

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЛХV. ЦИКЛООКСИЛЕНИЕ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛАЛЛЕНОВ В ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

А. А. ПАШАЯН, М. Г. ВОСКАНЯН, М. С. САРГСЯН,
 Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

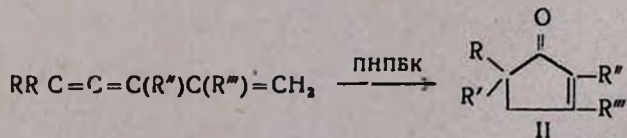
Поступило 17 VII 1979

Осуществлен синтез ряда новых представителей циклопентенонатов путем окисления различно замещенных винилалленов *л*-нитропербензойной кислотой.

Табл. 1, библиограф. ссылок 12.

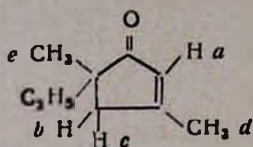
Окисление 1,2,4-триенов *л*-нитропербензойной кислотой (ПНПБК) [1—5] сделало доступным синтез производных циклопентенонатов, являющихся основным звеном в молекулах душистых веществ типа жасмона, а также простагландинов. Было выяснено, что направление окисления сильно зависит от наличия и положения алкильных заместителей в молекуле винилаллена [3]. Так, если винилаллен и его 5-алкилзамещенный гомолог окисляются в алленилоксираны, то в случае 1-алкилалленов, а еще лучше 3,5-дизамещенных винилалленов, картина резко меняется. В этом случае основными продуктами реакции становятся циклопентенонаты. Отметим также, что, кроме ПНПБК, для окисления винилалленов были успешно применены *м*-хлорпербензойная кислота [6] и, так называемый, реактив Паина [7].

Имея в распоряжении сравнительно доступный метод синтеза замещенных в различных положениях винилалленов [8—11] и исходя из имеющихся данных о специфическом влиянии заместителей на реакцию окисления, мы сочли целесообразным исследовать влияние заместителей в других положениях системы на направление указанной реакции. Оказалось, что для циклоокисления винилалленов в производные циклопентенонатов достаточно также наличие двух заместителей в 1,1-, 1,4-, 3,4-положениях. Успешно протекает и реакция с 1,1,3-алкилзамещенными винилалленовыми углеводородами.



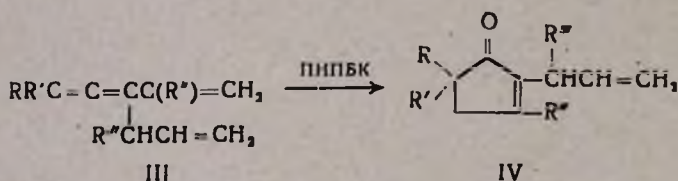
- IIa. R и R'''=CH₃, R'=C₂H₅, R''=H; IIб. R и R'=пентаметилен, R''=R'''=H;
 IIв. R=CH₃, R'=C₃H₁₁, R''=R'''=H; IIг. R=CH₃, R'=изо-C₄H₉, R''=н-C₄H₉, R'''=H;
 IIд. R и R''=H, R'=изо-C₃H₁₁, R'''=CH₃; IIе. R=CH₃, R'=изо-C₃H₁₁, R'' и R'''=H;
 IIж. R и R''=H, R'=C₃H₁₁, R'''=CH₃.

Строение полученных цикlopентенонов II установлено на основании данных ИК и ПМР спектров. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700—1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1595—1640 (сопряж. дв. связь). В ПМР спектре IIa



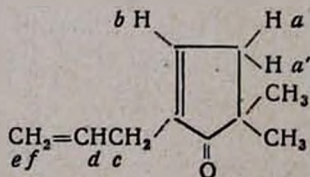
наблюдается сигнал от протона Ha $\delta = 5,78$ м. д., расщепленный в квадруплет за счет взаимодействия с соседней CH_3 группой ($\delta = 2,05$ м. д.) с константой $J = 1,5$ Гц. При $\delta = 2,34$ м. д. наблюдается уширенный сигнал, который можно отнести к протонам Hb и Hc, а при $\delta = 0,92$ м. д. — сигнал от CH_3e группы. Химический сдвиг CH_3 протонов этильной группы составляет 0,76 м. д. (псевдотриплет), $J = 6,8$ Гц, а CH_2 протонов — 1,27 м. д. (псевдоквадруплет).

