

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

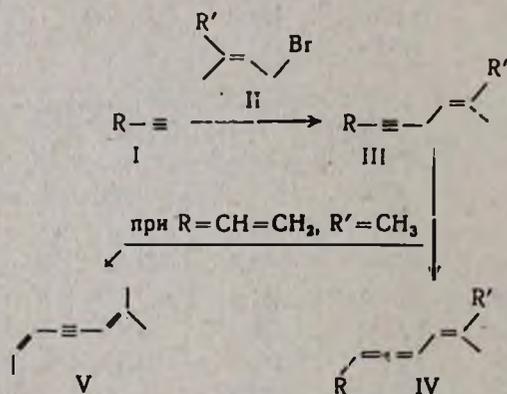
СХХVII. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛИЛВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВ

А. Н. СТЕПАНЯН, Г. Б. ОГАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VI 1985

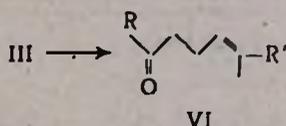
Известно, что в скелет многих природных молекул входят непредельные фрагменты, конструирование которых является самым важным моментом при синтезе. В частности, среди природных соединений встречаются системы с *ен*- и диенацетиленовой группировками. При синтезе подобных соединений важное место занимает проблема подбора исходных веществ, которые после определенных превращений способны образовывать молекулы с искомой структурой. Ранее нами сообщалось, что алкилирование ениновых углеводородов аллилгалогенидами приводит к аллилвинилацетиленам, а прототропная изомеризация последних—к диенацетиленам или пропенилацетиленам [1]. В данном сообщении приводятся результаты исследования реакций ениновых углеводородов I ($R=CH=CH_2$, $C(CH_3)=CH_2$) и фенилацетилена с бромистыми аллилами II ($R'=H$, CH_3) в присутствии одновалентной меди. Указанное взаимодействие аналогично [1] протекает гладко и приводит к образованию аллилалкенилацетиленов (III, $R=CH=CH_2$, $C(CH_3)=CH_2$; $R'=H$, CH_3) и кротилфенилацетилену (III, $R=C_6H_5$, $R'=H$).



Последние в присутствии каталитического количества едкого кали посредством прототропии превращаются в диенацетилены IV с хорошими выходами. Любопытно, что в отличие от диенинов с незамещенной аллильной группой [1], где диенацетилены получают с примесью пропенилацетиленов, здесь в основном имеет место региоселективное превращение в диенацетилены IV с высокой чистотой. Только в случае III ($R=CH=CH_2$, $R'=CH_3$) в условиях реакции быстро происходит многоступенчатая прототропия, приводящая к диенину V. Следует отме-

туть, что указанная прототропия протекает через алленовый интермедиат, следы которого зафиксированы в виде примеси в ИК спектре диенина V. Особого внимания достойно то, что вновь образовавшаяся двойная связь в диенине V по ИК спектру имеет четко выраженную *цис*-конфигурацию (интенсивное поглощение при 725 см^{-1}).

Аналогично [2] аллилацетиленовые системы III ($R=C(CH_3)=CH_2$, C_6H_5 , $R'=H$) в присутствии сернистой ртути в кислой среде гидратируются высокорегиселективно в ненасыщенные кетоны VI. При этом карбонильная группа образуется по соседству с изопропенильной (или фенильной) группой, причем перемещения двойной связи в кетоне VI не наблюдается.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ продуктов проводился на приборе ЛХМ-8МД III модели с катарометром. Колонка $120 \times 03 \text{ см}$ с 5% SE-30 на хроматоне N-AW (0,160—0,200 мм), газ-носитель—гелий, скорость газа 50 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе UR-20. ПМР спектры веществ в CCl_4 получены на спектрометре «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц.

