

Ուսումնասիրված է պոլիհալոգենային 4,5-դիենային թթուների էսթերների ռեակցիան լիթիումի կոմպլեքսային հիդրիդների հետ: Ցույց է տրված, որ վե-րականցնումն ընթանում է ցիկլացմամբ, որի հետևանքով առաջանում են վինիլ-ցիկլոպրոպիլկարբինոլներ: Որոշված են ցիկլացման օպտիմալ պայմանները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXXII. THE DERIVATIVES OF CYCLOPROPANE ON THE BASIS OF THE ESTERS OF 2,2,6-TRICHLORO-4,5-HEXADIENIC ACIDS

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

The reaction of the esters of 2,2,6-trichloro-4,5-hexadienic acids with lithium hydrides, complexes has been investigated. It has been shown that reducing cyclization takes place, resulting vinylicyclopropylcarbinols. The optimum conditions of cyclization have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Промоненков В. К., Короткова О. А. — ЖВХО, 1978, т. 23, № 2, с. 170; Грапов А. Ф. — ЖВХО, 1984, т. 29, № 1, с. 40.
2. Баданян Ш. О., Степанян А. Н. — Арм. хм. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 288.
3. Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Паносян Г. А., Баданян Ш. О. — ЖОРХ, 1984, т. 20, № 6, с. 1335.
4. Chalchat J. C., Carry R., Lacroix B., Michet A., Vessiera R., Normant H. — C. r. 1983, ser. 2, vol. 296, № 4, p. 253.
5. Jacobs T. L., Wilcox R. D. — J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, № 4, p. 2240.

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 181—188 (1987 г.)

УДК 547.13+547.315.2+547.9

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХІ. РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ПУТЬ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ КАРБИНОЛАМ И УГЛЕВОДОРОДАМ. СИНТЕЗ АМИТИНОЛА И ИПСЕНОЛА—ФЕРОМОНОВ КОРОЕДОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

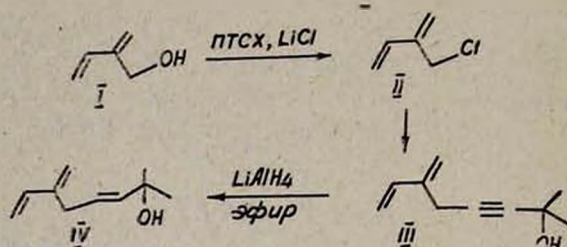
Поступило 19 XII 1985

Разработан метод синтеза диеновых и пн-диеновых карбинолов и углеводов на основе 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида. Осуществлен синтез феромонов короедов—амитинола и ипсенола.

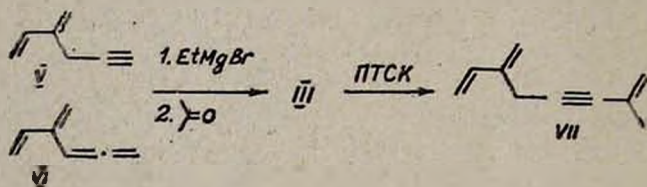
Библ. ссылок 10.

Ряд активных компонентов феромонов содержит диеновый скелет с экзометиленовой группой, среди которых практическое значение приобрели амитинол и ипсенол [1]. В предыдущих работах [2—4] было сообщено, что реагент Гриньяра на основе хлоропрена взаимодействует с различными электрофилами, в частности, с пропаргилбромидом и формальдегидом, с образованием соединений с диеновым фрагментом отмеченного типа. Исходя из сказанного представлялось целесообразным использовать указанную реакцию для синтеза вышеназванных феромонов и их синтонов.

В данном сообщении приводятся результаты синтеза амитинола, ипсенола, а также химических превращений некоторых их синтонов. Ключевым соединением в синтезе амитинола является 2-метил-6-метил-ен-3-ин-7-октен-2-ол (III), для получения которого предлагаются два варианта. В первом случае мы исходили из 2-хлорметил-1,3-бутадиена (II), синтезированного взаимодействием тозилата карбинола I с хлористым литием в диметилформамиде с последующей конденсацией II с диметилэтилпиперидином в присутствии однохлористой меди в III.



