

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXVIII. РЕАКЦИЯ СОПРЯЖЕННОГО АЛКОКСИ(АЦИОКСИ)- МЕРКУРИРОВАНИЯ-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Ж. А. ЧОБАНЯН, С. Ж. ДАВТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1979

Показано, что алкокси- и ациоксимеркурирование изопрпенилацетиленя протекают региоселективно. Разработан метод синтеза α -еновых кеталей IV и диеновых эфиров VIII.

Библ. ссылок 9.

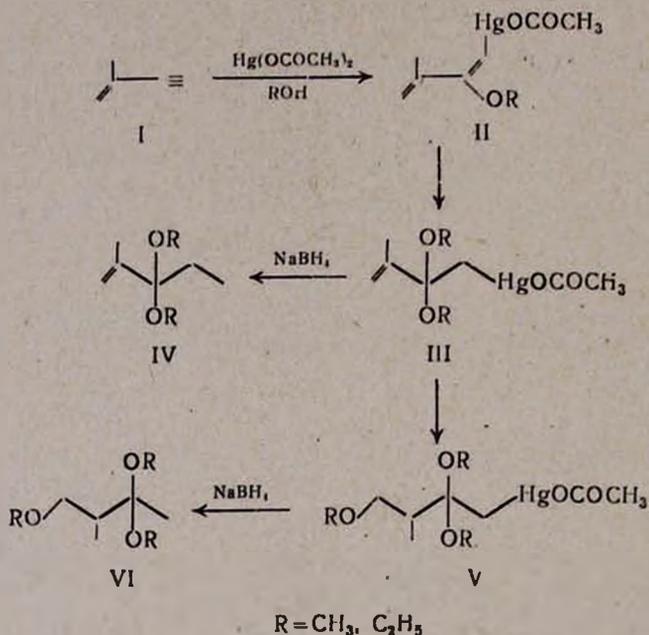
Оксимеркурирование-демеркурирование алкенов, сопряженных и кумулированных диенов на протяжении многих лет являлось модельной реакцией для изучения закономерностей электрофильного присоединения [1]. Однако возможность препаративного использования этой реакции показано лишь сравнительно недавно [2].

Настоящее исследование посвящено алкокси- и ациоксимеркурированию-демеркурированию ениновых систем как потенциально препаративного метода для получения α -еновых кеталей, используемых в качестве исходных веществ для синтеза ювенильного гормона [3], смазочных масел [4], а также диеновых ацетатов, представляющих интерес в качестве мономеров.

Существующие методы синтеза α -еновых кеталей и диеновых эфиров обладают рядом существенных недостатков. Так, известно, что присоединение метилового эфира ортомуравьиной кислоты к α , β -непредельным кетонам [5, 6], а также реакция спиртов с изопрпенилацетиленом в присутствии комплексного катализатора на основе окиси ртути и трехфтористого бора приводят к смеси ди- и триалкоксипроизводных, причем выходы диалкоксипроизводного сравнительно низки [7]. К трудноразделимой смеси диеновых и ацетиленовых эфиров приводит и взаимодействие спиртов с сопряженными енинами в присутствии алколюлятов щелочных металлов [8].

Исходя из этих данных представляло определенный интерес разработать более удобные пути синтеза α -еновых ацеталей (IV) и диеновых эфиров (VIII). С этой целью нами исследована реакция сопря-

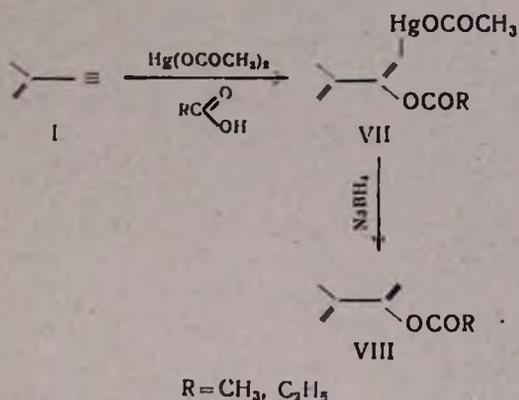
женного алкокси- и ациоксимеркурирования-демеркурирования изопропенилацетилена ацетатом ртути в метаноле, этаноле и уксусной или пропионовой кислотах. Оказалось, что этот метод позволяет применять существенно более мягкие условия и устранять образование побочных продуктов, имеющее место при других реакциях. Следует отметить, что образующиеся в результате сопряженного меркурирования ртуть-органические аддукты II, III, IV и VII нами без выделения подвергались гидрогенолу при помощи боргидрида натрия.



