

$= 9.320$ (5), $c = 25.328$ (8) Å, $V = 2173$ (4) Å³, $z = 8$, $d_{\text{calc}} = 1.44$ g/cm³ space group $P2_12_12_1$. In both structures all active H atoms (judging by the intermolecular contacts) participate in the formation of H-bonds.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелик-Оганджян Р. Г., Манукян А. Г., Мирзоян В. С., Арсенян Ф. Г., Степанян Г. М., Гарибджанян Б. Т. — Хим.-фарм. ж., 1985, № 6, с. 685—689.
2. Liberman J. — J. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 251—257.
3. Carter C. E. — J. Biol. Chem., 1956, vol. 223, p. 139—141.
4. Ward D. M., Wade J., Walberg E. F., Osdene T. S. — J. Org. Chem., 1961, vol. 26, p. 5000—5003.
5. Ohtsuka J. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 43, d. 3909—3915.
6. Ohtsuka J. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, vol. 40, p. 954—960.
7. Пат. 7220031 (1972) Яп. — С. А. 1972, № 77, 101674Т.
8. Герр Р. Г., Янозский А. И., Стручков Ю. Т. — Кристаллография, 1983, т. 28, № 5, с. 1029.
9. Hamilton W. C., Ibers J. A. — Hydrogen bonding in solids. New York, 1958, p. 324

Армянский химический журнал, т. 39, № 2, стр. 120—123 (1986 г.)

УДК 547.31+547.322

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXIV. ХЛОРАРИЛИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛАЛЛИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И ВИНИЛЦИКЛОГЕКСЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Л. М. ГЕВОРГЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН, Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Постулило 17 IX 1985

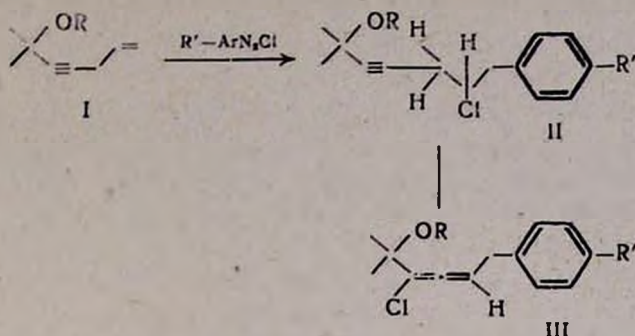
Исследована региохимия арилирования диметилаллилэтинилкарбинола фенилдиазонийхлоридом. Выяснено, что из двух реакционноспособных непредельных центров в реакцию хемоспецифично вступает двойная связь. В аналогичных условиях винилциклогексенилацетилен с арилдиазонийхлоридом образует как продукт взаимодействия с винильной группой, так и продукт 1,4-присоединения.

Библ. ссылок 5.

Недавно нами было показано, что вторичные и третичные винилэтинилкарбинолы гладко реагируют с арилдиазонийхлоридами с образованием смеси хлорацетиленовых и хлоралленовых спиртов, причем соотношение последних сильно зависит от pH среды [1—3]. В этой связи представлялось интересным исследовать поведение аллилацетиленовых карбинолов и несимметричных дивинилацетиленовых углеводов в условиях реакции Меервейна и, в частности, выявить региохимию их взаимодействия с незамещенными и пара-замещенными фенилдиазонийхлоридами в слабокислой среде (pH 4—5).

Проведенные исследования показали, что диметилаллилэтинилкарбинол с арилдиазонийхлоридами при pH среды 4—5 реагирует по виниль-

ной группе с образованием 2-арил-2-хлор-6-окси-6-метил-4-гептинов (II а-в). Аналогично с образованием II г реагирует его метиловый эфир.



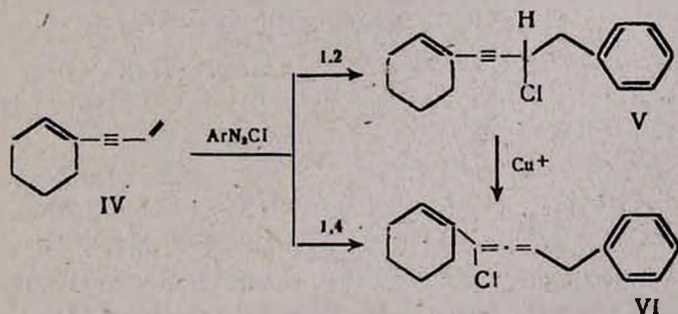
II. R=R'=H (а). R=H, R'=CH₃ (б). R=H, R'=OCH₃ (в). R=CH₃, R'=H (г).