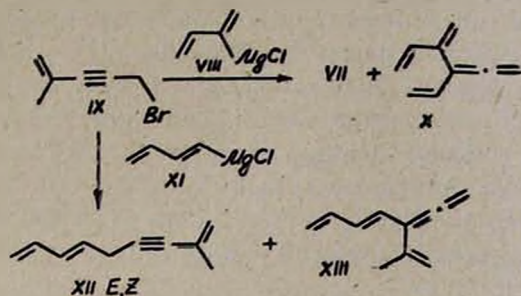
Реализован также второй подход к построению молекулы искомого соединения III, исходя из смеси ацетиленового (V) и алленового (VI) углеводов. Сначала на базе V и VI получен реактив Иоуча, взаимодействие которого с ацетоном приводит к III.



Сообщается, что гидридное восстановление III в тетрагидрофуране приводит к амитинолу IV [5]. Оказалось, что гидрирование III алюмогидридом лития (АГЛ) в эфире протекает также с образованием амитинола в смеси с исходным соединением III.

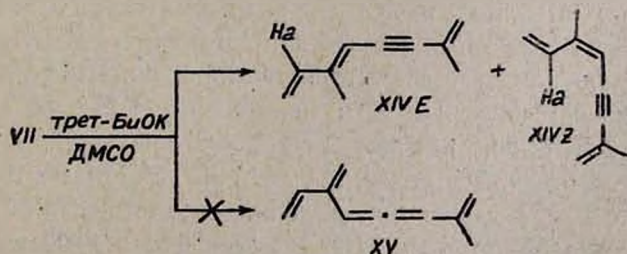
Располагая надежным методом синтеза III мы попытались ввести его в реакцию Майера-Шустера [6], что должно было привести к важному классу соединений, служащих основой для получения Ips-диенола, оцименона и т. д. Однако выяснилось, что вопреки ожиданию, при перегонке над каталитическим количеством *п*-толуолсульфокислоты (ПТСК) происходит дегидратация, приводящая к углеводороду VII с хорошим выходом. В связи с этим было целесообразно исследовать

поведение последнего в реакции прототропной изомеризации аллилацетиленовых систем, что дало бы возможность выхода к ряду ключевых соединений для построения природных молекул. Однако, прежде чем перейти к изучению названного превращения, надо было разработать более доступный метод синтеза неопределенного углеводорода VII. С этой целью исследована реакция 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида (VIII) с изопропенилпропаргилбромидом (IX). Было установлено, что взаимодействие протекает региоселективно с образованием ацетиленового углеводорода VII с примесью алленового соединения X (15% по ГЖХ).



С целью выявления причины образования алленового углеводорода в реакцию с IX был введен 1,3-бутадиенилмагнийхлорид (XI), в случае которого исключается получение алленового фрагмента посредством мезомерии. Однако и в этом случае наряду с основным продуктом XII был зафиксирован алленовый углеводород XIII. Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что взаимодействие реагента Гриньяра на базе диеновых галогенидов VIII и XI с IX протекает региоспецифично по субстрату, и имеет место перемещение реакционного центра в электрофиле.

