

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հաշատանի թիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 547.362

ПРОТОТРОПИЯ 2,4-ГЕПТАДИИН-1-ОЛА
НА АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ АВ-17 В ОН-ФОРМЕ

С. Г. КОНЬКОВА, А. Х. ХАЧАТРЯН, М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН,
М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

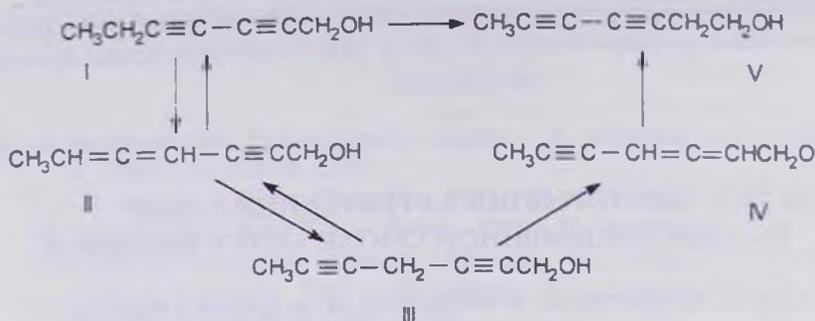
Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 IX 1995

Известно, что тройные связи могут подвергаться миграции в присутствии различных оснований [1-3]. Так, под действием амидов щелочных металлов двузамещенные ацетилены превращаются в терминальные алкины [4-9], в то время как в присутствии едких щелочей последние превращаются в производные двузамещенных ацетиленов, которые термодинамически более устойчивы. К настоящему времени общепринято, что прототропные превращения алкинов протекают через алленовые интермедиаты [3,5]. Подобным образом протекают и прототропные превращения производных диацетиленов [3,10].

Ранее [11] нами было показано, что при получении 2,4-гептадиин-1-ола из этилдиацетиленов оксиметилированием параформом в среде этилового спирта в присутствии анионообменной смолы АВ-17 в ОН-форме как побочный продукт образуется его изомер — 2,5-гептадиин-1-ол. В продолжение этих исследований с целью нахождения условий для целенаправленной изомеризации в ту или иную сторону, продукты которой имеют важное значение, в частности, для синтеза простагландинов и половых феромонов насекомых, нами изучено превращение 2,4-гептадиин-1-ола на анионообменной смоле АВ-17, имеющей

в своем составе новогенную группу $N(CH_3)_3$ и подвижную OH группу в среде алифатического спирта. При этом ожидалось, что образование β -диацетиленового спирта V будет протекать через промежуточные соединения II-IV.



При проведении прототропной изомеризации 2,4-гептадиин-1-ола нами варьировались соотношение исходного диацетиленового карбинола I в молях к количеству грамм-эквивалентов активных групп OH в ионообменной смоле, время и растворитель. Результаты опытов приведены в таблице.

Согласно данным ЯМР, ИК, УФ спектров и методу разделения с помощью препаративной тонкослойной хроматографии (ПТСХ), а также химическим превращениям продуктов изомеризации, действительно, промежуточно образуется карбинол III, который далее превращается в β -диацетиленовый карбинол V, однако наличие алленовых соединений не регистрировалось. Как и можно было ожидать, образование терминальных диацетиленовых спиртов также не зафиксировано. В тех случаях, когда, по данным ТСХ и ПМР спектра, изомеризация проходила не до конца, реакционная смесь делилась на две фракции с помощью ПТСХ на силикагели 100/40 с незакрепленным слоем и растворителями пентан: эфир (1:1). Селективное восстановление LiAlH_4 в одинаковых условиях показало, что одна из фракций восстанавливается медленно, что, согласно литературным данным [12], характерно для β -ацетиленовых спиртов и является карбинолом V. Этот факт доказан также ЯМР H^1 и C^{13} , ИК и УФ спектрами, а также превращением в E-3-гептен-5-ин-1-ол (VI).

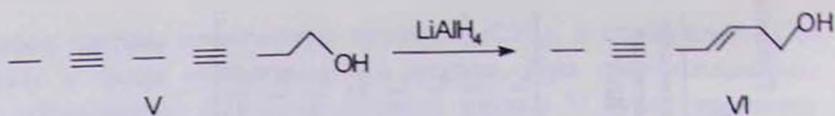
Изомеризация 2,4-гептадин-1-ола (II) в 3,5-гептадин-1-ол (V) при 50°C в этиловом спирте

