

46. А. Т. Бабян, Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, Арм. хим. ж., 34, 436 (1981).  
47. С. Б. Антонян, Н. К. Тагмазян, Т. Р. Меликян, Д. Г. Рафаелян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабян, Арм. хим. ж., 34, 1025 (1981).  
48. С. Б. Антонян, Г. Г. Гекчян, Н. К. Тагмазян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабян, Арм. хим. ж., 34, 1027 (1981).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 167—173 (1983 г.)*

УДК 547.315.2+547.364

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### СIX. СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СОПРЯЖЕННЫМИ И КУМУЛИРОВАННЫМИ КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 VII 1982

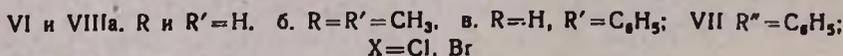
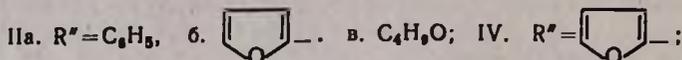
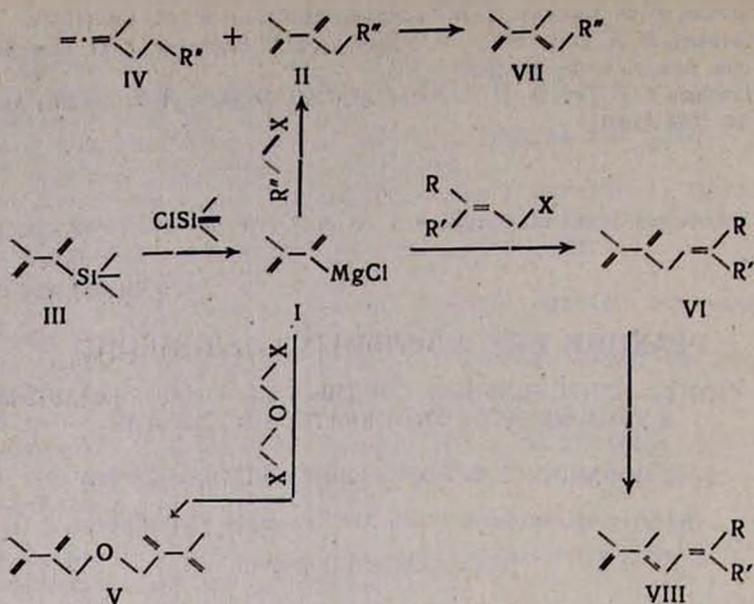
Разработан метод синтеза изоаллосцимена и непредельных соединений с сопряженными и кумулированными кратными связями на основе комплекса Гриньяра, полученного из 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена.

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

Вопросы синтеза непредельных функционально замещенных соединений на основе реагента Гриньяра, полученного из диеновых хлоридов, были предметом обсуждений наших предыдущих сообщений [1, 2]. В связи с этим определенный интерес представляет вовлечение в круг наших исследований 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена, что позволило бы синтезировать молекулы, содержащие скелет изопрена. С другой стороны, разработанные в литературе методы получения реагента Гриньяра, содержащего 2-метил-1,3-бутадиеновую группировку, на базе труднодоступных 3-метил-4-бром-1,2- и 2-метил-3-бром-бутадиенов оказались мало эффективными и поэтому было исследовано их взаимодействие с ацетальдегидом и винилдиметилхлорсиланом [3, 4].

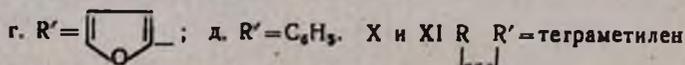
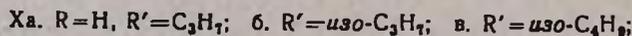
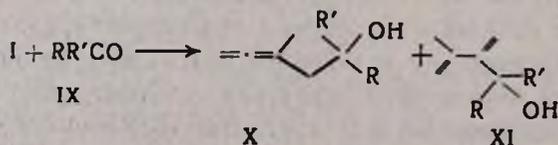
Наши исследования показали, что 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиен гладко реагирует с магнием в присутствии каталитического количества хлористого цинка и йода в тетрагидрофуране с образованием комплекса Гриньяра I. Далее выяснилось, что последний вступает в реакцию с триметилхлорсиланом,  $\alpha$ -хлорэфирамф, галогенидами аллильного и бензильного типов в присутствии каталитического количества хлористой меди с образованием продуктов нормального замещения 1,3-диеновых углеводородов II, III, V, VI с хорошими выходами.

