ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXI, № 10, 1978

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.35+547.315.1+547.362.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LIV. НЕКОТОРЫЕ СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНИЛГАЛОГЕНИДОВ

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

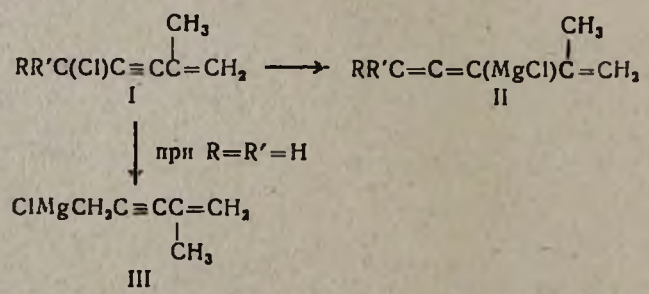
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 IV 1978

Используя структурные особенности и специфичное поведение винилацетиленовых галогенидов в реакции Гриньяра, разработан способ получения винилалленовых, винилацетиленовых углеводородов и их производных.

Табл. 1, библ. ссылок 7.

Недавно нами было установлено, что продукты, получаемые при использовании в реакции Гриньяра винилэтинилкарбинилгалогенидов, обладают винилалленовой структурой [1]. В продолжение этих исследований с целью выявления влияния заместителей у двойной связи на ход взаимодействия магния с винилэтинилкарбинилгалогенидами были вовлечены в реакцию системы с алкильными заместителями либо у α- или β-углеродных атомов, либо у обоих углеродных атомов винильной группировки. Проведенные исследования показали, что при действии на раствор изопропенилэтинилкарбинилхлоридов I в смеси тетрагидрофурана и диэтилового эфира или даже в диэтиловом эфире металлическим магнием образуются производные хлористого изопропенилалленилмагния II.



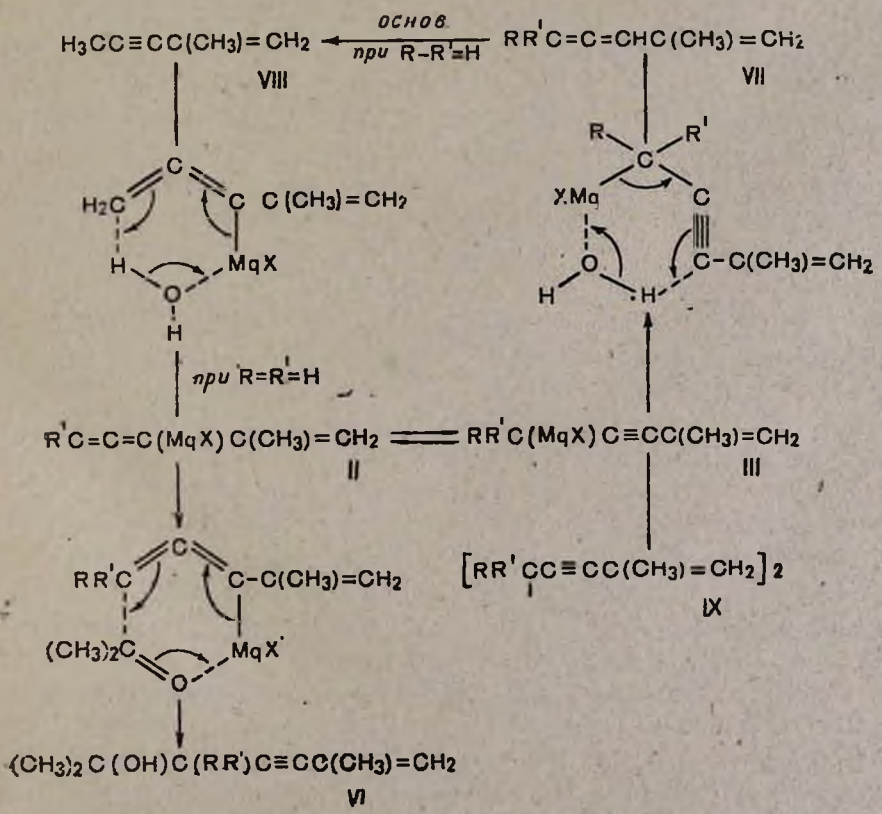
Интересно, что в случае изопропенилацетиленового первичного галогенида (I, R=R'=H) получается смесь изопропенилалленил- (II, R и R'=H) и изопропенилпропаргил (III, R=R'=H) магния.

