

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LV. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ХЛОРИДОВ ЦИНК-МЕДНОЙ ПАРЫ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

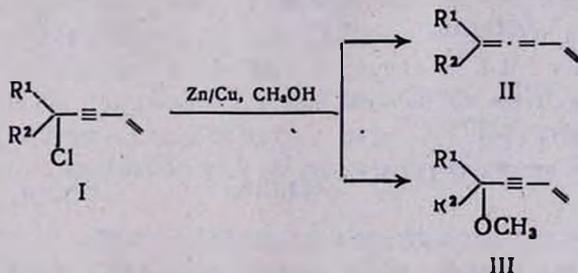
Поступило 27 IV 1978

Восстановление третичных виниловых хлоридов сопровождается конкурирующей реакцией сольволиза, причем соотношение продуктов реакций зависит от заместителей при винильной группе. Восстановлением метилового эфира 6-хлор-6-метил-транс-2-гептен-4-иновой кислоты получен аналог полового феромона *Acanthoscelides obiectus*—метилэфир 6-метил-транс-2,4,5-гептатриеновой кислоты.

Библ. ссылок 13.

Ранее нами сообщалось [1], что взаимодействие 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ина (Ia) с цинк-медной парой в метаноле приводит к смеси 5-метил-1,5-гексадиен-3-ина, 5-метил-1,3,4-гексатриена (IIa) и 5-метокси-5-метил-1-гексен-3-ина в процентном соотношении 8,8 : 36,2 : 57,6. Впоследствии выяснилось, что присутствие диенина в смеси связано с его наличием в исходном хлориде. Восстановление Ia, не содержащего примеси диенина, приводит к смеси винилаллена IIa и эфира IIIa в соотношении 1:1.

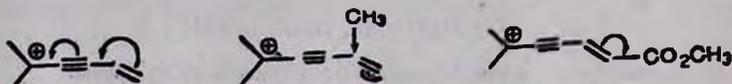
Примерно так же реагирует и I б.



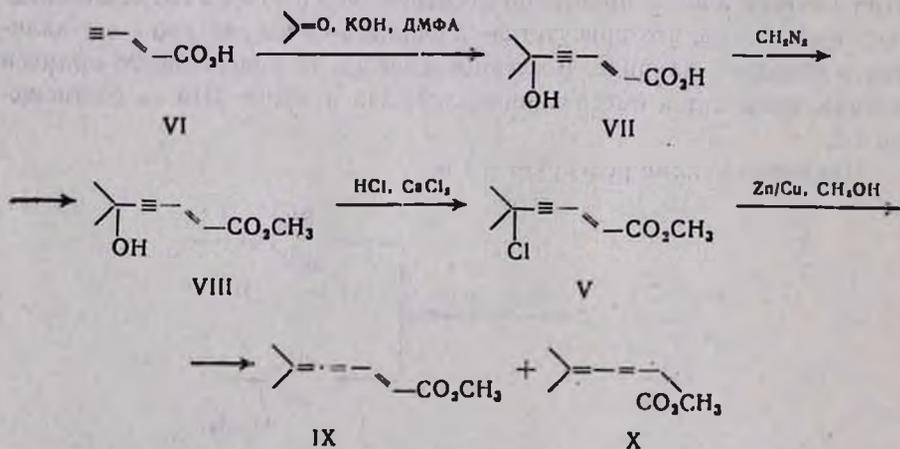
Ia. R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>; Iб. R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Отдельным опытом показано, что метанолиз хлорида I имеет место и в отсутствие цинк-медной пары. За протекание этого параллельного процесса, по-видимому, ответственен устойчивый третичный винилпропаргильный карбониевый ион. В согласии с этим находится тот факт, что в ряду растворителей—метанол, этанол, бутанол, доля эфира умень-

шается. В метаноле, обладающем наибольшей способностью к специфической сольватации уходящей группы, образование карбониевого иона предпочтительнее. Степень участия  $\pi$ -электронов двойной связи в стабилизации предполагаемого карбкатиона зависит от заместителей при винильной группе. Так, она является наибольшей в случае незамещенной винильной группы (50% эфира IIIa). По сравнению с этим дестабилизирующее действие оказывают метильная группа в  $\alpha$ -положении по отношению к тройной связи (25% эфира) и особенно  $\beta$ -карбметоксильная группа (0% эфира).

