

4. Оглоблина И. П., Мокеев В. Я., Сакодинский К. И., Баранник И. Д. — Сб. «Адсорбенты, их получение, свойства и применение». М., Наука, 1978, с. 159.
5. Перри С., Амос Р., Брюер П. — Практическое руководство по жидкостной хроматографии, М., Мир., 1974, 260 с.
6. Киселев А. В., Яшин Я. И. — Газо-адсорбционная хроматография. М., Наука, 1967, с. 18.
7. Бетехтин А. Г. — Курс минералогии. М., Геологиздат, 1961, с. 286.
8. Цвет М. — Хроматографический адсорбционный анализ. М., АН СССР, 1945, 273 с.

Армянский химический журнал, т. 41. № 12, стр. 747—751 (1988 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.395+547.315.1+541.124

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CXLVI. РЕГИОХИМИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ К ЕНИНАМ.

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

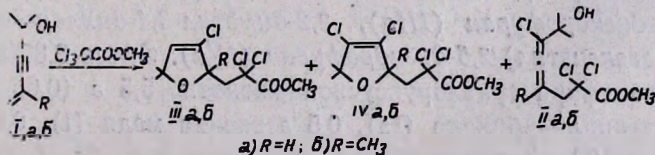
Поступило 27 VIII 1987

Исследована региохимия присоединения метилового эфира трихлоруксусной кислоты к ениновым карбинолам и диенам. Показано, что в апротонных растворителях реакция протекает региоспецифично, приводя к продуктам 1,4-присоединения—эфирам 2,2,6-трихлор-4,5-диеновых кислот.

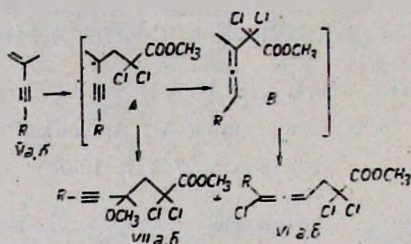
В случае диенов при реакции в метаноле наряду с продуктами 1,4-присоединения образуются также ацетиленовые эфиры, являющиеся результатом 1,2-присоединения.

Библ. ссылок 1.

Ранее нами было показано, что присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты к винил- и изопропенилацетиленам как в протонных, так и в апротонных растворителях в присутствии ионов одновалентной меди протекает региоспецифично, приводя к продуктам 1,4-присоединения—эфирам 2,2,6-трихлор-4,5-диеновых кислот [1]. С целью выявления влияния заместителя у тройной связи в енинах на региохимию присоединения в реакцию вовлечены диметилвинилэтинил-, диметил-изопропенилэтинилкарбинолы (Ia, б) и винил-, аллилизопропенилацетилены (Va, б). Установлено, что присоединение метилового эфира трихлоруксусной кислоты к карбинолам I в присутствии ионов одновалентной меди в ацетонитриле и метаноле приводит к смеси продуктов II, III и IV с преобладанием II.



Отсутствие продуктов 1,2-присоединения (или их дальнейшего превращения) свидетельствует о том, что региохимия реакции в основном аналогична взаимодействию ениновых углеводов с эфирами трихлоруксусной кислоты [1]. Побочные реакции, приводящие к образованию дигидрофуранов III и IV, связаны с наличием в субстратах гидроксильной группы. Существенное отличие наблюдается при реакции метилового эфира трихлоруксусной кислоты с диенинами Va, б, где региохимия присоединения зависит от природы растворителя. Так, при проведении реакции в метаноле наряду с продуктами 1,4-присоединения—алленовыми эфирами VI—образуются также ацетиленовые эфиры VII в соотношении 3:1, являющиеся результатом 1,2-присоединения. Любопытно, что в отличие от метанола в ацетонитриле протекает региоспецифичное 1,4-присоединение, приводящее к эфирам VI. Контроль за ходом реакции методом ПМР показывает полное отсутствие продуктов 1,2-присоединения в течение всей реакции.



а) $R = CH_2=CH-$, б) $R = CH_2=CH-CH_2-$.

Исходя из полученных данных можно предположить, что в ацетонитриле переход первоначально образующегося амбидентного радикала А в В происходит очень быстро, в результате чего наблюдается исключительное образование продуктов 1,4-присоединения (VI), а в метаноле вследствие конкурирующей реакции сольволиза радикала А частично получают также продукты 1,2-присоединения (VII).