Далее оказалось, что пропенил- или изобутенилэтинилкарбинилгалогениды IV не только трудно взаимодействуют с магнием, но и в аналогичных условиях дают производные хлористого пропенил- или изобутенилэтинилкарбинилмагния V.

$$RR'C(Cl)C\equiv CCR''=CHCH_3 \longrightarrow RR'C(MgCl)C\equiv CCR''=CHCH_3$$
IV V

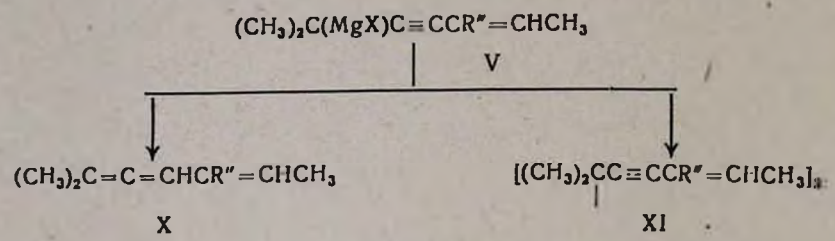
$R'=H,\ CH_3$

Сопоставление этих данных с данными, полученными нами ранее [1], показывает, что винилэтинилкарбинилгалогениды, содержащие геминально замещенные винильные группы, образуют с магнием комплекс Гриньяра, имеющий алленовое строение, в то время как с винилильной алкеновой группировкой—винилацетиленовое строение. Причина различного поведения указанных систем, по всей вероятности, кроется в том, что отрицательный заряд образующегося карбаниона стремится занять орбиталь с большим S-характером, что легко осуществляется в первых случаях. По-видимому, появление метильной группы у концевой метиленовой группы вследствие положительного индуктивного эффекта, способствующего общей поляризации ениновой группировки, приводит к дестабилизации винилалленовой формы магнийорганического соединения, в результате чего электронная пара вынуждена локализоваться на более замещенном конце системы.



Реактив Гриньяра II, приготовленный из изопропенилэтинилкарбинилхлоридов, при обработке водным раствором хлористого аммония образует изопропенилаллены VII с хорошими выходами, однако при действии на него ацетоном получаются исключительно карбинолы, имеющие изопропенилацетиленовое строение VI.

Отметим, что при гидролизе комплекса Гриньяра, приготовленного из первичного хлорида (I, R и R′=H), наряду с винилалленом (VII, R и R′=H) получается также метилизопропенилацетилен (VIII) в соотношении 2 : 1. Последний был синтезирован также посредством прототропной перегруппировки структурно изомерного аллена (VII, R=R′=H) путем нагревания в присутствии трет. бутилата калия. При обработке комплекса Гриньяра II водным раствором хлористого аммония имеет место образование димеров IX, замещенных диизопропенилпропаргильных углеводородов. В случае замещенных винилпропаргильных комплексов V последние являются основными продуктами реакции.