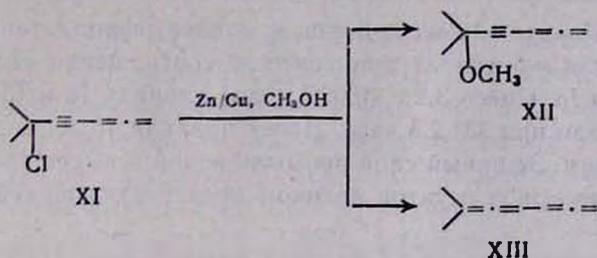


Подобно третичным пропаргильным галогенидам [2], в последнем случае сольволиз вообще не протекает. Тем не менее восстановление хлорэфира V цинк-медной парой в метаноле не приводит, к сожалению, к чистому винилалленовому сложному эфиру IX, являющемуся аналогом феромона [3]. Основной процесс, по-видимому, сопровождается дальнейшим гидрированием [4] IX в X с примерно равным содержанием их в смеси. В ИК спектре полученного соединения имеются две полосы валентных колебаний  $C=C$  при 1630 и 1660  $cm^{-1}$ . ЯМР спектр содержит дублет при 3,1 м. д. с  $J \approx 7$  гц, который можно отнести к метиленовой группе диенового эфира X; масс-спектр: пики с  $m/e$  152 и 154.



Окислота VII получена конденсацией VI с ацетоном в присутствии 5-кратного избытка едкого кали в диметилформамиде (ДМФА). Как и в [5] превращение оксифира VIII в хлорэфир V легко осуществляется при действии конц. HCl и хлористого кальция.

Аналогично третичным ениновым хлоридом ведет себя в реакции восстановления цинк-медной парой 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ин.



Три алленовых протона соединений XI и XII аналогично 6-метил-1,2-гептадиен-4-ин-6-олу [6] в спектре ЯМР в области 4,8—5,5 м. д. образуют мультиплет из восьми линий, не поддающийся интерпретации с помощью правил, применяемых к спектрам типа  $A_2B$  I порядка. Образование сложного спектра обусловлено тем, что  $\frac{J_{AB}}{\nu_{AB}} = 0,31$ . Тем не менее как положения, так и интенсивности линий находятся в полном соответствии с литературными данными [7].

### Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе ЛХМ-8 МД 1 модели. Колонка 2 м × 3 мм, насадка 5% SE-30 на хроматоне *N-AW* ДМСС (0,20—0,25 мм), газ-носитель—гелий (60 мл/мин). ИК спектры сняты на UR-10. Спектры ЯМР получены в  $CCl_4$  на приборе Perkin-Elmer R-12B (60 Мгц), внутренним стандартом служил ТМС.

**Восстановление хлоридов I.** а) К 3,2 г (0,05 моля) цинк-медной пары в 10 мл метанола прибавили несколько капель раствора 0,025 моля хлорида I в 7 мл метанола. Смесь подогрели до 35°, после чего началась экзотермическая реакция. Остальную часть хлорида прибавили по каплям при той же температуре. Далее смесь перемешивали еще один час при 25°, охладили и отфильтровали. К фильтрату прилили 30 мл воды, подкислили разбавленной HCl и экстрагировали эфиром. Эфирный слой промыли водой, высушили над  $CaCl_2$  и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Выделено: в случае Ia 1,8 г смеси IIa [8] и IIIa (1:1, по ГЖХ), перегнавшейся при 30—55°/45 мм (остаток 0,3 г); в случае Ib (5% диенина, по ГЖХ) 2 г смеси IIb [8], IIIb и диенина в процентном соотношении 46:47:7, перегнавшейся при 42—65°/45 мм (остаток 0,4 г).

б) Аналогично вышеописанному при восстановлении 3,2 г (0,025 молей) Ia, 3,2 г (0,05) цинк-медной пары в 15 мл этанола при 40—45° выделено 1,3 г смеси IIa, 5-этокси-5-метил-1-гексен-3-ина и неидентифицированного продукта (53:35:12), перегнавшейся при 35—60°/45 мм, а также 0,4 г (20%) димерных продуктов [9], т. кип. 72°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5100.

в) Реакцию проводили с хлоридом Ia аналогично а) в *n*-бутаноле при 35—40°. Далее смесь отфильтровали, подкислили разбавленной HCl, верхний слой отделили и высушили. Согласно ГЖХ, смесь состоит из

IIa, 5-бutoкси-5-метил-1-гексен-3-ина и неидентифицированного соединения (не считая *n*-бутанол) в процентном соотношении 72 : 18 : 10.