В ИК спектрах карбинолов II обнаружены валентные колебания тройной связи в области 2270 см⁻¹ и поглощения в области 3320—3450 см⁻¹, характеризующие ассоциированную гидроксильную группу. В ПМР спектрах имеются триплетный сигнал протона—CHCl группы при δ=4,65 м. д. с J=7,2 Гц и триплетный сигнал протонов≡CCH₂ группы при δ=3,8 м. д. с J=4,9 и 1,5 Гц.

Наряду со II при взаимодействии I с арилдiazонийхлоридами обычно получается также алленовый хлорспирт III, количество которого составляет 3—5%.

Подтверждением сказанному служит наличие в ПМР спектрах сигнала при δ=5,7 м. д., характерного для протона алленовой группы.

В качестве модельного примера несимметричного дивинилацетилен был выбран винилциклогексенацетилен IV. Установлено, что хлорариллирование протекает гладко, приводя при pH среды 4—5 к смеси енинового и еналленового хлорпроизводных V и VI в соотношении 4 : 1.



Нетрудно заметить, что соединение V образуется в результате 1,2-присоединения по двойной связи, в то время как VI получается либо посредством 1,4-присоединения арилдiazонийхлорида к ениновой системе, либо посредством анионотропной изомеризации V.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрометрах ИК-10 и ИК-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer—12B» (60 МГц). В качестве внут-

ренного стандарта использовался ГМС. ГЖХ проводилась на приборе ЛХМ-8М, модель 5 с катарометром, $V=60$ мл/мин (геллий), носитель— 5% SE-30 на хроматоне N-AW 0,160—0,200 м.мк обмытый кислотой, $l=1$ м, $d=3$ м.м, температура 200° .

Диметилаллилэтилкарбинол был синтезирован по [4], а винилциклогексенилацетилен—по [5].

1-Фенил-2-хлор-6-окси-6-метил-4-гептин (IIa). К водно-ацетоновому раствору хлористой меди, приготовленному из 100 мл ацетона, 13,5 мл воды, 0,8 г оксида кальция, 5 г хлористой меди, 12,4 г (0,1 моля) Ia при перемешивании прибавлен охлажденный раствор (4—5°) фенилдиазонийхлорида, приготовленный из 13,5 г анилина, 45 мл конц. соляной кислоты, 13 г нитрита натрия, 28 мл воды и 25 г льда (pH 4—5). Смесь перемешивалась до полного прекращения выделения азота. Полученный продукт экстрагирован эфиром, промыт раствором щелочи, водой и высушен над сульфатом магния. Перегонкой получено 11,97 г (50%) IIa. Т. кип. $110^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5210. Найдено %: Cl 15,01. $C_{14}H_{17}OCl$. Вычислено %: Cl 15,21. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2255, 3380—3430. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,43 с (6H, CH_3), 3,08 д. т. (2H, CH_2 , $J=4,7$ и $1,5$ Гц), 3,25 ш (1H, OH), 4,65 т. д. (1H, $CHCl$) и 7,28 м (5H, C_6H_5).

1-р-Толуидил-2-хлор-6-окси-6-метил-4-гептин (IIб). Аналогично предыдущему из 12,4 г (0,1 моля) Ib и 10,7 г р-толуидина получено 13,1 г (53%) IIб. Т. кип. $121^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5095. Найдено %: Cl 14,06. $C_{15}H_{19}OCl$. Вычислено %: Cl 14,86. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2250, 3390—3450. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,43 с (6H, CH_3), 2,28 с (3H, $PhCH_3$), 2,98 д. т. (2H, CH_2), 3,01 ш (1H, OH), 4,60 т. д. (1H, $CHCl$), 6,90 и 7,05 (4H, C_6H_4).

1-р-Анизидил-2-хлор-6-окси-6-метил-4-гептин (IIв). Аналогично из 12,4 г (0,1 моля) Iv и 12,1 г р-анизидина получено 13,2 г (49%) IIв. Т. кип. $117-118^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5140. Найдено %: Cl 13,32. $C_{15}H_{19}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 14,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2250, 3400—3450. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,45 с (6H, CH_3), 3,10 д. т. (2H, CH_2), 3,30 ш (1H, OH), 3,68 с (3H, $PhOCH_3$), 4,64 т. д. (1H, $CHCl$) и 7,01 (4H, C_6H_4).

