г (50,2%) 2-метил-4-винил-2,3,6-октатриена (V, смесь *цис* и *транс*), т. кип.  $60-61^{\circ}/12$  мм,  $n_D^{20}$  1,4980,  $d_4^{20}$  0,8968. Найдено %: С 88,95; Н 10,70.  $C_{11}H_{16}$ . Вычислено %: С 89,18; Н 10,82. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ :  $C=C=C$  1960,  $C=C$  1610;  $=CH_2$  905, 990, 3100,  $C=C$  *транс* 960,  $C=C$  *цис* 690,  $C=C$  1660. Смолистый остаток 1,8 г. б) Аналогично из 0,05 моля реактива Гриньяра IIIa и 4,5 г (0,05 моля)  $\alpha$ -метилаллилхлорида получено 3,9 г (51,5%) 2-метил-4-винил-2,3,6-октатриена (V, смесь *цис* и *транс*), т. кип.  $61-62^{\circ}/12$  мм,  $n_D^{20}$  1,4975,  $d_4^{20}$  0,8968. Смолистый остаток 1,2 г.

2-Метил-4-этилоктан. а) 104 г (0,007 моля) 2-метил-4-винил-2,3,6-октатриена гидролизовали в 8 мл абс. этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено 0,9 г (81,9%) 2-метил-4-этилоктана, т. кип.  $136-137^{\circ}/680$  мм,  $n_D^{20}$  1,4220,  $d_4^{20}$  0,7320. Найдено %: С 84,27; Н 15,12.  $C_{11}H_{24}$ . Вычислено %: С 84,61; Н 15,39.

б) Аналогично из 1,2 г (0,008 моля) 2-метил-4-бутил-2,3,6-октатриена получено 1,1 г (88%) 2-метил-4-этилоктана, т. кип. 137—138°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4232,  $d_4^{20}$  0,7342.

### ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

#### XLIII. ԱՄԲԻԳՈՒՆԿՑԻՈՆԱԿ ԿԱՐԲԱՆԻՈՆՆԵՐԸ ՏԵԼԵ-ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Մ. Ս. ՍԱՐԿՅԱՆ, Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Մ. Դ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամբիֆունկցիոնալ կարբանիոնների փոխազդեցությունը ալիլային, վինիլպրոպարգիլային եթերների և քլորիդների հետ: Ցույց է տրված, որ կրոտիլ-,  $\alpha$ -մեթիլալիլքլորիդներից ստացված Գրինյարի ռեագենտի և դիմեթիլվինիլեթիլկարբինոլի մեթիլեթերի փոխազդեցությունը ընթանում է ինչպես սուբստրատի, այնպես էլ ռեագենտի ռեակցիոն կենտրոնների տեղափոխմամբ, մինչդեռ կրոտիլ-,  $\alpha$ -մեթիլալիլքլորիդների և դիալկիլվինիլպրոպարգիլքլորիդից ստացված Գրինյարի կոմպլեքսի փոխազդեցության ժամանակ ալիլային վերախմբավորում նկատվում է միայն  $\alpha$ -մեթիլալիլքլորիդի օգտագործման դեպքում:

### REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

#### XLIII. AMBIFUNCTIONAL CARBANIONES IN TELE-REACTIONS

M. S. SARGSIAN, A. A. PASHAYAN, M. G. VOSKANIAN  
and Sh. H. BADANIAN

The interaction of ambifunctional carbanions with allyl, vinylpropargylic ethers chlorides has been studied. It has been shown that the reaction between the methylether of dimethylvinylethynylcarbinol and the Grignard reagent obtained from crotyl and  $\alpha$ -methyl allylchlorides proceeds with a shift in the reaction centers of the substrate and the reagent as well.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Comper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.*, **88**, 369 (1976).
2. J. F. Nordland, W. G. Young, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 494 (1961).
3. Մ. Օ. Բադանյան, Մ. Ս. Սարգսյան, *Արմ. քիմ. թ.*, **27**, 631 (1975).
4. Մ. Ս. Սարգսյան, Մ. Օ. Բադանյան, *Արմ. քիմ. թ.*, **28**, 546 (1975); **29**, 167 (1976).
5. Ս. Ա. Վարդաչյան, Մ. Օ. Բադանյան, Յ. Դ. Կարապետյան, *Արմ. քիմ. թ.*, **22**, 77 (1969).
6. Ն. Ն. Նալարով, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1938, 693.
7. Մ. Գ. Վոսկանյան, Ա. Ա. Փաշայան, Մ. Օ. Բադանյան, *Արմ. քիմ. թ.*, **27**, 791 (1975).