

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LI. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛАЛЛЕНА  
 ПОСРЕДСТВОМ ПРОТОТРОПНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ  
 АЛЛИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. Р. МХИТАРЯН, Ф. С. КИНОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

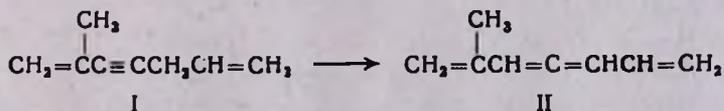
Поступило 16 II 1976

Предложен простой и удобный метод синтеза дивинилалленовых углеводородов с помощью прототропной перегруппировки аллилвинилацетиленов. Исследована реакция винилогичного замещения гидроксила в винилалленилкарбинолах.

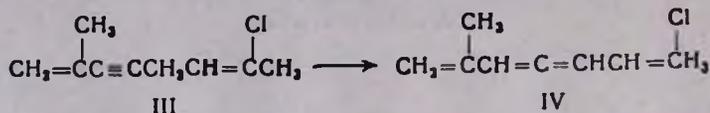
Библ. ссылок 5.

В отличие от большинства аниотропных перегруппировок ненасыщенных систем, не затрагивающих скелета молекулы, соответствующие катиотропные перегруппировки в основном протекают в более жестких условиях [1,2]. Однако некоторые литературные данные свидетельствуют о том, что наличие электроакцепторных заместителей способствует миграции протона в сравнительно мягких условиях, а равновесие между сопряженными и несопряженными компонентами перегруппирующейся системы сильно смещается в сторону образования сопряженных продуктов [3]. Нами недавно было установлено, что катализируемая основанием изомеризация аллилацетиленовых карбинолов приводит к образованию винилаллениловых спиртов без примесей исходных соединений [4].

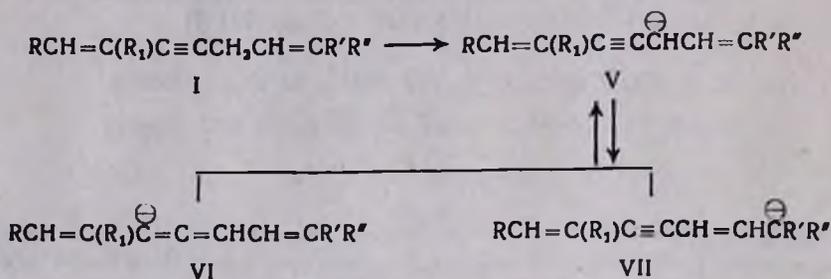
В продолжение этих исследований была изучена перегруппировка винилаллилацетиленов I под действием каталитических количеств едкого кали. Оказалось, что для протекания реакции нет необходимости в растворителях и вакуумная перегонка непредельного углеводорода в присутствии основания вполне достаточна для образования дивинилаллена II с хорошими выходами.



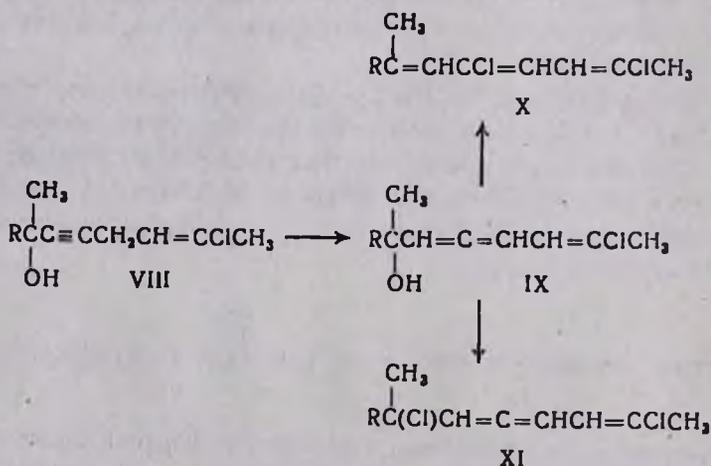
Катализируемая основанием 1,3-миграция протона происходит и в случае изопропенилхлоркротилацетиленов III, при этом также образуется дивинилалленовый углеводород.



На основании полученных данных можно предположить, что эффект делокализации благоприятен для образования карбаниона алленового строения VI, где анионный центр стабилизирован за счет большего S-орбитального эффекта, а не карбаниона дивинилацетиленового строения VII.



Как и следовало ожидать, хлоркритилацетиленовые карбинолы VIII в аналогичных условиях перегруппировываются в алкенилалленовые спирты IX с хорошими выходами; взаимодействие последних с хлористым водородом в условиях охлаждения привело к смеси двух дихлоридов: триенового (X) и алленового (XI) строения. Этот результат существенно отличается от полученных при взаимодействии винилацетиленовых карбинолов с хлористым водородом [5], несмотря на наличие в обоих случаях в третьем положении Sp-гибридизованного углерода, а следовательно, и равных возможностей для нуклеофильной атаки. Причина различного поведения названных систем, вероятно, кроется в различной природе интермедиатов, образующихся в процессе замещения.