1-Фенил-2-хлор-6-метокси-6-метил-4-гептин (IIг). Аналогично из 13,8 г (0,1 моля) Ig и 13,5 г анилина при pH 4—5 получено 13,7 г (55%) IIг. Т. кип. $113^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5100. Найдено %: Cl 14,06. $C_{15}H_{19}OCl$. Вычислено %: Cl 13,91. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2255, 3400—3450. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,41 с (6H, CH_3), 3,04 д. т. (2H, CH_2), 3,20 ш (1H, OH), 3,70 с (3H, OCH_3), 4,60 т. д. (1H, $CHCl$) и 7,22 м (5H, C_6H_5).

Хлорфенилирование винилциклогексенилацетилена (IV). В аналогичных условиях из 15,84 г (0,12 моля) IV и 35 г анилина (pH 4—5) получено 17,24 г (52%) смеси V и VI в соотношении 80 : 20 (по ГЖХ). Т. перегонки $122-124^\circ/1$ мм. Найдено %: Cl 14,51. $C_{16}H_{17}Cl$. Вычислено %: Cl 14,01. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1950, 2255. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,45÷1,75 м (4H, CH_2), 1,91 с (2H, CH_2), 3,20 д (2H, CH_2Ph), 4,69 т (1H, $CHCl$), 6,00 м (1H, $=CH$) и 7,25 м (5H, C_6H_5).

Изомеризация смеси 1-фенил-2-хлор-4-циклогексен-3-бутин- и 1-фенил-4-хлор-5-циклогексен-2,3-пентадиена (V и VI). К 1,22 г хлористого

аммония, 1,25 г монохлорида меди, 0,9 г меди и 2 мл конц. соляной кислоты по каплям прибавлено 4,87 г (0,03 моля) смеси V и VI в соотношении 60 : 40. Реакционная смесь нагревалась при 90—95° 10 ч, экстрагировалась эфиром, промыта водой и высушена над сульфатом магния. Перегонкой получено 2,81 г (58%) смеси V и VI в соотношении 35 : 65 по ГЖХ. Т. перегонки 122—123°/1 мм. Найдено %: Cl 14,51. C₁₆H₁₇Cl. Вычислено %: Cl 15,11. ИК спектр, ν , см⁻¹: 890, 1940 и 1955. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,43 д (2H, CH₂), 5,12 м (2H, =CHCH₂), 5,74 д (1H, =CHCH₂) и 7,22 м (5H, C₆H₅).

ՉՀԱԿԵՑԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԻՆԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXIV. ԴԻՄԵԹԻԼԱԼԻԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼՑԻԿԼՈՋԵՔՍԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԼՈՐԱՐԻԼԱՑՈՒՄԸ

Լ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Գ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴՅԱՆ

Հաստատված է, որ դիմեթիլալիլէթիլկարբինոլի և վինիլցիկլոհեքսենիլացետիլենի քլորարիլացումը pH 4—5 դեպքում հիմնականում ընթանում է կրկնակի կապի հաշվին:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXIV. CHLOROARYLATION OF DIMETHYLLALLYLETHYNYL CARBINOL AND VINYL-CYCLOHEXYLACETYLENE

L. M. GUEVORGIAN, L. G. GRIGORIAN, G. A. PANOSSIAN
and Sh. H. BADANIAN

It has been established that the chloroarylation of dimethylallyl-ethynyl carbinol and vinylcyclohexenylacetylene proceeds mainly at the expense of the double bond when the pH value of the reaction medium is within 4 and 5.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Л. Г., Геворкян Л. М., Бабаян В. О., Паносян Г. А., Саргсян А. Б., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 4, с. 247—251.
2. Геворкян Л. М., Григорян Л. Г., Бабаян В. О., Саргсян А. Б., Паносян Г. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 9, с. 590—595.
3. Геворкян Л. М., Григорян Л. Г., Бабаян В. О., Саргсян А. Б., Паносян Г. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 5, с. 309—315.
4. Пат. 775 723 (1957), Англ.—С. А. 1957, vol. 51, p. 16511.
5. Назаров И. Н. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1938, с. 695—697.