

ДИЕН-АЛЛЕНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА ПРИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ БРОМИРОВАНИИ АДДУКТОВ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ЕНИНОВЫХ α -СПИРТОВ

О. А. ГАРИБЯН, А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 1 XI 1991

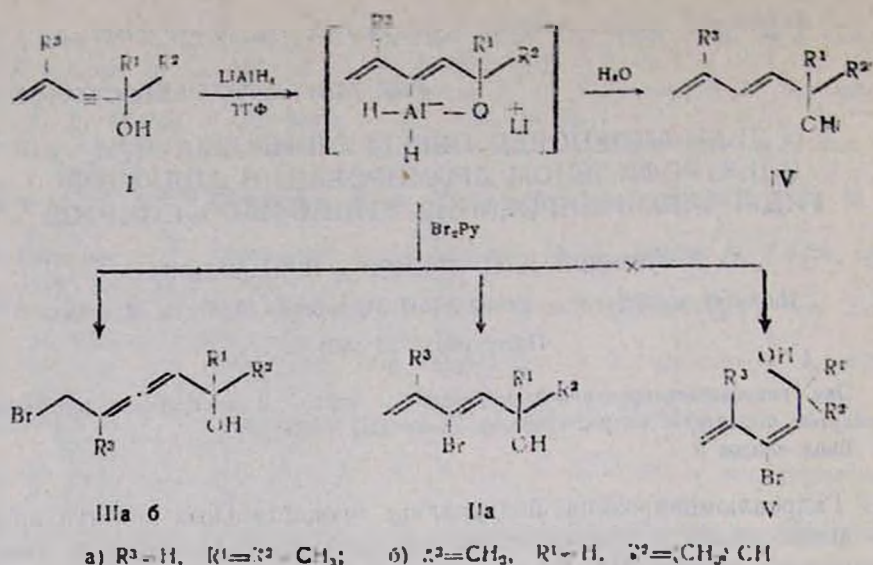
При гидроалюминировании-бромировании винил- и изопропенилацетиленовых α -спиртов выделен и охарактеризован алленовый галогенид.

Библ. ссылок 6.

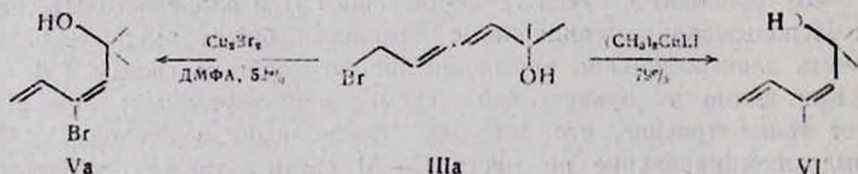
Гидроалюминирование-йодирование пропаргильных спиртов широко использовано в стереоселективном построении замещенных *транс*-аллиловых спиртов [1]. В случае винилпропаргильных спиртов на стадии йодирования промежуточных алюминатов происходит инверсия конфигурации двойной связи с образованием *цис*- и *транс*-йоддиенолов [2]. Предполагая, что нарушение стереоселективности связано с применением объемистой молекулы йода, мы попытались в качестве электрофила использовать бром. Пример гидроалюминирования-бромирования замещенного пропаргильного спирта описан в работе [3].

Показано, что гидроалюминирование енинолов I алюмогидридом лития в ТГФ при 0—10° с последующим расщеплением промежуточного алюмината тетрагидрофурановым раствором пиридинпербромадида при —78° приводит к смеси *транс*-диенового II и алленового III спиртов. Использование пиридинового комплекса брома имело цель исключить электрофильное присоединение по двойным связям [4].

Как видно из приведенной схемы, промежуточный алюминат имеет *транс*-строение, что доказано гидролизом в диенол IV [2]. Бромдеалюминирование по месту C—Al связи также стереоселективно с сохранением конфигурации. *цис*-Бромдиенол V, который мог бы образоваться в результате инверсии геометрии [2], не был обнаружен. Таким образом, в отличие от йодирования, бромирование промежуточных алюминатов протекает с сохранением конфигурации. Однако наибольший интерес представляет образование алленового бромспирта III в качестве основного (85%) случае Ia и практически единственного (>95%) в случае Ib продукта реакции. Подобное перемещение реакционного центра совершенно не наблюдалось при йоддеалюминировании. Большая склонность енинола Ib к алленообразованию объясняется содействием электродонорной метильной группы электрофильной атаке на конечный углеродный атом винильной группы.



