

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXIII. СИНТЕЗ И ПРОТОТРОПИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЭКЗОМЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППОЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

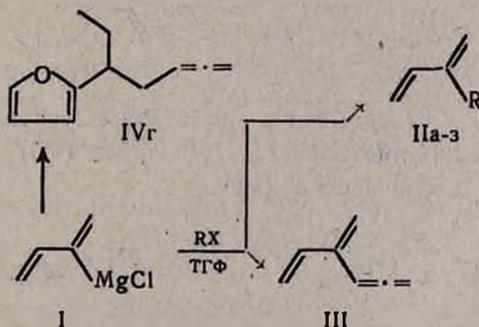
Поступило 12 XI 1981

Реакция 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида с различными галогенидами протекает региоселективно с образованием производных 2-замещенных 1,3-бутадиенов. Последние в присутствии оснований в ДМСО гладко превращаются в полисопряженные углеводороды.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Известно, что реакция 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида с карбонильными соединениями приводит к смеси диеновых и алленовых спиртов [1], в то время как при употреблении в качестве электрофилов бензил- и аллилгалогенидов получают только продукты нормального замещения—1,3-диеновые углеводороды [2]. Для выяснения вопроса, протекает ли изучаемая реакция с переносом реакционного центра или без него, во взаимодействие с указанным реагентом Гриньяра вовлечены замещенные аллильные или пропаргильные галогениды.

Оказалось, что 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорид (I) реагирует с циннамил-, 3-хлоркротил-, γ,γ -диметилаллил-, фурфурил-, триметилсилил- и 1-этоксипропилгалогенидами в присутствии каталитического количества хлористой меди с образованием только продуктов нормального замещения II с хорошими выходами. В отличие от этого пропаргилбромид частично взаимодействует с переносом реакционного центра с образованием смеси 3-метилен-1-гексен-5-ина (IIIa) и 3-метилен-1,4,5-гексатриена (III) в соотношении 3:1.

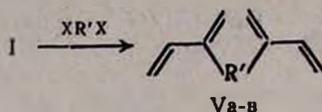


R = а. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2$; б. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2$; в.  CH_2 ;

г.  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; д. $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCH}_2$; е. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$; ж. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCHCH}_2$;
з. $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$; X = Cl, Br

Частичное аномальное замещение, наблюдающееся в случае этилфурфурилхлорида, приводит к аллену IV г.

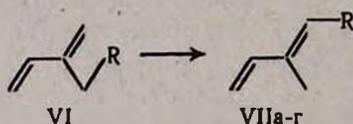
В аналогичных условиях с 2-(1,3-бутадиенил)магниихлоридом гладко реагируют и бис-хлориды с образованием продуктов нормального замещения.



$R' = a. CH_2OCH_3; b. CH_2CH=CHCH_3; в. (CH_3)_2Si; X = Cl, Br$

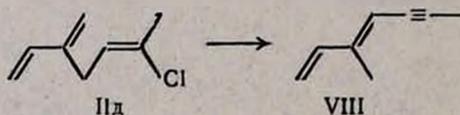
Рассмотренные примеры показывают, что реагент Гриньяра, полученный из хлоропрена, региоселективно реагирует с галогенорганическими соединениями с образованием производных 1,3-бутадиена.

Определенный интерес представляют прототропные превращения непредельных углеводородов. Известно, что наличие в α -положении Sp^2 -гибридизированного углерода сильно облегчает процесс, причем если конечные продукты стабилизируются посредством сопряжения, то реакция в основном протекает в сторону их образования [3]. В свете сказанного представлялось интересным изучить прототропные превращения вышеописанных соединений. Было выяснено, что при нагревании 2-замещенных 1,3-бутадиенов VI в ДМСО в присутствии каталитического количества *трет*-бутилата калия при 60—65° получают производные 3-метил-1,3-алкадиенов VII.

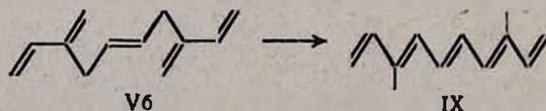


VI и VII, $R = a. CH_2=CH; b. (CH_3)_2CH=CH; в. C_6H_5CH=CH; г. C_6H_5$

Следует отметить, что прототропия 5-хлор-3-метил-1,4-гексадиена (IIд) сопровождается отщеплением хлористого водорода, приводя к 3-метил-1,3-гексадиен-5-ину VIII.