Таблица 1

Физико-химические константы углеводородов III-V

Соединение	R	R'	Брутто-формула	Т. кип., °С/мм.и	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
								C	H	C	H
IIIa	$CH=CH_2$	H	C_8H_{10}	36/10	0,7974	1,4805	58	90,29	9,78	90,57	9,43
IIIб	$C(CH_3)=CH_2$	H	C_9H_{12}	51/12	0,8014	1,4740	69	90,35	10,40	90,00	10,00
IIIв	C_6H_5	H	$C_{11}H_{12}$	91/2	0,9278	1,5570	63	92,54	7,85	92,31	7,69
IIIг	$CH=CH_2$	CH_3	C_9H_{12}	72/16	0,8173	1,4860	62	89,94	10,25	90,00	10,00
IVa	$CH=CH_2$	H	C_8H_{10}	33/10	1,0070	1,5210	88	90,45	9,75	90,57	9,43
IVб	$C(CH_3)=CH_2$	H	C_9H_{12}	43/6	1,0044	1,5175	98	89,86	10,15	90,00	10,00
IVв	C_6H_5	H	$C_{11}H_{12}$	97/3	0,9312	1,5832	79	92,44	7,78	92,31	7,69
У	$CH=CH_2$	CH_3	C_9H_{12}	60/13	1,0357	1,5305	75	90,22	10,27	90,00	10,00

Ненасыщенные углеводороды III—V получены по [1]. Их физико-химические константы приведены в табл. 1, а ИК и ПМР спектральные данные—в табл. 2.

2-Метил-1,6-октадиен-3-он (VI, $R=C(CH_3)=CH_2$, $R'=H$). К смеси 1,8 г (0,006 моля) $HgSO_4$, 0,02 мл конц. H_2SO_4 и 20 мл 90% метанола прикапывают 3,6 г изопропенилкротилацетилен (III, $R=C(CH_3)=CH_2$, $R'=H$). Смесь кипятят 3 ч, затем фильтруют, отгоняют основную часть метанола, нейтрализуют раствором Na_2CO_3 ,

экстрагируют эфиром, высушивают над Na_2SO_4 . После удаления растворителя остаток перегоняют в присутствии *п*-толуолсульфокислоты. Получают 2,07 г (50%) VI, т. кип. 44–45°/3 мм, d_4^{20} 0,8578, n_D^{20} 1,4610. Найдено %: С 78,56; Н 10,45. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 78,26, Н 10,14. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3100, 3030, 1620, 970, 885 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,63 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, $J=5,0$ Гц), 1,83 т (3H, $=\text{CCH}_3$, $J=1,3$ Гц), 2,0–2,4 м (2H, $=\text{CCH}_3$), 2,5–2,8 м (2H, COCH_3), 5,42 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5,74 и 5,92 м (2H, $=\text{CH}_2$).

Таблица 2

Спектральные данные углеводов III–V

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (J, Гц)
IIIa	3100, 3030, 3010, 970, 925 ($\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$), 2235 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1655 ($\text{C}=\text{C}$ не сопряж.), 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,70 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, $J=5,2$), 3,00 м (2H, CH_2), 5,2–5,9 м (5H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$)
IIIб	3095, 3040, 970, 890 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$), 2235, 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{C}$ не сопряж.), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,69 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, $J=5,0$), 1,85 т (3H, $=\text{CCH}_3$, $J=1,3$), 2,95 м (2H, CH_2), 5,15 м (2H, $=\text{CH}_2$), 5,4–5,6 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$)
IIIв	3085, 3060, 3030, 1595, 1570, 1505, 760, 695 (C_6H_5 , $\text{CH}=\text{CH}$), 2230, 2245 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,70 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, $J=5,0$), 3,10 м (2H, CH_2), 5,4–5,7 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7,1–7,4 м (5H, C_6H_5)
IIIг	3100, 3030, 980, 920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1670 ($\text{C}=\text{C}$ не сопряж.), 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,63–1,71 м (6H, $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 2,93 д (2H, CH_2 , $J=6,5$), 5,0–6,0 м (4H, $=\text{CH}$)
IVa	3095, 3040, 995, 970, 905 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1630, 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,6–1,8 м (3H, $=\text{CHCH}_3$), 4,8–6,0 м (7H, $=\text{CH}$)
IVб	3105, 3040, 970, 890 ($\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1630, 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,7–1,9 м (6H, $=\text{CCH}_3$), 4,86 м (2H, $=\text{CH}_2$), 6,02 м (1H, $=\text{CHCH}_3$), 5,4–5,9 м (3H, $=\text{CH}$)
IVв	3085, 3065, 3035, 1595, 1505, 760, 690 (C_6H_5 , $\text{CH}=\text{CH}$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1620, 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,69 м (3H, $=\text{CCH}_3$), 4,8–6,0 м (4H, $=\text{CH}$), 7,1–7,4 м (5H, C_6H_5)
V	3030, 725 ($\text{CH}=\text{CH}$), 2190 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1625, 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.) и следы 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$)	1,8–1,9 м (9H, $=\text{CCH}_3$), 5,4 ш (1H, $=\text{CH}$), 5,6–6,2 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$)