В отличие от реакции изопропенилацетилена со спиртами в присутствии окиси ртути и трехфтористого бора [7], основными продуктами являются диалкоксипроизводные IV, а триалкоксипроизводные VI образуются в незначительном количестве.

Известно, что присоединение уксусной кислоты к изопропенилацетилену при 250° в присутствии окислов цинка и алюминия приводит к трудноразделимой смеси диеновых ацетатов [9]. Наши исследования показали, что ациоксимеркурирование изопропенилацетилена в уксусной или пропионовой кислотах (при 20—25°) региоселективно приводит к диеновым эфирам (VIII) с хорошими выходами.

Выходы продуктов IV и VIII растут с увеличением количества ацетата ртути и достигают максимальных значений при мольном соотношении ацетата ртути и изопропенилацетилена 1:1.



Строение полученных соединений IV и VIII доказано изучением ИК и ПМР спектров, а также идентификацией их с заведомо известными образцами, индивидуальность проверена ГЖХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на спектрофотометре UR-10, спектры ПМР на приборе «Perkin-Elmer» R-12 В, с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены в м. д. (шкала δ) относительно внешнего эталона ГМДС, константы спин-спинного взаимодействия J — в Гц. ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-8МД модель I, колонка стальная 2 м \times 3 мм, насадка — 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,20—0,25 мм), газ-носитель — гелий (60 мл/мин).

3,3-Диметокси-2-метил-1-бутен. В ампулу помещали 16 г (0,05 моля) $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ и 80 мл абс. метанола, охлаждали до -40° и добавляли 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилен (I). Ампулу запаяли и встряхивали 6 час. при $60-70^\circ$, затем вскрывали, содержимое восстанавливали 2,5 г (0,066 моля) NaBH_4 в 50 мл 3 М NaOH . Выделено 9 г металлической ртути. Экстрагировали эфиром (3 \times 50 мл), промывали водой и высушивали над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 5,3 г (81,5%) 3,3-диметокси-2-метил-1-бутена IV ($\text{R} = \text{CH}_3$), т. кип. $115-117^\circ/680$ мм, n_D^{20} 1,4180, d_4^{20} 0,8831. Найдено %: С 65,07; Н 11,13. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 64,61; Н 10,76. ИК спектр, ν_{max} , см^{-1} : 885, 900, 985, 1650,

3095 ($\text{CH}_2=\text{C}-$) и 1180—1060 (СОС). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.:

1,25 (3H, с, CH_3) 1,68 (3H, д, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$, $J=1, 2$), 3,09 (6H, с, 2OCH_3), 4,95—5,3 (2H, м, $\text{CH}_2=$). Лит. данные [7], т. кип. $117-120^\circ/760$ мм, n_D^{20} 1,4180, d_4^{20} 0,8827. Выделено также 1,2 г (13,0%) 3-метил-2,2,4-триметоксибутена, т. кип. $40^\circ/5$ мм, n_D^{20} 1,4190, d_4^{20} 0,9312. Лит. данные [7] т. кип. $69^\circ/22$ мм, n_D^{20} 1,4175, d_4^{20} 0,9301.

3,3-Диэтокси-2-метил-1-бутен. В аналогичных условиях из 16 г (0,05 моля) $\text{Hg}(\text{OSOCH}_3)_2$, 3,3 г (0,05 моля) I и 80 мл абс. этанола выделено 4,6 г (58,2%) 3,3-диэтокси-2-метил-1-бутена IV ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$), т. кип. $50^\circ/50 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 0,8492. Найдено %: С 67,51; Н 11,35. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено %: С 68,34; Н 11,46. ИК спектр, ν_{max} , см^{-1} : 875, 900, 995, 1655, 3080 ($\text{CH}_2=\text{C}-$) и 1160—1060 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). ПМР спектр,

δ , м. д.: 1,1 (6Н, т, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1,25 (3Н, с, CH_3), 1,66 (3Н, м, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 3,3 (4Н, к, $2\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 4,83—5,15 (2Н, м, $\text{CH}_2=\text{C}$).