Далее нами были вовлечены в реакцию циклоокисления аллилзамещенные винилаллены. Наличие новой кратной связи — аллильной системы, в молекуле винилаллена сделало возможным другой путь циклизации промежуточного интермедиата с образованием производных циклопропилциклопентенона [5]. Однако, как было выяснено, образующиеся при окислении аллилвинилалленов III промежуточные оксираны подвергаются внутримолекулярной циклизации реакцией с винильной группой с образованием аллилзамещенных цикlopентенонов IV.



IVa. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{R}''=\text{R}'''=\text{H}$; IVb. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{CH}_3$, $\text{R}'''=\text{C}_2\text{H}_5$

Строение цикlopентенонов IV подтверждено ИК и ПМР спектрами. ИК спектр, ν , см^{-1} : 920, 960, 990, 1820, 3055, 3095 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1705—1715 ($\text{C}=\text{O}$) и 1610—1620 (сопряж. дв. связь). ПМР спектр IVa имеет следующий вид:

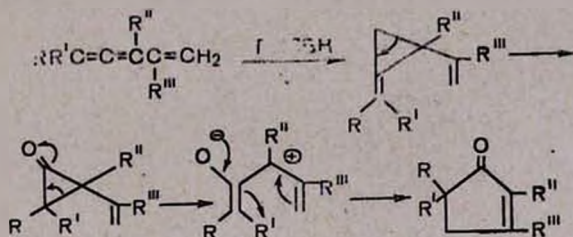


При $\delta = 1,04$ м. д. наблюдается синглетный сигнал от протонов двух CH_3 групп. Сигнал от протонов Ha и Ha' проявляется в виде мультиплета из четырех несколько уширенных линий с центром при

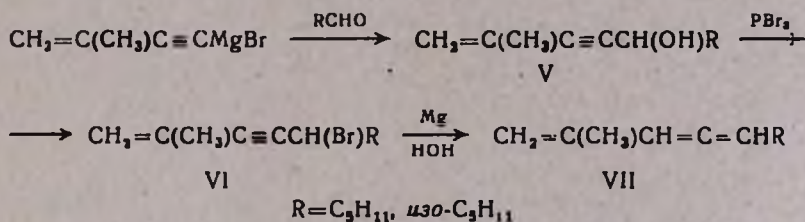
$\delta = 2,41$ м. д. При $\delta = 2,84$ м. д. наблюдается сигнал метиленовых протонов аллильной группы, расщепленный на протоне Hd с константой $6,2$ Гц на протоне Hb с $J = 1,3$ Гц, а также на двух протонах винильной группы с $J < 0,5$ Гц. При $\delta = 4,91, 5,14$ и $5,74$ м. д. наблюдаются мультиплетные сигналы, характерные для протонов винильной группы He, Hf, Hd , соответственно. Из этого фрагмента были выведены следующие константы: $J_{cis} = 9,1$, $J_{trans} = 17,6$ и $J_{gem} = 1,2$ гц. В самом слабом магнитном поле при $\delta = 7,12$ м. д. наблюдается сигнал, принадлежащий протону Hb , показывающий мультиплетную структуру, состоящую из семи линий с $J = 1,3$ Гц. Такую спектральную картину можно понять, если предположить, что константа взаимодействия

$$J(Ha\ Hb) = 2J(Hb\ Hc) \quad [3]$$

Полученные спектральные данные, а также индивидуальность продуктов окисления винилаллилалленов свидетельствуют о том, что мы имеем дело исключительно с аллилциклопентенонами IV. Образование как последних, так и соединений II, следуя Берtrandу [2], можно представить следующим образом:



Использованные в синтезах 1,4-алкилзамещенные винилаллены были получены по схеме



Экспериментальная часть

Спектры ПМР синтезированных соединений сняты на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены в шкале относительно сигнала ТМС, использованного в качестве внутреннего стандарта. ИК спектры сняты на приборах UR-10 и UR-20. Контроль за ходом процесса вели хроматографированием на приборе ЛХМ-8 модели 5 с катарометром. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 100 см, наполненной 5% силиконом ХЕ-60 на хроматоне N-AW ($0,2-0,25$ мм). Температура разделения $50-180^\circ$, скорость газа-носителя (гелия) $60-80$ мл/мин.

