

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХ. РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГАЛОГЕНА В ЭФИРАХ
ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ АЛЛЕНОВЫХ КИСЛОТ. СИНТЕЗ
МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 4,5-ТЕТРАДЕКАДИЕНОВОЙ КИСЛОТЫ—
СИНТОНА ФЕРОМОНА ПАРАЗИТНОЙ ФАСОЛЕВОЙ ЗЕРНОВКИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1985

Разработаны экспериментальные условия региоселективного восстановления атомов галогена в эфирах 2,2,6-трихлор-4,5-диеновых кислот цинк-медной парой. Получен синтон феромона паразитной фасолевой зерновки—метилловый эфир 4,5-тетрадекадиеновой кислоты.

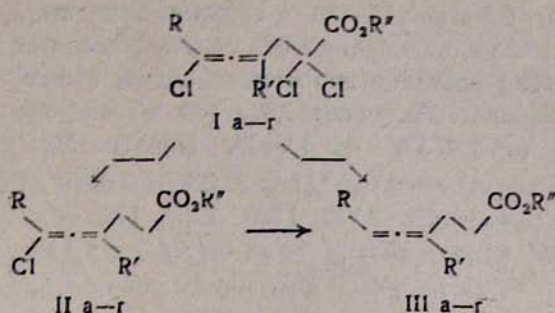
Библ. ссылок 11.

Важнейшей проблемой в химии в настоящее время является изучение путей синтеза аналогов природных соединений. Проведенное нами исследование посвящено получению метилового эфира 4,5-тетрадекадиеновой кислоты—предшественника феромона паразитной фасолевой зерновки (*Acanthoscelides obtectus*). Объект был выбран после тщательного анализа литературных данных, посвященных синтезу указанного феромона [1—8]. Среди них большой интерес представляет синтез, основанный на превращении метилового эфира 4,5-тетрадекадиеновой кислоты в метилловый эфир *транс*-2,4,5-тетрадекатриеновой кислоты, оригинально осуществленный Коцпенским [5] по методике [9]. Недостатком этого метода является труднодоступность упомянутого синтона.

Для решения поставленной задачи необходимо было сначала на доступных модельных соединениях создать характерные группы (алленовую и сложноэфирную), входящие в указанное узловое соединение. В качестве таковых были выбраны эфиры галогенсодержащих 4,5-диеновых кислот I, синтезированные ранее нами путем присоединения эфиров трихлоруксусной кислоты к ениновым углеводородам в присутствии ред-окс систем [10].

Наши исследования показали, что эфиры галогенсодержащих 4,5-диеновых кислот I региоселективно восстанавливаются цинк-медной парой в метаноле. Глубина превращения зависит как от условий реакции, так и от наличия заместителей у алленовой группировки. Преимущество этих соединений состоит в том, что в них при K' или R Н в мягких условиях (при проведении восстановления при 25—30° и нагревании в течение 30 мин после окончания экзотермичной реакции) региоспецифично замещаются на водород галогены при Sp^3 гибридизованном атоме углерода с образованием галогеналленовых эфиров II. В случае же $R=R'=H$ наряду с восстановлением гомоалленильных атомов галогена частично вступает в реакцию и атом хлора при Sp^2 гибридизованном

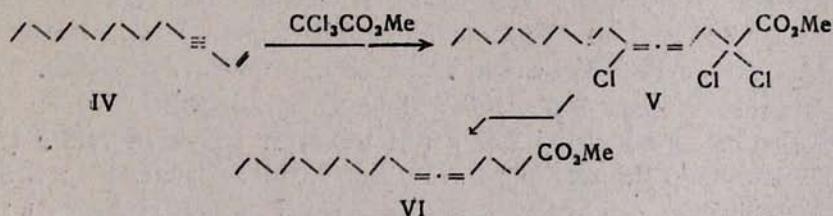
углероде, вследствие чего выходы соответствующих хлоралленовых эфиров II сравнительно понижаются.



а) $R=R'=H$, $R''=CH_3$; б) $R=R'=H$, $R''=C_2H_5$; в) $R=H$, $R'=R''=CH_3$; г) $R=H$, $R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$

Восстановление галогеналленовых сложных эфиров I и II в сравнительно жестких условиях (нагревание при $50-60^\circ$ в течение 4 ч) независимо от количества заместителей приводит к алленовым эфирам III с высокими выходами и чистотой.

