

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛІ. СИНТЕЗ 2,5-ДИМЕТИЛ-2-ИЗОПРОПИЛ-2,3-ДИГИДРОФУРАНА— ФЕРОМОНА NYLECOETUS DERMESTOIDES L И МИРЦЕНОЛА

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

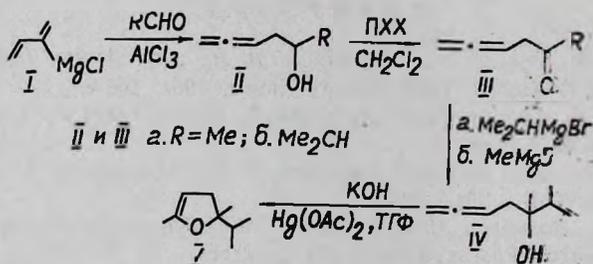
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 VI 1989

Предложена принципиально новая схема синтеза феромона кожистокрылого корабельщика, включающая получение и циклизацию β-алленового спирта в присутствии порошкообразного едкого кали или ацетата ртути в тетрагидрофуране. Осуществлен синтез природного монопропенового спирта—мирценола.

Библ. ссылок 5.

Известно, что реакция 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида с альдегидами в присутствии хлористого алюминия протекает региоселективно с образованием алленовых спиртов [1]. Оказалось, что взаимодействие реактива Гриньяра I с ацетальдегидом и изомаляным альдегидом также приводит к образованию β-алленовых спиртов IIa, б, которые, как было показано, гладко окисляются пиридинийхлорохроматом (ПХХ) в среде хлористого метилена с образованием β-кеталленов IIIa, б, соответственно. Затем кетон IIIa был вовлечен в реакцию с изопропилмагнийбромидом, а IIIб—с метилмагниййодидом. В обоих случаях продуктом реакций оказался гомоалленовый спирт IV.



Далее мы попытались перевести β-алленовый спирт IV в дигидрофуран V в присутствии каталитического количества едкого кали [2]. Оказалось, что в этом случае в отличие от [2] циклизация имеет место в сравнительно более жестких условиях, при нагревании карбинола IV в запаянной ампуле в присутствии едкого кали при 110—120° в течение 15—20 мин (контроль хроматографический).

Выяснилось, что циклизация β-алленового спирта IV протекает также в присутствии ацетата ртути в тетрагидрофуране с последующим восстановлением промежуточного ртутьорганического соединения боргидридом натрия с образованием дигидрофурана V—полового феромона женских особей жучка *N. dermestoides* L.

соединения IIIa. Реакция протекает экзотермично. Через 2,5—3 ч (хроматографический контроль) реакционную смесь фильтруют, растворитель удаляют, остаток перегоняют. Получают 3,46 г (72%) соединения IIIa. Т. кип. 51—52°/20 мм, n_D^{20} 1,4605. Найдено, %: С 74,83; Н 8,57. C_6H_8O . Вычислено, %: С 75,00; Н 8,33. ИК спектр, ν , cm^{-1} 1705 (C=O), 1965, 860 ($CH_2=C=CH$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 2,1 с (3Н, CH_3), 3,04 з т (2Н, $COCH_2$, $J=7,2$ и $3,0$ Гц), 4,71 д т (2Н, $CH_2=$, $J=6,0$ и $3,0$ Гц), 4,95—5,4 м (1Н, $CH=$).

2-Метил-5,6-гептадиен-3-он (IIIб). Аналогично вышеописанному из 10,8 г (0,05 моля) ПХХ и 4,16 г (0,033 моля) соединении IIб выделяют 3,03 г (74%) IIIб. Т. кип. 65—66°/16 мм, n_D^{20} 1,4612. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1715 (C=O), 1970, 860 ($CH_2=C=CH$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 1,07 д (3Н, $2CH_3$, $J=6,8$ Гц), 2,64 септет (1Н, CH), 3,12 д т (2Н, CH_2 , $J=7,1$ и $3,0$ Гц), 4,7 д т (2Н, $CH_2=$, $J=6,0$ и $3,0$ Гц), 5,02—5,5 м (1Н, $CH=$).

