

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LVІ. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МОНО- И ДИХЛОРПРОИЗВОДНЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА ЦИНК-МЕДНОЙ ПАРОЙ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

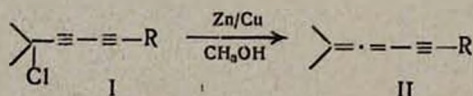
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1978

Показано, что этинилаллены являются основными продуктами восстановления третичных диацетиленовых монохлорпроизводных цинк-медной парой в метаноле, причем количество примесей зависит как от условий проведения реакции (t° , растворитель), так и от природы хлорида. Дитретичный и дивторичный диацетиленовые дихлориды в условиях реакции неожиданно приводят к диенинам, в то время как дивторичный дихлорид в основном образует смесь продуктов восстановления.

Табл. 1, библиограф. ссылок 14.

После того как нами было показано [1], что восстановление 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ина цинк-медной парой в значительной степени сопровождается сольволизом, было интересно изучить поведение третичных диацетиленовых хлоридов в условиях реакции. Известно [2], что 6-хлор-6-метил-2,4-гептадин (Iб) при взаимодействии с цинк-медной парой в этаноле при 60—70° приводит к 2-метил-2,3-гептадиен-5-ину (IIб) с выходом 52%. Нам удалось улучшить выход (80,8%) и чистоту (93% вместо 80%) этинилаллена IIб, заменив этанол на метанол и осуществив реакцию при 26—28°. При этом, а также при восстановлении других третичных диацетиленовых хлоридов I продукты сольволиза не были детектированы.

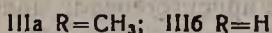
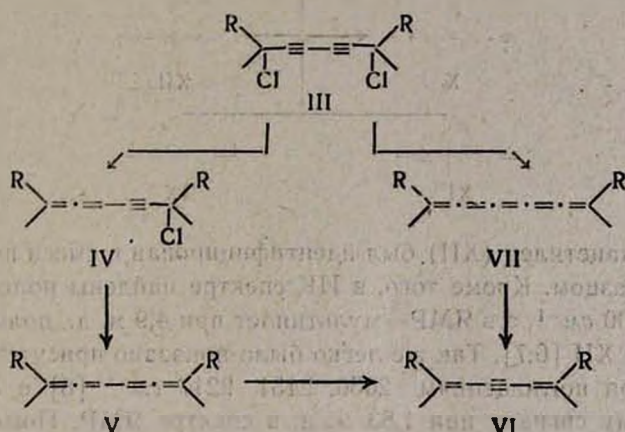


IIа. R=H; IIб. R=CH₃; IIв. R=CH₂OC₂H₅; IIг. R=CH=CH₂; IIд. R=C(CH₃)=CH₂

Чистота полученных этинилалленов II обусловлена природой заместителя в хлориде. Если в случае I б-д количество побочных продуктов не превышает 7—10%, то при восстановлении Ia цинк-медной парой при 30° образуется смесь четырех соединений с процентным соотношением 35 : 30 : 30 : 5 (по ГЖХ). О присутствии IIа в смеси можно судить лишь по ИК спектру, где найдены полосы 1960 (C=C=C), 2130, 3300 см⁻¹ (C≡CH).

Провести реакцию при более низкой температуре с целью сведения к минимуму побочных процессов аналогично [3] не удалось.

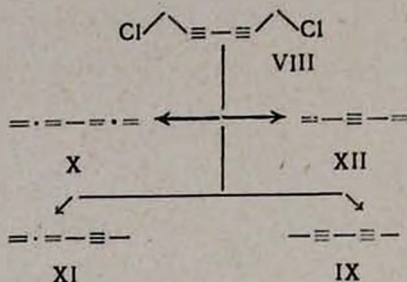
Вовлекая во взаимодействие с цинк-медной парой в метаноле 2,7-дихлор-2,7-диметил-3,5-октадиин (IIIa), мы, естественно, учитывали возможность протекания наряду с восстановлением также и дегалогенирования с образованием 2,7-диметил-2,3,4,5,6-октапентаена (VIIa). Однако оказалось, что в результате реакции вместо ожидаемых бисаллена Va и октапентаена VIIa образуется ранее не описанный 2,7-диметил-2,6-октадиен-4-ин (VIa) с выходом 82%. Аналогично из IIIб был получен диенин VIб.



