ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Н. М. Хизанцян*, Арм. хим. ж., 34, 435 (1981).
2. *H. Suzuki, H. Jashima, T. Hirose, M. Takahashi, J. Moro-Oka, T. Ikama*, Tetrah. Lett., 21, 4927 (1980).
3. *А. А. Геворкян, А. С. Аракелян*, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
4. *А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, П. И. Казарян*, ХГС, 1982, 1611.

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 309—315 (1984 г.)

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CL. О РЕГИОХИМИИ ХЛОРАРИЛИРОВАНИЯ ТРЕТИЧНЫХ ВИНИЛЭТИНИЛОВЫХ КАРБИНОЛОВ И ИХ ЭФИРОВ

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

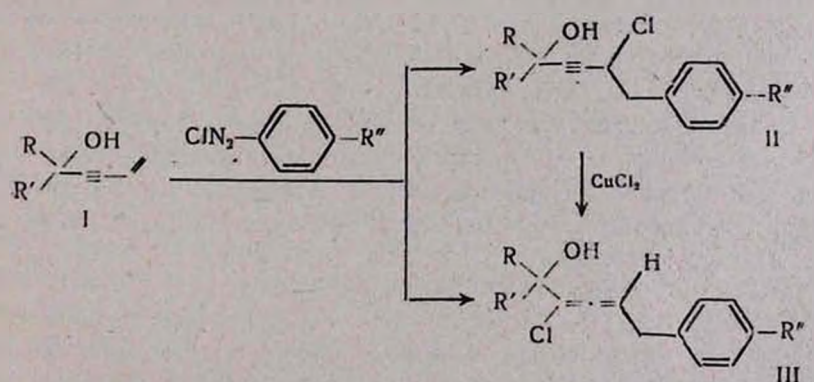
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Исследована региохимия хлорарилирования ениновых спиртов и их эфиров. Установлено, что региоселективность процесса зависит от pH среды.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

Как уже отмечалось ранее, третичные и вторичные винилацетиленовые карбинолы в присутствии хлористой меди реагируют с фенилдиазоний хлоридом с образованием смеси хлорацетиленовых и хлоралленовых карбинолов [1, 2].

В настоящей статье рассмотрены реакции *пара*-замещенных ариддиазоний хлоридов с винилацетиленовыми третичными карбинолами I в широком интервале pH среды (pH 1—5). Проведенные исследования показали, что в кислых средах реакция в основном протекает по двойной связи ениновой системы и в смеси преобладает изомер II.



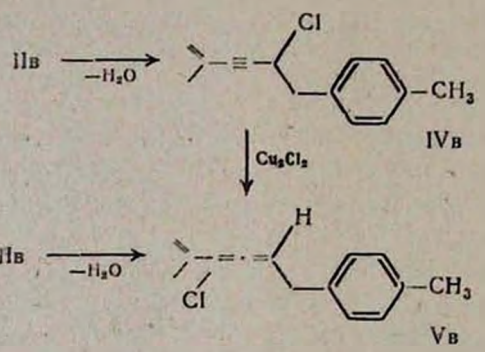
IIа, IIIа. R=CH_3, R′=C_2H_5, R″=H; IIб, IIIб. R=R′=пентаметилен, R″=H;
IIв, IIIв. R=R′=R″=CH_3; IIг, IIIг. R=R″=CH_3, R′=C_2H_5;
IIд, IIIд. R=R′=CH_3, R″=OCH_3; IIе, IIIе. R=CH_3, R′=C_2H_5, R″=OCH_3.

Состав полученных смесей подтвержден как данными ИК и ПМР спектров, так и некоторыми химическими превращениями. В ИК спектрах смесей имеются валентные колебания в области 2255 $см^{-1}$, характерные для тройной связи изомера II. Частота в области 3350—3340 $см^{-1}$ характеризует гидроксильную группу, частота в области 1950 $см^{-1}$ — алленовую группу в изомере III. Параметры спектров ПМР, приведенные в таблице, также подтверждают строения II и III.

Следует отметить, что смесь изомеров II и III (соотношение 4 : 1) при нагревании в присутствии хлористой меди превращается в новую смесь, где преобладающим является галогеналленовый карбинол (соотношение II : III = 1 : 3). В ПМР спектре смеси наблюдается триплетный сигнал протона при $\delta = 5{,}72$ *м. д.*, характерный для водорода при sp^2 гибридизированном углероде в соединении III.