*Метаноллиз Ia.* Смесь 3,2 г (0,025 моля) хлорида Ia и 15 мл абс. метанола нагревали при 35° 2,5 часа. Далее прилили 15 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный слой промыли водой и высушили над CaCl<sub>2</sub>. После удаления эфира остаток целиком представлял из себя эфир IIIa (по ГЖХ).

*Восстановление 5-хлор-2,5-диметил-1-гексен-3-ина (IV).* Аналогично I 7,1 г (0,05 моля) хлорида IV восстанавливали в метаноле при 30—35°. После удаления эфира остаток (70% 2,5-диметил-1,3,4-гексатриена [10], 23% 5-метокси-2,5-диметил-1-гексен-3-ина и 7% двух неидентифицированных соединений) перегнан в вакууме. Выделено: 1,1 г 2,5-диметил-1,3,4-гексатриена (90% чистоты), т. кип. 42—43°/35 мм,  $n_D^{20}$  1,4763. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1950, 870, 890, 1620, 3100; 3,0 г смеси IV и 5-метокси-2,5-диметил-1-гексен-3-ина, перегнавшей при 43°/35 мм—42°/12 мм; 0,3 г 5-метокси-2,5-диметил-1-гексен-3-ина (93% чистоты), т. кип. 43—44°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4550 [11].

*Метилвый эфир 6-окси-6-метил-транс-2-пентен-4-иновой кислоты (VIII).* К раствору 13,4 г (0,15 моля) транс-2-пентен-4-иновой кислоты (VI) [12] в 100 мл сухого ДМФА маленькими порциями добавляли 42 г порошкообразного едкого кали при 0—(-10)°, затем прикапали 9 г (1,5 моля) сухого ацетона при 0°. Смесь выдержали при 0—5° 24 часа, затем гидролизвали 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до кислой реакции и экстрагировали несколько раз эфиром. Эфирный экстракт тщательно взболтали с насыщенным раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, водный слой промыли эфиром, подкислили 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и экстрагировали эфиром. Вновь полученный эфирный экстракт промыли водой и высушили над MgSO<sub>4</sub>. После отгонки эфира остаток (15 г) обработали эфирным раствором диазометана при 0° до прекращения выделения азота. Через час удалили эфир и остаток перегнали в вакууме. Выделено: 4 г метилового эфира транс-2-пентен-4-иновой кислоты [12], т. кип. 45°/10 мм. Спектр ЯМР,  $\delta$ , м. д.: 3,3

(HC≡) д ( $J = 2$  гц), 3,7 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) с, 6,35  $\left( = \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right)$  д ( $J = 15$  гц),

6,7  $\left( \text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ = \quad \quad \quad \backslash \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right)$  дд ( $J_1 = 15$ ,  $J_2 = 2$  гц); 1 г смеси вышеуказан-

ного продукта и VIII, перегнавшей при 65—102°/2 мм; 8 г (31%) VIII (97% чистоты по ГЖХ), т. кип. 102—103°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4990. Найдено %: С 63, 84; Н 7,07. Вычислено %: С 64,28; Н 7,14. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 970, 1620  $\left( \text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ = \quad \quad \quad \backslash \\ \text{H} \end{array} \right)$ , 1730, 1140 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2230 (—C≡C—),

3300 (ОН). Спектр ЯМР,  $\delta$ , м. д.: 1,45 [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] с, 3,68 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) с,

4,2 (ОН) с (ушир.), 6,15  $\left( = \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right)$  д ( $J = 15$  гц), 6,7

$\left( \text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ = \quad \quad \quad \backslash \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right)$  д ( $J = 15$  гц).

*Метилловый эфир 6-хлор-6-метил-транс-2-гептен-4-иновой кислоты (V).* Смесь 3,3 г (0,02 моля) оксиэфира VIII, 10 мл конц. HCl, 9 г CaCl<sub>2</sub> и 0,01 г гидрохинона перемешивали 4 часа при 27°, затем добавили 20 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и высушили над MgSO<sub>4</sub>. После удаления эфира и разгонки остатка в вакууме выделено 2,8 г (74%) индивидуального по ГЖХ хлорэфира V, т. кип. 82°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5070. Найдено %: С 58,10; Н 5,44; Cl 19,40. Вычислено %: С 57,90; Н 5,89; Cl 19,03. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 970, 1140, 1620, 1730, 2240. Спектр ЯМР,  $\delta$ , м. д.: 1,78 (6H) с, 3,62 (3H) с, 6,18 (1H) д, ( $J = 15$  гц), 6,63 (1H) д ( $J = 15$  гц).