№	Кол-во I, моли	Кол-во анионита, г	ПОЕ*, мг-экв на 1 г возд.сухой смолаы	Кол-во акт. групп ОН, мг-экв	Соотноше- ние I в молях к г-экв. акт. групп	Кол-во растворителя, мл	Время, ч	Относительное соотношение (I+III):V
1	0,0092	12**	3,6	17,28	1 : 1,878	14	3	0 : 1 ^а
2	0,0194	21	— " —	30,24	1 : 1,558	25	4	0 : 1 ^а
3	0,0028	3	— " —	4,32	1 : 1,542	5	5	0 : 1 ^а
4	0,098	40	4	64	1 : 0,653	82	10	0 : 1 ^а
5	0,0462	25	2,8	28	1 : 0,606	25	15	1 : 2 ^{а,б}
6	0,05	20	— " —	22,4	1 : 0,448	40	2,5	2 : 1 ^{а,б}
7	0,0555	20	4	32	1 : 0,576	40	4	2 : 1 ^{а,б}
8	0,081	34	— " —	54,4	1 : 0,671	68	5	1 : 1 ^а

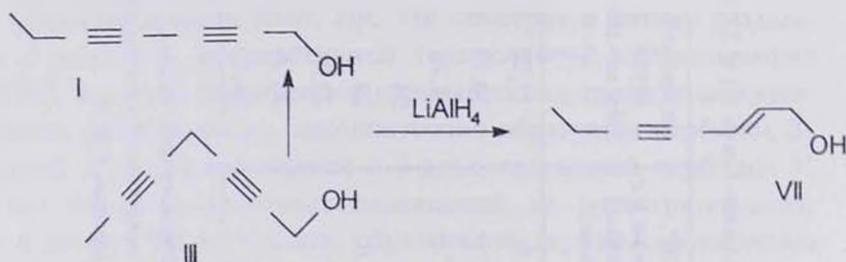
* ПОЕ — полная обменная емкость анионообменной смолы.

** 1 г анионита АВ-17, под абс. С₂Н₅ОН содержит 0,4 г воздушно-сухой смолы

а — по данным ПМР спектра, б — по данным ПТСХ.



Вторая фракция, по данным ИК, УФ и ПМР спектров, является смесью карбинола I и несопряженного спирта III. В ИК спектрах наличие карбинола III подтверждается валентными колебаниями 2261 и 2241 см^{-1} , а карбинола I — поглощением при 2160 см^{-1} . В УФ спектрах смеси карбинолов I и III имеется лишь поглощение с $\lambda_{\text{max}} 238 \text{ нм}$, тогда как сопряженный диалкиленовый спирт характеризуется двумя полосами поглощения. Все попытки разделить спирты I и III не дали положительных результатов. Причиной этого, по-видимому, является лабильность карбинола III, что было отмечено и в работе Бушби и Витхама [10]. Этим надо объяснить и тот факт, что при восстановлении второй фракции получается только енин VII, т.е. при этом карбинол III, по-видимому, изомеризуется в исходный спирт I.



Следует отметить, что прототропная изомеризация 2,4-гептадин-1-ола на анионите АВ-17 в пропиловом спирте проходит значительно медленнее, чем в этиловом. Так, при проведении изомеризации в пропиловом спирте при соотношении карбинола I в молях к количеству грамм-эквивалента активных групп OH^- , равном 1:1,2, и продолжительности контакта с смолой 15 ч при 50°C почти 70% взятого карбинола I остаются неизомеризованными. Дальнейшие исследования показали, что на выход карбинола V влияет не только растворитель, но и соотношение количеств взятого карбинола I в молях и грамм-

эквивалентов активных групп, а также продолжительность контакта с анионом. Так, при соотношении карбинола I в молях к количеству грамм-эквивалента активных групп 1:1,558 в среде этилового спирта изомеризация заканчивается в течение 4 ч (табл. оп. №2), в то время как при использовании меньших количеств анионообменной смолы требуется увеличение продолжительности контакта (табл. оп. №4).

Таким образом, наиболее оптимальными условиями изомеризации следует считать проведение реакции в этиловом спирте при соотношении молей 2,4-гептадин-1-ола и грамм-эквивалентов активных групп OH^- в анионообменной смоле АВ-17 1:0,6±0,7, температуре 50°C, времени 10 ч. При этом выход 3,5-гептадин-1-ола (V) достигает 65-75%. Для подавления изомеризации карбинола I при оксиметилировании этилдиацилтена необходимо реакцию с параформом проводить в пропиловом спирте.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах "UR-20" и "JFS-113v (Бруккер)", ЯМР спектры — на приборах "Perkin-Elmer R-12 B" (60 МГц) и "WM-250" (250 МГц). ГЖХ анализ проводили на приборе "ЛХМ-80" с пламенно-ионизационным детектором на стальной колонке ($l=2,5$ м, $d=3$ мм) с 5% "Reoplex 400" на хроматоне "N Supper" (0,16-0,2 мм), $T_{\text{кол.}}$ 180°C, $T_{\text{исп.}}$ 220°C, V_{N_2} — 24 мл/мин.

Общее описание прототропной изомеризации 2,4-гептадин-1-ола (I). К анионообменной смоле АВ-17 под абс. спиртом добавляют карбинол I в абс. спирте и перемешивают несколько часов при 50°C. Затем отфильтровывают смолу, промывают ее спиртом и после удаления растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Полученные данные приведены в таблице.