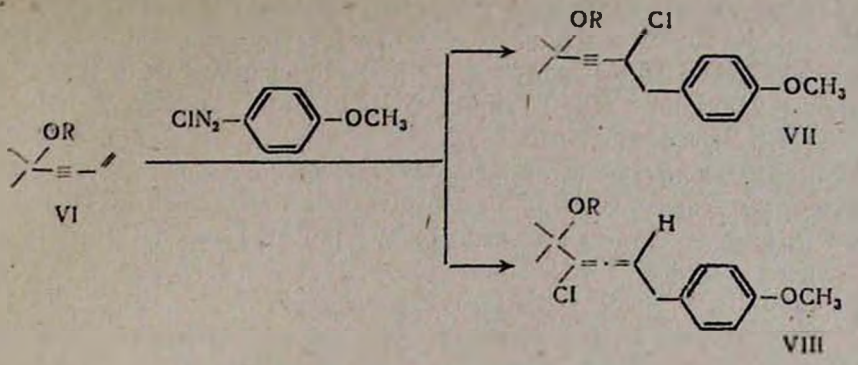
Далее было показано, что из смеси изомеров IIв и IIIв (соотношение 4 : 1) под действием серной кислоты легко отщепляется вода с образованием смеси IVв и Vв (соотношение 2,5 : 1).

При нагревании же смеси в присутствии солей одновалентной меди IV подвергается анионотропной перегруппировке с образованием еналленового изомера V.



В спектре ПМР смеси IV и V имеются сигналы при $\delta = 1{,}82$ *м. д.*, характерные для протонов метильной группы при двойной связи [$C(CH_3)=$], и сигналы при $\delta = 5{,}25$ *м. д.*, характеризующие терминальную винильную группу ($C=CH_2$). Сигналы протонов $=CHCH_2$ группировки V в спектрах ПМР появляются при $\delta = 3{,}40$ и 5,74 *м. д.*

В продолжение исследований нами изучено хлортолуидирование и хлоранизидирование эфиров диметилвинилэтинилкарбинолов в разных средах. Выяснено, что при проведении реакций в кислых средах количество ацетиленового изомера VII в смеси преобладает (соотношение VII : VIII = 5,7 : 1).



VIIа, VIIIа. R = CH_3; VIIб, VIIIб. R = C_2H_5;
VIIв, VIIIв. R = C_3H_7; VIIг, VIIIг. R = C_4H_9.

При хлорфенилировании эфиров в щелочной среде количество VII в смеси понижается, и соотношение VII : VIII уже составляет 1,7 : 1. Составы смесей полученных хлорацетиленовых и хлоралленовых эфиров VII и VIII подтверждены данными ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах смеси VII и VIII ацетиленовую группу характеризуют валентные колебания в области 2250 $см^{-1}$, а алленовую группу—1950 и 1965 $см^{-1}$. Параметры спектров ПМР приведены в таблице. Следует отметить, что в спектрах ПМР смесей VII и VIII, полученных в щелочной среде, наблюдаются сигналы при δ = 3,18 и 3,20 *м. д.*, характеризующие протон гидроксильной группы, количество которого составляет 2—2,5%. Гидроксильная группа появляется, по-видимому, вследствие гидролиза эфирной группировки.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах ИК-10 и ИК-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer-12B» (60 *МГц*). В качестве внутреннего стандарта используется ТМС. ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-8М, модель 5 с катарометром. V = 60 *мл/мин* (гелий), носитель—5% SE-30 на хроматоне N-AW 0,160—0,200 *мкк*, обмытый кислотой, *l* = 1 *м*, d = 3 *мм*, температура 200°.

Хлорфенилирование метилэтилвинилэтинилкарбинола Iа. К смеси 200 *мл* ацетона, 30 *мл* воды, 1 *г* оксида кальция, 13,5 *г* хлористой меди, 14,8 *г* (0,12 моля) Iа при перемешивании постепенно прибавлен охлажденный раствор (4—5°) соли фенилдиазония, приготовленный из 35 *г* анилина, 85 *мл* конц. соляной кислоты, 35 *г* нитрита натрия, 75 *мл* воды и 50 *г* льда (pH среды 1—2). После прибавления 30—40 *г* раствора соли 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 9,9 *г* (42%) смеси IIа и IIIа в соотношении 5,7 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 135—136°/1 *мм*. Найдено %: Cl 14,95. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1955, 2240, 3350—3340.

