

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХVI. РЕГИОХИМИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ (Z)-3-ХЛОР-2-МЕТИЛ-1,3-АЛКАДИЕН-5-ОНОВ

Г. Г. МЕЛИКЯН, Э. В. БАБАЯН, А. А. ТОСУПЯН и Ш. О. БАДАНЯН

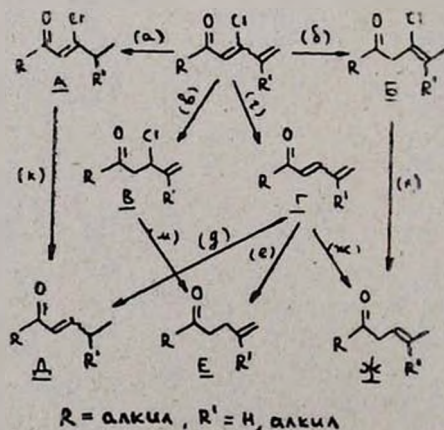
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 IV 1986

Изучена региохимия восстановления (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-алкадиен-5-онов цинком в уксусной кислоте и цинк-медной парой различной степени активности (15:1, 45:1, 75:1). Показано, что в результате гидрогенолиза C—Cl связи и последующего 3,4- и 1,4-восстановления диенового фрагмента образуются 2-метил-1-алкен-5-оны и 2-метил-2-алкен-5-оны. Последние получают в равных количествах при восстановлении цинк-медной парой, в то время как при действии цинка в уксусной кислоте преобладает продукт 3,4-восстановления. Детальным исследованием динамики восстановления (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она найдены условия выделения промежуточного продукта реакции—(E)-2-метил-1,3-гексадиен-5-она.

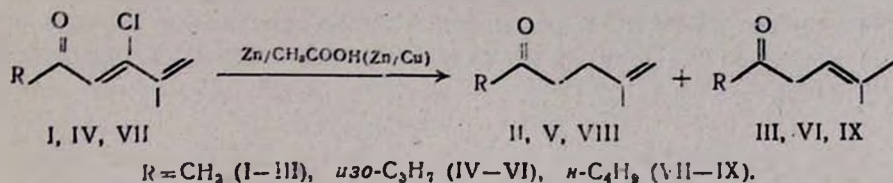
Рис. 1, библи. ссылок 4.

3-Хлор-1,3-алкадиен-5-оны являются винилсодержащими аналогами β-хлорвинилкетон, обладающих разнообразной реакционной способностью [1]. С точки зрения тонкого органического синтеза отдельный интерес представляет изучение региохимии восстановления данного класса соединений в плане выяснения зависимости ее от структуры и геометрической изомерии субстрата, природы восстанавливающего агента, а также от условий реакции. Потенциально восстановление может протекать по различным маршрутам, включая следующие: а) 1,2-восстановление и образование продуктов типа А; б) 1,4-восстановление (тип Б); в) 3,4-восстановление (тип В); г) восстановление C—Cl связи (тип Г). Дальнейшее 1,2-, 3,4- и 1,4-восстановление диенонов типа Г может приводить к моноеновым кетонам типа Д, Е и Ж (маршруты д, е, ж). Эти же соединения могут образоваться при восстановлении C—Cl связей в хлорсодержащих кетонах типа А, Б, В (маршруты к, л, м),



Возможна также реализация ряда других направлений реакции, протекающих с участием карбонильной группы, а также включающих более глубокое восстановление с образованием несимметричных насыщенных кетонов.

В настоящей работе изучено восстановление (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-алкадиен-5-онов под действием восстанавливающих агентов цинк-уксусная кислота и цинк-медная пара различной степени активности. Восстановление действием цинка в уксусной кислоте проводили при +15° с молярным соотношением субстрат : цинк 1 : 3. Как оказалось, в случае (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) реакция приводит к образованию двух продуктов—2-метил-1-гексен-5-она (II) и 2-метил-2-гексен-5-она (III) в соотношении 73 : 27 по ГЖХ.