В соответствии с имеющимися в литературе данными [4,5] о возможных направлениях реакции моно- и дигалогенидов пропаргильного типа с цинк-медной парой можно предложить два варианта образования диенинов VI. Первый из них включает восстановление III в V через продукт частичного восстановления IV и далее изомеризацию V в VI. Однако с помощью ГЖХ никаких интермедиатов при взаимодействии IIIa с цинк-медной парой обнаружить не удалось. Более того, было показано, что восстановление IVa, полученного независимым способом, приводит не к Va или VIa, а к сложной смеси, содержащей продукт сольволиза—7-метокси-2,7-диметил-2,3-гептадиен-5-ин (полосы 1080, 1160, 1180 см⁻¹ в ИК спектре и синглет при 3,22 м. д. в ЯМР). Наконец, бисаллен X, как будет показано далее, устойчив в условиях реакции и подвергается прототропной изомеризации лишь в присутствии *трет*-C₄H₉OK в ДМСО, приводя все же не к диенину, а к диметилдиацетилену (IX). Исходя из этого не остается никаких оснований для принятия IV и V в качестве промежуточных продуктов реакции и, следовательно, вариант, включающий восстановление III цинк-медной парой, исключается. Согласно второму возможному пути образования VI, III дегалогенируется в VII, который затем превращается в условиях реакции в VI. Этот вариант кажется вполне приемлемым, поскольку известно [2], что IIIa

может действительно превратиться в VIIa в присутствии цинка в абсолютном эфире.

В отличие от III дипервичный дихлорид VIII при взаимодействии с цинк-медной парой в метаноле при 42—47° приводит к смеси 1,5-гексадиен-3-ина (XII), неидентифицированного продукта, 1,2,4,5-гексатетраена (X), 1,2-гексадиен-4-ина (XI) и 2,4-гексадина (IX) в процентном соотношении 7 : 5 : 28 : 31 : 29.



Дивинилацетилен (XII) был идентифицирован в смеси по ГЖХ с известным образцом. Кроме того, в ИК спектре найдены полосы при 297, 975, 1617, 3100 см^{-1} , а в ЯМР—мультиплет при 4,9 м. д., полностью соответствующие XII [6,7]. Так же легко было показано присутствие в смеси IX благодаря поглощениям 2050, 2151, 2217 см^{-1} [8] в ИК спектре и синглетному сигналу при 1,83 м. д. в спектре ЯМР. Помимо указанных данных, в ИК спектре присутствовали полосы 850, 1955, 2250 см^{-1} , а в ЯМР—характерные мультиплеты при 5,22 и 5,65 м. д., отнесенные на основании известных данных [9, 10] к X и XI. Для отнесения трех хроматографических пиков к IX, X и XI реакционная смесь была обработана основанием, в результате чего, как и ожидалось [10], X и XI прототропно изомеризовались в IX, который был выделен в чистом виде и идентифицирован при помощи ЯМР.

Таким образом, главным направлением взаимодействия цинк-медной пары в метаноле с дипервичным дихлоридом VIII является восстановление с образованием IX, X и XI, в то время как дегалогенирование протекает незначительно.

Экспериментальная часть

Анализ ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД (модель 1), колонка 2 м×3 мм, насадка 5% SE-30 на хроматоне N-AW DMCS (0,20—0,25 мм). Спектры ЯМР получены в CCl_4 на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B», рабочая частота 60 мгц, внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры снимались на приборе UR-10.