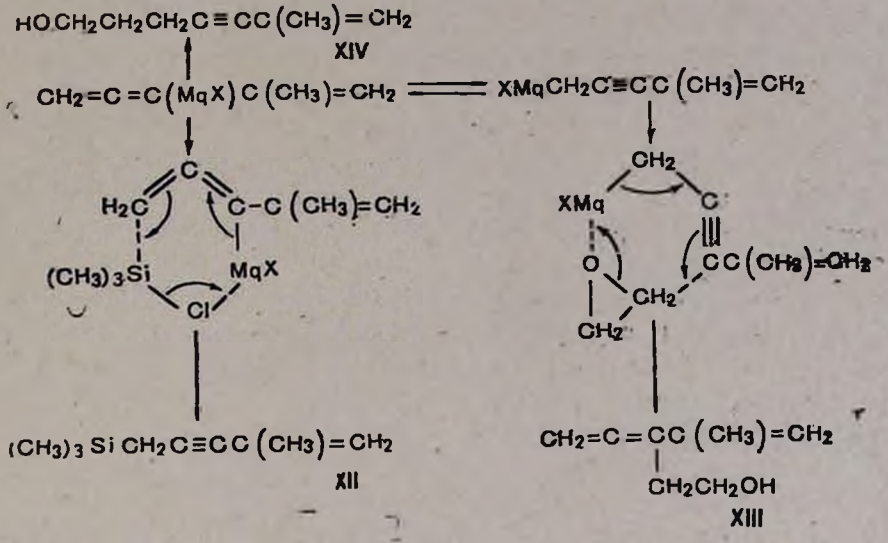
Строение всех полученных соединений установлено изучением их ИК и ПМР спектров, а также идентификацией некоторых из них с известными образцами. ИК спектры VII, ν, *см*$^{-1}$: 1955—1960 (аллен. групп.), 880, 1615—1630, 310 (изопропенильн. группа), причем углеводород (V, R=R′=CH_3) описан в [2], однако характеризующие его константы не совпадают с константами синтезированного нами соединения. В связи с этим была тщательно исследована индивидуальность полученного нами диметилизопропенилаллена данными ГЖХ, ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах имеются интенсивные полосы поглощения в области аллена при 1960 и изопропенильной группировки при 880, 1630, 3075 *см*$^{-1}$. В спектре ПМР, δ, м. д. CH_3 1,70(д), CH_3(изопропенильн.) 1,65, CH_2=4,77 (м); CH 5,75 (кв. кв.); J_{CH_3-H} 3 *гц*.

Строение соединения VI подтверждено данными ИК спектров, в которых присутствуют частоты, характерные для тройной связи (2220 *см*$^{-1}$), терминально замещенного винила (3090—,1625, 880) и гидроксила (3390—3510).

Метилизопропенилацетилен VIII и диендиновый углеводород IX были идентифицированы сравнением их констант с константами известных образцов [3, 7] и по ГЖХ.

Повсдение реактива Гриньяра, полученного из изопропенилэтинилкарбинилхлорида, по отношению к триметилхлорсилану и окиси этилена оказалось неожиданным. Так, в отличие от хлористого винилалленилмагния [6] II (R=R′=алкил) даже в присутствии однохлористой меди

не взаимодействует с триметилхлорсиланом, а при R=R′=H реакция протекает гладко при комнатной температуре и в отсутствие катализатора, в результате образуется силилорганический енин XII. При применении окиси этилена преимущественно образуется винилалленовый спирт XII наряду с ениновым карбинолом XIV (5 : 1 по ГЖХ)



Таким образом, строение комплексов Гриньяра, образующихся из алкилзамещенных винилпропаргильных галогенидов, сильно зависит от положения заместителей у винильной группы. Заместители в α-положении системы приводят к комплексам пентатриенового, а в β-положении кратной связи—енинового строения. При взаимодействии комплексов с электрофилами направление реакции зависит от строения комплекса и природы электрофила.

Следует отметить, что при рассмотрении механизма взаимодействия комплекса Гриньяра с различными электрофилами мы отдали предпочтение представлению протекания реакции через циклическое переходное состояние, однако при этом не исключается возможность непосредственного образования алленов из алленового (II), а ацетиленов—из ацетиленового (III, IV) комплексов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах UR-10, UR-20. Спектры ПМР записаны на приборе «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *мгц*. В качестве внутреннего стандарта применялся ТМС. ГЖХ проводилась на приборе ЛХМ-8МД, I модели, колонка 2 *м*×3 *мм*, наполнитель 5% силикон XE-60 на хроматоне N—AW (0,2—0,25 *мм*). Газ-носитель—гелий (60 *мл/мин*).