Исключение составляет реакция с фурфурилхлоридом, где в отличие от взаимодействия реагента Гриньяра на основе хлоропрена [1] наблюдается также образование продукта с переносом реакционного центра IV. Соотношение IIб и IV составляет 3 : 1 (по ГЖХ и ПМР).

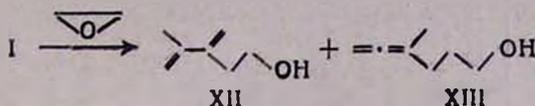


Изучение прототропии непредельных углеводородов IIa и VI a-в показало, что аналогично [2] в ДМСО в присутствии каталитического количества *трет*-бутилата калия при 60—65° путем изомеризации экзометиленовой группировки они гладко превращаются в производные сопряженного гексатриена VII и VIII a-в. Нетрудно видеть, что этим путем удалось получить изоаллоцимен (VIIIб)—структурный изомер аллоцимена с хорошим выходом. Следует отметить, что реакция стереоспецифична и приводит к образованию одного из ожидаемых конфигурационных изомеров по ГЖХ, однако нам не удалось сделать отнесение его к *цис*- или *транс*-изомеру.

Далее было выяснено, что 2-метил-3-(1,3-бутадиенил)магнийхлорид с карбонилсодержащими электрофилами, в отличие от его реакций с приведенными галогенидами и взаимодействий реагента Гриньяра на основе хлоропрена с теми же электрофилами [1], образует смесь гомоалленовых и диеновых карбинолов с 40—50% выходом. Здесь следует отметить, что с альдегидами реакция протекает с высокой региоселективностью, приводя в основном к гомоалленовым карбинолам X a-д; последние частично содержат примеси соединений XI (1—5%).



При применении циклопентанона и окиси этилена реакция протекает неизбирательно—образуется смесь диенового и алленового карбинолов (X : XI = 1 : 1 в первом случае, и XII : XIII = 3 : 1 во втором), соответственно.



Считаем необходимым отметить, что в отличие от хлоропрена и 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена в этих условиях нам не удалось получить реагент Гриньяра из 2,3-дихлор-1,3-бутадиена.

Чистота полученных соединений определена методом ГЖХ, структура доказана данными ИК и ПМР спектроскопии.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). ИК спектры получены на спектрофотометре UR-20 в тонком слое. ГЖХ анализ проводили на приборе «ЛХМ-8МД-3», колонка 1,2 м × 3 мм, 5% SE-30 на хроматоне N-AW, газ-носитель—гелий, скорость газа 40 мл/мин.

*Общее описание реакции 2-метил-3-(1,3-бутадиенил) магнийхлорида (I) с электрофилами.* К 0,1 моля I, полученного по методу [1], в присутствии каталитического количества хлористой меди при 20° (в случае аллилбромиды при -30° прикапывалось 0,1 моля галогенида RX (R = аллил, бензил, циннамид, γ,γ-диметилаллил, триметилсиллил, бутоксиметил, X = Cl, Br) и 0,05 моля бисхлорэфира. Температура реакционной смеси повысилась до 60—62°, при этой температуре перемешивание продолжалось в течение 1 ч, затем в течение 3 ч при 20°. Реакционная смесь охлаждалась до -5°, по каплям прибавлялось 15 мл насыщенного раствора хлористого аммония. Смесь экстрагировалась эфиром, промывалась водой, высушивалась над MgSO<sub>4</sub> и после отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Физико-химические константы соединений II а, в, III, V, VI а-в приведены в табл. 1.

