

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

## I.XXXV. ХЛОРФЕНИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

Л. Г. ГРИГОРЯН, Л. М. ГЕВОРГЯН, В. О. БАБАЯН, Г. А. ПАНОСЯН,  
А. Б. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

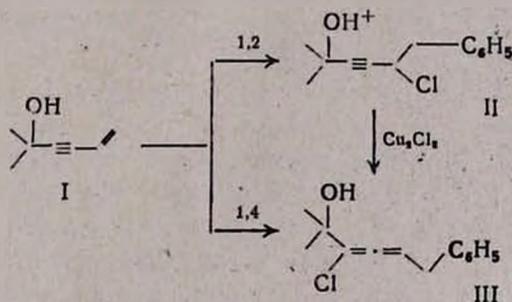
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 VII 1981

Установлено, что реакция хлорфенилирования диметилвинилэтинилкарбинола с фенилдиазонихлоридом зависит от pH среды. Однако во всех случаях преобладает продукт присоединения по двойной связи.

Библ. ссылок 5.

Сопряженные ениновые системы кратных связей характеризуются рядом особенностей, из которых наиболее важной является их повышенная реакционная способность и склонность в зависимости от природы атакующего агента реагировать преимущественно как по отдельным кратным связям, так и по всей системе в целом [1]. Среди реакций присоединения к енинам наименее исследовано их галогенариллирование, причем имеющиеся данные часто противоречивы. Так, одни утверждают, что хлорариллирование енинов протекает по двойной связи [2, 3], другие—что имеет место 1,4-присоединение [4]. Сообщается также о том, что галогенариллирование ениновых карбинолов протекает в основном по двойной связи [5]. В связи с вышеизложенным нам казалось целесообразным изучить реакцию диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) с фенилдиазонихлоридом, а также проследить за влиянием среды на направление присоединения. Как показали опыты, хлорариллирование диметилвинилэтинилкарбинола I протекает по двойной связи с образованием ацетиленового хлоркарбинола II и по положениям 1,4 приводя к алленовому хлорспирту III.

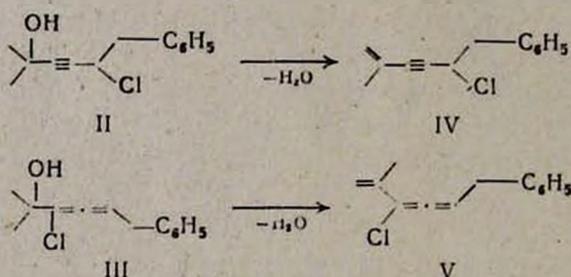


Региоселективность присоединения во многом зависит от pH среды. Если в сильноокислых средах основным продуктом реакции является продукт 1,2-присоединения (соотношение II: III 2:1, по ГЖХ), то при переходе к слабокислой и нейтральной средам доля продукта 1,2-присоединения сильно увеличивается, и соотношение II: III = 1:1 и 4:1, соответственно. Интересно, что в щелочной среде региоселективность процесса снова уменьшается (соотношение II: III 2:1).

Строения II и III установлены при помощи ИК, ПМР и масс-спектров, причем спектральные характеристики как отдельных изомеров, так и входящих в них функциональных групп определены после снятия спектров чистых изомеров, полученных путем разделения смеси при помощи колоночной хроматографии. Для достоверности чистые изомеры сопоставлены с их смесью при помощи ТСХ. Так, в спектре ПМР II наблюдается триплетный сигнал протона СНСI группы при  $\delta=4,63$  м. д. с  $J=7,0$  Гц и дублетный сигнал протонов СН<sub>2</sub> группы при  $\delta=3,16$  м. д., тогда как в спектре ПМР III при  $\delta=5,76$  м. д. наблюдается триплетный сигнал с интегральной интенсивностью 1Н, характерный для протона алленовой группы. В ИК спектрах II обнаружены валентные колебания тройной связи ( $2250\text{ см}^{-1}$ ) и частота в области  $3350\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ , характерная для ассоциированной гидроксильной группы. Частота в области  $3150\text{ см}^{-1}$  характеризует деформационные колебания третичной гидроксильной группы.