Далее было выяснено, что в аналогичных условиях довольно легко изомеризуется и 3,8-диметилен-1,5,9-декатриен (Vб) с образованием 3,8-диметил-1,3,5,7,9-декапентаена (IX).



Диеновые эфиры в этих условиях не подвергаются изомеризации. Важным моментом этих прототропных превращений является стереоспецифичность процессов, о чем свидетельствуют данные ЯМР 1H и ^{13}C . Так, в спектрах ПМР VII г, полученных на спектрометрах с частотой

60 и 200 МГц, в области δ 1,89 м. д. наблюдается дублетный сигнал протонов метильной группы с КССВ в 1,2 Гц. В спектре ЯМР ^{13}C этого соединения для метильной группы наблюдается лишь один сигнал при δ 13,13 м. д. Хотя эти данные и свидетельствуют об образовании лишь одного геометрического изомера, тем не менее, исходя из [4] сделать выбор между Z и E изомерами невозможно.

Чистота полученных соединений 95—98% (по ГЖХ). Структура доказана данными ИК и ПМР спектров.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-8МД (3 модель), колонка 2 м×3 мм, заполненная хроматоном N-AW (0,160—0,200 мм), предварительно обработанным кислотой и пропитанным 5% S E-30, и на «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором, колонка длиной 1,2 м, заполненная хроматоном W, пропитанным 15% ПЕГ 20000. Газ-носитель—гелий (40—60 мл/мин) при 50—150°.

ИК спектры снимались на приборе UR-20 (в тонком слое), спектры ПМР—на «Perkin Elmer R-12 В» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ГМДС. Спектр ^{13}C снят на приборе XL-200 фирмы «Вариан» в растворе дейтерохлороформа (600 накоплений).

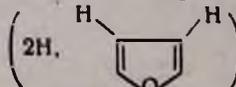
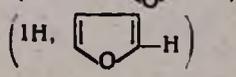
Общее описание реакции 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида (I) с электрофилами. К 0,1 моля I добавлялось каталитическое количество хлористой меди и при 20° прикапывалось 0,1 моля галогенидов RX, Ra-ж, X=Cl, Br. Температура реакционной смеси 60—62°, при этой температуре перемешивание продолжалось в течение 1 ч, затем 3 ч при 20°. Реакционная смесь охлаждалась до -5° и по каплям прибавлялось 15 мл насыщенного раствора хлористого аммония. Содержимое колбы экстрагировалось эфиром и промывалось водой. Эфирный экстракт высушивался над MgSO_4 и после отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных соединений II а-ж приведены в табл. 1.

Взаимодействие I с пропаргилбромидом. К 0,1 моля I при -30° в присутствии каталитического количества хлористой меди прикапывалось 11,9 г (0,1 моля) пропаргилбромида, смесь нагревалась до 60—62° 1 ч, затем при 20° 3 ч. После гидролиза и обработки аналогично предыдущему получено 3,92 г (42,6%) IIз и IIи в соотношении 3:1. Т. кип. смеси 89—90°/680 мм, n_D^{20} 1,4765, d_4^{20} 0,7933. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3320, 3100, 3060, 3020, 2135, 1950, 1635, 1600, 1580, 990, 910, 890, ($\text{HC}\equiv\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$). Найдено %: С 91,14; Н 8,91. C_7H_8 . Вычислено %: С 91,30; Н 8,70.

Взаимодействие I с бис-галогенидами. К 0,1 моля I при -5÷10° в присутствии каталитического количества хлористой меди прикапывалось 0,05 моля бис-галогенида (в случае диметилдихлоронлана прикапывание проводилось при 20°, смесь нагревалась при 60—62° 1 ч, затем при 20° 3 ч). После гидролиза и обработки аналогично предыдущему получено Va-в. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 2.