7-Этоксид-2-метил-3,5-гептадиин-2-ол. К смеси 0,1 г CuCl , 7,15 г $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ и 30 мл 25% водного метиламина добавили 8,4 г (0,1 моля) диметилэтинилкарбинола при 20°. Затем при той же температуре при-

бавили 16,3 г (0,1 моля) 1-бром-3-этокси-1-пропина, растворенного в 15 мл метанола за 2,5 часа. После этого смесь перемешивали еще 1 час при 22—25°. Далее добавили 50 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли разбавленной соляной кислотой, водой и высушили над $MgSO_4$. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Выделено 9,3 г (55,4%) 7-этокси-2-метил-3,5-гептадиин-2-ола, т. кип. 111°/4 мм, n_D^{20} 1,4992. Найдено %: С 71,70; Н 8,42. $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 72,27; Н 8,43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2170, 2260, 3300, 1120, 1170, 3000. ЯМР спектр, δ , м. д.: 1,17 (НН) т. ($J=7$ гц), 1,45 (6Н) с, 3,55 (2Н) кв. ($J=7$ гц) 3,55, (1Н) с (ушир.), 4,17 (2Н) с.

Хлорид Iв. Смесь 8,3 г (0,05 моля) 7-этокси-2-метил-3,5-гептадиин-2-ола, 28 г $CaCl_2$, 25 мл (0,25 моля) конц. HCl и 0,05 г гидрохинона перемешивали при 22° 3 часа. Далее к смеси прилили 50 мл воды и экстрагировали несколько раз эфиром. Эфирный экстракт промыли водой, разбавленным раствором Na_2CO_3 , снова водой и высушили над $CaCl_2$. Из эфирного экстракта после отгонки эфира выделено 7,6 г (82,6%) Iв, т. кип. 88°/2 мм, n_D^{20} 1,5032. Найдено %: С 65,34; Н 6,77; Cl 20,05. $C_{10}H_{13}OCl$. Вычислено %: С 65,04; Н 7,04; Cl 19,24. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1120, 1170, 2175, 2260, 3000. ЯМР спектр, δ , м. д.: 1,15 (3Н) т ($J=7$ гц), 1,82 (6Н) с, 3,55 (2Н) кв. ($J=7$ гц), 4,17 (2Н) с.

Восстановление хлоридов I. Несколько капель раствора 0,05 моля хлорида в 30 мл абс. метанола прибавили к 0,1 моля цинк-медной пары [11] в 20 мл абс. метанола. Смесь нагрели до 30—40°, после чего началась экзотермическая реакция. Остальную часть раствора хлорида прикапывали при 25—30°. После этого смесь перемешивали при этой температуре 1 час, отфильтровали, осадок промыли эфиром, фильтрат подкисляли разб. HCl и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт высушили над $CaCl_2$ и перегнали. Выделено в случае Ia 2 г смеси, перегнавшейся при 38°/50 мм, содержащей IIa. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630, 1700, 1940, 1960, 2120, 3300. Остальные этинилаллены II охарактеризованы в таблице.

Восстановление дихлоридов III. а) 0,04 моля хлорида III восстановливали аналогично I 0,16 моля цинк-медной пары при 42—45°. После обычной обработки выделили диенины IV (табл.). В случае IIIб, кроме VIб, выделили также 1 г (14,5%) непрореагировавшего дихлорида, т. кип. 72—73°/1 мм, n_D^{20} 1,5345 [12].

б). К раствору 2 г (0,01 моля) хлорида IIIa в 15 мл абс. метанола прибавили 0,32 г (0,005 моля) цинк-медной пары в 5 мл метанола. Смесь подогрели до 35° и сразу же после начала экзотермической реакции вылили в 20 мл воды. Согласно ГЖХ, выделившийся органический слой представлял собой смесь VIa и дихлорида IIIa в процентном соотношении 25 : 75.