Полученные данные по восстановлению галогеналленовых эфиров I дали возможность ближе подойти к синтезу метилового эфира 4,5-тетрадекадиеновой кислоты—синтона феромона паразитной фасолевой зерновки. С этой целью метиловый эфир трихлоруксусной кислоты в присутствии закиси меди в метаноле при 60° был введен в реакцию с октилвинилацетиленом (IV), что привело к метиловому эфиру 2,2,6-трихлор-4,5-тетрадекадиеновой кислоты (V). Последний в условиях, аналогичных восстановлению галогеналленовых эфиров I образует метиловый эфир 4,5-тетрадекадиеновой кислоты (VI).



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применен ГМДС. ИК спектры получены в тонком слое на спектрометре UR-20. ГЖХ анализ проведен на хроматографе ЛХМ-8МД V модели с катарометром на колонке $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, заполненной 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS, 0,200—0,250 мм. Газ-носитель—гелий, скорость газа 50 мл/мин.

Метиловый эфир 6-хлор-4,5-гексадиеновой кислоты (IIa). К цинк-медной паре, приготовленной из 5,16 г (0,08 моля) цинка и 20 мл 2% раствора CuSO_4 в 15 мл абс. метанола по методике [11], прибавляют 0,5 мл раствора 4,58 г (0,02 моля) соединения Ia в 10 мл абс. метанола. После небольшого подогревания начинается экзотермическая

реакция. Нужную температуру (25—30°) поддерживают медленным прикапыванием оставшегося раствора. По окончании прикапывания смесь нагревают 0,5 ч при 25—30° и отфильтровывают. К фильтрату прибавляют 50 мл воды, подкисляют 3% соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают водой, сушат над сульфатом магния и перегоняют. Получают 1,9 г (60 %) соединения IIa. Т. кип. 52—53°/1 мм, n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 1,0850. Найдено %: С 52,75; Н 5,74; Cl 22,25. $C_7H_9ClO_2$. Вычислено %: С 52,33; Н 5,60; Cl 22,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970 (C=C=C), 1170, 1200, 1250, 1745 (COOMe), 760, 3070 (=CHCl). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 6,05 д. т (1H, =CHCl, $J=6,0$ и 1,5 Гц), 5,67 ш (1H, =CHCH₂), 3,62 с (3H, OCH₃), 2,40 ш (4H, CH₂CH₂).

Этиловый эфир 6-хлор-4,5-гексадиеновой кислоты (IIб). Аналогичным способом из 2,43 г (0,01 моля) Ib и цинк-медной пары, приготовленной из 2,5 г (0,04 моля) цинка, в 25 мл этанола получают 1,21 г (70%) соединения IIб, т. кип. 55°/1 мм, n_D^{20} 1,4745, d_4^{20} 1,0994. Найдено %: С 55,45; Н 6,41; Cl 20,68. $C_8H_{11}ClO_2$. Вычислено %: С 55,01; Н 6,3; Cl 20,34. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970 (C=C=C), 1175, 1200, 1260, 1740 (COOEt), 750, 3060 (=CHCl). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 6,05 д. т (1H, =CHCl, $J=6,0$ и 1,5 Гц), 5,65 м (1H, =CHCH₂), 4,08 к (2H, OCH₂, $J=7,2$ Гц), 2,40 ш (4H, CH₂CH₂), 1,20 т (3H, OCH₂CH₃).

Метилловый эфир 4-метил-6-хлор-4,5-гексадиеновой кислоты (IIв). Аналогично из 2,43 г (0,01 моля) Iv и 2,5 г (0,04 моля) цинк-медной пары получают 1,3 г (75%) соединения IIв. Т. кип. 56—58°/1 мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,1053. Найдено %: С 54,89; Н 6,17; Cl 20,60. $C_8H_{11}ClO_2$. Вычислено %: С 55,01; Н 6,30; Cl 20,34. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970 (C=C=C), 1170, 1200, 1270, 1735 (COOMe), 760, 3065 (=CHCl). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,98 к (1H, =CHCl, $J=2,0$ Гц), 3,60 с (3H, OCH₃), 2,35 уш (4H, CH₂CH₂), 1,82 д (3H, =CCH₃, $J=2,0$ Гц).