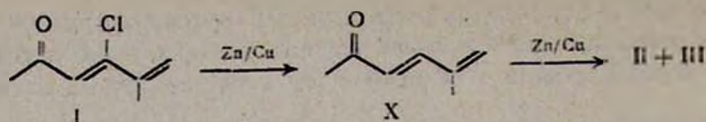


Еноны II и III могут образоваться в результате гидрогенолиза C—Cl связи субстрата I (путь г) и последующего параллельного 3,4- и 1,4-восстановления диенона типа Г (маршруты е, ж) с преобладанием первого направления. Нельзя исключить также альтернативную возможность образования енонов II и III в результате 3,4- и 1,4-восстановления субстрата I (маршруты в, б) и последующего гидрогенолиза C—Cl связей (маршруты м, л). Зафиксировать и идентифицировать какие-либо промежуточные продукты, которые позволили бы сделать вывод о химизме процесса, не удалось. В неочищенном продукте реакции не были также обнаружены соединения, структуры которых свидетельствовали бы о реализации вышеуказанных альтернативных маршрутов реакции.

При восстановлении (Z)-3-хлор-2,6-диметил-1,3-гептадиен-5-она (IV) и (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-нонадиен-5-она (VII) в тех же условиях наблюдается образование продуктов аналогичного строения V и VI, VIII и IX, при этом соотношение их, по данным ГЖХ, составляет V : VI 72 : 28, VIII : IX 84 : 16.

Следует отметить, что в литературе описаны примеры восстановления диенонов действием цинка в уксусной кислоте, в частности, в ряду стероидов [2] и родственных систем [3]. При этом в первом случае констатируется селективное 1,4-, а во втором—1,2-восстановление, что, однако, не может считаться достоверным из-за отсутствия спектральных данных продуктов реакций.

При восстановлении (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) цинк-медной парой было обнаружено, что промежуточным продуктом реакции является (E)-2-метил-1,3-гексадиен-5-он (X), который затем подвергается параллельному 3,4- и 1,4-восстановлению (маршруты е, ж) с образованием енонов II и III. Диенон X получается, в свою очередь, в результате стереоселективного восстановления C—Cl связи (маршрут г).



С целью установления закономерностей данной реакции нами изучена динамика восстановления в зависимости от активности цинк-медной пары, а также от температуры процесса. Во всех экспериментах молярное соотношение субстрат:цинк составляло 1:6, растворителем служил этанол. Активность цинк-медной пары варьировали изменением молярного соотношения $\text{Zn}:\text{Cu}$, которое составляло 15:1, 45:1, 75:1. Процесс восстановления контролировали по ГЖХ путем отбора и анализа проб через определенные промежутки времени. Процентное соотношение компонентов в реакционной смеси определяли методом простой нормировки. Полученные результаты приведены в графической форме на рисунке.

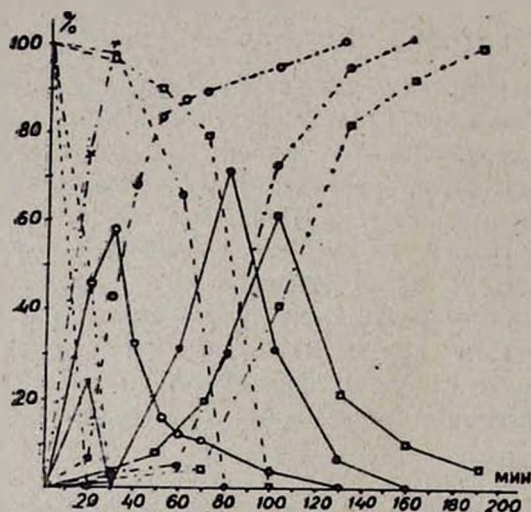


Рис. Динамика восстановления (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) цинк-медной парой при 40°: $\text{Zn}:\text{Cu}$ 15:1 (x), 45:1 (o), 75:1 (□); при 30°: $\text{Zn}:\text{Cu}$ 45:1 (●). Используемые обозначения: I (— — —), X (—), II + III (— — —).