Следует отметить, что винилалленовый хлорид XI в присутствии однохлористой меди при комнатной температуре полностью изомеризуется в триеновый хлорид X.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были сняты в  $\text{CCl}_4$  на приборе «Perkin-Elmer B-12» с рабочей частотой 60 мгц. В качестве внутреннего стандарта служил ТМС. ИК спектры снимались на приборе UR-20, УФ спектры—на «Specord» в этаноле.

ГЖХ проводилось на приборе «Цвет-101» с катарометром, колонка, наполнитель—хроматон N АШ с 5% SE-30, газ-носитель—гелий (60 мл/мин), 1 колонки 160°.

**2-Метил-1,3,4,6-гептатетраен.** 2 г (0,018 моля) 2-метил-1,5-гептадиен-ина-3 перегоняли на водяной бане в присутствии каталитических количеств порошкообразного едкого кали. Выделено 1,2 г (60%) 2-метил-1,3,4,6-гептатетраена с т. кип. 39—42°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,5100,  $d_4^{20}$  0,8094. Найдено %: С 90,39; Н 9,61.  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ . Вычислено %: С 90,56; Н 9,44. ИК спектр ( $d=0,02$ ),  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu_{\text{max}}$  = 3100, 3030 (=CH—), 1940 (C=C=C), 1645, 1615 (C=C сопряж.) ЯМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.:

1,8 ( $\text{CH}_3$ —) м; 4,9—6,1 ( $\text{CH}_2=\overset{|}{\text{C}}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) м УФ (этанол), нм;  $\lambda_{\text{max}}$  = 225, 232, 260, 322, 328.

**2-Метил-7-хлор-1,3,4,6-октатетраен.** 1,5 г (0,097 моля) 2-метил-7-хлор-1,6-октадиен-ина-3 перегоняли на водяной бане в присутствии каталитических количеств порошкообразного едкого кали. Выделено 0,9 г (60%) 2-метил-7-хлор-1,3,4,6-октатетраена с т. кип. 46—47°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5095,  $d_4^{20}$  1,042. Найдено %: Cl 22,59.  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$ . Вычислено %: Cl 22,90. ИК спектр ( $d=0,02$ ),  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu_{\text{max}}$  = 3100, 3040 (=CH—); 1940 (C=C=C): 1645, 1615 (C=C сопряж.). ЯМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.:

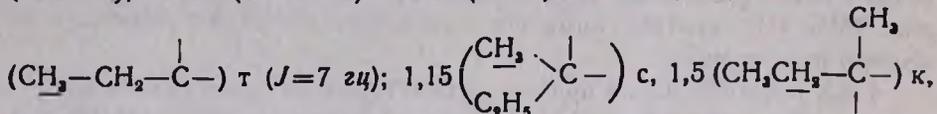
$\overset{\text{Cl}}{\text{C}}(\text{CH}_3)=$  м; 1,85 ( $\text{CH}_2=\overset{|}{\text{C}}-$ ) т ( $J = 1$  гц); 5,18 ( $\text{CH}_2=\overset{|}{\text{C}}-$ ) м; 5,39—5,7 (—CH=C=CHCH=C—) м. УФ (этанол) нм:  $\lambda_{\text{max}}$  = 221 ( $\epsilon = 11500$ ); 230 ( $\epsilon = 10600$ ); 268 ( $\epsilon = 3900$ ); 285 ( $\epsilon = 3600$ ).

**2-Метил-7-хлор-3,4,6-октатриен-ола-2.** Аналогично вышеописанному из 18 г (0,104 моля) 2-метил-7-хлор-6-октен-ин-3-ола-2 получено 15 г (83%) 2-метил-7-хлор-3,4,6-октатриен-ола-2 с т. кип. 85—88°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5310,  $d_4^{20}$  1,0265. Найдено %: С 59,70; Н 7,60; Cl 22,46.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClO}$ . Вычислено %: С 62,61; Н 7,53; Cl 20,58. ИК спектр ( $d = 0,02$ ),  $\text{см}^{-1}$ :  $\lambda_{\text{max}}$  = 3400—3300 (ОН); 3040 (—CH=); 1960 (C=C=C); 1640 (C=C со-

пряж.). ЯМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д., 1,29 ( $\overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \end{matrix}$ ) с; 2,09 ( $\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}=$ )

с (ушир.); 4,16 (ОН) с (ушир.) 5,5—6,5 ( $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}=\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-$ ) м. УФ (этанол), *н.м.*:  $\lambda_{\text{max}} = 208$  ( $\epsilon = 4500$ ); 260 ( $\epsilon = 4400$ ).