2-Метил-1-децен-3-ин-5-ол (V, $R = C_5H_{11}$). Из 4,8 г (0,2 моля) магния, 21,8 г (0,2 моля) бромистого этила приготовлен эфирный раствор бромистого этилмагния. При постоянном перемешивании и при 10° в раствор реагента Гриньяра прикапано 16,5 г (0,25 моля) изопропенилацетилена. На следующий день при —15° к раствору прибавлено 20 г (0,2 моля) гексаналя. Смесь перемешивалась еще 3 часа при —20°, гидролизовалась насыщенным раствором хлористого аммония. Выделено 20,5 г (65,7%) V, т. кип. 90—91°/3 мм, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 0,9110. Найдено %: С 79,20; Н 10,75. $C_{11}H_{18}O$. Вычислено %: С 79,51; Н 10,84.

2,8-Диметил-1-нонен-3-ин-5-ол (V, $R = \text{изо-}C_5H_{11}$). Аналогично из 4,8 г (0,2 моля) магния, 21,8 г (0,2 моля) бромистого этила, 16,5 г (0,25 моля) изопропенилацетилена и 20 г (0,2 моля) 2-метилпентаналя выделено 18,5 г (59,3%) V ($R = \text{изо-}C_5H_{11}$), т. кип. 85—87°/4 мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,9010. Найдено %: С 79,61; Н 10,80. $C_{11}H_{18}O$. Вычислено %: С 79,51; Н 10,84.

2-Метил-5-бром-1-децен-3-ин (VI, $R = C_5H_{11}$). К 11,7 г (0,075 моля) V, 1 мл пиридина в 25 мл абс. эфира при перемешивании и охлаждении до —30° в токе сухого азота прикапано 6,8 г (0,025 моля) трехбромистого фосфора. Реакционная смесь перемешивалась еще 2 часа при —30° и 3 часа при 20°. Смесь нагревалась при 45° 30 мин. и выливалась в 50 мл насыщенного раствора хлористого натрия. Верхний слой отделен, водный экстрагирован эфиром. Выделено 9,2 г (54%) VI, т. кип. 94—96°/2 мм, n_D^{20} 1,5080, d_4^{20} 1,2205. Найдено %: С 57,27; Н 7,35; Br 34,26. $C_{11}H_{17}Br$. Вычислено %: С 57,65; Н 7,42; Br 34,91.

2,8-Диметил-5-бром-1-нонен-3-ин (VI, $R = \text{изо-}C_5H_{11}$). Аналогично из 13,2 г (0,08 моля) V ($R = \text{изо-}C_5H_{11}$) и 7,2 г (0,027 моля) трехбромистого фосфора получено 10,5 г (45,7%) 2,8-диметил-5-бром-1-нонен-3-ина, т. кип. 87—89°/2 мм, n_D^{20} 1,5080, d_4^{20} 1,2150. Найдено %: С 56,98; Н 7,23; Br 34,41. $C_{11}H_{17}Br$. Вычислено %: С 57,65; Н 7,42; Br 34,91.

2-Метил-1,3,4-декатриен (VII, $R = C_5H_{11}$). Из 11,5 г (0,05 моля) VI и 1,2 г (0,05 моля) магния в смеси 30 мл диэтилового эфира и 20 мл тетрагидрофурана по предложенной нами методике [8] получен реагент Гриньяра. После гидролиза выделено 3,5 г (46,5%) VII, т. кип. 86—88°/18 мм, n_D^{20} 1,4785, d_4^{20} 0,7885 [12].

2,8-Диметил-1,3,4-нонатриен (VII, $R = \text{изо-}C_5H_{11}$). Аналогично из 11,5 г (0,05 моля) VI ($R = \text{изо-}C_5H_{11}$) и 1,2 г (0,05 моля) магния выделено 4,2 г (54,6%) VII, т. кип. 81—82°/20 мм, n_D^{20} 1,4755, d_4^{20} 0,7865 [12].

3-Изопропенил-4-этил-1,2,5-гексатриен (III, R и $R' = H$, $R'' = CH_3$, $R''' = C_2H_5$). К полученному из 19 г (0,182 моля) 1-хлор-2-пентена и 5 г (0,2 моля) магния реагенту Гриньяра в диэтиловом эфире при комнатной температуре прикапано 6,7 г (0,06 моля) 2-метил-5-метокси-1-пентен-3-ина. Реакционная смесь перемешивалась 3 часа, после чего обрабатывалась 5% соляной кислотой при 0°. Получено 5,5 г (61%) 3-изопропенил-4-этил-1,2,5-гексатриена, т. кип. 44—45°/2 мм, n_D^{20} 1,4890, d_4^{20} 0,8320. Найдено %: С 89,03; Н 10,52. $C_{11}H_{16}$. Вычислено %: С 89,18; Н 10,82.