Общее описание взаимодействия реактива Гриньяра II с водой. К смеси 2,4 *г* (0,1 моля) магния, 0,1 *г* кристаллического йода и 10—15 *мл*

тетрагидрофурана прикапывалось 2—3 *г* изопропенилэтинилкарбинилгалогенида. Затем добавляли 30 *мл* тетрагидрофурана, 40 *мл* диэтилового эфира и в течение 30 мин. оставшуюся от 0,1 моля часть галогенида. Реакционная смесь перемешивалась 2—3 часа при 20°, охлаждалась до—10—15°, гидролизовалась насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагировалась эфиром, сушилась над сульфатом магния и после отгонки растворителя остаток перегонялся. Физико-химические константы полученных изопропенилаллленов V приведены в таблице.

Таблица

Изопропенилаллены V

R	R_1	Выход, %	Т. кип., C°/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	C, % найдено	C, % вычислено	H, % найдено	H, % вычислено
CH_3	CH_3	61	40—41/40	1,4790	0,7775	88,20	88,88	10,95	11,12
CH_3	C_2H_5	71	46—47/20	1,4820	0,7795	88,52	88,52	11,08	11,48
H	C_3H_7	59*	55—56/15	1,4805	0,7810				
$CH_3(CH_2)_3CH_2$		72	64—65/3	1,5160	0,8999	89,20	89,18	10,20	10,82
CH_3	*изо*-C_4H_9	73	62—64/14	1,4810	0,8887	88,95	89,18	10,61	10,82
CH_3	C_4H_9	74	75—76/12	1,4830	0,8900	89,25	89,18	10,57	10,82

* По данным [5], т. кип. 62—65/33 *мм*, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 0,7575.

2,5,5,6,6-Пентаметилгексен-1,3-ин-6-ол. К реактиву Гриньяра, полученному из 7,12 *г* (0,05 моля) диметилизопропенилэтинилхлорметана и 1,2 *г* (0,05 моля) магния, при—10—15° по каплям прибавлялось 2,9 *г* (0,05 моля) ацетона. После гидролиза насыщенным раствором хлористого аммония получено 4,85 *г* (52,5%) VI, т. кип. 56—58°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 0,8999. Найдено %: C 79,55; H 10,55. $C_{11}H_{18}O$. Вычислено %: C 79,51; H 10,84. Смолистый остаток 2 *г*.

1-Триметилсилил-4-метил-4-пентен-2-ин. К раствору реактива Гриньяра, полученному из 1,2 *г* (0,05 моля) магния и 5,75 *г* (0,05 моля) 1-хлор-4-метилпентен-2-ина, при комнатной температуре прибавлялось 5,4 *г* (0,05 моля) триметилхлорсилана. Реакционная смесь перемешивалась 3—4 часа, после чего гидролизовалась насыщенным раствором хлористого аммония. Получено 4,2 *г* (55%) 1-триметилсилил-4-метил-4-пентен-2-ина (XII), т. кип. 50—51°/12 *мм*, n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 0,7912. Найдено %: C 70,87; H 10,11; Si 17,95. $C_9H_{16}Si$. Вычислено %: C 71,05; H 10,53; Si 18,42. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: C≡C 2220, $C(CH_3)=CH_2$ 880, 1635, 3090. ПМР-спектр, δ, м. д.: CH_3 0,05 (с), CH_3 (изопропенильный) 1,75 (м), CH_2 1,48 (с), CH_2=5,0 (м). Смолистый остаток 1,5 *г*.

2-Метил-1,3,4-пентатриен и 2-метилпентен-1,3-ин. Реактив Гриньяра, полученный из 19 *г* (0,165 моля) изопропенилэтинилхлорметана и 3,96 *г* (0,165 моля) магния, гидролизовался насыщенным раствором хлористо-

го аммония. Получено 7,9 *г* (60%) смеси VII (R=R′=H) и VIII в соотношении 2 : 1 (по ГЖХ), т. перегонки 67—78°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 0,7285 [5]. Выделено также 1,4 *г* высококипящей фракции (80—100°/4 *мм*), которая недостаточно исследована. Смолистый остаток 2,3 *г*.

