

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXX. ОКИСЛЕНИЕ АЛЛИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ КАРБИНОЛОВ КООРДИНИРОВАННЫМ КОМПЛЕКСОМ ОКИСИ ХРОМА С ПИРИДИНОМ

Т. Т. МИНАСЯН, Ф. С. КИНОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

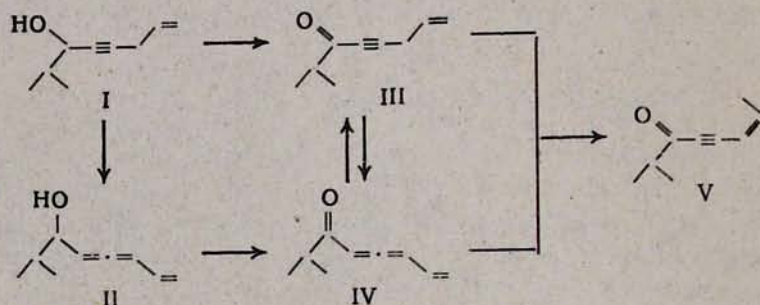
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 XI 1981

Изучалось окисление первичных и вторичных аллилацетиленовых, винилалленовых и пропенилацетиленовых карбинолов пиридиний хлорохроматом (ПХХ). Показано, что в ряде случаев реакция сопровождается прототропией. При окислении пропенилпропаргиловых карбинолов образования прототропных изомеров не наблюдается.

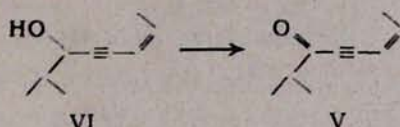
Библ. ссылок 5.

Недавно нами было показано, что различного типа винилацетиленовые карбинолы гладко окисляются координированным комплексом окиси хрома с образованием соответствующих карбонильных соединений [1, 2]. В развитие этих исследований изучено поведение аллилацетиленовых карбинолов в указанной реакции. Установлено, что окисление аллилацетиленового карбинола (I) пиридиний хлорохроматом (ПХХ) сопровождается прототропией, вследствие чего образуется смесь аллилацетиленового (III) и винилалленового (IV) кетонов с общим выходом 95%.



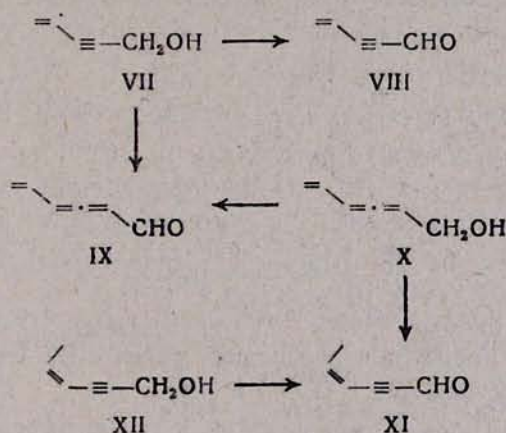
Как и ожидалось, в сравнительно жестких условиях доля III в смеси уменьшается. Так, если при проведении окисления при комнатной температуре соотношение III и IV составляет 4 : 1, то при кипении оно становится 2,3 : 1. Следует отметить, что при стоянии смеси в течение полутора месяцев при 4—5° получается смесь аллил- и пропенилацетиленовых кетонов III и V в соотношении 2,3 : 1. Полученные данные указывают на то, что прототропной изомеризации подвергается винилалленовый карбинол IV. Однако здесь нельзя полностью исключить и возможность образования V непосредственно из аллилацетиленового кетона III. Сравнительно легкая миграция протона в кетонах дает основание предположить, что окисление предшествует прототропии.

На первый взгляд, можно было ожидать, что в условиях окисления непредельные кетоны III—V взаимопревращаемы. Однако, как оказалось, пропенилацетиленовый карбинол (VI) при нагревании с ХПП дает чистый пропенилацетиленовый кетон (V) с выходом 71%.



Интересно было также проследить за поведением винилалленового карбинола II в реакции окисления. Из-за неимения чистого винилалленового карбинола в реакцию была вовлечена его смесь с пропенилацетиленовым карбинолом VI в соотношении 2,7 : 1. В результате выделена смесь кетонов IV и V в соотношении 0,8 : 1. Следует отметить, что вследствие протекания побочного процесса—смолообразования—общий выход составляет всего 70,0%. Очевидно, в процессе окисления наблюдается превращение винилалленовой группировки в пропенилацетиленовую.