Следует отметить, что ключевыми моментами в изучаемой реакции являются следующие: а) время полной конверсии исходного и концентрация диенона в данный момент; б) время полной конверсии диенона, т. е. продолжительность реакции; в) соотношение продуктов 3,4- и 1,4-восстановления (II, III) в процессе реакции и по окончании ее. Как видно из приведенных графиков, в случае цинк-медной пары 15:1 полная конверсия исходного соединения достигается через 20 мин, при этом соотношение $\text{X}:\text{II}+\text{III}$ составляет 24:76. В целом реакция завершается за 30 мин с соотношением $\text{II}:\text{III}$ 51:49. Следует отметить, что указанное соотношение продуктов II и III остается постоянным в процессе реакции. При уменьшении активности восстанавливающего агента (цинк:медь 45:1) полная конверсия исходного наблюдается через

30 мин, причем в этом случае соотношение X/II+III составляет 58:42. Продолжительность реакции при этом возрастает до 130 мин, приводя к смеси II и III в соотношении 52:48. Таким образом, уменьшение активности цинк-медной пары не влияет на региохимию восстановления диенона X, однако приводит к значительному возрастанию содержания промежуточного продукта X в смеси. Можно было бы ожидать, что дальнейшее понижение активности цинк-медной пары приведет к еще большему возрастанию соотношения X/(II+III), однако в случае цинк-медной пары 75:1 искомое соотношение практически не изменилось и через 100 мин оказалось равным 60:40. Продолжительность реакции при этом возросла до 220 мин.

Рассмотренные выше реакции проводились при 40°. Для того, чтобы выяснить, изменится ли концентрация диенона в смеси при понижении температуры, восстановление цинк-медной парой 45:1 было проведено также при 30°. Как оказалось, при этом имеет место возрастание соотношения X/(II+III), которое к моменту полной конверсии исходного составило 70:30. Примечательно, что понижение температуры практически не влияет на региохимию восстановления диенона X и соотношение II:III оказалось 49:51.

На основании полученных данных наиболее оптимальными условиями для получения диенона X следует считать восстановление цинк-медной парой 45:1 при 30°, для получения енонов II и III—цинк-медной парой 15:1 при 40°. В этих условиях проводилось восстановление субстратов IV и VII, что привело к образованию енонов V и VI, VIII и IX в соотношении 46:54 и 50:50, соответственно. Таким образом, судя по конечному результату, восстановление действием цинка в уксусной кислоте протекает с более высокой региоселективностью, чем в случае цинк-медной пары, причем 3,4-восстановление, приводящее к этиленразделенным енонам, значительно превалирует над 1,4-восстановлением, в результате которого образуются метиленразделенные еноны.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены в CCl_4 на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц). Химические сдвиги приведены в м. д. относительно ТМС (шкала δ), КССВ—в Гц. ИК спектры сняты в тонком слое на приборе UR-20, частоты поглощения измерены в см^{-1} . Анализ ГЖХ проведен на хроматографе ЛХМ-8 мд (модель 3) с колонками: № 1 2 м×3 мм, 5% SE-30 („Chromaton N-AW-HMDS“ 0,125—0,160 мм), № 2 1,5 м×4 мм, 5% Reoplex-400 („Chromaton N-Super“ 0,160—0,200 мм), № 3 2 м×3 мм, 5% Reoplex-400 (Chromaton N-Super“ 0,160—0,200 мм), детектор—катарометр.

(Z)-3-Хлор-2-метил-1,3-алкадиен-5-оны (I, IV, VII) синтезированы ацилированием изопропенилацетиленом по описанной методике [4].