Установлено, что в присутствии солей одновалентной меди ацетиленовый изомер II переходит в алленовый III. В ИК спектрах III обнаружены частоты в области  $1950$  и  $3450\text{ см}^{-1}$ , характерные для алленовой и гидроксильной групп, соответственно.

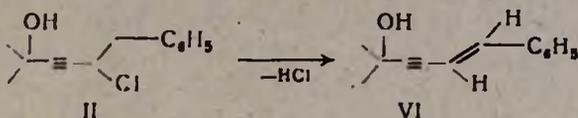
Изучен ряд превращений II и III, подтверждающих отнесенные к ним структуры. Показано, что хлорацетиленовый спирт II под действием серной кислоты отщепляет воду с образованием енинового хлорида IV, который в присутствии солей одновалентной меди подвергается анионотропной перегруппировке, превращаясь в еналленовый изомер V. Последний получен также путем дегидратации алленового хлорспирта III.



Сказанное подтверждается тем, что в спектре ПМР IV появляются сигналы при  $\delta=1,78$ ,  $5,17$  и  $5,22$  м. д. соответственно, характерные для протонов СН<sub>3</sub> группы при двойной связи и концевой винильной группы. Изомеризация IV в V сопровождается появлением в спектре ПМР V сигналов при  $\delta=5,74$  и  $3,40$  м. д., характерных для  $=\text{CHCH}_2$  группы, вместо сигналов при  $4,68$  и  $3,15$  м. д. в спектре ПМР IV. В ИК спектрах IV обнаружены полосы валентных колебаний двойной и тройной связей в сопряженной системе в областях  $1620$  и  $2235\text{ см}^{-1}$ , V—полосы поглощений, характеризующие концевую винильную группу ( $880\text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания двойной связи ( $1620\text{ см}^{-1}$ ) в сопряженных системах и поглощения алленовой группы в области  $1950$  и  $1970\text{ см}^{-1}$ .

Выяснилось, что ацетиленовый хлорспирт II при нагревании в присутствии водно-спиртового раствора едкого натра дегидрохлорируется

в сининовый карбинол VI. Данные ПМР спектров VI показывают наличие смеси *цис*- и *транс*-изомеров и подтверждают *цис-транс* конфигурацию двойной связи в VI. Это подтверждается наличием в спектре ПМР VI двойного набора сигналов для протонов двух эквивалентных метильных групп и двух протонов при двойной связи (система типа АВ) с константами спин-спинового взаимодействия 12,3 и 16,4 Гц.



В ИК спектрах VI обнаружены полосы поглощения при 1615 и 2225  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие ацетиленовую и винильную группы в сопряженных системах; гидроксильную группу характеризует широкая полоса при 3350—3400  $\text{см}^{-1}$ .

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах ИК-20 и ИК-10, ПМР спектры—на «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц). В качестве стандарта использовался ТМС. ГЖХ проводилась на приборе ЛХМ-8М с катарометром (колонка наполнена 5% SE-30 на хроматонэ N-AW 0,16—0,20 ммк, обмытом кислотой, скорость He 60 мл/мин,  $l=1$  м,  $d=3$  мм, температура 175—180°). Колоночная хроматография проводилась на силикагеле Л (40—100 мк).

