

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

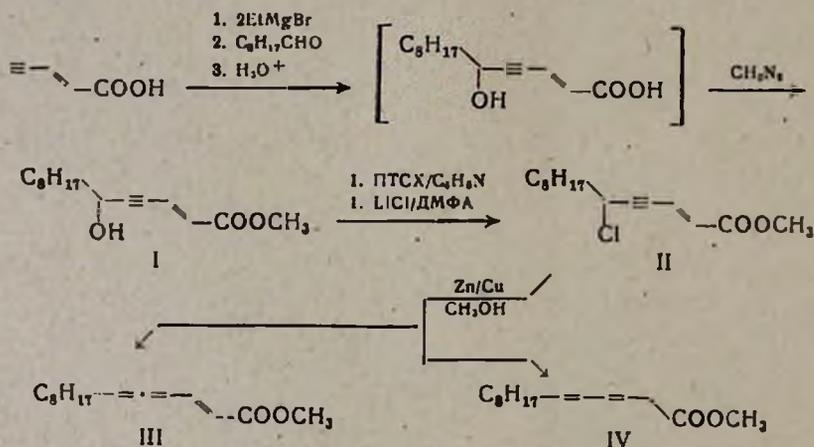
LVIII. ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЕНИНОВЫХ ХЛОРИДОВ ЦИНК-МЕДНОЙ ПАРОЙ ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТИЛОВОГО ЭФИРА *транс*-2,4,5-ТЕТРАДЕКАТРИЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 X 1978

Ранее нами был разработан способ получения винилалленов восстановлением винилпропаргильных хлоридов цинк-медной парой в метаноле [1]. С целью применения этого метода для получения метилового эфира *транс*-2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты (III)—единственного полового феромона с винилалленовой структурой [2], нами осуществлен синтез енинового хлорэфира II и изучено восстановление его цинк-медной парой.



Оказалось, что II аналогично метилому эфиру 6-хлор-6-метил-*транс*-2-гептен-4-иновой кислоты [3] при восстановлении не приводит селективно к III. В ИК спектре смеси наряду с полосами 875, 1940 (CH=C=CH), 970, 1630 (HC=CH), 1240, 1730 $см^{-1}$ (COOCH₃), характерными для III [2, 4], присутствуют также полосы 1610, 950, 990, 2210 $см^{-1}$. Присутствие в ЯМР спектре дублета при 3,1 м. д. ($J=7$ Гц) дает основание предположить, что одним из побочных продуктов является метиловый эфир 3,5-тетрадекадиеновой кислоты (IV), получающийся в результате дальнейшего восстановления III.

Экспериментальная часть

Метиловый эфир 6-окси-транс-2-тетрадецен-4-иновой кислоты (I). К раствору C_2H_5MgBr , приготовленному из 4,8 г (0,2 моля) Mg , 24 г (0,2 моля) бромистого этила и 130 мл ТГФ, прибавили в токе азота при 15° 9,6 г (0,1 моля) *транс-2-пентен-4-иновой кислоты* [5], растворенной в 40 мл ТГФ. Смесь нагревали 1,5 часа при $45-55^\circ$, затем охладили до 0° , прибавили 14,4 г (0,1 моля) *n*-нонилового альдегида и оставили на 2 дня при $18-20^\circ$. После этого смесь нагревали 1 час при 45° , охладили до $0-5^\circ$, подкислили 10% H_2SO_4 и экстрагировали несколько раз эфиром. Эфирный экстракт тщательно обработали насыщенным раствором Na_2CO_3 , водную часть подкислили и вновь экстрагировали эфиром. Последний эфирный экстракт промыли водой и высушили над $MgSO_4$. После удаления эфира остаток (13 г) обработали эфирным раствором диазометана при $0-5^\circ$ и через 2 часа перегнали. Выделено 4 г (36,3%) метилового эфира *транс-2-пентен-4-иновой кислоты*, т. кип. $32-33^\circ/1$ мм [5]; 7,6 г (30%) I, т. кип. $175-180^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,4960. Найдено %: С 71,00; Н 9,53. $C_{15}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 71,43; Н 9,52. ИК спектр