Восстановление (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) цинком в уксусной кислоте. К суспензии 2,73 г (0,042 моля) цинковой пыли в 15 мл ледяной CH_3COOH при +15° прикапывают раствор 2,0 г (0,014 моля) I в 5 мл CH_3COOH . Через час (контроль по ГЖХ) реакционную

смесь отфильтровывают, разбавляют водой (15 мл), трижды экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные экстракты промывают насыщенным раствором соды до слабощелочной реакции, водой, затем разбавленным раствором HCl до нейтральной реакции, сушат (MgSO₄). Эфир отгоняют, остаток перегоняют. Получают 0,6 г (38%) смеси II и III, перегоняющейся при 58—64°/28 мм. Процентное соотношение II : III по ГЖХ (к. № 1, 60°, 30 мл/мин, $t_{\text{удерж.}} = 6,2$ и 7,5 мин, соответственно) составляет 73 : 27. ПМР спектр: II 1,7 ушир. с (3H, CH₃), 2,05 с (3H, CH₃CO), 2,14—2,65 м (4H, 3-CH₂, 4-CH₂), 4,68 ушир. с (2H, CH₂=); III 1,59 ушир. с (3H, CH₃), ~1,7 ушир. с (3H, CH₃), 2,02 с (3H, CH₃CO), 3,02 ушир. д (2H, CH₂, $J_{\text{CH}_2\text{CH}} = 7,0$), 5,26 расщепл. тр (1H, CH). ИК спектр: 1710 (C=O), 1643 (CH₂=C). Найдено %: C 74,75; H 11,03. C₉H₁₂O. Вычислено %: C 75,00; H 10,71.

Восстановление (Z)-3-хлор-2,6-диметил-1,3-гептадиен-5-она (IV) цинком в уксусной кислоте. Аналогично из 2,34 г (0,036 моля) цинковой пыли и 2,07 г (0,012 моля) IV получают 1,04 г (62%) смеси V и VI, т. кип. 85—88/26 мм. Процентное соотношение V : VI по ГЖХ (к. № 2, 74°, 30 мл/мин, $t_{\text{удерж.}} = 23,3$ и 27,0 мин, соответственно) составляет 72 : 28. ПМР спектр: V 1,01 д (6H, 2CH₃, $J_{\text{CH}_3\text{CH}} = 7,3$), 1,68 ушир. с (3H, 2-CH₃), 2,0—2,75 м (5H, 3-CH₂, 4-CH₂, 6-CH), 4,64 ушир. с (2H, CH₂=); VI 1,01 д (6H, 2CH₃, $J_{\text{CH}_3\text{CH}} = 7,3$), 1,57 ушир. с (3H, CH₃), ~1,68 ушир. с (3H, CH₃), 3,05 ушир. д (2H, CH₂, $J_{\text{CH}_2\text{CH}} = 7,0$), 5,28 расщепл. т (1H, 3-H). ИК спектр: 1722 (C=O), 1660 (CH₂=C). Найдено %: C 77,09; H 11,40. C₉H₁₆O. Вычислено %: H 77,14; H 11,43.

Восстановление (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-нонадиен-5-она (VII) цинком в уксусной кислоте. Аналогично из 1,95 г (0,03 моля) цинковой пыли и 1,87 г (0,01 моля) VII получают 0,89 г (58%) смеси VIII и IX, т. кип. 82—92°/20 мм. Процентное соотношение VIII : IX по ГЖХ (к. № 3, 95°, 50 мл/мин, $t_{\text{удерж.}} = 21,7$ и 23,6 мин, соответственно) составляет 84 : 16. ПМР спектр: 0,86 наруш. т (CH₃ из VIII, CH₃ из IX), 1,05—1,75 м (7-CH₂, 8-CH₂ из VIII, 7-CH₂, 8-CH₂ из IX), 2,05—2,65 м (3-CH₂, 4-CH₂, 6-CH₂ из VIII, 6-CH₂ из IX); VIII 1,68 ушир. с (3H, 2-CH₃), 4,63 ушир. с (2H, CH₂=); IX 1,58 ушир. с (3H, CH₃), ~1,68 ушир. с (3H, CH₃), 2,96 ушир. д (2H, CH₂, $J_{\text{CH}_2\text{CH}} = 7,3$), 5,24 расщепл. т (1H, 3-H). ИК спектр: 1715 (C=O), 1652 (CH₂=C). Найдено %: C 78,32; H 12,00. C₁₀H₁₈O. Вычислено %: C 77,92; H 11,69.