2-Метилпентен-1,3-ин. 3 *г* смеси VII (R=R′=H) и VIII перемешали с 3 *мл* ДМСО и 1,5 *мл* раствора, приготовленного из 10 *г* трет. бутилового спирта, 10 *г* трет·бутилата калия и 150 *мл* ДМСО. Смесь нагревалась 1 час при 60°, затем добавлялось 20 *мл* воды и смесь экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт промывался водой, сушился над хлористым кальцием. Выделено 1,8 *г* (60%) VIII, т. кип. 73—75°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4495, d_4^{20} 0,7490 [7].

Гидролиз реактива Гриньяра, полученного из диметилизобутенилэтинилхлорметана. Реактив Гриньяра, полученный из 7,8 *г* (0,05 моля) диметилизобутенилэтинилхлорметана и 1,2 *г* (0,05 моля) магния, гидролизовался по методу [1]. Получено 1,4 *г* (23%) X (R″=CH_3), т. кип. 50—52°/23 *мм*, n_D^{20} 1,4815, d_4^{20} 0,7560. Найдено %: C 88,41; H 11,30. C_9H_{14}. Вычислено %: C 88,52; H 11,48.

Получено также 3,2 *г* (51,6%) XI (R″=CH_3), т. кип. 117—119°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5090, d_4^{20} 0,8620 [4].

Гидролиз реактива Гриньяра, полученного из диметилпропенилэтинилхлорметана. Аналогично из 7,1 *г* (0,05 моля) диметилпропенилэтинилхлорметана и 1,2 *г* (0,05 моля) магния получено 0,5 *г* (9,5%) X (R″=H), т. кип. 32—33°/20 *мм*; n_D^{20} 1,4855, d_4^{20} 0,7620. Найдено %: C 88,47; H 11,05. C_8H_{12}. Вычислено %: C 88,88; H 11,12.

Получено также 2,8 *г* (52%) XI (R″=H), т. кип. 80—82°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5060, d_4^{20} 0,8590 [4].

Взаимодействие реактива Гриньяра II (R=R_1=H) с окисью этилена. Из 6,9 *г* (0,06 моля) изопропенилэтинилхлорметана и 1,44 *г* (0,06 моля) магния в среде диэтилового эфира приготовлен реактив Гриньяра. Взаимодействием последнего с 4,4 *г* (0,1 моля) окиси этилена получено 4,5 *г* (60%) смеси XIII и XIV в соотношении 5 : 1 (по ГЖХ), т. перегонки 70—72°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5090, d_4^{20} 1,0572. Найдено %: C 77,25; H 9,58. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: C 77,41; H 9,69. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: C=C=C 1945, C(CH_3)=CH_2 1625, 3110, OH 3300—3520, C≡C 2230. ПМР спектр, δ, м. д.: CH_3 1,78 (м), OCH_2 3,65 (т.), CH_2 2,32 (м), CH_2=C(CH_3), CH_2=C= 4,75—5,25 (м).

ՋՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LIV. ՄԻ ՔԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆԻԼ-ՀԱԼՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Օգտագործելով վինիլացետիլենային հալոգենիդների կառուցվածքային առանձնահատկությունները և յուրօրինակ վարքը Գրինյարի ռեակցիայում՝

Մշակված է վինիլալենային, վինիլացետիլենային ածխաջրածինների և նրանց ածանցյալների ստացման եղանակ։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LIV. SYNTHESIS BASED ON SUBSTITUTED VINYLETHYNYLCARBINYL HALIDES

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

A method of preparation of vinylallenic, vinylacetylenic hydrocarbons and their derivatives has been proposed using the structural peculiarities and specific behaviour of vinylacetylenic halides in the Grignard reaction.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 28, 791 (1975): *Ш. О. Баданян, А. А. Пошаян, С. В Аракелян, М. Г. Восканян*, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).
2. *A. F. Thompson, E. N. Shaw*, J. Am. Chem. Soc., 64, 363 (1942).
3. *Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян*, Арм. хим. ж., 28, 467 (1975).
4. *М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 29, 156 (1976).
5. *А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 30, 307 (1977).
6. *А. А. Пашаян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 30, 992 (1977).
7. *А. А. Петров, Б. С. Купин, Т. В. Яковлева, К. С. Мингалева*, ЖОХ, 29, 3732 (1959).