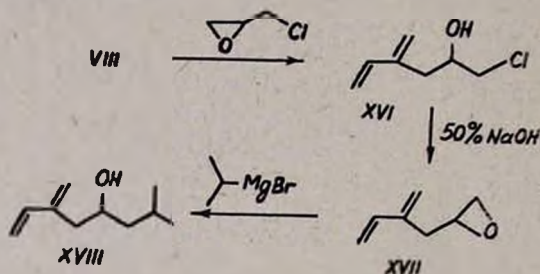
Было показано, что изомеризация 2-замещенных 1,3-бутадиенов (R-аллил, бензил) третбутилатом калия в ДМСО протекает стереоспецифично с образованием одного из ожидаемых изомеров, однако не удалось сделать однозначное отнесение к *цис*- или *транс*-изомеру [2]. В аналогичных условиях VII, судя по данным ПМР и ИК спектров, приводит к смеси ~80% *транс*- и 20% *цис*- изомеров ацетиленового углеводорода (XIV E и XIV Z). Не исключалась и возможность альтернативного направления изомеризации VII с образованием алленового углеводорода XV, однако это не подтвердилось экспериментом.



ПМР спектр XIV E, Z характеризуется $\delta = 6,42$ м. д. $\text{CH}_2=\text{CH}$ (*транс*) и $\delta = 7,02$ м. д. $\text{CH}_2=\text{CH}$ (*цис*-изомера). Смещение хим. сдвига

протона H_a XIV Z в более слабое поле можно объяснить его внутримолекулярным взаимодействием с π -электронами тройной связи. Подобное явление известно в литературе на примерах диенонов [7, 8], где благодаря аналогичному взаимодействию протона винильной группы с p -электронами кислорода карбонила происходит сильное смещение хим. сдвига этого протона *цис*-изомера в значительно слабое поле $\delta \sim 7,75$ м. д., тогда как у *транс*-изомера он проявляется при $\delta \sim 6,45$ м. д.

В продолжение исследований нами разработаны методы синтеза изопреноидного феромона XVIII, который одновременно является компонентом феромонной смеси многих видов короедов рода *Ips* и заболонников рода *Pityokteines*. Весьма удобным способом получения XVIII оказалось взаимодействие реагента Гриньяра VIII с эпихлоргидрином с промежуточным образованием хлоргидрина XVI. Отметим, что в литературе приводится получение хлоргидрина XVI [9], однако, помимо выхода и т. кип., никаких данных нет. Как и следовало ожидать, последний гладко превращается в диеновый оксиран XVII под действием 50% водного раствора едкого натра. Далее взаимодействием изопропилмагнийбромида с оксираном XVII был получен ипсенол XVIII.



В ПМР спектре хлоргидрина XVI протоны CH_2 группы фрагмента $-CH_2CHONH$ проявляют неэквивалентность, которая, очевидно, обусловлена наличием в соседнем положении хирального центра. В ИК спектре оксиран имеет полосы, характерные для эпоксидной CH (3060 см^{-1}) и CO ($1160, 910\text{ см}^{-1}$) групп.

Чистота синтезированных соединений определена по ГЖХ, а структура доказана, помимо данных ПМР и ИК спектров, идентификацией с известными образцами.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). Приведены константы спин-спинового взаимодействия J в Гц. ИК спектры получены на спектрофотометре UR-20 в тонком слое. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-80, колонка $2\text{ м} \times 3\text{ мм}$, заполненная хроматоном N-AW ($0,16-0,2\text{ мм}$), 5% SE-30, и $1\text{ м} \times 3\text{ мм}$, 5% ХЕ-60 ($0,2-0,25\text{ мм}$) на хроматоне N-AW, газ-носитель—гелий, скорость газа $40-50\text{ мл/мин}$.

2-Хлорметил-1,3-бутадиен (II). К смеси 2,37 г (0,03 моля) пиридина и 6,29 г (0,033 моля) *n*-толуолсульфохлорида (ПТСХ) в 20 мл ДМФА в токе азота при $25-28^\circ$ добавляют раствор 2,52 г (0,03 моля)

1 в 5 мл ДМФА. Смесь 4 ч перемешивают при 25°, затем прибавляют 5 г безводного LiCl и еще 2 ч перемешивают при 50—55° в атмосфере азота. Далее к смеси прибавляют 40 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают водой, разбавленным раствором соляной кислоты и высушивают хлористым кальцием. Растворитель удаляют и перегоняют. Получают 1,58 г (51%) II. Т. кип. 56—58°/102 мм, n_D^{20} 1,4760. Найдено %: Cl 34,48. C_8H_7Cl . Вычислено %: Cl 34,63. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3100; 1640, 1595, 995, 910 ($C=C-C=C$). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,35 д. д (1H, $CH_2=CH$, J 18,0 и 10,9), 5,05—5,45 м (4H, $2CH_2=$), 4,14 с ($2H$, CH_2Cl).