Восстановление (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-гексадиен-5-она (I) цинк-медной парой. 5,46 г (0,084 моля) цинковой пыли промывают 3% раствором HCl (3×10 мл), дистиллированной водой (2×10 мл), затем порциями по мере обесцвечивания добавляют 70 мл 0,08 М раствора сульфата меди (II). Образовавшуюся цинк-медную пару (молярное соотношение Zn : Cu 15 : 1) промывают дистиллированной водой (2×10 мл), этанолом (3×10 мл), добавляют 17 мл абс. этанола и при 40° прикипают раствор 2,0г (0,014 моля) I в 3 мл абс. этанола. Через 30 мин (контроль по ГЖХ) реакционную смесь охлаждают, фильтруют, осадок дважды промывают эфиром, отгоняют основное количество этанола, остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Объединенные эфир-

ные экстракты промывают водой, сушат (MgSO_4). Эфир отгоняют, остаток перегоняют. Получают 0,9 г (57%) смеси II и III с процентным соотношением по ГЖХ 51 : 49.

Восстановление (Z)-3-хлор-2,6-диметил-1,3-гептадиен-5-она (IV) цинк-медной парой. Аналогично из 1,56 г (0,024 моля) цинковой пыли, 20 мл 0,08 М раствора сульфата меди (II) (молярное соотношение $\text{Zn} : \text{Cu}$ 15 : 1) и 0,69 г (0,004 моля) IV перегонкой на воротниковой колбе получают 0,28 г (50%) смеси V и VI, температура бани $110^\circ/30$ мм. Соотношение V : VI по ГЖХ составляет 46 : 54.

Восстановление (Z)-3-хлор-2-метил-1,3-нонадиен-5-она (VII) цинк-медной парой. Аналогично из 1,56 г (0,024 моля) цинковой пыли, 20 мл 0,08 М раствора сульфата меди (II) (молярное соотношение $\text{Zn} : \text{Cu}$ 15 : 1) и 0,75 г (0,004 моля) VII перегонкой на воротниковой колбе получают 0,32 г (52%) смеси VIII и IX, температура бани $125^\circ/30$ мм. Соотношение VIII : IX по ГЖХ составляют 50 : 50.

(E)-2-Метил-1,3-гексадиен-5-он (X). Аналогично из 5,46 г (0,084 моля) цинковой пыли, 23,4 мл 0,08 М раствора сульфата меди (II) (молярное соотношение $\text{Zn} : \text{Cu}$ 45 : 1) и 2,0 г (0,014 моля) I при 30° получают 1,5 г неочищенного продукта, который хроматографируют на силикагеле (50 г, 40/100 мкм, элюент гексан : эфир, 3 : 1. Получают 0,43 г (28%) X, n_D^{20} 1,5051. Анализ ГЖХ: к. № 1, 70° , 35 мл/мин, $t_{\text{удерж.}} = 6,4$ мин. ПМР спектр: 1,83 д. д. (3H, CH_3 , $J_{\text{CH}_3\text{H-цис}} = 1,2$, $J_{\text{CH}_3\text{H-транс}} = 0,8$), 2,16 с (3H, CH_3CO), 5,31 уш. с (2H, $\text{CH}_2=$), 5,98 д (1H, 4-H, $J_{4\text{-H-3-H}} = 16,5$), 7,07 д (1H, 3-H). ИК спектр: 1685, 1665 ($\text{C}=\text{O}$, расщепл.), 1610, 1590 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$). Найдено %: C 76,38; H 9,39. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$. Вычислено %: C 76,36; H 9,09.

ՉԱԳԵՅԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

СХХХХVI. (Z)-3-քլոր-2-մեթիլ-1,3-ալկադիեն-5-ոնների վերապահման ռեֆորմերման

Գ. Գ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Է. Վ. ՌԱԲԱՅԱՆ, Ա. Ա. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Շ. Հ. ՐԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է (Z)-3-քլոր-2-մեթիլ-1,3-ալկադիեն-5-ոնների ցինկով քացախաթթվում և տարբեր աստիճանի ալտիվոթյան ցինկ-պղինձ զույգով վերականգնման ռեֆորմիման: Ցույց է տրված, որ $\text{C}-\text{Cl}$ կապի հիդրոգենոլիզի և դիենային ֆրագմենտի հետագա 3,4- և 1,4-վերականգնման հետևանքով առաջանում են 2-մեթիլ-1-ալկեն-5-ոններ և 2-մեթիլ-2-ալկեն-5-ոններ: Վերջիններս ցինկ-պղինձ զույգով վերականգնելիս առաջանում են հավասար քանակներով, իսկ ցինկ-քացախաթթվի դեպքում գերակշռում են 3,4-վերականգնման արգասիքները:

(Z)-3-Քլոր-2-մեթիլ-1,3-հեքսադիեն-5-ոնի վերականգնման դինամիկայի մանրակրկիտ ուսումնասիրությունը թույլ է տվել գտնել ռեակցիայի միջանկյալ արգասիքը՝ (E)-2-մեթիլ-1,3-հեքսադիեն-5-ոնը անջատելու պայման:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXXVI. REGIOCHEMISTRY OF (Z)-3-CHLORO-2-METHYL-1,3-ALKADIEN-5-ONES REDUCTION

G. G. MELIKIAN, E. B. BABAYAN, A. A. TOSSUNIAN and Sh. H. BADANIAN

Regiochemistry of (Z)-3-chloro-2-methyl-1,3-alkadien-5-ones reduction by zinc-acetic acid and zinc-copper couple has been investigated. It has been shown that hydrogenolysis of C—Cl bond and subsequent 3,4- and 1,4-reductions of dienic moiety result the formation of 2-methyl-1-alken-5-ones and 2-methyl-2-alken-5-ones. These products have been obtained in equal amounts when zinc-copper couple was employed, whereas the product of 3,4-reduction was found to be prevailed in the case of zinc-acetic acid. By detailed investigations of (Z)-3-chloro-2-methyl-1,3-hexadien-5-one reduction dynamics with zinc-copper couple certain conditions for isolation of reaction intermediate-(E)-2-methyl-1,3-hexadien-5-one have been found.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбинская М. И., Несмеянов А. Н., Кочетков Н. К. — Усп. хим. 1969, т. 38, с. 961.
2. Fieser L. F., Rajagopalan S., Wilson E., Tishler M. — J. Am. Chem. Soc., 1951 vol. 73, p. 4133.
3. Howe R., McQuilln F. J. — J. Chem. Soc., 1956, part V, p. 2670.
4. Меликян Г. Г., Бабаян Э. В., Баданян Ш. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 375.

Армянский химический журнал, т. 40, № 7, стр. 458—463 (1987 г.)

УДК 54/541.64+678.6:674

СВОЙСТВА ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИММ-ТРИАЗИНСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИАРИЛАТА

В. К. ПЫЖОВ, В. Е. СНЕГИРЕВ, А. Г. ГОЛЬНИК, Н. И. АСАТРЯН,
В. Н. ЗАПЛИШНЫХ и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Всесоюзный научно-исследовательский институт
медицинской промышленности, Москва

Поступило 19 III 1986

Исследованы некоторые физико-химические свойства пленок и покрытий на основе симм-триазинсодержащего полиарилата. Изучена устойчивость пленок к воздействию γ -излучения на воздухе и в инертной атмосфере; получены покрытия на металле и изучены их физико-механические свойства.

Табл. 2, рис. 1, библиограф. ссылки 6.

Ввиду комплекса ценных свойств полимеры, содержащие симм-триазинный цикл в составе макромолекул (политриазины), привлекают внимание исследователей [1, 2]. Длительное время не удавалось получить поликонденсационного типа политриазины с мол. массой, пре-