Этиловый эфир 4-метил-6-хлор-4,5-гексадиеновой кислоты (IIг). Аналогичным способом из 2,57 г (0,1 моля) Ig получают 1,26 г (70%) IIг. Т. кип. 106°/12 мм, n_D^{20} 1,4750, d_4^{20} 1,0561. Найдено %: С 57,51; Н 6,92; Cl 19,02. $C_9H_{13}ClO_2$. Вычислено %: С 57,29; Н 6,89; Cl 18,83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970 (C=C=C), 1170, 1200, 1245, 1740 (COOEt), 765, 3065 (=CHCl). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,97 к (1H, =CHCl, $J=2,0$ Гц), 4,08 к (2H, OCH₂, $J=7,1$ Гц), 2,38 с (4H, CH₂CH₂), 1,85 д (3H, =CCH₃, $J=2,0$ Гц), 1,22 т (3H, OCH₂CH₃, $J=7,1$ Гц).

Метилловый эфир 4,5-гексадиеновой кислоты (IIIa). а) К цинк-медной паре, приготовленной из 3,84 г (0,06 моля) цинка и 15 мл 2% раствора $CuSO_4$, прибавляют 2,29 г (0,01 моля) Ia в 15 мл метанола. Температуру реакции поддерживают в пределах 45—55°. По окончании прикапывания смесь нагревают 4 ч при той же температуре. Обрабатывают как в предыдущих опытах и перегоняют. Получают 1 г (83%) соединения IIIa. Т. кип. 56—59°/12 мм, n_D^{20} 1,4550, d_4^{20} 0,9842. Найдено %: С 66,21; Н 8,05. $C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: С 66,67; Н 7,93. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 850, 3075, 1965 (CH=C=CH₂), 1170, 1200, 1250, 1740 (COOMe).

ПМР спектр, (CCl_4), δ , м. д.: 5,16 м (1H , $=\text{CHCH}_2$), 4,6—4,8 м (2H , $=\text{CH}_2$), 3,60 с (3H , OCH_3), 2,38 м (4H , CH_2CH_2).

б) Получают из 0,8 г (0,005 моля) соединения IIa и 0,64 г цинк-медной пары. Выход 0,54 г (87%).

Этиловый эфир 4,5-гексадиеновой кислоты (IIIб). Вышеописанным способом из 2,43 г (0,01 моля) Iб и 3,84 г (0,06 моля) цинк-медной пары получают 1,05 г (75%) соединения IIIб. Т. кип. $60^\circ/12 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4545, d_4^{20} 0,9860. Найдено %: С 68,72; Н 8,86. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57. ИК спектр, ν , см^{-1} : 850, 1965, 3070 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$), 1160, 1200, 1255, 1735 (COOEt). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,20 м (1H , $=\text{CHCH}_2$), 4,65—4,8 м (2H , $=\text{CH}_2$), 4,10 к (2H , OCH_2 , $J=7,0 \text{ Гц}$), 2,38 ш (4H , CH_2CH_2), 1,18 т (3H , OCH_2CH_3).

б) Получают из 1,88 г (0,01 моля) IIб и 0,56 г цинк-медной пары. Выход 0,56 г (80%).

Метилловый эфир 4-метил-4,5-гексадиеновой кислоты (IIIв). а) Вышеописанным способом из 2,42 г (0,01 моля) Iв и 5,16 г (0,08 моля) цинк-медной пары получают 1,2 г (88%) III в. Т. кип. $70-71^\circ/10 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 0,9894. Найдено %: С 68,24; Н 8,86. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57. ИК спектр, ν , см^{-1} : 860, 1970, 3060 ($\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$), 1170, 1240, 1265, 1735 (COOMe). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 4,62 к (2H , $=\text{CH}_2$, $J=3,0 \text{ Гц}$), 3,60 с (3H , OCH_3), 2,2—2,9 м (4H , CH_2CH_2), 1,68 т (3H , $=\text{CCH}_3$, $J=3,0 \text{ Гц}$).

б) Получают из 0,82 г (0,05 моля) IIв и 0,65 г цинк-медной пары. Выход 0,63 г (90%).