Приведенные данные побудили нас проследить за процессом окисления первичного аллилпропаргилового спирта в аналогичных условиях. Оказалось, что реакция карбинола VII с ПХХ приводит к образованию смеси аллилпропаргилового и винилалленового альдегидов VIII и IX в соотношении 1 : 2.



Интересно, что аналогично соответствующим аллилпропаргильным карбинолам и в этом случае не наблюдается возможной многоступенчатой прототропии, т. е. образования пропенилпропаргилового альдегида XI. Последний наряду с IX получается при окислении в аналогичных условиях винилалленового карбинола X. Их соотношение при этом составляет 1 : 1,2. И наконец, пропенилпропаргильный спирт XII при взаимодействии с ПХХ дает лишь альдегид XI. Здесь в отличие от других случаев прототропии не наблюдается.

Во всех случаях строение продуктов окисления контролировалось методами ИК и ПМР спектроскопии. Установлена и геометрическая конфигурация двойной связи как пропенилацетиленовых кетонов V, так и

альдегида XI. По данным спектров ПМР, V и XI характеризуются сигналами двух винильных протонов [5,2—6,2 м ($\text{CH}=\text{CH}$)] и протонов CH_3 (1,90 д.д) группы. Анализ константы спин-спинового взаимодействия (КССВ) между этими двумя протонами ($J_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ 10,5 Гц) свидетельствует об их *цис*-конфигурации по отношению к двойной связи.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-8МД (1 модель) с катарометром. Колонка 2 м×3 мм, наполнитель 5% силикона SE-30 на хроматоне (0,20—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (40—50 мм/мин) при 50—100°. ИК спектры снимались на приборе UR-20 (в тонком слое), спектры ПМР—на «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ГМДС. УФ спектры снимались на «Specord» в этаноле.

Окислени е 2-метил-7-октен-4-ин-3-ола (I). а) К 10 г (0,46 моля) суспензии ПХХ в сухом хлористом метиле (70 мл) прибавлялось 3,2 г (0,23 моля) I. Наблюдалось самопроизвольное повышение температуры до 37° (кипение реакционной смеси) и выпадение черного осадка восстановленного комплекса. Через полчаса температура снижалась до комнатной (18°). Раствор отфильтровывали, промывали хлористым метилом и перегоняли. Выделено 3 г (95%) смеси III и IV с т. кип. 56°/2 мм, n_D^{20} 1,4625 в соотношении 4:1. ИК спектр, см^{-1} : ν_{max} 3095, 3080, 3030 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2225 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1640 ($\text{C}=\text{C}$ несопряж.), 1600 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.); δ_{max} 990, 960, 930 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: (III) 1,05 д [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 2,40 септ. (CH), 3,06 д.т (CH_2), 4,8—6,0 м ($\text{CH}=\text{CH}_2$); (IV) 0,87 д [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1,70 септ. (CH), 3,5—4,5 м ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$), 4,8—6,0 м ($\text{CH}=\text{CH}_2$). УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм: 220 (ϵ 5500), 285 (ϵ 1600).

б) Из 3,2 г (0,23 моля) I окислением 10 г (0,46 моля) ПХХ в растворе хлористого метилена (70 мл) при температуре кипения реакционной смеси (36—37°) в течение 2 ч синтезировали 3,1 г (98,5%) вещества, т. кип. 56°/2 мм, n_D^{20} 1,4630, представляющего собой смесь III и IV в соотношении 2,3:1 (по данным ГЖХ).

в) При длительном стоянии (45 дней) смеси III и IV в отношении 2,3:1 при 4—5° образуется стабильная смесь с n_D 1,4800, содержащая III и V в количествах 2,3:1 (ГЖХ и ИК).

2-Метил-6-октен-4-ин-3-ол (VI). К трет-бутилату калия, полученному из 20 мл трет-бутилового спирта и 1,85 г (0,05 моля) калия, медленно прибавлялось 6,9 г (0,05 моля) I. Смесь перемешивали при 45—50°, гидролизовали водой и экстрагировали эфиром. Получено 4,5 г (65,21%) VI с т. кип. 54—55°/2 мм, n_D^{20} 1,4825, d_4^{20} 0,8261. Остаток 2,4 г, ИК спектр, см^{-1} : ν_{max} 3440—3330 (OH), 3030 ($=\text{CH}$), 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1620 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.); δ_{max} 725 ($=\text{CH}$ *цис*), ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 0,98 и 1,00 д [$(\text{CH}_3)_2\text{C}$], 1,80 м (CH), 1,90 д.д ($=\text{CHCH}_3$), 3,21 м (OH), 4,28 д.д (CHON), 5,2—6,2 м ($\text{CH}=\text{CH}$), J_{HH} 10,5 Гц (*цис*-изомер). УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм: 227 (ϵ 9100).