Хлорфенилирование циклогексилвинилэтинилкарбинола Iб. Аналогично предыдущему опыту из 18 *г* (0,12 моля) Iб и 9,3 *г* (0,1 моля) анилина (pH среды 2,5—3) получено 13,18 *г* (45%) смеси IIб и IIIб в соотношении 2,5 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 158—159°/1 *мм*. Найдено %: Cl 12,00. $C_{16}H_{19}OCl$. Вычислено %: Cl 13,50. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1940, 2260, 3350.

Хлортолуидирование диметилвинилэтинилкарбинола Iв. а) Аналогично предыдущему из 13,32 *г* (0,12 моля) Iв и 10,7 *г* (0,1моля) *п*-толуидина (pH среды 3,5—4) получено 14,32 *г* (50,1%) смеси IIв и IIIв в соотношении 2,5 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 133—134°/1 *мм*. Найдено %: Cl 15,93. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 2250, 3330.

б) Аналогично предыдущему из 13,32 *г* (0,12 моля) Iв и 10,7 *г* (0,1 моля) *п*-толуидина (pH среды 1—2) получено 15,7 *г* (55%) смеси IIв и IIIв в соотношении 4 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 133—134°/1 *мм*.

Хлортолуидирование метилэтилвинилэтинилкарбинола Iа. Аналогично из 14,8 *г* (0,12 моля) Iа и 10,7 *г* (0,1) моля *п*-толуидина (pH среды 2,5—3) получено 16,5 *г* (55%) смеси IIг и IIIг в соотношении 3 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 138°/1 *мм*. Найдено %: Cl 14,75. $C_{15}H_{19}OCl$. Вычислено %: Cl 14,16. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 2255, 3355—3350.

Хлоранизидирование диметилвинилэтинилкарбинола Iв. Аналогично из 13,32 *г* (0,12 моля) Iв и 12,1 *г* (0,1 моля) *п*-анизидина (pH среды 1—2) получено 19,5 *г* (55%) смеси IIд и IIIд в соотношении 4 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 150—151°/1 *мм*. Найдено %: Cl 14,56. $C_{14}H_{17}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 14,59. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1955, 2250, 3350—3340.

Хлоранизидирование метилэтилвинилэтинилкарбинола Iа. Аналогично предыдущему из 14,8 *г* (0,12 моля) Iа и 12,1 *г* (0,1 моля) *п*-анизидина (pH среды 4,5—5) получено 18 *г* (56,5%) смеси IIе и IIIе в соотношении 1,5 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 156—157°/1 *мм*. Найдено %: Cl 13,81. $C_{15}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 13,60. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 2275, 3360—3345.

Хлоранизидирование метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола VIа. Аналогично предыдущему из 14,8 *г* (0,12 моля) VIа и 12,1 *г* (0,1 моля) *п*-анизидина (pH среды 3—3,5) получено 16,41 *г* (51,4%) смеси VIIа и VIIIа в соотношении 2,5 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 133—134°/1 *мм*. Найдено %: Cl 12,90. $C_{15}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 13,32. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1970, 2270, 3350—3340.

Хлоранизидирование этилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола VIб. а) Аналогично предыдущему из 15,12 *г* (0,12 моля) VIб и 12,1 *г* (0,1 моля) *п*-анизидина (pH среды 1—2) получено 21,4 *г* (51,2%) смеси VIIб и VIIIб в соотношении 4 : 1. Т. пер. 141—142°/1 *мм*. Найдено %: Cl 12,87. $C_{16}H_{21}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 12,65. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1960, 2250, 3385—3400.

б) Аналогично при pH среды 7 получено 19,6 *г* (71%) смеси изомеров VIIб и VIIIб в соотношении 2,5 : 1. Т. пер. 144°/1 *мм*. Найдено %: Cl 15,01 $C_{15}H_{21}OCl$. Вычислено %: Cl 14,58. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1960, 2255.

в) Аналогично при pH среды 8—9 получено 17,9 *г* (65%) смеси VIIб и VIIIб в соотношении 1,5 : 1. Т. пер. 145—146°/1 *мм*. Найдено %: Cl 15,13. $C_{15}H_{21}OCl$. Вычислено %: Cl 14,58. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 2250.