*Восстановление хлорэфира V цинк-медной парой.* 4,6 г (0,025 моля) хлорэфира V в 7 мл абс. метанола прикапывалось к 3,5 г цинк-медной пары в 7 мл метанола при 30°. После обычной обработки выделено 2,8 г (73%) смеси IX и X, перегнавшейся при 58—61°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5030. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 870, 970 1630, 1730, 1750, 1960. Спектр ЯМР,  $\delta$ , м. д.: 1,35 м, 1,5 м, 1,8 д, 1,75 м, 3,1 д, 3,6 с, 3,62 с, 5,3—6 м. Масс-спектр: 152, 154 *m/e*.

*6-Хлор-6-метил-1,2-гептадиен-5-ин (XI).* Через 14 г (0,1 моля) 2-метил-5,6-гептадиен-3-ин-2-ола [13] пропускали хлористый водород (0,11 моля) при 0—(-5°). Выделившуюся при этом воду отделили, а верхний слой высушили над CaCl<sub>2</sub> при 0—5°. После перегонки выделено 9,9 г (70,8%) хлорида XI, т. кип. 62—63°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5160. Найдено %: С 68,72; Н 6,23; Cl 24, 80. Вычислено %: С 68,32; Н 6,45; Cl 25,26. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 870, 950, 1960, 2220. ЯМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,8(6H)с, 4,98(2H) м, 5,34(1H) м.

*Восстановление XI.* 3,5 г (0,025 моля) хлорида восстанавливали в метаноле в присутствии 3,5 г цинк-медной пары при 25°. После обычной обработки выделено 2 г смеси XIII (46%), XII (48%) и 6% неидентифицированного соединения, перегнавшейся при 55°/20 мм—60°/10 мм.  $n_D^{20}$  1,5120. После повторной перегонки выделено: 0,2 г XIII (80% чистоты), т. кип. 48—51°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,5170. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1920, 870

$\left( \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$ ; 1,0 г смеси XII и XIII, т. кип. 51°/20 мм—63°/10 мм; 0,5 г XII (95% чистоты), т. кип. 63—65°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4915. Найдено %: С 79,05; Н 8,75. Вычислено %: С 79,41; Н 8,82. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 870, 1080, 1160, 1180, 1960, 2220. Спектр ЯМР,  $\delta$ , м. д.: 1,33 (6H) с, 3,21 (3H) с, 4,9 (2H) м, 5,33 (1H) м.

**ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ**

LV. ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՑԻՆԿ-ՊՂԻՆԶ ՋՈՒՑԳՈՎ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ Ե Շ. Հ. ՔԱՐԱՆՅԱՆ

Երրորդային ենինային քլորիդների վերականգնումը ուղեկցվում է սուլ-վոլիզի մրցակցող ռեակցիայով, ընդ որում ռեակցիայի արգասիքների հարա-

բերությունը կախված է վինիլ խմբի մոտ եղած տեղակալիչներից: 6-Քլոր-6-մեթիլ-տրանս-2-հեպտեն-4-ինային թթվի մեթիլէսթերի վերականգնումով ստացված է 6-մեթիլ-տրանս-2,4,5-հեպտատրիենային թթվի մեթիլէսթերը, որն իրենից ներկայացնում է հայտնի սեռական «*Acanthoscelides obtectus*» Ֆերոմոնի անալոգը:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### LV. REDUCTION OF TERTIARY VINYLPROPARGYLIC CHLORIDES WITH A ZINC-CUPPER COUPLE

A. P. KHRIMIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that the reduction of tertiary enynic chlorides is accompanied by the competitive reaction of solvolysis, the ratio of the final products depending on the nature of the vinyl group substituents. Methyl 6-methyl-*trans*-2,4,5-heptatrienoate, analog of the sex pheromone „*Acanthoscelides obtectus*“ was obtained by the reduction of methyl-6-chloro-6-methyl-*trans*-2-hepten-4-ynoate.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Хрямян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 306 (1977).
2. Я. Н. Гинзбург, ЖОХ, 10, 513 (1940).
3. D. F. Horler, J. Chem. Soc. (c), 1970, 859.
4. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whithing, J. Chem. Soc., 1960, 341.
5. Б. П. Гусев, В. В. Татарчук, И. Н. Азербеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1209.
6. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 913.
7. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, ЯМР спектроскопия в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 153.
8. Ш. О. Баданян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).
9. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).
10. A. F. Thompson, E. N. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 64, 363 (1942).
11. М. С. Сарсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 168 (1976).
12. J. Hellbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 1947, 1588.
13. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Tetrah. Lett., 1967, 1953.