2-Ацетокси-3-метил-1,3-бутадиен. В ампулу помещали 16 г (0,05 моля) $\text{Hg}(\text{OSOCH}_3)_2$ и 80 мл уксусной кислоты. Смесь охлаждали до -40° и добавляли 3,3 г (0,05 моля) I. Ампулу запаяли, оставили при $20-22^\circ$ на 24 часа, затем встряхивали 6 час. при $75-90^\circ$, вскрывали, содержимое восстанавливали 2,5 г (0,066 моля) натрийборгидрида, растворенного в 50 мл 3 М NaOH при $25-29^\circ$. Полученную смесь экстрагировали эфиром, промывали водой до pH 7 и высушивали над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,5 г (55,55%) 2-ацетокси-2-метил-1,3-бутадиена VIII ($\text{R}=\text{CH}_3$), т. кип. $48^\circ/12 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4540, d_4^{20} 0,9425. Найдено %: С 66,54; Н 8,0. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$. Вычислено %: С 66,6; Н 7,9. ИК спектр,

ν_{max} , см^{-1} : 885, 900, 985, 3030, 3105, ($\text{CH}_2=\text{C}-$, $\text{CH}_2=\text{C}-$), 1765 ($-\text{C}-$), 1150, 1220 (COC), 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). ПМР спектр, δ , м. д.:

1,8 (3Н, с, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 2,05 (3Н, с, $\text{CH}_3\text{C}-$), 4,7—4,9 (2Н, д, $\text{CH}_2=\text{CC}=\text{C}$), 5,1 (1Н, м, $=\text{CH}_2$).

2-Пропионокси-3-метил-1,3-бутадиен. Аналогично из 16 г (0,05 моля) $\text{Hg}(\text{OSOCH}_3)_2$, 3,3 г (0,05 моля) I и 50 мл пропионовой кислоты после восстановления 2,5 г (0,066 моля) натрийборгидрида, растворенного в 50 мл 3 М NaOH , при $25-29^\circ$ получено 3,2 г (45,7%) VIII ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$), т. кип. $63^\circ/13 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4540, d_4^{20} 0,9993. Найдено %: С 74,5; Н 10,7. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено %: С 75,09; Н 10,71. ИК спектр,

ν_{max} , см^{-1} : 860, 895, 980, 3025, 3100 ($\text{CH}_2=\text{C}-$, $\text{CH}_2=\text{C}-$), 1150—1060 (COC), 1770 ($-\text{C}-$) и 1605 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). ПМР спектр, δ , м. д.:

0,6—0,8 (3Н, т, $-\text{OCCCH}_2\text{CH}_3$), 1,5 (3Н, с, $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$), 2,2 (2Н, к, $-\text{OCCCH}_2\text{CH}_3$), 4,7 (2Н, м, $\text{CH}_2=\text{C}$), 4,4—4,6 (2Н, д, $\text{CH}_2=\text{C}-$).

ՉՀԱԿԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXVIII. ԻՋՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՋՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ԱԿՕՔՍԻ(ԱՑԻՕՔՍԻ)-
ՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ-ԴԵՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Ս. Ճ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Շ. Շ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Իզոպրոպենիլացետիլենի ալկոքսի- և ացիոքսիմերկուրացումը ընթանում է ռեգիոսելեկտիվ, նշված փոխազդեցության շնորհիվ մշակվել է α -ենային կետայինների և դիենային էթիրների սինթեզի մեթոդ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXVIII. THE CONJUGATED ALKOXY(ACYOXY)-MERCURIZATION
AND DEMERCURIZATION REACTION OF ISOPROPENYLACETYLENE

Zh. A. CHOBANIAN, S. Zh. DAVTIAN and Sh. O. BADANIAN

The alkoxy and acyoxymercurization of isopropenylacetylene proceeds regioselectively. A method for the synthesis of α -enic ketals and dienic ethers has been elaborated on the basis of the above interaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. С. Зефиров, Усп. хим., 34, 1272 (1965).
2. В. А. Смит, ЖВХО 22, 30С (1977).
3. S. W. Johnson, J. T. Brocksom, P. Loew, D. H. Rich, L. Warthemann, R. A. Arnold, Li Tsung-tee, J. P. Faulkner, J. Am. Chem. Soc., 92, 4453 (1970).
4. G. G. Brannen, J. A. Wuellner, Пат. США 3,260-710 (1966); С. А. 65, 6983 (1966).
5. Morita, Nishimura, Suzuki, J. Org. Chem., 30, 5333 (1965).
6. L. Werthemann, S. W. Johnson, "Proc. Nat. Acad. Sci USA", 67, 1810 (1970); РЖХ, 1971, 11ж539.
7. И. А. Фаворская, Н. Н. Копылов-Шахматов, ЖОХ, 27, 2406 (1957).
8. А. А. Петров, Усп. хим., 29, 1069 (1960).
9. Л. Н. Воробьев, А. А. Петров, ЖОрХ, 2, 1568 (1966); 3, 964 (1967).