Хлоранизидирование пропилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола VIв. Аналогично из 18,2 *г* (0,12 моля) VIв и 12,1 *г* (0,1 моля) *п*-анизидина (pH среды 2,5—3) получено 26,0 *г* (49%) смеси VIIв и VIIIв в соотношении 3 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 146°/1 *мм*. Найдено %: Cl 12,01. $C_{17}H_{23}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 12,50. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1975, 2265, 3350—3390.

Хлоранизидирование бутилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола VI г. Аналогично из 19,68 *г* (0,12 моля) VIг и 12,1 *г* (0,1 моля) *п*-анизидина (pH среды 1—2) получено 27,13 *г* (45%) смеси VIIг и VIIIг в соотношении 5,7 : 1 по ГЖХ. Т. пер. 150°/1 *мм*. Найдено %: Cl 11,75. $C_{18}H_{25}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 11,50. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1955, 2265, 3440.

Изомеризация смеси 1-п-толуидил-2-хлор-5-окси-5-метил-3-гексина-(IIв) и 1-п-толуидил-4-хлор-5-метил-2,3-гексадиена (IIIв). К смеси 1,41 *г* хлористого аммония, 1,25 *г* монохлорида меди, 0,80 *г* металлической меди, 2 *мл* конц. соляной кислоты по каплям добавлено 7,9 *г* (0,03 моля) смеси IIв и IIIв в соотношении 4 : 1. Реакционная смесь нагревалась при 90—95° 10 *ч*, экстрагировалась эфиром, промывалась водой и высушивалась над сульфатом магния. Перегонкой получено 4,4 *г* (62%) смеси IIг и IIIг в соотношении 1 : 3. Т. пер. 131°/1 *мм*. Найдено %: Cl 15,70. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,01. Спектр ПМР, δ, *м. д.*: 1,27 с [6H, $(CH_3)_2$], 2,28 с (3H, $PhCH_3$), 3,16 ш (1H, OH), 3,34 д (2H, $=CHCH_2$), 5,70 т (1H, $=CHCH_2$), 6,80 и 7,06 (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1955, 3395.

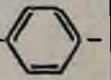
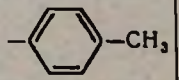
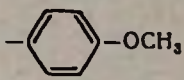
Изомеризация смеси 1-п-анизидил-2-хлор-5-окси-5-метил-3-гексина (IIд) и 1-п-анизидил-4-хлор-5-окси-2,3-гексадиена (IIIд). Аналогично предыдущему опыту 7,9 *г* (0,03 моля) смеси IIд и IIIд в соотношении 4 : 1 подвергли изомеризации. После перегонки получено 5 *г* (71%) смеси IIд и IIIд в соотношении 1 : 2,5. Т. пер. 150—151°/1 *мм*. Найдено %: Cl 14,01. $C_{15}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 13,60. Спектр ПМР, δ, *м. д.*: 0,91 т (3H, CH_3CH_2), 1,35 с (3H, CH_3), 1,47 к (2H, CH_3CH_2), 2,80 ш (1H, OH), 3,26 д (2H, $=CHCH_2$). 3,69 с (3H, OCH_3), 5,67 т (1H, $=CHCH_2$), 6,70 и 7,01 (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1950, 3420.

Дегидратация смеси IIв и IIIв. а) В условиях перемешивания к 40 *мл* 50% серной кислоты прибавлено по каплям 9,4 *г* (0,04 моля) смеси IIв и IIIв в соотношении 4 : 1. Смесь нагревалась при 65—70° 6 *ч*, экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния. Перегонкой получено 3,6 *г* (60%) смеси IVв и Vв в соотношении 2,5 : 1. Т. пер. 110—111°/1 *мм*. Найдено %: Cl 16,01. $C_{14}H_{15}Cl$. Вычислено %: Cl 16,24. ПМР спектр, δ, *м. д.*: 1,82 т (3H, $=CCH_3$), 2,29 с (3H, $PhCH_3$), 3,12 д (2H, $CHCH_2$), 4,66 т (1H, CH), 5,25 м (2H, $=CH_2$), 6,82 и 7,10 (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1620, 2235.

б) К 9,4 *г* (0,04 моля) смеси IIв и IIIв в соотношении 1 : 3 прибавлено 40 *г* 50% серной кислоты. Смесь нагревалась при 65—70° 6 *ч*, экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния. Перегонкой получено 5,17 *г* (58%) смеси IVв и Vв в соотношении 1 : 2. Т. пер. 117—118°/1 *мм*.