2-Замещенные 1,3-бутадиены IIа-ж

Таблица 1

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, ν , cm^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (J в Гц)
					С	Н	С	Н		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
IIа	52	86/1	1,5715	0,8792	91,49	8,47	91,76	8,24	3090, 3070, 3035, 3015, 1590, 1535, 1495, 990, 910, 750 ($H_2C=CH$ сопряж. и аром.), 1630, 970 ($HC=CH$)	2,83 д (CH_2 , J 6), 4,75—5,15 м (4H, $\underline{CH_2=CHC=CH_2}$), 5,9—6,1 м (2H, $CH=CH$). 6,35 квд ($\underline{CH=CH_2}$, J транс 17,4, J цис 10,21), 7,2 ш (C_6H_5)
IIб*	43	57—57,5/35	1,4715	0,7519	88,26	11,58	88,53	11,47	3095, 3040, 3010, 1630, 1590, 990, 910, 890 ($CH_2=CH$ сопряж. и $=CH_2$), 1670 ($C=C$)	1,74 д (6H, $2CH_3$, J 6,2), 2,9 м (2H, CH_2), 5,2 м ($CH=$)
IIв	46	56/14	1,5038	0,8346	80,51	7,62	80,60	7,46	3150, 3120, 3090, 3045, 3010, 1630, 1590, 1500, 990, 910, 890, 740 ($H_2C=CH$ -сопряж., фурфурил и $=CH_2$)	3,37 с (2H, CH_2), 5,8—6,15 м (2H, ), 7,12 уш (1H, 

* Данные ПМР группы $CH_2=CHC=CH_2$ не приводятся для IIб-ж,

1	2	3	4	5	6	7	8
Иг	34	55—56'3	1,5175	0,8437	80,32	8,71	80,15
Ид	38	51—52/12	1,4932	—	67,51	7,60	67,37
Ие**	42	105/680	1,4440	0,7214	66,52	11,25	66,67
Иж	47	44—45/35	1,4410	0,7728	76,40	10,96	76,19

** Найдено %: Si 21,93. Вычислено %: Si 22,22.

Продолжение таблицы 1

9	10	11
8,64	3120, 3090, 3040, 3010, 1960, 1630, 1590, 1550, 1530, 990, 910, 890, 740 (CH ₂ =CH-сопряж., фурфурил, =CH ₂ , C=C=C)	0,82 т (3H, CH ₂ CH ₂ , J 9, 1,52—1,80 м (2H, CHCH ₂ CH ₂), 3,47 т (1H, CHCH ₂), 4,45—5,35 м (3H, CH ₂ =C=CH), 5,8—6,2 м (2H, β,β'-H фурфурила), 7,18 уш. (1H, α-H фурфурила)
7,72	3095, 3040, 3015, 1660, 1635, 1595, 990, 910, 890, (CH ₂ =CH-сопряж., ClC=CH, =CH ₂)	<div style="text-align: center;">Cl </div> 1,95 м (3H, CH ₂ C=CH), 2,9 л (2H, =CHCH ₂ , J 7,5), 5,35—5,7 м (1H, CHCH ₂)
1,11	3100, 3080, 3010, 1620, 990, 910, 880 (CH ₂ =CH-сопряж. и =CH ₂)	0,12 с [9H, Si(CH ₃) ₃]
1,11	3090, 3010, 1635, 1590, 990, 910, 890 (CH ₂ =CH-сопряж. и =CH ₂) 1080—1150 (C—O—C)	0,95—1,3 м (6H, CH ₃ CHOCH ₂ CH ₃), 3,32 квд (2H, OCH ₂ CH ₃ , J 4,8), 4,3 квд (1H, CH ₃ CHO, J 6,8)

Таблица 2

Соединения V а-в

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, ν , см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д. (J в Гц)
					С	Н	С	Н		
Va	53	75—76/14	1,4958	0,8390	79,78	9,48	80,00	9,33	3095, 3050, 3015, 1635, 1600, 1140—1110, 1090, 1050, 1020, 990, 910, 890 (CH ₂ =CH-сопряж., =CH ₂ , C—O—C)	4,1 с (4H, CH ₂ OCH ₂), 4,9—5,3 м [8H, 2 (CH ₂ —CHC=CH ₂)], 6,3 квд [2H, 2 (CH=CH ₂), J транс 18, J цис 10,5]
Vб	52	87—88/11	1,5120	0,8168	90,18	9,87	90,00	10,00	3100, 3050, 3020, 1660, 1635, 1600, 995, 970, 910, 890 (CH ₂ =CH-сопряж., CH=CH несопряж., =CH ₂)	2,82 д (4H, CH ₂ CH=CHCH ₂ , J 4), 4,9—5,3 м [8H, 2 (CH ₂ =CHC=CH ₂)], 5,4—5,6 септ. (2H, CH ₂ CH=CHCH ₂ , J 2,5), 6,3 квд [2H, 2 (CH=CH ₂), J транс 18, J цис 10,5]
Vв*	48	64/14	1,4781	0,8130	72,98	9,63	73,17	9,76	3100, 3070, 3010, 1615, 1570, 990, 910 (CH ₂ =CH-сопряж. и =CH ₂)	0,18 с [6H, Si(CH ₃) ₂], 4,8—5,7 м (8H, 4CH ₂ =), 6,3 квд [2H, 2 (CH=CH ₂), J транс 18, J цис 10,5]

* Найдено %: Si 17,20. C₁₀H₁₀Si. Вычислено %: Si 17,07.