2-Метил-6-октен-4-ин-3-он (V). Из 4 г (0,029 моля) VI окислением ПХХ (12,6 г, 0,058 моля) в 60 мл CH_2Cl_2 синтезировали 2,8 г (71%) V. Смолистый остаток перегонки составляет примерно 1 г. Т. кип. 52—53°/2 мм, n_D^{20} 1,4829, d_4^{20} 0,8340. Найдено %: С 78,98; Н 9,09. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$. Вычислено %: С 79,41; Н 8,82. ИК спектр, см^{-1} : ν_{max} 3040 ($\text{CH}=\text{}$), 2190 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1625 ($\text{C}=\text{C}$); δ_{max} 725 ($=\text{CH}$ цис). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,02 д [$(\text{CH}_3)\text{C}$], 1,82 д д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$), 2,35 септ. (CH), 5,2—6,3 м ($\text{CH}=\text{CH}$), J_{HH} 10,5 Гц (цис-изомер). УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм: 227 (ϵ 9200), 267 (ϵ 7600).

Изомеризация 2-метил-7-октен-4-ин-3-ола (I) порошкообразным едким кали. 5,52 г I кипятили на водяной бане 10—15 мин при давлении 100 мм рт ст в присутствии порошкообразного едкого кали (0,04 г) и затем перегоняли. Получено 4,6 г (83,4%) смеси II и VI в соотношении 2,7 : 1. Смолистые остатки весят 0,8 г. Т. кип. 65—66°/2 мм, n_D^{20} 1,4881. ИК спектр, см^{-1} : ν_{max} 3440—3320 (OH), 3095, 3040 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1955 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.); δ_{max} 990, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 725 ($=\text{CH}$ цис). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 0,88 и 0,96 д [$(\text{CH}_2)_2\text{C}$], 1,80 м (CH), 1,85 д д ($=\text{CHCH}_2$), 3,20 м (OH), 4,20 д д (CHON), 3,5—4,5 м ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$), 4,8—6,0 м ($\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$). УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм: 216 (ϵ 24000).

Окисление смеси 2-метил-4,5,7-октатриен-3-ола (II) и 2-метил-6-октен-4-ин-3-ола (VI). Окислением 13 г (0,06 моля) пиридинового комплекса хромового ангидрида 3,6 г (0,03 моля) смеси II и VI в соотношении 2,7 : 1 в растворе хлористого метилена (100 мл) при комнатной температуре (25°) синтезировали 2,48 г (70%) смеси IV и V, соотношение компонентов 0,8 : 1. ИК спектр, см^{-1} : ν_{max} 3095, 3040 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2190 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1955 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1675 ($\text{C}=\text{O}$), 1615 ($\text{C}=\text{C}$); δ_{max} 990, 910 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 725 ($=\text{CH}$ цис). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,92 и 0,98 д [$(\text{CH}_2)_2\text{C}$], 1,8 м (CH), 1,98 д д ($=\text{CHCH}_2$), 3,5—4,5 м ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$), 4,8—6,00 м ($\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$). УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм: 227 (ϵ 2600), 257 (ϵ 1100).

Окисление 5-гексен-2-ин-1-ола (VII). 0,96 г (0,01 моля) VII окисляли 4,2 г (0,02 моля) ПХХ в растворе 20 мл хлористого метилена при комнатной температуре. Наблюдалась экзотермия и осаждение комплекса. При попытке перегонки продукт осмолялся. Реакционную смесь пропускали через колонку, наполненную Silica Gel Woelm (70—100 мк). Очищенную смесь промывали водой, отгоняли растворитель и исследовали. Хроматографически установили состав 5-гексен-2-ин-1-ола (VIII) и 2,3,5-гексатриенала (IX) в соотношении 1 : 2. Выход продуктов составляет 0,8 г (95%), n_D^{20} смеси 1,4920. ИК спектр, см^{-1} : ν_{max} 3095, 3030 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 2720 (CH в CHO), 2240, 2220 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1640 ($\text{C}=\text{C}$ несопряж.), 1600 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.); δ_{max} 990, 925 ($\text{CH}_2=\text{CH}$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 2,90 д т (CH_2), 9,92 д т ($=\text{CH}$), 4,01 м ($\text{HCO}-\text{CH}=\text{}$), 4,9—6,1 м ($\text{CH}=\text{CH}_2$). УФ спектр (этанол), λ_{max} , нм: 207, 225.