2-Метил-6-метилен-3-ин-7-октен-2-ол (III). а) В условиях интенсивного перемешивания при —5—0° смесь 40 мл ДМФА, 5,05 г (0,05 моля) триэтиламина, 7,2 г (0,05 моля) $CuBr$ и 0,5 г солянокислого гидроксил-амина продувают азотом. Через 25—30 мин при той же температуре прикапывают 4,2 г (0,05 моля) диметилэтинилкарбинола, после чего перемешивают еще 0,5 ч и добавляют 5,1 г (0,05 моля) II. Реакционную смесь нагревают 2 ч при 40°, обрабатывают насыщенным раствором цианистого натрия. Образовавшуюся массу фильтруют, фильтрат экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают разбавленной соляной кислотой, высушивают над $MgSO_4$. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 4,6 г (61%) III. Т. кип. 68°/2 мм, n_D^{20} 1,4910. $C_{10}H_{14}O$. Найдено %: C 79,87; H 9,51. Вычислено %: C 80,00; H 9,33. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 1640, 1590, 995, 965, 920, 875 ($CH_2=CHC=CH_2$), 2245 ($C\equiv C$), 3290—3470 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,44 с (6H, $2CH_3$), 3,05 ш (2H, CH_2), 3,50 ш (1H, ОН), 5,0—5,5 м (4H, $2CH_2=$), 6,43 д. д (1H, $CH_2=CH$, J 17,8 и 10,4).

б) К реагенту Гриньяра, полученному из 10,9 г (0,1 моля) этилбромида и 2,4 г (0,1 моля) магния в 50 мл эфира, прикапывают 11,5 г (0,125 моля) смеси V и VI, кипятят 0,5 ч. Полученный реактив Иощича охлаждают до —5÷10° и прикапывают 5,8 г (0,1 моля) ацетона, перемешивают при комнатной температуре 2 ч, затем 1 ч при 30—35°, охлаждают до —5—0°, гидролизуют насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,08 г (47%) III. Т. кип. 68—69°/2 мм, n_D^{20} 1,4910.

2-Метил-6-метилен-3,7-октадиен-2-ол (IV) в смеси с III. К суспензии 0,38 г (0,01 моля) АГЛ в 50 мл сухого эфира прикапывают 1,5 г (0,01 моля) III, растворенного в 15 мл эфира. Смесь перемешивают при кипячении в течение 8 ч, затем охлаждают до —5—0°, прикапывают 0,4 мл воды, 0,4 г 15% раствора едкого натра, 1,2 мл воды, фильтруют и высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя перегоняют. Получают 1,27 г (82%) смеси III и IV в соотношении 40 : 60, перегнавшейся при 66—67°/3 мм, n_D^{20} 1,4942. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,24 с (6H, $2CH_3$ IV), 1,44 с (6H, $2CH_3$ III), 2,85 ш (3H, CH_2 IV и ОН), 3,02 м (2H, CH_2 III), 4,95—5,7 м ($=CH_2$ III и IV, и $CH=CH$ IV), 6,40 д. д (1H, $CH_2=CH$ III, J 17,8 и 9,8), 6,33 д. д (1H, $CH_2=CH$ IV).

