ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIV. № 3, 1981

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

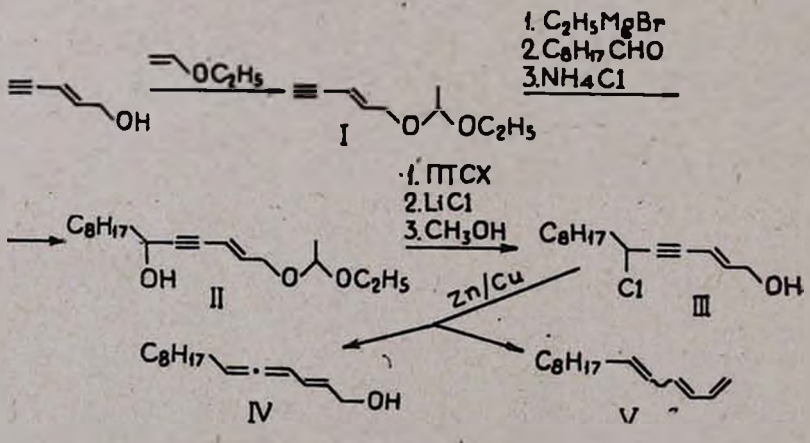
LXXI. НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ *транс*-2,4,5-ТЕТРАДЕКАТРИЕН-1-ОЛА—ПРЕДШЕСТВЕННИКА ФЕРОМОНА ПАРАЗИТНОЙ ФАСОЛЕВОЙ ЗЕРНОВКИ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 VII 1980

Восстановление винилпропаргильных хлоридов цинк-медной парой в метаноле ранее нами было предложено в качестве препаративного способа получения еналленов [1]. Сообщалось также об использовании метода для получения полового феромона паразитной фасолевой зерновки—метилового эфира *транс*-2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты, который выделить в чистом виде не удалось [2]. В настоящей работе указанный способ построения еналленов применен для синтеза *транс*-2,4,5-тетрадекатриен-1-ола (IV), известного в качестве промежуточного соединения в синтезе еналленового феромона [3]. Соединение IV нам удалось получить в четыре стадии из *транс*-2-пентен-4-ин-1-ола по нижеприведенной схеме, с выделением целевого продукта методом колоночной хроматографии. Выход IV на ключевой стадии (III⟶IV) составляет 60%. Восстановление хлоренинового спирта III сопровождалось побочным процессом, приводящим к 1,3,5-тетрадекатриену (V).



транс-2-Пентен-4-инилэтилацеталь уксусного альдегида (I). К 36 *г* (0,5 моля) свежеперегнанного этилвинилового эфира, охлажденного до 0°, прибавляют 35 *мг* *п*-толуолсульфокислоты, затем по каплям 20,5 *г* (0,25 моля) *транс*-2-пентен-4-ин-1-ола, поддерживая температуру 5—10°. После этого перемешивание продолжают 1 *ч* при 15° и добавляют 25 *мг* *п*-толуолсульфокислоты. Раствор охлаждают до 5°, прибавляют 3 *мл* конц. водного раствора поташа и 10 *г* сухого поташа. Далее реакционную смесь отфильтровывают и осушитель тщательно промывают абс. эфиром. Через фильтрат пропускают интенсивный ток сухого аммиака в течение 5—10 *с*, после чего эфир и избыток этилвинилового эфира удаляют на роторном испарителе, а остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 36,5 *г* (95%) I, т. кип. 44°/2 *мм*, n_D^{20} 1,4555. R_f 0,62 (силуфол УФ 254, эфир-гексан, 1 : 2), обнаружение парами йода. Найдено %: C 69,71; H 9,19. $C_9H_{14}O_2$. Вычислено %: C 70,13; H 9,09. ИК спектр, (CCl_4) ν, *см*$^{-1}$: 2115, 3320 (HC≡C), 955, 1645 (C(H)=C(H)), 1100, 1140 [OCH(CH$_3$)OC$_2$H$_5$]. ЯМР спектр (60 *МГц*, CCl_4) δ, *м. д.*: 1,1 т ($\underline{CH_3}CH_2$, $J = 7$ *Гц*), 1,19 д ($\underline{CH_3}CH$, $J=6$ *Гц*), 2,7 д (HC≡C, $J=2$ *Гц*), 3,4 м ($\underline{CH_2}CH_3$), 3,97 дд (=CH$\underline{CH_2}$, $J_1=5$ *Гц*, $J_2=1{,}5$ *Гц*), 4,63 кв ($CH_3\underline{CH}$, $J=6$ *Гц*), 5,5 ддт (HC≡CC$\underline{H}$=CH, $J_1 = 16$ *Гц*, $J_2 = 2$ *Гц*, $J_3 = 1{,}5$ *Гц*), 6,15 дт (CH=C$\underline{H}$CH$_2$, $J_1 = 16$ *Гц*, $J_2 = 5$ *Гц*.