Этиловый эфир 4-метил-4,5-гексадиеновой кислоты (IIIг). а) Из 2,57 г (0,01 моля) Iг и 5,16 г (0,08 моля) цинк-медной пары получают 1,3 г (85%) IIIг. Т. кип. $56^\circ/4 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4535, d_4^{20} 0,9330. Найдено %: С 70,38; Н 9,35. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 70,12; Н 9,09. ИК спектр, ν , см^{-1} : 860, 1970, 3060, ($\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$), 1170, 1200, 1255, 1745 (COOEt). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 4,65 к (2H , $=\text{CH}_2$, $J=2,9 \text{ Гц}$), 4,10 к (2H , OCH_2 , $J=7,2 \text{ Гц}$), 2,2—2,4 м (4H , CH_2CH_2), 1,72 т (3H , $=\text{CCH}_3$, $J=2,9 \text{ Гц}$), 1,25 т (3H , OCH_2CH_3 , $J=7,2 \text{ Гц}$).

б) Получают из 1,88 г (0,01 моля) IIг и 1,29 г (0,02 моля) цинк-медной пары. Выход 1,38 г (90%).

Метилловый эфир 2,2,6-трихлор-4,5-тетрадекадиеновой кислоты (V). Смесь 8,9 г (0,05 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты, 8,2 г (0,05 моля) октилвинилацетилена, 1,1 г (0,008 моля) оксида меди (I) в 50 мл абс. метанола нагревают при 60° 10 ч. После удаления 30 мл метанола к остатку приливают 25 мл воды и экстрагируют эфиром ($3 \times 50 \text{ мл}$). Эфирный экстракт промывают 10% раствором поташа, сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгоняют в вакууме. Получают 13,6 г (80%) соединения V. Т. кип. $165^\circ/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4870. Найдено %: С 52,56; Н 6,95; Cl 31,25. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{O}_2$. Вычислено %: С 52,70; Н 6,73; Cl 31,18. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1960 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1175, 1250, 1740, 1760 (COOMe), 770, 790 (CCl). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,5 т. т (1H , $=\text{CH}$, $J_1=7,0$, $J_2=3,0 \text{ Гц}$), 3,85 с (3H , OCH_3), 3,15 д (2H , CH_2CCl_2 , $J=7,0 \text{ Гц}$), 2,23 м (2H , $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{CH}_2$), 1,25 м [12H , $(\text{CH}_2)_6$], 0,83 т. наруш. (3H , CH_2CH_2).

Метилловый эфир 4,5-тетрадекадиеновой кислоты (VI). Смесь 3,75 (0,011 моля) V 3,75 г (0,05 моля) цинк-медной пары и 10 мл метанола после окончания экзотермической реакции нагревают 6 ч при 50°. Образуют аналогично предыдущим примерам восстановления. Получают 2,5 г (90%) соединения VI. Т. кип. 120—122°/1 мм, n_D^{20} 1,4630, d_4^{20} 0,9032. Найдено %: C 75,90; H 11,15. $C_{15}H_{20}O_2$. Вычислено % C 75,60; H 10,92. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1970, 3065 (C=C=C), 1180, 1200, 1260, 1740 (COOMe). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,03 м (2H, CH=C=CH), 3,65 с (3H, OCH₃), 2,3 м (4H, CH₂CH₂), 1,8 м (2H, CH₂CH=), 1,23 м [12H, (CH₂)₆], 0,85 т. наруш. (3H, CH₃CH₂).

ՀԱՊԵՅԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXXX. ՀԱՊԻՅՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԼԵՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐՈՒՄ ՀԱՊԻՅՆԻ ՌԵԳԻՈՍԵԼԵԿՏԻՎ ՎԵՐԱԿԱՆԿՆԱԿՈՒՄԸ: 4,5-ՏԵՏՐԱԴԵԿԱԴԻԵՆԱՅԻՆ ԹԹՎԻ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐԻ-ԼՈՐԱԶԳՈՒ ՎԵՍԱՍՏՈՒԻ ՖԵՐՈՄՈՆԻ ՍԻՆՏՈՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ն. ՄՏԵՓԱՆԻԱՆ, Գ. Բ. ՕՀԱՆԻԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Մշակված է 2,2,6-տրիքլոր-4,5-դիենային թթուների էսթերներում հալոգենի ատոմների սեղիոսեկեկտիվ վերականգնման եղանակ: Ստացված է 4,5-տետրադեկադիենային թթվի մեթիլային էսթերը, որն իրենից ներկայացնում է լորազգու վնասատուի սևռական ֆերոմոնի նախանյութը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXXX. REGIOSELECTIVE REDUCTION OF HALOGEN IN ESTERS OF HALOGEN-CONTAINED ALLENIC ACIDS. SYNTHESIS OF METHYL ESTERS OF 4,5-TETRADECADIENIC ACID—THE DRIED BEAN BEETLE PHEROMON'S SYNTONE