7-Хлор-2,7-диметил-2,3-октадиен-5-ин (IVa). Через 16,8 г (0,1 моля) 2,7-диметил-5,6-октадиен-3-ин-2-ола [13] пропускали 4 г (0,11 моля) HCl при —5—(—10°). Далее к смеси прилили 50 мл ледяной воды и 50 мл эфира. Эфирный слой отделили, а водный экстрагировали несколько раз

Таблица

Этинилаллены II и диенины VI

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Чистота по ГЖХ, %	С, %		Н, %		ИК, ν , см^{-1}	ЯМР, δ , м. д.
					найдено	вычислено	найдено	вычислено		
IIб	60,8*	54/22	1,5070	97	—	—	—	—	800, 1965, 2230	1,68 (6H) д ($J=2,8 \text{ гц}$), 1,84 (3H) д ($J=2,4 \text{ гц}$), 5,08 (1H) кв. кв. кв.** ($J=2,8, 2,8$ и $2,4 \text{ гц}$)
IIв	73,8	69—70/2	1,4970	93	79,75	80,00	9,59	9,33	820, 1120, 1170, 1950, 2240, 2980	1,13 (3H) т ($J=7 \text{ гц}$), 1,69 (6H) д ($J=3 \text{ гц}$), 3,55 (2H) кв ($J=7 \text{ гц}$) 4,1 (2H) д ($J=2,5 \text{ гц}$), 5,2 (1H) м***
IIг	70,1	42/2	1,5373	94	90,45	91,52	8,25	8,48	920, 980, 1600, 1960, 2200, 3100	1,7 (6H) д ($J=2,8 \text{ гц}$), 5,2—6,2 (4H) сл. м.
VIa	82,8	43/1	1,5272	98	89,08	89,55	10,41	10,45	830, 980, 1640, 2180, 2230	1,74 (6H) с (ушир.), 1,80 (6H) с (ушир.), 5,3 (1H) м
IIд	56,7	48/2	1,5320	90	90,40	90,90	9,50	9,10	890, 1620, 1960, 2210, 3100	1,72 (6H) д ($J=2,8 \text{ гц}$), 1,75 (3H) т ($J=1 \text{ гц}$), 4,8 (2H) м, 5,2 (1H) м****
VIб	50,1	39—40/12	1,5225	96	89,75	90,55	9,75	9,44	930, 960, 1630, 1670, 2175	1,86 (6H) д ($J=6 \text{ гц}$), 5,4—6,4 (4H) м****

* Аналитический образец получен повторной перегонкой.

** Мультиплетность показана методом двойного резонанса облучением на частотах $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ и $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}$.

*** В спектрах имеются посторонние сигналы при 0,7, 1,3, 3,4, 4,7 и 5,3 м. д.

**** Смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

эфиром. Объединенный эфирный экстракт промыли ледяной водой, разб. раствором Na_2CO_3 , водой и высушили над CaCl_2 (все операции проводили при 0°). После удаления эфира из остатка выделили 10,1 г (60,1%) хлорида IVa, т. кип. $51-52^\circ/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5185. Найдено %: С 71,50, Н 7,63, Cl 20,70. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$. Вычислено %: С 71,21, Н 7,71, Cl 21,07. ИК спектр, ν , см^{-1} : 910, 1960, 2230. ЯМР, δ , м. д.: 1,75 (6H) д ($J=2,8 \text{ гц}$), 1,82 (6H) с, 5,18 (1H) кв.кв. ($J_1=J_2=2,8 \text{ гц}$).

Восстановление IVa цинк-медной парой. 4,2 г (0,025 моля) хлорида IVa восстанавливали аналогично III с помощью 3,5 г цинк-медной пары в 15 мл метанола при 45° . После обычной обработки выделено 2,7 г смеси, перегнавшейся при $33-41^\circ/1 \text{ мм}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1080, 1160, 1180 (OCH_3), 960, 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1950 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 2230 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$). ЯМР спектр, δ , м. д.: 1,24 с, 1,38 м, 1,72 [$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$] д ($J=2,8 \text{ гц}$), 1,75 с, 1,8 м, 3,1 с, 3,2 (OCH_3) с, 4,93 м, 5,15 ($\text{C}=\text{C}=\text{CH}$) кв. кв. ($J_1=J_2=2,8 \text{ гц}$), 5,4—6,4 м.