*Взаимодействие I с фурфурилхлоридом.* Аналогично вышеописанному из 0,1 моля I и 0,1 моля фурфурилхлорида получено 3,24 г (42,4%) II б и IV в соотношении 3 : 1. Т. кип. смеси 78°/19 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5002. ПМР спектр, δ, м. д.: II б, 1,87 с (3H, CH<sub>3</sub>), 3,51 с (2H, CH<sub>2</sub>), 4,83—5,14 м (4H, 2H<sub>2</sub>C=), 5,8—6,27 м (2H, β,β'-H фурфурила), 7,22 ш (1H, α-H фурфурила) и IV 1,63 т (3H, CH<sub>3</sub>, J 3,1 Гц), 2,1—2,9 м (4H, 2CH<sub>2</sub>), 4,56 кв. т (2H, H<sub>2</sub>C=, J 3,1 Гц). ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3120, 3100, 3090, 1970, 1630, 1600, 1510, 1020, 900, 890, 730 (H<sub>2</sub>C=C сопряж., фурфурил и аллен). Найдено %: С 80,92; Н 8,11. С<sub>10</sub>Н<sub>12</sub>О. Вычислено %: С 81,08; Н 8,24.

*Получение соединения VII, VIII а-в.* К каталитическому количеству трет-бутилата калия в сухом ДМСО прибавлялись соответствующие углеводороды, затем реакционная смесь нагревалась 2 ч при 60—65°, обрабатывалась водой, экстрагировалась эфиром, промывалась водой и

## 2-Метил-3-замещенные-1,3-бутадиены

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta$ , м. д. (J в Гц)
				С	Н	С	Н		
IIa*	51	100—101/11	1,5410	91,26	8,90	91,14	8,86	3090, 3065, 3030, 1590, 1490, 890, 760, 740, 720, 705 ( $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ и аром.)	1,86 уш. с (3H, $\text{CH}_2=\text{CCH}_2$ ), с (2H, $\text{CH}_2$ ), 4,82—5,2 м (4H, $2\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 7,1 с ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )
IIв	42	63—64/13	1,4350	77,82	11,60	77,92	11,69	1605, 1120—1060, 910	0,82 д ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,2—1,55 (4H, $2\text{CH}_2$ ), 3,4 т (2H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ , J 6,0), 4,2 с (2H, $\text{OCH}_2$ )
III**	43	35—36/15	1,4480	68,32	11,28	68,57	11,43	3090, 3070, 1610, 1580, 880,	0,3 с [9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ]
V	46	94—95/12	1,4940	81,11	9,92	80,90	10,11	3090, 1610, 1110—1080, 910, 890	4,12 с (4H, $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ )
VIa	40	72—73/162	1,4610	89,11	10,82	88,89	11,11	3100, 3090, 1645, 1590, 1000, 920, 890	3,0 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ , J 6,7), 4,9—5,3 м ( $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ), 5,6—6,15 м (1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ )
VIб	47	67—68/23	1,4696	88,12	11,70	82,24	11,76	3100, 3040, 1635, 1595, 890	1,7 д (6H, $2\text{CH}_3$ , J 6,0), 2,9 д (2H, $\text{CH}_2$ , J 7,0), 5,17 м (1H, $\text{CH}=\text{}$ )
VIв	53	110—111/2,5	1,5675	91,13	8,82	91,30	8,70	3090, 3070, 3030, 1630, 1590, 1495, 970, 890, 750	3,1 д (2H, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$ , J 5,9), 6,2—6,35 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7,2 м ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )

\* Данные ПМР для  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$  группы не приводятся для IIв, V и VIа-в.

\*\* Найдено %: Si 20,74. Вычислено %: Si 20,90.

высушивалась над  $MgSO_4$ . После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

Непредельные углеводороды VII и VIII (а-в)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	ИК спектр, $\nu$ , $cm^{-1}$	ПМР спектр, $\delta$ , м. д.
VII	83	105–106,11	1,5710	3085, 3070, 3030, 1600, 895, 865, 740, 705 (сопряж. триен и аром.)	1,9 м (6H, 2CH <sub>3</sub> ), 4,93–5,1 м (2H, H <sub>2</sub> C=), 6,6 ш (1H, =CH), 7,18 ш (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
VIIIa	60	50–51/120	1,5125	3095, 3070, 3040, 1630, 1610, 990, 960, 910 (сопряж. триен)	1,88 ш (6H, 2CH <sub>3</sub> ), 4,88–5,3 м (4H, 2H <sub>2</sub> C=), 6,05–6,9 м (2H, HC=)
VIIIб	66	76–77/16	1,5330	3095, 3040, 1630, 1605, 970, 885 (сопряж. триен)	1,7–1,9 м (12H, 4CH <sub>3</sub> ), 4,78–5,02 м (2H, H <sub>2</sub> C=), 6,05–6,3 м (2H, CH=)
VIII*в	90	115–116/2	—	3090, 3070, 3040, 1600, 1580, 970, 890, 760, 690 (сопряж. триен и аром.)	1,88–2,0 м (6H, 2CH <sub>3</sub> ), 4,87–5,12 м (2H, H <sub>2</sub> C=), 6,2–7,3 м (9H)