Установление геометрии *транс*-двойной связи в соединении IIa удалось легко осуществить благодаря катализируемой бромистой медью изомеризации алленового бромида IIIa [5]. При этом был получен геометрический изомер, которому была придана *цис*-структура V на основании слабopольного сдвига H_β (7,42 м. д.) в спектре ПМР [6]. Соответственно H_β в *транс*-изомере IIa резонирует в более сильном поле (5,60 м. д.). Высокая стереоселективность образования *цис*-бромдиенола V свидетельствует о стерически контролируемой реакции 1,3-бромтропии.



На примере IIIa показано стереоселективное 1,3-заместительное метилирование диметилмедьлитием, приводящее к диенолу VI. Таким образом, алленовые бромспирты весьма перспективны для синтеза изопреноидов.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer 12B», рабочая частота 60 МГц. ИК спектры записаны на спектрометре «UR-20», масс-спектры сняты на приборе «МХ-1320» при напряжении тока 45 эВ. Значения R_f определены на пластинках «Silufol UV-254», прокладка — раствором перманганата калия.

Гидроалюминирование-бромирование 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола (Ia). К суспензии 1,368 г (0,036 моля) $LiAlH_4$ в 30 мл сухого ТГФ при 0° в атмосфере аргона прибавляют по каплям 3,3 г (0,03 моля) 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола (Ia) в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь пе-

ремешивают 2 ч при 18—20°, охлаждают и при 0° прибавляют 3,168 г (0,036 моля) этилацетата, выдерживают 0,5 ч при 0°, охлаждают до —78° и добавляют смесь 6,4 г (0,04 моля) брома и 4,8 г (0,06 моля) пиридина в 6 мл ТГФ. Перемешивают при —78—(—70°) 0,5 ч, поднимают температуру реакционной смеси до —10° и при этой температуре прибавляют поочередно 1,4 мл воды, 1,4 мл 15% раствора NaOH и 4,2 мл воды. Смесь отфильтровывают от выпавшего осадка и трижды экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают разбавленным раствором HCl, насыщенным раствором соды, рассолом и сушат MgSO₄. После удаления эфира выделяют 4,722 г смеси *транс*-4-бром-2-метил-3,5-гексадиен-2-ола (IIa) и 6-бром-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (IIIa) в соотношении 15:85 (по ПМР). 1,5 г смеси хроматографируют на 100 г силикагеля в системе гексан—ацетон от 39:1 до 9:1. Выделено 128 мг *транс*-4-бром-2-метил-3,5-гексадиен-2-ола (IIa), R_f 0,44 (гексан-эфир, 2:1). ИК спектр ν , см⁻¹, тонкий слой): 915, 975, 985, 1173, 1228, 1362, 1470, 1595, 1623, 1695, 3110, 3400. ¹H ЯМР спектр [(CD₃)₂CO] δ , м. д.: 1,45 с [6H, (CH₃)₂], 5,24 дд [1H, C₆—H, J=11,0, 1,0], 5,63 дд [1H, C₆—H, J=18,0, 1,5], 6,50 дд [1H, C₅—H, J=18,0, 11,0, 1,0], 6,55 с [1H, C₃—H]. Найдено, %: C 43,75; H 5,90; Br 41,56. C₇H₁₁BrO. Вычислено, %: C 43,98; H 5,78; Br 41,88. В процессе элюирования выделено 1078 мг 6-бром-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (IIIa), R_f 0,35 (гексан-эфир, 2:1). ИК спектр ν , см⁻¹ (слой): 905, 971, 1153, 1207, 1378, 1459, 1628, 1700, 1968, 3400. ¹H ЯМР спектр [(CD₃)₂CO] δ , м. д.: 1,35 с [6H, (CH₃)₂], 3,40 уш. с. (1H, OH), 4,11 дд (2H, CH₂Br, J=7,5, 3,0), 5,55—5,81 м (2H, C₃—H, C₄—H). Масс-спектр: 192, 190 (M⁺), 111 (M⁺—Br).

7-Бром-2,6-диметил-4,5-гексадиен-3-ол (IIIb). Гидроалюминированием 2,76 г (0,02 моля) енинола Ib, аналогично предыдущему, при 18—20° с дальнейшим бромированием 4,8 г (3 ммоль) раствором брома в смеси 3,6 мл пиридина и 6 мл ТГФ выделено 3,727 г сырого продукта. Хроматографированием на колонке в системе гексан—ацетон от 39:1 до 9:1 получено 3,071 г (70%) диенола IIIb. ИК спектр, ν , см⁻¹ (слой): 940, 1165, 1320, 1620, 1700, 1953, 3400. ¹H ЯМР спектр [(CD₃)₂CO], δ , м. д.: 1,0 д (6H, (CH₃)₂, J=6,0 Гц), 1,2—2,0 м (1H, C₂—H), 1,88 д (3H, C₆—CH₃, J=3,8 Гц), 3,72 уш. с. (1H, OH), 3,93 т (1H, C₃—H, J=6,0 Гц), 4,12 д (2H, CH₂Br, J=1,0 Гц), 5,10—5,45 м (1H C₄—H).

