





В ИК спектрах альдегидов II присутствует очень интенсивная полоса поглощения тройной связи (в области  $2190 \text{ см}^{-1}$ ), что обусловлено наличием сопряженного карбонила и находится в соответствии с ИК спектрами  $\alpha$ -ацетиленовых и сопряженных винилацетиленовых альдегидов и кетонов [6]. Сравнением интегральных интенсивностей сигналов протона альдегидной группы в ПМР спектрах определено соотношение *цис/транс*-изомеров альдегидов II а, б 1:3.

Ацилирование карбинола Ia ацетилхлоридом приводит к ацетоксипроизводному (*транс*-конфигурация) III с высоким выходом.

Гидрированием Ia при помощи цинк-медной пары получен сопряженный триеновый спирт IV.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 (в тонком слое), спектры ПМР—на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ГМДС. ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ—8МД (I модель) с катарометром. Колонка 2 мм×8 мм, наполнитель 5% силикона SE-30 на хроматоне (0,20÷0,25 мм). Газ-носитель—гелий (40—50 мл/мин).

**2,6-Гептадиен-4-ин-1-ол (Ia).** В реакционную колбу помещают 1 л жидкого аммиака и пропускают винилацетилен. Прибавляют 25 г металлического натрия. Весь эксперимент проводят в атмосфере аргона. Через 40—50 мин, также при  $-55^\circ$ , по каплям прибавляют 46,3 г (0,5 моля) 1-хлор-2,3-эпоксипропана. Охлаждающую баню удаляют только через час после его прибавления. Еще через 3 ч термометр и входные трубки устраняют и прибавляют 33 г порошкообразного хлористого аммония двумя порциями при энергичном перемешивании. Реакционную смесь оставляют для испарения аммиака, остаток растворяют в 250 мл воды, многократно экстрагируют эфиром. Экстракты высушивают сульфатом магния, перегонкой выделяют 23,0 г (42,6%) 2,6-гептадиен-4-ин-1-ола. Т. кип.  $62^\circ/2,5 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20} 1,5480$ .  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ . Найдено %: С 77,79; Н 6,54. Вычислено %: С 77,94; Н 7,00. ИК спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3200—3500 (ОН), 3110 ( $\text{CH}_2$ ), 3030, 3060 (СН), 2200 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1600 (СН=СН);  $\delta_{\text{max}}$  960 (СН *транс*), 920 ( $=\text{CH}_2$ ). ПМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,3—6,5 м (5H, =СН); 4,17 д (2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ , 4,5 Гц); 5,05 м (1H, ОН). Смолистый остаток 19 г.

**5(1'-Циклогексен)-2-пентен-4-ин-1-ол (Ib).** Аналогично предыдущему из 9,25 г (0,1 моля) 1-хлор-2,3-эпоксипропана, 23,3 г (0,21 моля)

циклогексенилацетилену и 5 г металлического натрия получают 9 г (56, 1%) 5(1'-циклогексен)-2-гептен-3-ин-1-ола (Iб). Т. кип. 130°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5641.  $C_{11}H_{14}O$ . Найдено %: С 81,29; Н 8,46. Вычислено %: С 81,29; Н 8,46. ИК спектр,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3250—3500 (ОН), 3020 (=СН—циклогексен.), 2200 (С≡С), 1630 (С=С сопряж.);  $\delta_{max}$ , 965 (СН=, *транс*), 850 (СН=, *цис*). ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,6 м (4Н, —СН<sub>2</sub> циклич.), 2,1 м (4Н, —СН<sub>2</sub> циклич.), 3,95 м (1Н, ОН), 4,10 д (СН<sub>2</sub>ОН, 4,5 Гц) (*транс*-изомер), 4,29 д (СН<sub>2</sub>ОН, 5,5 Гц) (*цис*-изомер), 5,5 + 6,4 м (3Н, =СН). Смесь *транс/цис*-изомеров 1,9:1. Смолистый остаток 4,5 г.

2,6-Гептадиен-4-ин-1-аль (IIа). 2,16 г (0,02 моля) карбинола Ia приливают к суспензии 13,0 г (0,06 моля) хлорохромата пиридина в сухом хлористом метиле (100 мл). Наблюдается экзотермия и мгновенное почернение реакционной смеси. Через 2 ч содержимое отфильтровывают. Перегонкой выделяют 1,6 г (75, 6%) 2,6-гептадиен-4-ин-1-ола (IIб). Т. кип. 70°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,5600.  $C_7H_8O$ . Найдено %: С 79,23; Н 5,30. Вычислено %: С 79,25; Н 5,66. ИК спектр,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3115 (СН<sub>2</sub>), 3020, 3070 (СН), 2190 (С≡С, очень сильное), 2730 (СН альдегидное), 1580 (С=СН<sub>2</sub>), 1610 (С=С), 1690 (С=О);  $\delta_{max}$  970 (СН<sub>транс</sub>), 930 (=СН<sub>2</sub>). ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 10,12 д (СОН,  $J=8,0$  Гц, *цис*), 9,59 (СОН,  $J=6,7$  Гц *транс*), 6,73 м (Н<sub>Б</sub>,  $J_{AB}=15,2$  Гц, *транс*), 6,41 м (Н<sub>А</sub>) (*транс*), 5,5 + 6,1 м (3Н, СН=СН<sub>2</sub>) Смесь *транс/цис*-изомеров ≈ 3:1.