(CCl_4) , ν , cm^{-1} : 970, 1630 ($C=C$), 2220, 2245 ($C\equiv C$), 3400 (ОН), 1730, 1160, 1180 ($COOCH_3$). Спектр ЯМР (60 мГц, CCl_4), δ , м. д.: 0,85 т (CH_3CH_2) ($J=6$ Гц), 1,31 с (ушир.), $[CH_2-(CH_2)_6]$, 1,6 м $[CH_2CH(OH)]$, 3,35 с (ушир.), (ОН), 3,65 с (OCH_3), 4,38 т д $[CH(OH)]$, ($J_1=6$ Гц, $J_2=1,5$ Гц), 6,1 д $\left(\begin{array}{c} H \\ | \\ C=C \\ | \quad \swarrow \\ \quad \quad CO_2CH_3 \\ \quad \quad | \\ \quad \quad H \end{array} \right)$ ($J=16$ Гц), 6,65 дд $\left(\begin{array}{c} H \\ | \\ C=C \\ | \quad \swarrow \\ \quad \quad CO_2CH_3 \\ \quad \quad | \\ \quad \quad H \end{array} \right)$ ($J_1=16$ Гц, $J_2=1,5$ Гц).

Метиловый эфир 6-хлор-транс-2-тетрадецен-4-иновой кислоты (II). К смеси 1,9 г (0,01 моля) *p*-толуолсульфохлорида, 0,8 г (0,01 моля) пиридина и 10 мл диметилформамида прибавили при 25° 2,5 г (0,01 моля) оксифира I. После стояния в течение 2 дней при $18-20^\circ$ к полученной смеси прибавили 2 г сухого $LiCl$, нагрели 2 часа при $40-50^\circ$, охладили до 20° , добавили 30 мл воды и экстрагировали 3 раза эфиром. Эфирный экстракт промыли разбавленной HCl , водой, и высушили над $MgSO_4$. После удаления эфира и разгонки остатка в вакууме выделили 1,67 г (62%) хлорэфира II, т. кип. $170-172^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,4950. Найдено %: С 70,93; Н 9,03; Cl 13,75. Вычислено %: С 71,43; Н 9,13; Cl 14,08. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 970, 1630, 2230, 2255, 1180, 1200, 1240, 1730. ЯМР спектр, δ , м. д.: 0,85 т (3H) ($J=6$ Гц), 1,28 с (12H) (ушир.), 1,9 м (2H), 3,7 с (3H), 4,65 тд (1H), ($J_1=6$ Гц, $J_2=1,5$ Гц), 6,25 д (1H) ($J=16$ Гц), 6,73 дд (1H) ($J_1=16$ Гц, $J_2=1,5$ Гц).

Восстановление II цинк-медной парой. 0,5 г хлорэфира II прибавили к цинк-медной паре, приготовленной из 2 г Zn и 20 мл метанола по [1]. Смесь нагревали в атмосфере азота 2 часа при $45-50^\circ$, затем охла-

дили и отфильтровали. Остаток цинк-медной пары промывали несколько раз эфиром и полученный эфирный экстракт присоединили к фильтрату. Далее к смеси прибавили 30 мл воды, разб. HCl до кислой реакции и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли водой и высушили над MgSO₄. После удаления эфира получили 0,35 г смеси, содержащей метиловый эфир *транс*-2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты (III). ИК

спектр, ν , см⁻¹; 875, 1940 (CH=C=CH), 970, 1630 (C=C), 1240, 1730

(COOCH₃), 1610, 950, 990, 2210. ЯМР спектр, δ , м. д.): 0,83 т (CH₂CH₂) ($J=6$ Гц), 1,23 с (ушир). [CH₂(CH₂)₆], 2,05 м (CH₂CH=C=CH), 3,6 с (OCH₃), 3,1 д ($J=7$ Гц), 5,3–6,4 м.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 306 (1977).
2. D. F. Horler, J. Chem. Soc. (C), 1970, 859.
3. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 495 (1978).
4. P. D. Landor, S. R. Landor, S. Mukasa, Chem. Commun., 1971, 1638.
5. J. Hellbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 1947, 1588.