3,5-Гептадин-1-ол (V). Вышеописанным образом из 10,6 г (0,091 моля) карбинола I и 40 г анионообменной смолы АВ-17, содержащей 64 мг-экв. активных групп OH^- , в 82 мл абс. этилового спирта при 50°C в течение 10 ч получают 6,7 г (64%) карбинола V с т.кип. 83-85°C/ 4 мм; n_D^{20} 1,5302; τ уд. 12,6 мин по ГЖХ, ПМР спектр, CCl_4 , δ , м.д.: 1,93с (3H, CH_3); 2,55 т (2H, $\equiv\text{C}-\text{CH}_2$,

$J=5$ Гц); 3,73 т (2Н, $\text{CH}_2\text{-O}$, $J=5$ Гц); 3,46 ш (1Н, ОН). Спектр ЯМР¹³С (62,9 МГц, CCl_4): 4,70 (С7), 24,32 (С2), 61,10 (С1), 65,74, 66,14, 73,09, 73,15 (С3-С6). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1050, 3200-3482 (ОН), 2060 (С \equiv С). УФ спектр, λ_{max} , нм : 252,6, 270, 289.

Восстановление 3,5-гептадин-1-ола (V) LiAlH_4 . К 3,42 г (0,09 моля) LiAlH_4 в абс. эфире по каплям прибавляют раствор 6,5 г (0,06 моля) карбинола V в 100 мл абс. эфира. Смесь перемешивают при слабом кипении в течение 3,5 ч, после чего нейтрализуют обработкой последовательно водой, 15% раствором NaOH и снова водой в соотношении 1:1:3 количествами от взятого LiAlH_4 в г. Эфирный раствор сливают с осадка, промывают осадок эфиром, эфирный раствор сушат MgSO_4 . После удаления эфира и перегонки остатка под вакуумом получают 3,94 г (52,6%) E-3-гептен-5-ин-1-ола (VI) с 76% чистотой, т.кип. 68-72 °С/4 мм; τ уд. 5 мин по ГЖХ. ПМР спектр, CCl_4 , δ , м.д.: 1,93 д (3Н, CH_3 , $J=2,2$ Гц); 2,33 м (2Н, =С- CH_2); 3,64 т (2Н, $\text{CH}_2\text{-O}$, $J=5$ Гц); 4,33 ш (1Н, ОН); 5,82-6,31 д.т. (1Н, =С- CH_2 , $J=15,5$ Гц)

и 5 Гц); 5,35-5,70 д.м (1Н, $\equiv\text{C}-\frac{\text{H}}{\text{C}}$, $J=15,5$ Гц). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1630 (С=С), 2220 (С \equiv С), 3040 (СН=).

Восстановление смеси карбинолов I и III LiAlH_4 . К 1,71 г (0,045 моля) LiAlH_4 в 25 мл абс. эфира по каплям прибавляют раствор 3,4 г фракции, полученной при разделении по ПТСХ и содержащей смесь карбинолов I и III в 50 мл абс. эфира. Реакционную смесь перемешивают при слабом кипении с обратным холодильником в течение 3,5 ч, после чего обрабатывают аналогично вышеописанному опыту. После отгонки эфира из остатка перегонкой под вакуумом получают 2,1 г E-2-гептен-4-ин-1-ола (VII) с 87% чистотой, т.кип. 56°С/1мм; n_D^{20} 1,5009; τ уд. 4 мин по ГЖХ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Theron R.P., Verny M., Vessiere R. in Patai S. — The Chemistry of the carbon-carbon triple bonds. Wiley, New-York, 1978, тI, p.381.
2. Бадалян Ш.О., Мхитарян Г.Р., Киюян Ф.С., Вардапетян С.К. — Арм. хим. ж., 1980, т.33, №11, с.899.
3. Bushby R.J. — Quart. Rev. Chem. Soc., 1970, v.24(4), p.585.
4. Broun C.A., Yamashita A.J. — J. Am.Chem. Soc., 1975, v.97, p.891.
5. Macaulay S.R. — J. Org. Chem., 1980, v.45, p.734.
6. Kimmel T., Becker D. — J. Org. Chem., 1984, v.49, №13, p.2494.

8. Ремизова Л.А., Балова И.А., Фаворская И.А. — ЖОрХ, 1986, т.22, №11, с.2459.
9. Vries C.-Res. Trav. Chim., 1965, v.84, №9-10, p.1327. РЖХим., 1966, 8ж113.
10. Bushby R.J., Whitham G.H. — J. Chem. Soc., 1970, p.563.
11. Джрагацянцян М.А., Кошкова С.Г., Баданян Ш.О. — Арм. хим. ж., 1988, м.41, №6, с.384.
12. Imamoto M., Talagi Y., Kagami K., Hagashi K. — Agr. Biol. Chem., 1983, v.47, №1, p.117.