2,3-Диметил-5,6-гептадиен-3-ол (IV). а). К реактиву Гриньяра, полученному из 2,5 г (0,02 моля) изопропилбромиды и 0,5 г (0,02 моля) магния в эфире, в инертной атмосфере при $-10 \div 15^\circ$ прибавляют по каплям 1,92 г (0,02 моля) соединения IIIa. Оставляют до комнатной температуры и продолжают перемешивание ещё 2 ч. Гидролизуют насыщенным раствором хлористого аммония, экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают над сульфатом магния. После удаления растворителя выделяют 1,85 г (66%) соединения IV. Т. кип. 77—78°/15 мм, n_D^{20} 1,4722. Найдено, %: С 77,09; Н 11,42. $C_9H_{16}O$. Вычислено, %: С 77,14; Н 11,42. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3320—3560 (ОН), 3070, 1960, 855 ($CH_2=C=CH$). ПМР спектр, (CCl_4), δ , м. д.: 0,87 д (3Н, $CHCH_3$, $J=7,0$ Гц), 0,9 д (3Н, $CHCH_3$, $J=7,0$ Гц), 1,04 с (3Н, CCN_3), 1,35—1,84 м (1Н, CH), 1,75 с (ОН), 2,22 д т (2Н, CH_2 , $J=8,0$ и $2,9$ Гц), 4,65 д т (2Н, $CH_2=$, $J=6,8$ и $2,9$ Гц), 5,16 м (1Н, $CH=$).

б). К реактиву Гриньяра, полученному из 0,48 г (0,02 моля) магния и 2,84 г (0,02 моля) метилйодида, аналогично предыдущему добавляют 2,48 г (0,02 моля) IIIб и получают 1,7 г (61%), соединения IV. Т. кип. 76—77°/15 мм, n_D^{20} 1,4720.

2,5-Диметил-2-изопропил-2,3-дигидрофуран (V). а). 1,0 г β -алленового спирта IV нагревают в запаянной ампуле в присутствии каталитического количества порошкообразного едкого кали в течение 15—20 мин, после чего перегоняют. Получают 0,71 г (71%) дигидрофурана V. Т. кип. 53—54°/25 мм, n_D^{20} 1,4422. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3090, 1675, 1100, 1040. ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 0,85 д (3Н, $CHCH_3$, $J=7,0$ Гц), 0,87 д (3Н, $CHCH_3$, $J=7,0$ Гц), 1,17 с (3Н, CH_3), 1,65 м (3Н, $=CCH_3$), 1,57—2,17 м (3Н, CH_2 , CH), 4,28 уш. с. (1Н, $=CH$).

б). К 3,2 г (0,01 моля) ацетата ртути в 15 мл тетрагидрофурана прибавляют 1,4 г (0,01 моля) алленового спирта IV. Перемешивают 1 ч при 20—25°, после чего восстанавливают 0,5 г порошкообразного боргидрида натрия. После обычной обработки выделяют 0,85 г (61%) V.

1-Бром-4-метилен-5-гексен (VI). К смеси 12,5 г (0,05 моля) 1-йод-3-бромпропана и 1,1 г дилитийтетрахлорокупрата в 15 мл тетрагидрофурана при 20—25° в токе аргона по каплям прибавляют 0,05 моля реактива Гриньяра I. Перемешивают при этой температуре 3 ч. охлаждают до -5÷10° и гидролизуют 15 мл 10% раствора соляной кислоты, экстрагируют эфиром, промывают водой, высушивают сульфатом магния. После удаления растворителя перегоняют. Получают 6,13 г (70%) соединения VI. Т. кип. 61—62°/20 мм, n_D^{20} 1,4940. Найдено, %: Br 45,92. C₇H₁₁Br. Вычислено, %: Br 45,71. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3095, 3015, 1630, 1595, 995, 910, 860 (CH₂=CH—C=CH₂). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 1,65—2,5 м (4H, 2CH₂), 3,45 т (2H, CH₂Br, J=6,0 Гц), 4,92—5,35 м (4H, 2CH₂=), 6,28 д. д (1H, CH₂=CH, J=17,2 и 10,2 Гц).

2-Метил-6-метилен-7-октен-2-ол (VII). К реактиву Гриньяра, полученному из 1,5 г (0,06 моля) магния и 7,0 г (0,04 моля) 4-метилен-5-гексенилбромида (VI) в 20 мл ТГФ (инициируют дибромэтаном), при -10÷15° прибавляют по каплям 2,3 г (0,04 моля) ацетона. После обычной обработки получают 3,5 г (57%) соединения VII. Т. кип. 87—88°/12 мм, n_D^{20} 1,4700. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3250—3530 (OH), 3090, 1630, 1590, 990, 895 (сопр. диен.). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 1,12 с (6H, 2CH₃), 1,3—2,5 м (7H, 3CH₂ и OH), 4,9—5,3 м (4H, 2CH₂=), 6,37 д. д (1H, =CH, J=18,0 и 10,8 Гц), Лит. данные [5].

ՉԶԱԳԵՑՎԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CL1. ՄԻՐԵՑԵՆՈՒ ԵՎ 2,5-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ԻՋՈՊՐՈՊԻԼ-2,3-ԴԻԿԻԲՐՈՅՆՈՒՐԱՆԻ

H. DERMESTOIDES L. ՖԵՐՈՄՈՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

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

Առաջարկվել է H. dermestoides L. ֆերոմոնի սինթեզի սկզբնափուլին նոր սխեմա՝ β-ալենային սպիրտի ստացմամբ և ցիկլացմամբ փոշի կալիումի հիդրօքսիդի կամ սնդիկի ացետատի ներկայությամբ տետրահիդրոֆուրանում: Իրականացվել է մոնոտերպենային սպիրտի՝ միրցենոլի սինթեզը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CL1. THE SYNTHESIS OF 2,5-DIMETHYL-2-ISOPROPYL-2,3-DIHYDROFURAN
A PHEROMONE OF H. DERMESTOIDES L. AND MYRCENOL

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

A novel scheme of H. dermestoides L. pheromon synthesis, including preparation and cyclization of β-allenic alcohol in the presence of potassium hydroxide or mercury acetate in THF solution has been elaborated. Natural monoterpenol—myrcenol has been synthesized.

Լ Ի Թ Ե Ր Ա Մ Ր Ա

1. Nunomoto S., Yamashita Y. — J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 26, p. 4788.
2. Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 424.

3. Пашаян А. А., Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 133.
4. Mori K., Ebata T., Takachi S. — Tetrah., 1984, v. 40, № 10, p. 1671.
5. Vig O. P., Bhugat R., Urmil R., Jatinder K. — J. Inol. Chem. Soc., 1973, v. 5), № 5, p. 329.

Армянский химический журнал, т. 43, № 3, стр. 182—186 (1990 г.)

УДК 547.841

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

С. Г. ГРИГОРЯН, К. Г. АВЕТИСЯН, А. В. АРУТЮНЯН и А. А. МАТНИШЯН
Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван

Поступило 11 X 1988

Взаимодействием аллилового спирта с пропаргиловым спиртом в присутствии гомогенной каталитической системы $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ получен циклический кеталь—2,5-диметил-2,5-бис(2-пропенилокси)-1,4-диоксан. В отсутствие пропаргилового спирта образуется исключительно диаллиловый эфир, а в присутствии насыщенных спиртов наряду с диаллиловым—смешанные аллиловые эфиры.

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

Ранее было показано, что пропаргиловый спирт в присутствии гомогенной каталитической системы $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ образует производное 1,4-диоксана и полисопряженный полимер [1].

В отличие от ацетиленовых спиртов, в случае которых преимущественным направлением реакции является присоединение спиртовых групп к тройной связи [2], превращение аллилового спирта под действием вышеуказанной каталитической системы приводит преимущественно к диаллиловому эфиру. Показано, что окись ртути при нагревании с аллиловым спиртом образует органическое соединение ртути сложного состава, содержащее 50% ртути. Последнее растворяется в аллиловом спирте и проявляет высокую каталитическую активность в реакции образования диаллилового эфира.

Образование эфиров насыщенных спиртов имеет место в присутствии гомогенных комплексов ртути. Так, этанол и пропанол в присутствии $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ образуют эфиры с очень низким выходом, что связано с гетерогенным протеканием реакции. Использование гомогенной системы на основе бисфенилацетилениды ртути приводит к повышению выхода в 10 раз (табл.).

При взаимодействии аллилового спирта с насыщенными спиртами в присутствии $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ образуются симметричные и несимметричные эфиры, причем доминирующим продуктом реакции, по данным ГЖХ, является диаллиловый эфир.

Аллиловый спирт с пропаргиловым спиртом в присутствии $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ образует производное 1,4-диоксана—2,5-диметил-2,5-бис(2-пропенилокси)-1,4-диоксан (I).