2-Метил-6-метилен-1,7-октадиен-3-ин (VII). 1,5 г (0,01 моля) III в присутствии каталитического количества ПТСК выдерживают в колбе Кляйзена при 70—80° 10—15 мин, после чего перегоняют. Получают 1,07 г (81%) VII. Т. кип. 67—68°/14 мм, n_D^{20} 1,5042. Найдено %: С 90,76; Н 9,20. $C_{10}H_{12}$. Вычислено %: С 90,91; Н 9,09; ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 3045, 3010, 1630, 1610, 1590, 990, 910, 890 ($CH_2=CHC\equiv CH_2$ и $CH_2=CCH_3$), 2230 ($C\equiv C$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,85 т (3Н, CH_3 ,

$\begin{array}{c} H & & H \\ & \diagdown & / \\ & C & \\ & / & \diagdown \end{array}$

1,5), 3,17 с (2Н, CH_2), 5,17 м (4Н, $=CH_2$), 5,08 м (1Н, $C=C$), 5,12 м (1Н, $C=C$), 6,45 д. д (1Н, $CH_2=CH$, J 18,6 и 10,7).

$\begin{array}{c} H \\ / \end{array}$

Взаимодействие VIII с 5-Br-2-метил-1-пентен-3-ином (IX). К реагенту Гриньяра, приготовленному в ТГФ из 0,1 моля хлоропрена и 0,1 моля магния, в присутствии каталитического количества однохлористой меди при —30÷35° прикапывают 15,9 г (0,1 моля) IX, при этой температуре перемешивание продолжают 1 ч, затем в течение 1 ч при 20°. Реакционную смесь охлаждают до —5°, гидролизуют 15 мл насыщенного раствора хлористого аммония, экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают над сульфатом магния. Перегонкой выделяют 7,0 г (53%) смеси VII и X, перегнавшейся при 70—71°/15 мм. (Соотношение VII : X = 85 : 15 по ГЖХ). В ИК спектре проявляется сигнал, характерный для алленовой группировки в X при 1925 cm^{-1} . Данные ИК и ПМР спектров идентичны с данными VII.

Взаимодействие XI с IX. Аналогично предыдущему к реагенту Гриньяра, полученному из 8,85 г (0,1 моля) α -хлоропрена и 2,4 г (0,1 моля) магния, прибавляют 15,9 г (0,1 моля) IX. Получают 6,78 г (51%) смеси *цис*-, *транс*-XII и XIII в соотношении XII : XIII = 85 : 15 (по ГЖХ), перегнавшейся при 69—70°/14 мм. Найдено %: С 91,07; Н 8,95. $C_{10}H_{12}$. Вычислено %: С 90,91; Н 9,09, ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3095, 3030, 1620, 1600, 998, 905, 890, 960 ($CH=CH$ *транс*-), 760 ($CH=CH$ *цис*-), 2230 ($C\equiv C$ XII) и 1940 (аллен XIII). ПМР спектр XII, из смеси, δ , м. д.: 1,81 ш (3Н, $=CCH_3$), 3—3,2 м (2Н, CH_2), 4,95—6,6 м (7Н, $2CH_2=$, $CH=CH$). Остальные сигналы XIII закрыты соответствующими сигналами XII.

2,6-Диметил-1,5,7-октатриен-3-ин (XIV E, Z). К каталитическому количеству трет-бутилата калия в 20 мл сухого ДМСО прибавляют 1,0 г VII. Реакционную смесь перемешивают 0,5 ч при 20—25°, обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, промывают водой и высушивают над $MgSO_4$. После отгонки растворителя остаток перегоняют. Получают 0,7 г (70%) XIV. Соотношение E : Z 4 : 1 по ПМР. Т. кип. 75—76°/15 мм, n_D^{20} 1,5510. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3100, 3025, 1615, 1580, 995,

$\begin{array}{c} | \\ CH=CC=CH_2, CH_2=CCH_3 \end{array}$

905, 890 ($CH=CC=CH_2$, $CH_2=CCH_3$), 2195 ($C\equiv C$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,90—1,95 м (6Н, $2CH_3$), 5,0—5,5 м (5Н, $2CH_2=$, $C=CH$), 6,42 д. д (H_a , XIV E), 7,02 д. д (H_a , XIV Z, J 18,0 и 10,8).