Общее описание циклоокисления еналлиеновых углеводородов I и III ПНПБК. К 0,02 моля еналлиенового углеводорода I или III, растворенного в 75 мл сухого хлористого метилена, при -10° постепенно прибавлялось 0,02 моля ПНПБК. Реакционная смесь выдерживалась при 0° 24 часа. После отделения *p*-нитробензойной кислоты оставшаяся часть промывалась 5% раствором поташа, водой и высушивалась над сульфатом магния. Растворитель удалялся, остаток перегонялся в вакууме. Физико-химические константы полученных циклопентенонов приведены в таблице.

Таблица

Циклопентеноны II, IV

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
IIa	57	46—48/2	1,4700	0,8870	78,13	78,26	9,98	10,15
IIб	47	70—72/2	1,5170	0,9226	80,35	80,48	9,68	9,75
IIв	49	54—56/1	1,4680	0,8940	79,52	79,52	10,79	10,84
IIг	46	72—73/0,5	1,4708	0,8858	80,19	80,76	11,92	11,53
IIд	50	78—80/1	1,4710	0,9160	79,41	79,52	10,71	10,84
IIе	61	63—64/1	1,4650	0,8820	79,43	79,52	10,78	10,84
IIж	48	84—86/1	1,4720	0,9210	79,48	79,52	10,81	10,84
IVa	63	50—51/2	1,4780	0,9093	79,95	80,00	9,28	9,33
IVб	64	70—72/2	1,4980	0,9120	80,38	80,48	9,71	9,75

ՀԱՎԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

LXV. ԱԿԻԼՏԵՐԱԿԱԿԱԾ ՎԻՆԻԼԱԼԵՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ
ՑԻԿԼՈՔԵՆՏԵՆՈՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Տարբեր դիրքերում ալկիլ տեղակալիչներ պարունակող վինիլալենները մեթիլեն քլորիդի միջավայրում օքսիդանում են պարանիտրոպերենզոյական թթվով: Արդյունքում լավ ելքերով ստացվում են ցիկլոպենտենոնի ածանցյալներ: Վինիլալիլալենները ցիկլոօքսիդացման ռեակցիայի պայմաններում իրենց պահում են վինիլալեններին համանման:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXV. CYCLOOXIDATION OF ALKYL-SUBSTITUTED VINYL ALLENS INTO
CYCLOPENTENONE DERIVATIVES

A. A. PASHAYAN, M. G. VOSKANIAN, M. S. SARGSIAN,
H. A. PANOSSIAN and Sh. H. BADANIAN

Cyclooxidation of alkylsubstituted vinyl allenes into cyclopentenones takes place in the presence of *p*-nitroperbenzoic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. Bertrand, J. Grimaldi*, *Comp. rend.*, 265, 19 (1967).
2. *J. Grimaldi, M. Bertrand*, *Tetrah. Lett.*, 1969, 3269.
3. *J. Grimaldi, M. Bertrand*, *Bull. soc. chim. France*, 1971, 957.
4. *M. Bertrand, J. Dulcere, G. Gil*, *Tetrah. Lett.*, 1977, 4403.
5. *J. Grimaldi, M. Malacria, M. Bertrand*, *Tetrah. Lett.*, 1974, 275.
6. *A. Vogel*, *Practical organic chemistry*, Longman, London, 1956, 893.
7. *G. Payne*, *Tetrah.*, 18, 763 (1962).
8. *Ш. О. Баданян, А. А. Пашаян, С. А. Арикелян, М. Г. Воскинян*, *Арм. хим. ж.*, 29, 53 (1976).
9. *М. С. Саргсян, А. А. Пашаян, М. Г. Воскинян, Ш. О. Баданян*, *Арм. хим. ж.*, 30, 728 (1977).
10. *Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян*, *Арм. хим. ж.*, 27, 651 (1974).
11. *М. Г. Воскинян, А. А. Пашаян, Ш. О. Баданян*, *Арм. хим. ж.*, 31, 750 (1978).
12. *А. А. Петров, В. А. Корнер, Т. В. Яковлева*, *ЖОХ*, 30, 2238 (1960).