A. N. STEPANIAN, G. B. OHANIAN, Sh. H. BADANIAN

It has been elaborated conditions of regioselective reduction halogen atoms in esters of 2,2,6-trichloro-4,5-dienic acids by Zn/Cu couple. The dried bean beetle pheromon's syntone — methyl ester of 4,5-tetradecadienic acid, has been obtained.

ԼԻՏԵՐԱԿՐԱ

1. Horler D. F. — J. Chem. Soc. C., 1970, № 6, p. 859.
2. Landor P. D., Mukasa S. — J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1970, № 24, p. 1638.
3. Baudouy R., Gore J. — Synthesis, 1984, № 8, p. 573.
4. Michelot D., Linstrumell G. — Tetrah. lett., 1976, № 4, p. 275.
5. Kocineski P. J., Cernigliaro G., Fildstein G. — J. Org. Chem., 1977, vol. 42, № 2, p. 353.
6. Descolins C., Henrick C. A., Siddall J. B. — Tetrah. lett., 1972, № 36, p. 3777.
7. Pirkle W. H., Boeder C. W. — J. Org. Chem., 1978, vol. 43, № 11, p. 2091.
8. Mory K., Nukada T., Evata T. — Tetrah., 1981, vol. 37, № 7, p. 1343.

9. Sharpless K. B., Lauer R. F., Teranshi A. V. — J. Am. Chem. Soc., 1973, vol. 95, № 18, p. 6137.
10. Степанян А. Н., Бадалян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 288.
11. Hennlon G. F., Sheehan J. J. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, № 6, p. 1964.

Армянский химический журнал, т. 40, № 2, стр. 127—132 (1987 г.)

УДК 678.7 (088.8)

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИ-1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ СВЕТА И ТЕПЛА. ВЫБОР ЭФФЕКТИВНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ

Р. В. БАГДАСАРЯН, К. А. ОРДУХАНЫАН, Э. И. БАГДАСАРЯН,
К. В. АСЛАНЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 31 V 1985

На основании результатов исследования процессов термо- и светостарения поли-1,1,2-трихлорбутадиена методами ИК спектров поглощения и вискозиметрии обсуждается молекулярный механизм процессов окисления и структурирования. Исследуются азот- и фосфорсодержащие соединения в качестве антиоксидантов политрихлорбутадиена.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Политрихлорбутадиен крайне нестабилен при воздействии тепла и света. Влияние внешних энергетических воздействий приводит к быстрому потемнению полимера, что является следствием дегидрохлорирования и структурирования. Нестабильность политрихлорбутадиена определяется нерегулярной структурой его макромолекул, состоящих из продуктов присоединения типов 3,4; 1,2 и 1,4 [1, 2]. Двойные связи, лабильные атомы хлора или водорода, а также группы, образующиеся при окислении—активные центры, обусловленные, с одной стороны, химическим строением макромолекулы, с другой—структурными аномалиями, возникающими при синтезе либо старении.

В настоящей работе исследовались молекулярные превращения поли-1,1,2-трихлорбутадиена под влиянием света и тепла, а также способы его стабилизации.

Экспериментальная часть

Старение политрихлорбутадиена проводилось ускоренными методами, быстрыми во времени и воспроизводимыми по результатам. УФ облучение проводилось на специально изготовленной установке полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 так, чтобы на образец падало излучение мощностью $1,3 \text{ Вт/см}^2$. Термостарение проводилось в атмосфере воздуха при $100 \pm 2^\circ$. Превращения в макромолекуле политрихлорбутадиена наблюдались по ИК спектрам поглощения и вискозиметрически. ИК спектры плёнок полимера толщиной 50 мк снимались на спектрометре «Hilger H-800» в области $600\text{—}4000 \text{ см}^{-1}$. Вязкость бензольных растворов определялась вискозиметром Убеллоде.