Окисление 2,3,5-гексатриен-1-ола (X). 0,96 г (0,01 моля) X подвергали окислению 4,2 г (0,2 моля) ПХХ в растворе CH_2Cl_2 . Обраба

тывали обычным образом. При попытке перегонки продукт осмолялся. После очистки реакционной смеси на колонке, наполненной Silica Gel Woelm (70—100 *мл*к), ее промывали водой, высушивали и отгоняли растворитель. По ГЖХ, состав IX и XII 1:1. Общий выход 0,75 г (80%), n_D^{20} смеси 1,4900. ИК спектр, $см^{-1}$: ν_{max} 3090, 3020 ($CH_2=CH$), 2740 (CH в CHO) 2180 ($C\equiv C$), 1940 ($C=C=C$), 1670 ($C=O$), 1615 ($C=C$), δ_{max} 990, 925 ($CH_2=CH$), 725 (CH *цис*). ПМР спектр (CCl_4), δ , *м. д.*: 1,85 д. д ($CH_2CH=CH$), 3,9—4,1 м ($CH=C=CH$), 4,9—5,3 м ($=CH_2$), 5,0—6,0 м ($CH=CH=CH_2$), 5,5—6,2 ($CH=CH_2$). УФ спектр (этанол), λ_{max} , *нм*: 220.

4-Гексен-2-ин-1-он (XI). Окисление 2,4 г VII (0,025 моля) проводили 10,9 г (0,05 моля) ПХХ в 80 *мл* CH_2Cl_2 . Обработывали обычным путем. Перегонкой выделили 1 г (42,55%) 4-гексен-2-ин-1-она (XI), т. кип. 54°/4 *мм*, n_D^{20} 1,4880. Смолистый остаток 1,2 г. ИК спектр, $см^{-1}$: ν_{max} 3035 ($=CH$), 2740 (CH в CHO), 2190 ($C\equiv C$), 1615 ($C=C$), δ_{max} 725 ($CH=$ *цис*), ПМР спектр (CCl_4), δ , *м. д.*: 1,87 д. д ($CH_2CH=CH$), 5,47 м ($\equiv CCH=$), 5,90 м ($\equiv CHCH_2$). J_{HH} 10,5 *Гц* (*цис*-изомер), 9,60 с (CHO). УФ спектр (этанол), λ_{max} , *нм*: 215 (ϵ 8200), 233 (ϵ 2100).

ՀԱՎԵՑԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXX. ԱՐԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑԻՄՈՂ ՊԻՐԻԴԻՆԵ ԵՎ ՔՐՈՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՎԱՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՎ

Տ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԿԻՆՈՅԱՆ ԵՎ Շ. Շ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է առաջնային և երկրորդային ալիլալենային և պրոպենիլալենային կարբինոլների օքսիդացումը ՊՔՔ-ով:

Ցույց է տրվել, որ վերջինները օքսիդացնելիս պրոտոտրոպիա չի նկատվում:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXX. OXIDATION OF ALLYLACETYLENIC CARBINOLS WITH A CHROMIUM OXIDE-PYRIDINE COMPLEX

T. T. MINASSIAN, F. S. KINOYAN and Sh. O. BADANIAN

The oxidation reaction of primary and secondary allylacetylenic, vinylallenic and propenylacetylenic carbinols with a chromium oxide-pyridine complex has been studied. It has been shown that in some cases prototropy takes place during this oxidation. In propenyl-propargyl carbinol oxidation prototropic isomerization was not observed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Օ. Բադանյան, Դ. Դ. Մինասյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 31, 452 (1978).
2. Դ. Դ. Մինասյան, Մ. Օ. Բադանյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 32, 542 (1979).
3. Մ. Օ. Բադանյան, Դ. Դ. Մինասյան, Փ. Ս. Կինոյան, Ս. Կ. Վարդապետյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 33, 899 (1980).
4. Մ. Օ. Բադանյան, Դ. Դ. Մինասյան, Զ. Ա. Ծոբանյան, *Ավտ. ժ.* СССР № 7035221 (1979), *Бюлл. изобр.* № 46 (1979).
5. Մ. Օ. Բադանյան, Դ. Դ. Մինասյան, *Ավտ. ժ.* СССР № 789495 (1980), *Бюлл. изобр.* № 47 (1980).