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (J в Гц)
VIIa	62	103—104/680	1,5170	0,7356	3100, 3015, 1620, 1515, 990, 960, 910 (сопряж. триен)	1,7 д (3H, $\text{CH}=\text{CCH}_2$, J 1,2), 4,8—5,2 м (4H, $2\text{CH}_2=$), 5,9—6,8 м [3H, $2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ и $\text{CH}=\text{CCH}_2$]
VIIб	70	70—71/25	1,5352	0,7529	3090, 3040, 1630, 1610, 1590, 1580, 990, 960 (триен)	1,75 ш [9H, $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CCH}_2$], 4,8—5,7 м (3H, $\text{CH}_2=\text{CH}$ и $\text{CH}=\text{C}$), 6,13—6,5 м (2H, $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$)
VIIв*	90	108—109/1	—	—	3100, 3070, 3045, 1615, 1590, 1580, 965, 910, 750, 700 (сопряж. триен и аром.)	1,75 ш (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$), 4,8—5,2 м (2H, $\text{CH}_2=$), 5,95—7,15 м. м (9H)
VIIг	76	106/18	1,5820	0,8672	3095, 3070, 3040, 3020, 1615, 1580, 1500, 990, 910, 735, 700 ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$ и аром.)	1,89 д (3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$, J 1,5), 4,92—5,35 м (2H, $\text{CH}_2=$), 6,24—6,7 м (2H, $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}$), 7,18 ш (C_6H_5)
VIII	62	56—57/19	1,5242	0,8765	3090, 3010, 1620, 1610, 990, 910, 850 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}=\text{CH}$), 2220 ($\text{C}\equiv\text{C}$)	1,75—1,90 м (6H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{CHC}\equiv\text{CCH}_2$), 4,8—5,35 м (3H, $\text{CH}_2=$ и $\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$), 6,23 квд (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, J транс 18, J цис 10,5)
IX**	85	—	—	—	3090, 1630, 1600, 990, 975, 910 (триен)	1,85 д [6H, $2(\text{CH}_2\text{C}=\text{CH})$, J 1,2], 4,82—5,25 м (4H, $2\text{CH}_2=$), 6,05—6,7 м. м [6H, $2(\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CHCH}_2)$]

* Т. пл. 77—78°

** Т. пл. 121°. Перекристаллизация из этанола.

Общее описание прототропной изомеризации соединений VI а-г, IIд и V б. К трет-бутилату калия, полученному из 0,025 г-ат калия и 10 мл трет-бутилового спирта в 20 мл сухого ДМСО, прибавлялись соответствующие углеводороды, затем реакционная смесь нагревалась 2 ч при 60—65°. К реакционной смеси добавлялось 20 мл воды, смесь экстрагировалась эфиром, промывалась водой, высушивалась над MgSO₄ и после отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 3.

ԶՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXXIII. ԷԿՁՈՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՊՐՈՏՏՐՈՊԻԱՆ

ժ. Ա. ՉՐԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

2-(1,3-բուտադիենիլ)մագնիումքլորիդի ռեակցիան տարբեր հալոգենիդների հետ ընթանում է ռեգիոսեկելտիվ, առաջացնելով 2-տեղակալված 1,3-բուտադիենի ածանցյալներ: Վերջիններս հիմքի ներկայությամբ հարթ փոխարկվում են բազմազուգորդված ածխաջրածինների:

REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXXIII. SYNTHESIS AND PROTOTROPY OF UNSATURATED COMPOUNDS WITH AN EXOMETHYLENE GROUP

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

The reaction of 2-(1,3-butadiene)-magnesium chloride with various halides proceeds regioselectively with the formation of 2-substituted 1,3-butadiene derivatives. The latter are readily converted into polyconjugated hydrocarbons in the presence of bases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Nipomoto, I. Jamashita, J. Org. Chem., 44, 4788 (1979).
2. А. А. Пашаян, С. А. Ворсканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 133 (1981).
3. Ш. О. Баданян, Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, С. К. Вардапетян, Арм. хим. ж., 33, 899 (1980).
4. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. Я. М. Варшавского и И. Ф. Луценко, Изд. «Химия», М., 1967, стр. 262.