1-(1′-Этоксиэтокси)-транс-2-тетрадецен-4-ин-6-ол (II). 15,5 *г* (0, 1 моля) I прибавляют по каплям при 10° в атмосфере азота к раствору этилмагнийбромида, приготовленному из 2,4 *г* магния и 12 *г* этилбромида в 70 *мл* ТГФ. После этого смесь перемешивают 1 *ч* при 30—35°, охлаждают до 0°, прикапывают 14,2 *г* (0,1 моля) нонилового альдегида, оставляют на ночь в атмосфере азота при 15°. На следующий день смесь обрабатывают 100 *мл* насыщенного водного раствора NH_4Cl при 5° и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, продувают аммиаком и сушат над Na_2SO_4. После отгонки эфира получают 27,3 *г* сырого продукта. Хроматографируя 410 *мг* этого продукта на колонке (силикагель КСК, эфир : гексан, 1 : 2), получают 60 *мг* (15%) исходного *транс*-2-пентен-4-инилэтилацеталя уксусного альдегида и 260 *мг* (58%) II, R_f 0,37 (эфир : гексан, 1 : 2). Найдено %: C 72,45; H 10,63. $C_{18}H_{32}O_3$. Вычислено %: C 72,97; H 10,81. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 2220 (C≡C), 955, 1640 (C(H)=C), 3460 (OH). ЯМР спектр, δ, *м. д.*: 0,85 т [$\underline{CH_3}(CH_2)_7$, $J=6$ *Гц*], 1,1 т ($\underline{CH_3}CH_2O$, $J=7$ *Гц*), 1,19 д ($\underline{CH_3}CH$, $J=6$ *Гц*), 1,26 с. уш. [CH$_3$($\underline{CH_2}$)$_6$CH$_2$], 1,65 м [$\underline{CH_2}$CH(OH)], 2,57 с. уш. (OH), 3,5 м (O$\underline{CH_2}$CH$_3$), 4,0 д (CH=CH$\underline{CH_2}$, $J=5$ *Гц*), 4,35 т [$\underline{CH}$(OH)],

4,65 кв ($CH_3\underline{CH}$, J=6 *Гц*), 5,65 д ($\underline{CH}$=$CHCH_2$, J=16 *Гц*), 6,03 дт (CH=$\underline{CH}CH_2$, J_1=16 *Гц*, J_2=5 *Гц*).

Продолжая элюирование метанолом выделяют 50 *мг* неидентифицированного соединения.