цис-4-Бром-2-метил-3,5-гексадиен-2-ол (Va). К раствору 86,4 мг (0,3 ммоль) Cu₂Br₂ в 5 мл ДМФА добавляют 573 мг (3 ммоль) 6-бром-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (IIIa) и перемешивают 2 дня при комнатной температуре. Добавляют 3 мл воды, осадок отфильтровывают, раствор экстрагируют эфиром. Экстракт промывают разбавленным раствором HCl, насыщенным раствором соды, водой и сушат MgSO₄. После удаления эфира остаток хроматографируют на 25 г силикагеля в системе гексан—ацетон, 29:1. Выделено 296 мг (51,7%) *цис*-4-бром-2-метил-3,5-гексадиен-2-ола (Va). R_f 0,65 (гексан-эфир, 2:1). ИК спектр, ν , см⁻¹, (тонкий слой): 940, 980, 1000, 1118, 1160, 1195, 1263, 1296, 1343, 1371, 1468, 1582, 1627, 1693, 3110, 3400. ¹H ЯМР спектр [(CD₃)₂CO] δ , м. д.: 1,32 с [6H, (CH₃)₂], 4,18 уш. с. (1H, OH),

5,30 дд (1H, C₆—H, J=11,0, 1,0), 5,47 дд (1H, C₆—H, J=16,0, 1,5), 6,25 уш.с (1H, C₃—H), 7,42 ддд (1H, C₅—H), J=16,0, 11,0, 1,0). Масс-спектр: 190, 192 (M⁺).

цис-2,4-Диметил-3,5-гексадиен-2-ол (VI). К 10 ммоль (CH₃)₂CuLi [2] в 15 мл эфира добавляют 360 мг (1,88 ммоль) 6-бром-2-метил-3,4-гексадиен-2-ола (IIIa) при —35°, перемешивают 3 ч при —10—(—30)° и оставляют на ночь при 0—(—5)°. На следующий день при —5° добавляют 2,84 г (20 ммоль) йодистого метила, перемешивают при 0—(—5)° 3 ч, оставляют при этой температуре еще на 12 ч и обрабатывают при 0° насыщенным раствором NH₄Cl. Осадок отфильтровывают, раствор трижды экстрагируют эфиром и сушат MgSO₄. После удаления эфира получают 186 мг (78,9%) *цис-2,4-диметил-3,5-гексадиен-2-ола* (VI). Данные ¹H ЯМР совпадают с описанными в работе [2].

ԵՆԻՆԱՅԻՆ α -ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԱԼՅՈՒՄԻՆԱՑՄԱՆ ԱԴՈՒԿՏՆԵՐԻ ԴԻԵՆ-ԱԼԵՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՐԱՎՈՐՈՒՄԸ ԷԼԵԿՏՐՈՑԻԼ ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Հ. Ա. ԴԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ Լ Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Վիճիկ- և իզոպրոպենիլացետիլենային α -սպիրտների հիդրոալումինաց-
ման-բրոմացման հետևանքով անջատվել և նկարագրվել է ալենային հա-
լոգենիդ:

DIEN-ALLENIC REARRANGEMENT OF ADDUCTS OF ENYNIC α -CARBINOLS HYDROALUMINATION IN ELECTROPHYLIC BROMINATION

H. A. GHARIBIAN, A. P. KHRIMIAN and Sh. H. BADANIAN

By hydroalumination-bromination of vinyl- and isopropenylacety-
lenic α -carbinols allenic halogenides have been separated and charac-
terized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Corey E. J., Katzenellenbogen J. A., Posner G. H., — J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 16, p. 4245.
2. Khrlmian A. P., Gharibian O. A., Streluz L., Wlmmier Z., Romanuk M., Badanian Sh. O. — Czech. Chem. Commun., 1989, v. 54, № 12, p. 3284.
3. Miller R. B., McGarvey G. — J. Org. Chem., 1979, v. 44, № 25, p. 4623.
4. Zweifel G., Lewis W. — J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 14, p. 2739; Miller R. B., Al-Hassan M. I. — Tetrah. Lett., 1983, v. 24, № 20, p. 2055.
5. Բադանյան Մ. Օ., Աղաբաբյան Ք. Դ., Վարդանյան Շ. Ա. — Արմ. քիմ. շ., 1972, տ. 25, № 3, с. 217.
6. Mouseran-Canet M., Mant J.-C. — Bull. Soc. chim. France, 1966, № 10, p. 3285.