5(1'-Циклогексен)-2-пентен-4-ин-1-аль (IIб). Аналогично предыдущему из 1,62 г (0,01 моля) 5(1'-циклогексен)-2-пентен-4-ин-1-ола (Iб) синтезируют 1,0 г (62,4%) IIб. Т. кип. 120°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,5792.  $C_{10}H_{12}O$ . Найдено %: С 82,62; Н 7,62. Вычислено %: С 82,40; Н 7,50. ИК спектр,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3020 (—С=), 2740 (СН альдегидное), 2190 (С≡С, очень сильное), 1680 (С=О сопряж.), 1620 (С=С циклич.), 1585 (С=С сопряж.);  $\delta_{max}$  965 (СН *транс*), 850 (СН *цис*) ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 9,97 д (СНО,  $J=8,0$  Гц), 9,42 д. д. (СНО,  $J=6,6$  и 0,7 Гц), 5,9 ÷ 6,7 м (3Н, =СН), 1,6 м (4Н, СН<sub>2</sub> циклич. в  $\alpha$  положении), 2,0 м (4Н, СН<sub>2</sub> циклич. в  $\beta$ -положении). Смесь *транс/цис* изомеров ≈ 5:1.

1-Ацетокси-2,6-гептадиен-4-ин (III). К раствору 1,08 г (0,01 моля) карбинола Ia в эфире прибавляют 1,2 г (0,012 моля) триэтиламина. Затем при —10° прикапывают 0,94 г (0,012 моля) ацетилхлорида. Через 1,5 ч к реакционной смеси до слабкокислой реакции добавляют 10% раствор соляной кислоты. Смесь экстрагируют эфиром и объединенные экстракты высушивают сульфатом натрия. Перегонкой получают 0,84 г (77,6) 1-ацетокси-2,6-гептадиен-4-ина. Т. кип. 65°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4760.  $C_9H_{10}O_2$ . Найдено %: С 72,00; Н 6,67. Вычислено %: С 71,55; Н 6,07. ИК спектр,  $\nu_{max}$ ,  $cm^{-1}$ : 3020, 3050 (=СН), 3110 (СН<sub>2</sub>), 2210 (С≡С), 1720—1740 (С=О), 1640 (С=С конц.), 1600 (С=С), 1220—1265 (С—О);  $\delta_{max}$  960 (С—Н *транс*), 920 (=СН<sub>2</sub>). ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 2,02 с (3Н, ОСН<sub>3</sub>), 4,60 д (2Н, ОСН<sub>3</sub>,  $J=5,0$  Гц), 6,12 м (1Н, Н<sub>А</sub>,  $J_{AB}=16,0$  Гц), 5,83 м (1Н, Н<sub>Б</sub>), 5,35 + 6,10 м (3Н, СН=СН<sub>2</sub>). *Транс*-изомер.

2,4,6-Гептатриен-1-ол (IV). К нагретой до кипения суспензии 17,65 г (0,277 моля) цинка в 6 мл дистиллированной воды в одну порцию приливают горячий раствор 4,4 г (0,026 моля)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 45 мл воды. Перемешивают 10 мин и декантируют. Содержимое колбы промывают  $2 \times 30$  мл горячей воды, добавляют горячий раствор 25 г едкого кали в 123 мл воды. Нагревают при  $90^\circ$  40 мин. Полученный катализатор промывают водой до нейтральной реакции, добавляют 60 мл 33% раствора изопропилового спирта, нагревают до кипения и прикапывают 4,76 г (0,04 моля) карбинола. Реакционную смесь фильтруют и экстрагируют эфиром. Экстракты сушат сульфатом натрия. Перегонкой получают 4,1 г (84,2%) 2,4,6-гептатриен-1-ола (IV). Т. кип.  $82^\circ/3$  мм, п.° 1,5598.  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ . Найдено %: С 76,21; Н 9,26. Вычислено %: С 76,35; Н 9,09. ИК спектр,  $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3200—3500 (ОН), 3100 ( $\text{CH}_2$ ), 3010, 3140 (СН), 1630 (С=С), 1610 (С=С $_2$ ), 1565 (С=С, дисопряж.);  $\delta_{\text{max}}$  910, 950, 960 (С=С $_2$ ).

ՉՀԱԳՆՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXLI. ԴԻՎԻՆԻԼԱԿԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ, ՆՐԱՆՑ ՕՔՍՈ- ԵՎ ԱՑԵՏՔՍԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

S. S. ՄԻՆԱՍՅԱՆ. Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Վինիլ- և ցիկլոհեքսենիլացետիլենների և էպիքլորհիդրինի փոխազդեցության մասին և ն ղիվինիլացետիլենային կարբինոլների՝ 2,6-հեպտադիեն-1-ին-1-օլ և 5 (1-ցիկլոհեքսեն)-2-պենտեն-3-ին-1-օլ: Վերջիններս հեշտուկթյամբ օքսիդանում են պիրիդինի քլորոքրոմատով առաջացնելով համապատասխան չհագեցած ալդեհիդներ, իսկ ացետիլքլորիդով ացետիլացվում են մինչև ացետօքսիածանցյալներ:

Նույն է տրված ստացված կարբինոլների հիդրոգենացման հնարավորուկթյունը մինչև տրիենոլներ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXLI. SYNTHESIS OF DIVINYLACETYLENIC CARBINOLS, THEIR OXO- AND ACETOXYDERIVATIVES

T. T. MINASSIAN, H. A. PANCISSIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that the interaction of vinyl and cyclohexenyl-acetylenes with epichlorohydrin leads to the formation of the corresponding divinylcarbinols: 2,6-heptadien-4-yn-1-ol and 5 (1-cyclohexen)-2-penten-3 yn-1-ol. They readily oxidize by pyridine chlorochromate resulting in the formation of the corresponding unsaturated aldehydes. Acetylation by acetyl chloride leads to the acetyl derivatives. The possibility of hydrogenation of the synthesized carbinols resulting in the formation of the corresponding trienols has also been shown.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 703522 (1979), СССР/Баданян Ш. О., Минасян Т. Т., Чобанян Ж. А.—  
Бюлл. изобр. 1979, № 46.
2. Авт. свид. 789495 (1980), СССР/Баданян Ш. О., Минасян Т. Т.—Бюлл. изобр. 1980,  
№ 47.
3. Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7,  
с. 424.
4. Авт. свид. 1133256 (1983), СССР/Баданян Ш. О., Ворсканян С. А., Чобанян  
Ж. А.—Бюлл. изобр. 1985, № 1.
5. Brandsma L.—Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Co., Amster-  
dam, London, N. Y., 1971, p. 63.
6. Минасян Т. Т.—Реакции ениновых соединений с хлорохроматом пиридина и хро-  
милхлоридом. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван,  
1984, с. 67.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 8, стр. 482—486 (1988 г.)*

УДК 547.592.2+547.592.3+547.592.13

### СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АНГИДРИДА 3-ХЛОР-Δ<sup>4</sup>-ЦИКЛОГЕКСЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. П. АВАГЯН, Н. Г. МАРТИРОСЯН и Э. С. ВОСКАНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 VII 1986

Конденсацией 1-хлор-1,3-бутадиена—отхода производства хлоропрена—с малеиновым ангидридом получен аддукт с выходом до 50%. Дегидрохлорированием аддукта триэтиламинол получен ангидрид 1,4-циклогексадиен-1,2-дикарбонической кислоты, а нагреванием с 5% раствором едкого натра при 80° с последующей кислотной обработкой—1,4-циклогексадиен-1-карбоновая кислота. Показано, что кипячение аддукта в абс. метиловом спирте приводит к образованию диметилового эфира 3-хлор-Δ<sup>4</sup>-циклогексен-1,2-дикарбонической кислоты, дегидрохлорированием которого получены диметилвые эфиры изомерных 1,4-, 2,6-, 3,5- и 2,4-циклогексадиен-1,2-дикарбонических кислот с преобладанием последнего.

Библ. ссылок 7.

Известно [1], что 2-галогензамещенные бутадиены легко вступают в конденсацию с малеиновым ангидридом, образуя аддукты почти с количественными выходами. Аддукт, полученный из 2-хлор-1,3-бутадиена, выпускаемого в промышленном масштабе, получил широкое применение в качестве основы для ненасыщенных полиэфирных смол, отвердителя эпоксидных смол и др. [2].

В отличие от 2-галогензамещенных бутадиенов свойства аддукта на основе 1-галогензамещенных бутадиенов мало изучены.

Онищенко и др. показали [3], что лишь *транс*-изомер 1-хлор-1,3-бутадиена (*α*-хлоропрена) вступает в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом (50—55°, 12 ч) с образованием аддукта, выход которого не превышает 10% (отвечает содержанию *транс*-изомера). Свойства полученного аддукта из-за трудности его получения и низкого выхода не исследовались.