1-Фенил-4-гексен-1-он (VI, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$). Аналогичным способом из 1,8 г (0,006 моля) HgSO_4 , 0,02 мл H_2SO_4 , 4,68 г (0,03 моля) фенилкротилацетилен (III, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{H}$) получают 3,6 г (62%) VI. Т. кип. 103°/2 мм, d_4^{20} 0,9898, n_D^{20} 1,5250. Найдено %: С 82,64; Н 8,32. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$. Вычислено %: С 82,75, Н 8,04. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3080, 3060, 3030, 1595, 1580, 1500, 760, 700 ($\text{CH}=\text{CH}$, C_6H_5), 1695 ($\text{C}=\text{O}$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,62 д (3H, $=\text{CHCH}_3$, $J=5,0$ Гц), 2,1–

2,5 м (2Н, =ССН₂), 2,90 м (2Н, СОСН₂), 5,3—5,5 м (2Н, СН=СН),
7,2—8,0 м (5Н, С₆Н₅).

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 8, с. 521.
2. Кулин Б. С., Петров А. А., Колтев Д. А. — ЖОХ, 1962, т. 32, № 6, с. 1758.

Армянский химический журнал, т. 39, № 11, стр. 725—726 (1986 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

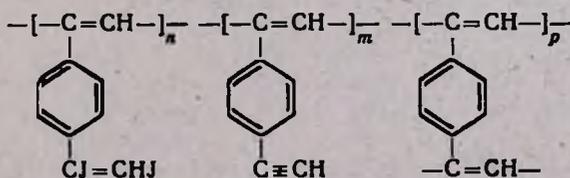
УДК 541.64 : 542/954

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ С ЙОДОМ

Ранее сообщалось о дегидрополиконденсации ряда ароматических производных под действием йода, приводящей к образованию полимерных комплексов, содержащих в качестве акцептора йод [1].

Обнаружено, что арилацетилены—фенилацетилен и *п*-диэтилнитлбензол с заметной скоростью образуют полимерные комплексы уже при 100°. Полимеризация фенилацетилена в отсутствие растворителя приводит преимущественно к трехмерным полимерам черного цвета, в то время как в среде бензола образуется до 50% растворимой полимерной фракции. По данным ИКС (слабая полоса С-Ј связи в области 540 см⁻¹), йод, содержание которого в полимере фенилацетилена достигает 30%, находится главным образом в комплексно-связанном виде.

п-Диэтилнитлбензол при 100—130° в течение 6—8 ч нагревают с йодом, при мольном соотношении компонентов 1:1 образует растворимые в бензоле и хлороформе полимеры желтого цвета, содержащие 60—68% йода. По данным ИК [$\nu_{\text{C}-\text{J}}$ 595 см⁻¹ (с), $\nu_{\text{C}\equiv\text{CH}}$ 3285 см⁻¹ (сл), 2100 см⁻¹ (сл.)] и ПМР спектров [7,1—7,65 м. д. (м)—протоны ароматических и алифатических групп, 3,04 м. д.—протоны ацетиленовой группы], растворимый полимер *п*-ДЭБ имеют структуру:



где $n \gg m, p$.

При термообработке полимер переходит в нерастворимое состояние, содержание йода в полимере снижается до 27%, в ИК спектре исчезают полосы поглощения, характерные для С-Ј и С≡СН связей, появляется фоновое поглощение, начиная от 100 см⁻¹, что, вероятно,