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 проводился на хроматографе ЛХМ-80 с катарометром на колонке 2000×3 мм, заполненной 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS (0,160—0,200 мкм), газ-носитель—гелий, скорость газа 50 мл/мин.

Метилловый эфир 2,2,6-трихлор-7-метил-7-гидрокси-4,5-октадиеновой кислоты (IIa), 2,2-диметил-4-хлор-5-(2',2'-дихлор-2'-карбметоксиэтил)-2,5-дигидрофуран (IIIa), 2,2-диметил-3,4-дихлор-5-(2',2'-дихлор-2'-карбметоксиэтил)-2,5-дигидрофуран (IVa). Смесь 8,85 г (0,05 моля), метилового эфира трихлоруксусной кислоты, 5,5 г (0,05 моля) диметилвинилэтилкарбинола (Ia), 0,5 г оксида меди (I), 0,5 г хлорида меди (I) в 100 мл ацетонитрила нагревают при 60—65° 6 ч. После удаления основной части ацетонитрила к остатку приливают 20 мл

воды и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают 5% раствором поташа, сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира получают 9,6 г сырой смеси IIa, IIIa и IVa в соотношении 18:1:1 (по ГЖХ), которую разделяют с помощью колоночного хроматографирования (силикагель, эфир-гексан, 1:3). При разделении 1,6 г смеси получают:

а) 1,35 г (60%) IIa. Т. кип. 128–130°/2 мм, d_4^{20} 1,3128, n_D^{20} 1,5050. Найдено %: С 41,43; Н 4,66; Cl 36,81. $C_{10}H_{13}O_3Cl_3$. Вычислено %: С 41,73; Н 4,51; Cl 37,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1740–1765 (C=O), 1930 (C=C=C). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,70 т (1H, =CH, $J=7,5$ Гц), 3,90 с (3H, CO₂CH₃), 3,25 д (2H, CH₂CCl₂, $J=7,5$ Гц), 2,40 с (1H, OH), 1,35 с (6H, (CH₃)₂C).

б) 0,1 г (5%) IIIa. n_D^{20} 1,4850. Найдено %: С 41,51; Н 4,78; Cl 37,23. $C_{10}H_{13}O_3Cl_3$. Вычислено %: С 41,73; Н 4,51; Cl 37,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1070 (COC), 1635 (C=C), 1765 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,75 д (1H, =CH, $J=2$ Гц), 4,95 м (1H, CHO, $J_1=2$ Гц, $J_2=6,0$ Гц, $J_3=7,5$ Гц), 4,05 с (3H, CO₂CH₃), 3,01–2,20 м (2H, CH₂CCl₂, $J_1=6,0$ Гц, $J_2=7,5$ Гц, $J_3=16,2$ Гц), 1,20 с (6H, (CH₃)₂C).

в) 0,03 г (3%) IVa. n_D^{20} 1,4980. Найдено %: С 37,65; Н 3,42; Cl 43,71. $C_{10}H_{12}O_3Cl_4$. Вычислено %: С 37,23; Н 3,23; Cl 44,09. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1665 (COC), 1640 (C=C), 1755 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,00 д. д (1H, CHO, $J_1=4,2$ Гц, $J_2=7,5$ Гц); 3,85 с (3H, CO₂CH₃), 3,50–2,25 м (2H, CH₂, $J_1=4,2$ Гц; $J_2=7,5$ Гц, $J_3=16,5$ Гц), 1,30 с (6H, (CH₃)₂C).

Реакция в метаноле приводит к смеси IIa, IIIa и IVa в соотношении 2,8:1,25:1 (по ГЖХ).

Метилловый эфир 2,2,6-трихлор-4,7-диметил-7-гидрокси-4,5-октадиеновой кислоты (IIб), 2,2-диметил-4-хлор-5-(2',2'-дихлор-2'-карбметоксиэтил)-2,5-дигидрофуран (IIIб), 2,2-диметил-3,4-дихлор-5-(2',2'-дихлор-2'-карбметоксиэтил)-2,5-дигидрофуран (IVб). 1. Аналогично из 8,85 г (0,05 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты, 6,2 г (0,05 моля) диметилизопропенилэтинилкарбинола (Iб) в 100 мл ацетонитрила в присутствии 0,5 г оксида меди (I) и 0,5 г хлорида меди (I) получают 12 г сырой смеси IIб, IIIб и IVб в соотношении 20:1,5:1 (по ГЖХ). При разделении 1,5 г смеси колоночным хроматографированием получают:

а) 1,2 г (64%) IIб. Т. кип. 130°/2 мм, d_4^{20} 1,3142, n_D^{20} 1,5080. Найдено %: С 43,52; Н 5,01; Cl 35,76. $C_{11}H_{15}O_3Cl_3$. Вычислено %: С 43,78; Н 4,98; Cl 35,32. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1745–1765 (C=O), 1960 (C=C=C). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,85 с (3H, CO₂CH₃), 3,20 с (2H, CH₂C=), 2,35 с (1H, OH), 1,90 с (3H, CH₃C=), 1,30 с [6H, (CH₃)₂C].

б) 0,082 г (4%) IIIб. n_D^{20} 1,4870. Найдено %: С 43,52; Н 4,79; Cl 35,12. $C_{11}H_{15}O_3Cl_3$. Вычислено %: С 43,78; Н 4,98; Cl 35,37. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1070 (COC), 1635 (C=C), 1735–1760 (C=O). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,70 с (1H, HC=), 3,95 с (3H, CO₂CH₃), 3,70 д и

3,00 д (2H, CH_2CCl_2 , $J=16,5$ Гц), 1,30 с (3H, CH_3), 1,20 с (6H, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}]$).

в) 0,05 г (2,5%) IVб. n_D^{20} 1,4995. Найдено %: С 38,95; Н 4,31; Cl 42,45. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_4$. Вычислено %: С 39,28; Н 4,17; Cl 42,26. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1080 (COC), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 1750 ($\text{C}=\text{O}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 4,05 с (3H, CO_2CH_3), 3,65 и 2,95 д (2H, CH_2CCl_2 , $J=16,5$ Гц), 1,30 с (3H, CH_3), 1,20 с (6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$).

Смесь аналогичных продуктов в соотношении 3,4 : 2,3 : 1 (по ГЖХ) получают при проведении реакции в метаноле.

Метилловый эфир 2,2,6-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой кислоты (VIa). К раствору 0,5 г оксида меди (I) и 0,5 г хлорида меди (I) в 100 мл ацетонитрила прибавляют 8,85 г (0,05 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты. Нагревают до 45° и по каплям добавляют 4,6 г (0,05 моля) винилизопропенилацетилена (Va). Перемешивают при 60— 60° 3 ч. После удаления основной части ацетонитрила реакционную смесь разбавляют 50 мл воды, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают 10% раствором поташа и высушивают сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,6 г (55%) VIa. Т. кип. $125^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 1,2270. Найдено %: С 44,65; Н 4,29; Cl 39,33. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_3$. Вычислено %: С 44,52; Н 4,08; Cl 39,53. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1628, 3090 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1745 ($\text{C}=\text{O}$), 1960 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,50—5,10 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, $J_1=10,2$ Гц, $J_2=18$ Гц, $J_3=1,5$ Гц), 3,94 с (3H, CO_2CH_3), 3,25 с (2H, CH_2), 1,90 с (3H, CH_3).

Смесь метиловых эфиров 2,2-дихлор-4-метил-4-метокси-7-иновой (VIIa) и 2,2,6-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой (VIa) кислот. В аналогичных условиях из 0,9 г (0,01 моля) винилизопропенилацетилена и 1,87 г (0,01 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты в присутствии 0,1 г оксида меди (I) и 0,1 г хлорида меди (I) в 25 мл метанола получают 2,2 г сырой смеси VIa и VIIa, которую разделяют колоночным хроматографированием и получают:

а) 0,9 г (35%) VIa.

б) 0,4 г (15%) VIIa, n_D^{20} 1,4810. Найдено %: С 50,07; Н 5,01; Cl 26,51. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 49,81; Н 5,28; Cl 26,79. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600, 1610, 3100 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1750 ($\text{C}=\text{O}$), 2220 ($\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 5,95—5,40 м (3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 3,95 с (3H, CO_2CH_3), 3,30 с (3H, OCH_3), 3,10 д и 2,95 д (2H, CH_2 , $J=16,5$ Гц), 1,35 с (3H, CH_3).