**Хлорариллирование диметилвинилэтилкарбинола.** а) К водно-ацетоновому раствору хлористой меди, приготовленному из 192 мл ацетона, 31 мл воды, 1 г оксида кальция, 13,2 г хлористой меди и 30 г ДМВЭК при перемешивании, постепенно прибавлен охлажденный раствор (4—5°) соли фенилдиазония, приготовленный из 36,5 г анилина, 120 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 76 мл воды и 50 г льда (рН среды 1). После прибавления 30—40 г раствора соли фенилдиазония наблюдалось интенсивное выделение азота в сосуде Тищенко. Перемешивание продолжено до полного прекращения выделения азота. Полученный продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором щелочи, водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 24 г (39, 3%) смеси по ГЖХ 1-фенил-2-хлор-5-окси-5-метил-3-гексина и 1-фенил-4-хлор-5-окси-5-метил-2,3-гексадиена в соотношении 2 : 1. Т. кип. 119—120°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5460,  $d_4^{20}$  1,088. Найдено %: Cl 16,07.  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OCl}$  Вычислено %: Cl 15,95.

б) Аналогично предыдущему к водно-ацетоновому раствору, приготовленному из 13,2 г хлористой меди, 31 мл воды, 192 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 30 г ДМВЭК, добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 36,5 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда (рН среды 4—5). Перегонкой получено 40 г (60,5%) смеси II и III (1 : 1 по ГЖХ).

в) К водно-ацетоновому раствору, приготовленному из 13,2 г хлористой меди, 31 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 30 г ДМВЭК, при перемешивании добавлен раствор соли фенилдиазония,

приготовленный из 36,5 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда, нейтрализованный содой до нейтральной реакции (рН среды 7). Перегонкой получено 30,3 г (50,0%) смеси II и III (4 : 1 по ГЖХ).

г) К водно-ацетонному раствору, приготовленному из 13,2 г хлористой меди, 31 мл воды, 200 мл ацетона, 1 г оксида кальция и 30 г ДМВЭК, добавлен раствор соли фенилдиазония, приготовленный из 36,5 г анилина, 90 мл конц. соляной кислоты, 35 г нитрита натрия, 75 мл воды и 50 г льда, нейтрализованный содой до слабощелочной реакции (рН среды 8,5—9). Перегонкой получено 41,3 г (61%) смеси II и III (2 : 1). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,40 с (6H, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 2,50 ш (1H, OH), 3,16 д (2H, CH<sub>2</sub>), 4,63 т (1H, CH) и 7,28 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*Изомеризация 1-фенил-2-хлор-5-окси-5-метил-3-гексина (II) в 1-фенил-4-хлор-5-окси-5-метил-2,3-гексидиен (III)*. К 0,45 г хлористого аммония, 0,65 г монохлорида меди, 0,25 г меди, 2 мл конц. соляной кислоты по каплям добавлено 7,5 г (0,03 моля) смеси II и III (в соотношении 4 : 1). Реакционная смесь нагрета при 70° 10 ч, экстрагирована эфиром, промыта водой и высушена над безводным сульфатом магния. После перегонки получено 5 г (66%) смеси II и III (1 : 4 по ГЖХ), т. кип. 102—103°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5330. Найдено %: Cl 16,10. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>OCl. Вычислено %: Cl 15,95. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,25 с (6H, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), 2,50 ш (1H, OH), 3,41 д (2H, CH<sub>2</sub>), 5,76 д (1H, CH) и 7,24 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*1-Фенил-2-хлор-5-метил-5-гексен-3-ин (IV)*. При перемешивании к 40 мл 50% серной кислоты по каплям прибавлено 11,5 г (0,05 моля) смеси II и III (4 : 1 по ГЖХ). Смесь нагрета при 65—70° 6 ч, экстрагирована эфиром, высушена над безводным сульфатом магния. Перегонкой получено 5,15 г (60%) IV с т. кип. 104—105°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5519,  $d_4^{20}$  1,0613. Найдено %: Cl 17,19. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>Cl. Вычислено %: Cl 17,3. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,78 т (3H, CH<sub>3</sub>), 3,15 д, (2H, CH<sub>2</sub>), 4,68 т (1H, CH), 5,17 и 5,22 м (2H, =CH) и 7,21 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*1-Фенил-4-хлор-5-метил-2,3,5-гексатриен (V)*. а) 9 г (0,04 моля) III по каплям добавлено к 45 г 75% серной кислоты. Смесь нагрета при перемешивании 7 ч на кипящей водяной бане, на следующий день экстрагирована эфиром, остаток высушен безводным карбонатом натрия, эфирный экстракт промыт водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 4,6 г (56,3%) 1-фенил-4-хлор-5-метил-2,3,5-гексатриена (V) с т. кип. 120°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5490. Найдено %: Cl 17,15. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Cl. Вычислено %: Cl 17,44.