6-Хлор-транс-2-тетрадецен-4-ин-1-ол (III). По методике [4] к смеси 7,1 *мл* пиридина, 14 *г* *п*-толуолсульфохлорида (ПТСХ) и 40 *мл* ДМФА прибавляют по каплям 25,8 *г* неочищенного II, поддерживая температуру 15—18°. Смесь оставляют на 2 дня при этой температуре, затем добавляют 7 *г* сухого хлористого лития при 20—25°. Смесь нагревают 2 *ч* при 40° в атмосфере азота, охлаждают до 20—25° и экстрагируют эфиром. К нижнему слою добавляют 50 *мл* воды и вновь экстрагируют эфиром. Объединенный эфирный экстракт промывают водой, насыщенным раствором Na_2CO_3 и снова водой до нейтральной реакции. Эфир удаляют в вакууме и к остатку приливают смесь 70 *мл* метанола и 1,5 *мл* конц. HCl. Полученную смесь нагревают при перемешивании 30 *мин* при 55°. Большую часть летучих продуктов удаляют в вакууме, к остатку приливают 100 *мл* воды и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, насыщенным раствором Na_2CO_3, водой и сушат над $MgSO_4$. После удаления эфира получают 19,1 *г* сырого продукта. Хроматографируя 790 *мг* на колонке (эфир : гексан, 2 : 3), получают 474 *мг* (51,4%) III, R_f 0,42 (эфир : гексан, 2 : 1). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 965, 1640 (C=C, H), 2225 (C≡C), 3350 (OH). ЯМР спектр, δ, *м. д.*: 0,83 [$\underline{CH_3}(CH_2)_7$, J=6 *Гц*], 1,25 с уш. [$CH_3(\underline{CH_2})_6CH_2$], 1,7 м ($\underline{CH_2}CHCl$), 2,97 с (OH), 4,05 дд (CH=$CH\underline{CH_2}$, J_1=5 *Гц*, J_2=1,5 *Гц*), 4,43 т. м [$\underline{CH}(Cl)C{\equiv}C$, J=6 *Гц*], 5,72 дм ($\underline{C}H$=CCH_2, J=16 *Гц*), 6,2 дт ($\underline{C}H$=CCH_2, J_1=16 *Гц*, J_2=5 *Гц*).

Восстановление III цинк-медной парой. 400 *мг* (1,65 ммоля) III прибавляют к цинк-медной паре, приготовленной из 2 *г* цинка по [5]. Смесь нагревают 1,5 *ч* при 40° в атмосфере азота, затем 2 *ч* при 20—22°. Реакционную массу отфильтровывают, остаток цинк-медной пары промывают эфиром, к фильтрату прибавляют 15 *мл* воды и подкисляют 10% соляной кислотой. Полученную смесь экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают водой и сушат над $MgSO_4$. После удаления эфира остаток (340 *мг*) хроматографируют на колонке (эфир : гептан, 1 : 2). Выделяют 79 *мг* (25%) V, R_f 0,51 (гептан). Найдено %: C 86,80; H 12,10. $C_{14}H_{24}$. Вычислено %: C 87,50; H 12,50. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 900, 940, 1005, 3100 (CH=CH_2), 975 (C=C, H), 730 (C=C, H H), 1610, 3020. УФ спектр (Specord, гексан), *нм*: λ 260 (ε = 36000). ЯМР спектр, δ, *м. д.*: 0.85 т ($\underline{CH_3}CH_2$, J=6 *Гц*), 1,2 с уш. [$(\underline{CH_2})_6$], 2,08 тм ($\underline{CH_2}CH$=, J=6 *Гц*), 4,9—6,3 сл. м ($\underline{CH}$=$\underline{CH}\underline{CH}$=$\underline{CH}\underline{CH}$=$\underline{CH}\underline{CH}$=$\underline{CH_2}$). Масс спектр:

192 M^+. Выделяют также 205 *мг* (60%) IV, R_f 0,34 (эфир : гептан 1 : 1). ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 975, 1640 (C=C, H), 1955, 680 (HC=C=CH), 3300 (OH). ЯМР спектр, δ, *м. д.*: 0,85 т ($\underline{CH_3}CH_2$, J=6 *Гц*), 1,23 с уш. [$CH_3(\underline{CH_2})_6$], 2,1 м ($\underline{CH_2}CH=C=CH$), 4,1 д ($\underline{CH_2}OH$, J=5 *Гц*), 5,3—5,9 м ($\underline{CH}=C=\underline{CH}\underline{CH}=\underline{CH}$), 6,1 ддд ($\underline{CH}=CHCH_2$, J_1=16, J_2=10, J_3=1 *Гц*). УФ спектр, *нм*: 220 (14500).

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 30, 306 (1977).
2. *А. П. Хримян, Ш. О. Баданян,* Арм. хим. ж., 32, 70 (1979).
3. *R. Baudouy, J. Gore,* Synthesis, 1974, 573.
4. *К. Бюллер, Д. Пирсон,* Орг. синтезы, ч. I, Изд. «Мир», М., 1973, стр. 382.
5. *O. F. Hennion, J. J. Sheehan,* J. Am. Chem. Soc., 71, 1964 (1949).