$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$, 5,12 с (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5,26 д (1H, $\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 6,32 д. д (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, J 17,8 и 10,7).

$$\text{CH}_2=\text{C}, \quad 5,10 \text{ д (1H, } \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \end{array}), \quad 5,27 \text{ д (1H, } \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}), \quad 6,45 \text{ д. д (1H, } \text{CH}_2=\text{CH, } \int 18,0 \text{ и } 11,3).$$

ν , см^{-1} : 3095, 3010, 1638, 1590, 990, 965, 910, 880 ($\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2$), 3280–3470 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,90 д (3H, CH_3 , J 7,0), 0,93 д (3H, CH_3 , J 7,0), 1,3–2,4 м (6H, 2CH_2 , CH, OH), 3,7 м (1H, CHON), 5,03 м (2H , $=\text{CH}_2$). 5,10 д (1H, $\text{C}=\text{C}$), 5,26 д ($\text{C}=\text{C}$), 6,31 д. д (1H, $\text{CH}_2=\text{CH}$, J 17,8 и 11,0) [10].

ԶԼԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆԵՐ

CXLI. ՌԵԳԻՈՍԵԼԵԿՏԻՎ ՈՒՂԻ ԴԵՊԻ ԶԼԱԳԵՑԱՄ ԿԱՐԲՈՆՈՒՆԵՐԸ ԵՎ ԱՄԵԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԸ:
ԿԵՂԵՎԱԿԵՐԻ ՖԵՐՈՄՈՆՆԵՐԻ ԱՄԻՏԻՆՈՒԻ ԵՎ ԻՊՍԵՆՈՒԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Ա. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

2-(1,3-Բուտադիենիլ)մագնեզիումի քլորիդի հիման վրա մշակվել է դիենային և ինդիենային կարբինոլների և ածխաջրածինների ստացման եղանակ իրականացվել է կեղևակերի ֆերոմոնների՝ ամիտինոլի և իպսենոլի սինթեզը

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXLI. THE REGIOSELECTIVE WAY TO UNSATURATED CARBINOLS AND HYDROCARBONS. SYNTHESIS OF AMITINOL AND IPSENOL-PHEROMONES OF „IPS CONFUSUS“

S. A. VORSKANIAN, Zh. A. CHOBANIAN and Sh. H. BADANIAN

The method of synthesis of dienic and in-dienic carbinols, as well as hydrocarbons on the basis of 2-(1,3-butadienyl)magnesium chloride, has been elaborated. Synthesis of the pheromones amitinol and ipsenol have been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Моисенков А. М., Лебедева К. В., Ческис Б. А. — Усп. хим., 1984, т. 53, вып. 10, с. 1709.
2. Чобанян Ж. А., Ворсканян С. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 7, с. 453.
3. Пашаян А. А., Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 133.
4. Nunomoto S., Iamashita I. — J. Org. Chem., 1979, vol. 44, № 26, p. 4788.
5. Karlsen S., Froyen P., Skattebol L. — Acta Chem. Scand., 1976, vol. 30B, p. 664.
6. Swaminathan S., Narayanan K. V. — Chem. Rev., 1971, vol. 71, № 4, p. 429.
7. Wolfhugel J., Maujean A., Chiuiche J. — Tetrah. Lett., 1973, № 18, p. 1635.
8. Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 424.
9. Kondo K., Dobashi S., Watsumoto M. — Chem. Lett., 1976, № 10, p. 1077, РЖХ, 1977, 15ж156.
10. Snider B. B., Rodini D. I., Kirk C., Cordova R. — J. Am. Chem. Soc., 1982, vol. 104, № 2, p. 555.