б) К смеси 0,42 г хлористого аммония, 0,61 г хлористой меди и 0,25 г меди по каплям добавлено 7,3 г (0,03 моля) 1-фенил-2-хлор-5-метил-5-гексен-3-ина. Смесь при перемешивании нагревали до 70° 10 ч, экстрагировали эфиром, промывали водой и сушили над сульфатом магния. Перегонкой получено 4,8 г (58%) V с т. кип. 120°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5490. Найдено %: Cl 17,25. C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Cl. Вычислено %: Cl 17,44. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,75 т (3H, CH<sub>3</sub>), 3,40 д (2H, CH<sub>2</sub>), 5,74 т (1H, CH), 5,15 и 5,25 м (2H, =CH) и 7,22 м (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

*1-Фенил-5-окси-5-метил-2-гексен-3-ин (VI)*. К 25—30% водно-спиртовому раствору едкого натра, приготовленному из 10 мл воды, 20 мл эти-

лового спирта и 10 г едкого натра, по каплям прибавлено 11,5 г (0,05 моля) II. Реакционная смесь нагрета при 100° 11—12 ч. Спирт удален, остаток экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 4,9 г (51 %) смеси *цис*- и *транс*-изомеров VI с т. кип. 108°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5870. Найдено: %: С 82,5; Н 9,00.  $C_{13}H_{14}O$ . Вычислено %: С 82,91; Н 8,80. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: *цис*-1,53 с (6H,  $(CH_3)_2$ ) 3,00 ш. (1H, OH), 5,64 и 6,53 мультиплет системы АВ (2H, =CH) и 7,1—7,8 м (5H,  $C_6H_5$ ). *транс*- 1,51 с (6H,  $(CH_3)_2$ ), 3,00 ш (1H, OH), 6,10 и 6,83 мультиплет системы АВ (2H, =CH) и 7,1—7,8 м (5H,  $C_6H_5$ ).

## ՉՀԱԴԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXXV. ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԿԱՐԻՆՈՒԻ ՔԼՈՐԱՐԻԼԱՑՈՒՄԸ.

Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Մ. ԴԵՎՈՐԳՅԱՆ, Վ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ,  
Ն. Բ. ՍԱՐԴՍՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Հաստատվել է, որ դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլի քլորֆենիլացումը կախված է միջավայրի pH-ից: Սակայն բոլոր դեպքերում գերակշռում է կրկնակի կապին միացման արգասիքը:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXXV. CHLOROARYLATION OF DIMETHYLVINYLETHYNYLCARBINOL

L. G. GRIGORIAN, L. M. GUEVORGIAN, V. O. BABAYAN,  
G. A. PANOSSIAN, A. B. SARGSIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been established that the chlorophenylation of dimethylvinylethynylcarbinol depends upon the pH of the medium. However, the addition reaction product to the double bond predominates in all cases.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Օ. Բադանյան, Ս. Կ. Վարձպետյան, В сб. «Химия непредельных соединений», Изд. АН Арм. ССР, 1979, стр. 7.
2. Пат. США 2657244; С. А. 48, 12800 (1954).
3. А. А. Домбровский, ДАН СССР, 111, 827 (1956); ЖОХ, 27, 3050 (1957).
4. Ю. И. Херузе, А. А. Петров, ЖОХ, 30, 2628 (1960); 31, 2659 (1961).
5. Л. Г. Григорян, Ф. А. Мартиросян, В. О. Бабалян, Сб. научн. тр. Арм. пединститута, Ереван, 1970, 23.