Метилловый эфир 2,2,6-трихлор-4-метил-4,5,8-нонatriеновой кислоты (VIб). Аналогично из 5,3 г (0,05 моля) аллилизопропенилацетилена и 8,85 г (0,05 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты в присутствии 0,5 г оксида меди (I) и 0,5 г хлорида меди (I) в 100 мл ацетонитрила получают 12 г (85%) VIб. Т. кип. $115^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5160, d_4^{20} 1,2310. Найдено %: С 46,72; Н 4,51; Cl 37,28. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_3$. Вычислено %: С 46,56; Н 4,58; Cl 37,56. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1635, 3095 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1735—1760 ($\text{C}=\text{O}$), 1965 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,20—5,30 кв. т. (1H, $=\text{CH}$, $J_1=7,5$ Гц, $J_2=10,2$ Гц, $J_3=19,5$ Гц).

5,20—4,80 м (2H, =CH₂), 3,85 с (3H, CO₂CH₃), 3,05 д и 2,95 д (2H, CH₂CCl₂, $J=17,2$ Гц), 2,90 д. т. (2H, CH₂C=, $J_1=7,5$ Гц, $J_2=1,5$ Гц), 1,80 с (3H, CH₃).

Смесь метиловых эфиров 2,2-дихлор-4-метил-4-метокси-8-нонен-5-иновой (VIIб) и 2,2,6-трихлор-4-метил-4,5,8-нонатриеновой (VI б) кислот. Аналогично из 1 г (0,01 моля) аллилизопропенилацетилен (Vб) и 1,87 г (0,01 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты в присутствии 0,1 г оксида меди и 0,1 г хлорида меди (I) в 20 мл метанола получают 2,6 г сырой смеси VIб и VIIб. 1,3 г разделяют с помощью колоночного хроматографирования и выделяют:

а) 0,77 г (54%) VIб.

б) 0,30 г (20%) VIIб. n_D^{20} 1,4890. Найдено %: С 51,47; Н 5,92; Cl 25,81. C₁₂H₁₀O₃Cl₂. Вычислено %: С 51,61; Н 5,74; Cl 25,45. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1640, 3095 (CH=CH₂), 1760 (C=O), 2240 (C≡C). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,15—5,50 т. кв. (1H, =CH, $J_1=4,1$ Гц, $J_2=10,5$ Гц, $J_3=18,7$ Гц), 5,45—4,85 м (2H, =CH₂, $J_1=2,6$ Гц, $J_2=10,5$ Гц, $J_3=18,7$ Гц), 3,80 с (3H, CO₂CH₃), 3,25 с (3H, OCH₃), 2,95 м (4H, CH₂C=, CH₂CCl₂), 1,40 с (3H, CH₃).

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXLVI. ԵՆԻՆԵՐԻՆ ՏՐԻԺԼՈՐԱԿՍԱՆԱԹԵՐԻ ՄԵԹԻԼԷԹԵՐԻ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԳԻՈՔԵՄԻԱՆ

Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Գ. Բ. ՕՀԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ենինային կարբինոլներին և դիենիններին տրիքլոր-թացախաթթվի մեթիլէսթերի միացման ռեգիոքիմիան: Յույց է տրված, որ ապրոտոնային լուծիչներում ընթանում է ռեգիոսպեցիֆիկ ռեակցիա բերելով 1,4-միացման արգասիքների՝ 2,2,6-տրիքլոր-4,5-դիենային թթուների:

Դիենինների դեպքում, երբ ռեակցիան սարվում է մեթանոլում, 1,4-միացման արգասիքների հետ զուգընթաց ստացվում են նաև 1,2-միացման արգույնը հանդիսացող ացետիլենային էսթերներ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS.

CXLVI. REGIOCHEMISTRY OF TRICHLOROACETIC ACID METHYLETHER ADDITION TO ENYNES

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

Regiochemistry of addition reactions of trichloroacetic acid methyl ether to enynic carbinols and dienynes has been investigated. The reaction is found to proceed regiospecifically in aprotic solvents and result in 1,4-addition products-esters of 2,2,6-trichloro-4,5-dienic acid.

In the case of dienynes, when methanol is used as a solvent, the corresponding acetylenic esters are also formed as a result of 1,2-addition process together with 1,4-addition.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Баданян Ш. О., Степанян А. Н. — Арм. хим. ж., 1974, т. 2, № 4, с. 288.