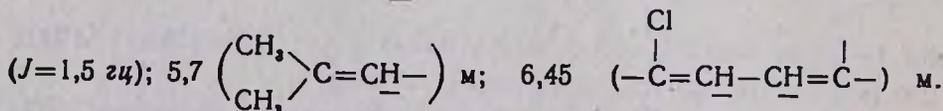
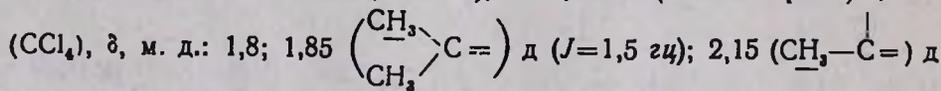
2-Этил-7-хлор-3,4,6-октатриен-ол-2. Соответственно из 4,92 г (0,026 моля) 2-этил-7-хлор-6-октен-ин-3-ола-2 получено 4,0 г (81%) 2-этил-7-хлор-3,4,6-октатриен-ола-2 с т. кип. 89—90°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5265,  $d_4^{20}$  0,993. Найдено %: С 64,65; Н 8,10; Cl 19,14.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$ . Вычислено %: С 64,13; Н 8,04; Cl 19,00. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu_{\text{max}} = 3480-3350$  ( $-\text{OH}$ ); 3040 ( $=\text{CH}-$ ); 1960 ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ) 1640 ( $\text{C}=\text{C}$ ). ЯМР ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 0,8



$(J=7 \text{ гц}); 2,05 (\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}=) \text{т} (J=1 \text{ гц}); 3,00 (\text{ОН}) \text{с} (\text{ушир.}); 5,3-6,5$   
 $(-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}=\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-\overset{\text{C}}{\text{C}}-) \text{м. УФ (этанол), н.м.: } \lambda_{\text{max}} = 240$  ( $\epsilon = 22000$ ).

2-Метил-4,7-дихлор-2,4,6-октатриен. Через 10 г (0,057 моля) 2-метил-7-хлор-3,4,6-октатриен-ола-2 при охлаждении ледяной водой пропускают 2,1 г (0,057 моля) хлористого водорода. Органический слой отделяют, сушат и перегоняют. Получено 9,4 г (85%) смеси 2-метил-2,7-дихлор-3,4,6-октатриена и 2-метил-4,7-дихлор-2,4,6-октатриена. ИК спектр ( $d=0,02$ ),  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu_{\text{max}} = 3050$  ( $=\text{CH}-$ ); 1950 ( $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ); 1645, 1595 ( $\text{C}=\text{C}$  сопряж.).

Для получения чистого 2-метил-4,7-дихлор-2,4,6-октатриена 9,4 г (0,052 моля) смеси в присутствии 0,1 г однохлористой меди встряхивают 6 час. Осадок отфильтровывают, фильтрат перегоняют в вакууме. Выделено 6,97 г (74,14%) 2-метил-4,7-дихлор-2,4,6-октатриена с т. кип. 55—56°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5400,  $d_4^{20}$  1,1827. Найдено %: С 56,68; Н 5,88; Cl 37,11.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2$ . Вычислено %: С 56,54; Н 6,28; Cl 37,17. ИКС ( $d=0,02$ ),  $\text{см}^{-1}$ :  $\nu_{\text{max}} = 3050$  ( $=\text{CH}-$ ); 1645, 1595 ( $\text{C}=\text{C}$  сопряж.). ЯМР



УФ (этанол), *н.м.*:  $\lambda_{\text{max}} = 209$  ( $\epsilon = 9600$ ); 274 ( $\epsilon = 2600$ ).

## ԶՆԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LI. ՎԻՆԻԼԱԼԵՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԱԼԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻԼ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԳՐՈՏՈՏՐՈՊ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ

Գ. Ռ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Յ. Ս. ԲԻՆՈՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Առաջարկվել է ալիլվինիլացետիլենային միացությունների կատիոնոտրոպ վերախմբավորման միջոցով դիվինիլալենային ածխաջրածինների ստացման պարզ և հարմար եղանակ: Ուսումնասիրվել է վինիլալենիլ-կարբինոլներում հիդրօքսիլի վինիլոգիական տեղակալման ռեակցիան:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LI. SYNTHESIS OF VINYLALLENE DERIVATIVES BY A PROTOTROPIC  
REARRANGEMENT OF ALLYLACETYLENIC COMPOUNDS

G. R. MKHITARIAN, F. S. KINOYAN and Sh. H. BADANIAN

A simple and convenient method for the synthesis of divinylallenic hydrocarbons by a cationotropic rearrangement of allylvinylacetylenes has been proposed. The vinylogic substitution reaction of the hydroxyl in vinylallenylcarbinols was investigated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Крам, Основы химии карбадиенов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 193.
2. J. H. Woltz, „Chem. of acetylenes“, Edd. by H. G. Viehe Marcel Dekker, N-Y., 1969, 365.
3. R. J. Busby, Quart. Rev., 24, 585 (1970).
4. Փ. Ս. Կինոյան, Գ. Ք. Մխիտարյան, Շ. Օ. Բադանյան, Արմ. քիմ., 28, 29 (1975).
5. Н. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945); С. А. Вартамян, Усп. хим., 31, 1137 (1962).