Таблица

Параметры спектров ПМР в CCl_4

Изомер	R (CH_3)	R′ ($CH_2\underline{CH_3}$)	R″ (CH_2—, CH_3O—)	OH	CHCl	CH_3Ph			
IIа	1,37	1,50	—	3,18	4,60	3,12	7,12	—	—
IIIа	1,37	1,50	—	3,16	5,75	3,37	7,08	—	—
IIб	1,1	1,0	—	3,20	4,68	3,17	7,27	—	—
IIIб	1,1	2,0	—	3,20	5,70	3,41	7,27	—	—
IIв	1,40	1,41	2,28	3,16	4,58	3,09	7,10	—	—
IIIв	1,27	1,27	2,28	3,16	5,70	3,34	7,06	—	—
IIг	1,35	0,90	2,29	2,55	4,57	3,08	7,08	—	—
IIIг	1,35	0,80	2,29	2,55	5,71	3,33	7,03	—	—
IIд	1,35	0,90	3,69	2,60	5,74	3,38	7,08	—	—
IIIд	1,35	0,89	3,70	2,58	5,72	3,33	7,05	—	—
IIе	1,35	0,91	3,67	2,80	4,55	3,06	6,75 и 7,07 и	—	—
IIIе	1,35	0,90	3,69	2,80	5,67	3,29	6,70 и 7,01 и	—	—
VIIа	1,33	3,17	—	—	4,60	3,08	7,12	2,28	3,68
VIIIа	1,33	3,17	—	—	5,66	3,30	7,09	2,28	3,67
VIIб	1,34	1,10	—	—	4,59	3,09	7,14	2,29	3,72
VIIIб	1,34	3,44 (CH_3)	—	—	5,79	3,32	7,10	2,29	3,72

Химические сдвиги приведены в *м. д.* относительно внутреннего ТМС.

Изомеризация смеси 1-п-толуидил-2-хлор-5-метил-5-гексен-3-ина (IVв) и 1-п-толуидил-4-хлор-5-метил-2,3,5-гексатриена (Vв). 7 *г* (0,03 моля) смеси IVв и Vв в соотношении 3 : 1 прибавлено к смеси 0,45 *г* хлористого аммония, 0,65 *г* хлористой меди, 2 *мл* конц. соляной кислоты и 0,25 металлической меди. Смесь нагревалась при 90—95° 10 *ч*, экстрагировалась эфиром и высушивалась над сульфатом магния. Перегонкой получено 3,5 *г* (50%) смеси IVв и Vв в соотношении 1 : 4. Т. пер. 117—118°/1 *мм*. Найдено %: Cl 16,77. $C_{14}H_{15}Cl$. Вычислено %: Cl 16,24. Спектр ПМР. δ, *м. д.*: 1,75 т (3H, CH_3), 2,29 с (3H, $PhCH_3$), 3,42 д (2H, $=CH_2$), 5,15 м (2H, $=CHCH_2$), 5,74 т (1H, $=CHCH_2$), 6,75 и 7,08 (4H, C_6H_4). ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 885, 1950 и 1960.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CL. ԵՐԲՈՐԴԱՅԻՆ ՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԷԹԵՐՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱՐԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԳԻՈՔԻՄԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Լ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ա. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է ենթնային սպիրտների և նրանց էթերների հալոգենարիլացման ռեգիոքիմիան։ Պարզված է, որ պրոցեսի ռեգիոսելեկցիան հիմնականում պայմանավորված է միջավայրի pH-*ով։*

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CL. THE REGIOCHEMISTRY OF THE HALOGENOARYLATION OF TERTIARY VINYLACETYLENIC CARBINOLS AND THEIR ETHERS

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

The regiochemistry of the halogenoarylation of enynic carbinols and their ethers has been investigated. It has been shown that the regioselectivity of the process is mainly conditioned by the pH value of the medium.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. Г. Григорян, Л. М. Геворкян, В. О. Бабаян, А. Б. Саргсян, Г. А. Паносян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 35, 247 (1982).
2. *Л. М. Геворгян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, А. Б. Саргсян, Г. А. Паносян, Ш. О. Баданян*, Арм. хим. ж., 35, 590 (1982).