\* Т. пл. 67 °.

*Взаимодействие I с альдегидами.* Из 0,1 моля магния и 0,1 моля 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена получен реагент Гриньяра, к которому прибавлено 0,1 моля альдегида IX ( $R=H$ ,  $R'=C_3H_7$ , *изо*- $C_3H_7$ , *изо*- $C_4H_9$ ,



$C_6H_5$ ) при  $-10+15^\circ$ . Затем в реакционной колбе поддерживалась температура  $60-62^\circ$  в течение 1 ч. После обычной обработки и отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Физико-химические константы полученных соединений Ха-д приведены в табл. 3.

*Взаимодействие I с циклопентанонем.* К 0,1 моля I прибавлялось 8,4 г (0,1 моля) циклопентанона при  $0+5^\circ$ . Затем смесь выдерживалась 1 ч при  $60^\circ$ , после чего при  $20^\circ$  в течение 3 ч. После гидролиза выделено 5,8 г (38,0%) X и XI ( $R$  и  $R'$ =тетраметилен). Т. кип. смеси

$63-64^\circ/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,4970. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,47–1,97 м [циклопентанон, CH<sub>2</sub> (X и XI)], 2,15–2,37 т (3H, CH<sub>2</sub> и OH) 4,6 кв. т (2H, H<sub>2</sub>C=J 2,9 Гц), 4,87–5,17 м (4H, 2H<sub>2</sub>C=). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3450, 3100, 1965, 1630, 1600, 920, 860 (аллен и диен). Найдено %: C 78,66; H 10,20. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O. Вычислено %: C 78,95; H 10,53.

*Взаимодействие I с окисью этилена.* К 0,1 моля I прибавлялось 4,4 г (0,1 моля) окиси этилена с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала  $0^\circ$ . Смесь выдерживалась 1 ч при этой температуре и 3 ч при  $20^\circ$ . После обычной обработки выделено 2,75 г (49,1%) XII и XIII в соотношении 3 : 1. Т. кип. смеси  $75-76^\circ/14$  мм,  $n_D^{20}$  1,482 0.

## Гомоалленовые карбинолы Ха-д

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>	ПМР спектр, δ, м. д. (J в Гц)
				С	Н	С	Н		
а	47	58—59/2,5	1,4689	76,91	11,57	77,14	11,43	3400, 1970, 850 (ОН и аллен)	0,7—1,05 м (3Н, СН <sub>2</sub> ), 1,3—1,5 м (4Н, 2СН <sub>2</sub> ), 1,7 т (3Н, СН <sub>2</sub> , J 2,9), 1,9—2,2 м (3Н, СН <sub>2</sub> и ОН), 3,5—3,9 м (1Н), 4,63 кв. т (Н <sub>2</sub> С=, J 2,9)
б	48	54—55/2,5	1,4640	77,31	11,18	77,14	11,43	3450, 1965, 860 (ОН и аллен)	0,87 д (6Н, 2СН <sub>2</sub> , J 6,0), 1,66 т (3Н, СН <sub>2</sub> , J 3,3), 1,8—2,3 м (4Н, СН <sub>2</sub> , ОН и НС<), 3,28—3,5 м (1Н), 4,56 кв. т (Н <sub>2</sub> С=, J 3,3)
в	48	56/2	1,4660	77,78	11,81	77,92	11,69	3400, 1960, 860 (ОН и аллен)	0,86 д (6Н, 2СН <sub>2</sub> , J 5,9), 1,1—1,38 м (3Н, СН <sub>2</sub> и СН<), 1,68 т (3Н, СН <sub>2</sub> , J 3,3), 1,8—2,13 м (3Н, СН <sub>2</sub> и ОН), 3,45—3,9 м (1Н), 4,63 кв. т (2Н, Н <sub>2</sub> С=, J 3,3)
г	40	83—84/1	1,5198	72,97	7,41	73,17	7,32	3430, 3120, 1620, 1520, 1450, 860, 820, 750 (ОН, аллен и фурфурил)	1,62 ш (3Н, СН <sub>2</sub> ), 2,2—2,5 м (2Н, СН <sub>2</sub> ), 3,1 ш (ОН), 4,4—4,82 м (3Н, Н <sub>2</sub> С= и Н), 6,1—6,35 м (2Н, β,β'-Н фурилла), 7,35 ш (1Н, α-Н фурилла)
д	40	96—97/2	1,5450	82,82	7,96	82,70	8,05	3400, 3090, 3070, 3040, 1955, 1590, 1450, 860, 750, 710 (ОН, аллен и аром.)	1,68 т (3Н, СН <sub>2</sub> , J 3,0), 2,0—2,35 ш (ОН), 4,65 кв. т (2Н, Н <sub>2</sub> С=, J 3,0), 7,35 с (С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> )

ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: XIII 1,66  $\tau$  (3H, CH<sub>3</sub>, J 3 Гц), 2,48  $\tau$  (2H, =CCH<sub>3</sub>, J 7,0 Гц), 3,6 м (2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 4,1 с (1H, OH), 4,55 м (2H, H<sub>2</sub>C=). XII 1,89 с (3H; CH<sub>3</sub>), 2,48  $\tau$  (2H, =CCH<sub>3</sub>, J 7,0 Гц), 3,6 м (2H, CH<sub>2</sub>OH). 4,1 с (1H, OH), 5,0—5,13 м (4H, 2H<sub>2</sub>C=). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3400, 3100, 1970 1635, 1605, 900, 860, 750 (H<sub>2</sub>C=C сопряж., аллен и OH). Найдено %: C 74,79; H 10,95. C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O. Вычислено %: C 75,00; H 10,71.

**ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ**

CIX. ԶՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ԵՎ ԿՈՒՄՈՒԼԱՑՎԱԾ ԲԱԶՄԱԿԻ ԿԱԳԵՐՈՎ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ Ե Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

*2-Մեթիլ-3-քլոր-1,3-բուտադիենից ստացված Գրինյարի ռեագենտի հիման վրա մշակվել է իզոպրոպիմենի զուգորդված և կոմուլյացված բազմակի կապերով չհագեցած միացութունների ստացման եղանակ:*

**REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS**

CIX. SYNTHESIS OF UNSATURATED COMPOUNDS WITH CONJUGATED AND CUMULATED MULTIPLE BONDS

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

Isoalloocimene and other unsaturated compounds with conjugated and cumulated multiple bonds have been synthesized through the Grignard reagent obtained from 2-methyl-3-chloro-1,3-butadiene.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. А. А. Пашаян, С. А. Ворсканян Ж. А. Чобанян, Ш. О. Садаян, Арм. хим. ж., 34, 133 (1981).
2. Ж. А. Чобанян, С. А. Ворсканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 453 (1982).
3. E. Michel, S. Trauznowsky, Comp. rend., 287C, 408 (1968); РЖХ, 1969, 9Ж439.
4. J. W. Connolly, J. Organometal. Chem., 64, 343 (1974), РЖХ, 1974, 10Ж80.

*Армянский химический журнал, т. 36, № 3, стр. 173—177 (1983 г.)*

УДК 54.547/547.57+547.582

**АМИНОАМИДЫ 2- И 4-ВИНИЛБЕНЗОЙНЫХ  
КИСЛОТ И ИХ ГИДРОХЛОРИДЫ**

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. Ж. ТЕР-ОГАНЕСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 1 II 1982

Взаимодействием хлорангирида 2- и 4-винилбензойной кислоты с этилендиамином, тетраметилендиамином, гексаметилендиамином, м- и п-фенилендиаминами и бензидином получены соответствующие аминокамиды и их гидрохлориды.

Табл. 1, библи. ссылок 6.