Восстановление 1,6-дихлор-2,4-гексадиена (VIII). 14,7 г (0,1 моля) дихлорида VIII восстанавливали аналогично III 26,4 г (0,4 моля) цинк-медной пары при $45-47^\circ$. После обычной обработки выделили 5 г смеси XII, неидентифицированного соединения, X, XI и IX в процентом соотношении 7 : 5 : 28 : 31 : 29. ИК спектр, ν , см^{-1} : 850, 925, 975, 1620, 1955, 2160, 2215, 2250, 2040, 3100. ЯМР спектр, δ , м. д.: 1,85 ($\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}$) м, 1,83 ($\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$) с, 4,75—4,98 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}$) м, 4,93 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$) м, 4,95 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}=\text{C}=\text{CH}_2$) м, 5,22 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$) д. д. кв. ($J_1=8$, $J_2=5,6$, $J_3=2,4 \text{ гц}$), 5,65 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}=\text{C}=\text{CH}_2$) м.

2,4-Гексадиин (IX). 4 г смеси, полученной восстановлением VIII, перемешали с 3,5 мл раствора, приготовленного из 10 г трет. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$, 10 г трет. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и 150 мл ДМСО. Наблюдала саморазогревание до 45° . Смесь выдержали при 22° 18 час., затем вылили в 20 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли водой, высушили над CaCl_2 и перегнали. Выделено 0,7 г смеси, содержащей IX, перегнавшейся при $30-40^\circ/100 \text{ мм}$, и 2,3 г IX, т. кип. $45^\circ/15 \text{ мм}$, т. пл. 64° [14]. ЯМР спектр 1,83 м. д. (CH_3) с.

ՉԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

LVI. ՄԻ ՔԱՆԻ ՄՈՆՈ- ԵՎ ԴԻՔԼՈՐԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ԱԾԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՑԻԿ-ՊՂԻՆՁ ԶՈՒՅԳՈՎ

Ա.Պ. ԿՐԻՄՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ երրորդային դիացետիլենային մոնոքլորածանցյալները ցինկ-պղինձ զույգով մեթանոլում վերականգնելիս հիմնականում ստացվում են էթինիլալեններ, Ռեակցիայի պայմաններում դիերրորդային և դիերկրորդային դիացետիլենային դիքլորիդները անսպասելիորեն բերում են

դիենինների, այն դեպքում, երբ դիառաշնային դիքլորիդը հիմնականում գոյացնում է վերականգնման խառնուրդ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LVI. REDUCTION OF SOME DIACETYLENIC MONO AND DICHLORIDES WITH A ZINC-COPPER COUPLE

A. P. KHRIMIAN and Sh. H. BADANIAN

Ethynyl allenes have been shown to be the main products obtained by the reduction of tertiary diacetylenic monochloroderivatives with a zinc-copper couple in methanol.

Under reaction conditions dienynes were unexpectedly formed during the reduction of ditertiary and disecundary diacetylenic dichlorides, whilst a mixture of reduction products was obtained from the diprimary dichloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30 306 (1977).
2. L. Skattebøl, Tetrah., 21, 1357 (1965).
3. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1960, 341.
4. W. Krestinsky, Ber., 59, 1930 (1926); Ю. С. Залкинд, Б. Рубин, А. Круглов ЖРФХО, 58, 1044 (1926).
5. Я. И. Гинзбург, ЖОХ, 10, 513 (1940).
6. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ, 30, 1818 (1960).
7. А. А. Петров, В. Б. Лебедев, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ, 33, 416 (1963).
8. Ю. И. Порфирьева Е. С. Турбанова, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 396 6(1964).
9. H. Hopf, Angew. Chem., 82, 703 (1970).
10. H. Hopf, Chem. Ber., 104, 3087 (1971).
11. G. F. Hennlon, J. J. Sheehan, J. Am. Chem. Soc., 71, 1964 (1949).
12. C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1952, 2873.
13. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 913.
14. А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 23, 283 (1891).