

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.315.2 + 547.391 + 547.421 + 547.473

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-АЛКАДИЕНОВ С СИСТЕМОЙ УКСУСНАЯ
КИСЛОТА-УКСУСНЫЙ АНГИДРИД, ИНИЦИИРОВАННОЕ
АЦЕТАТОМ МАРГАНЦА (III)

Г. Х. АСЛАНЯН, Д. А. МКРТЧЯՆ, Г. А. ПАНОСЯՆ и Ш. О. БАДАՆՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 12 V 1998

Изучено взаимодействие ряда 1,3-диенов (хлоропрен, 1,1-дихлор-4,4-диметил-, 2,3-диметил- и 1,1,4,4-тетраметил-1,3-бутадиены) с системой уксусная кислота-уксусный ангидрид в присутствии ацетата марганца (III). Показано, что региохимия присоединения (1,2- или 1,4-) находится в зависимости от заместителей в субстрате.

Библ. ссылок 9.

На основе реакций, инициируемых ацетатом марганца (III), разработаны разнообразные методы одностадийной функционализации непредельных соединений [1,2] — алкенов, алкинов, аренов, 1,3-алкадиенов, 1-алкен-3-инов, 1,3-алкадиинов и т.д. Детально изучены реакции этих субстратов с системами Mn(III)ацетат-Cu(II)ацетат и Mn(III)ацетат-AcOH-AcOK.

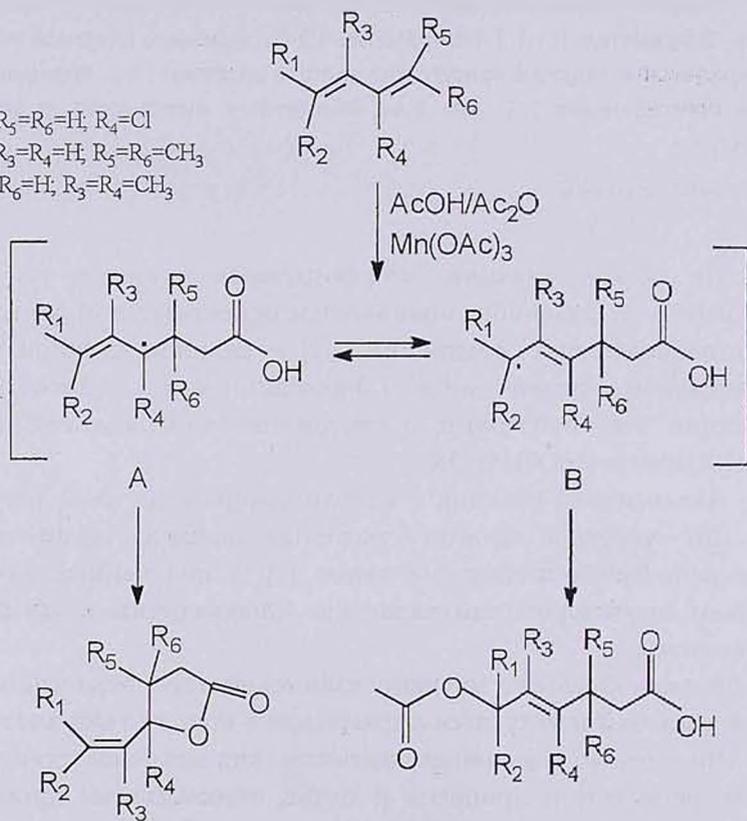
Аналогичная реакция с использованием системы ацетат марганца (III) — уксусная кислота — уксусный ангидрид осуществлена лишь для функционализации 1-алкенов [2], а полученные данные носят весьма противоречивый характер; 1,3-алкадиены в эту реакцию не вовлечены.

В данной работе изучено взаимодействие ряда диенов с уксусной кислотой и уксусным ангидридом в присутствии ацетата марганца (III) с целью выяснения синтетических возможностей таких реакций, региохимии процесса и путей стабилизации промежуточных радикал-аддуктов, содержащих в α -положении непредельные группы. В качестве модельных соединений были выбраны алкил- и галогензамещенные диены: 2-хлор-1,3-бутадиен (I), 1,1-дихлор-4,4-

диметил-1,3-бутадиен (II), 2,3-диметил-1,3-бутадиен (III) и 1,1,4,4-тетраметил-1,3-бутадиен (IV). Мы попытались вовлечь в эту реакцию 1,3-бутадиен и изопрен, однако получить воспроизводимые результаты не удалось вследствие осмоления исходных соединений.

При взаимодействии соединения I с уксусной кислотой и уксусным ангидридом, инициируемом ацетатом марганца (III), в результате 1,4-присоединения была получена 4-хлор-6-ацетокси-4-гексеновая кислота (VII). Последняя образуется в результате атаки α -карбоксиметильного радикала, генерируемого окислением уксусной кислоты, по C_1 -атому углерода двойной связи диена с последующей стабилизацией аллильного радикал-аддукта (B) по механизму переноса лиганда [3]. Полученная ацетоксикислота представляет собой смесь цис-, транс-ацетоксикислот. Соотношение изомеров, по данным ЯМР 1H (400 МГц) – 75:25. Стереохимические отнесения цис- и транс-изомеров (VII) выполнены на основе сравнения КССВ $^3J(^{13}C, ^1H)$ в спектрах ЯМР ^{13}C , полученных в режиме шумового подавления протонов с селективным возбуждением H_4 .

- I $R_1=R_2=R_3=R_5=R_6=H$; $R_4=Cl$
 II $R_1=R_2=Cl$; $R_3=R_4=H$; $R_5=R_6=CH_3$
 III $R_1=R_2=R_5=R_6=H$; $R_3=R_4=CH_3$



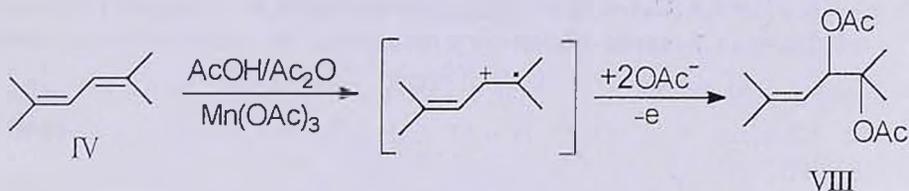
- V $R_1=R_2=R_5=R_6=H$; $R_3=R_4=CH_3$
 VI $R_1=R_2=Cl$; $R_3=R_4=H$; $R_5=R_6=CH_3$

- VII $R_1=R_2=R_3=R_5=R_6=H$; $R_4=Cl$

Известно [4], что вицинальная КССВ между ядрами ^{13}C и ^1H через двойную связь подчиняется известной закономерности для протон-протонных КССВ, т.е. $(^3J_{\text{транс}}) \approx 1,5(^3J_{\text{цис}})$. При отнесении изомеров использованы также результаты работы [5].

В аналогичных условиях в случае диенов II и III реакция в результате 1,2-присоединения привела к 4,5-диметил- (V) и 3,3-диметил-6,6-дихлор-5-гексен-4-олидам (VI). Образование γ -бутиролактонов V и VI происходит стабилизацией радикал-аддукта (A) внутримолекулярной циклизацией. Следует отметить, что полученный лактон VI является основным фрагментом для синтеза молекулы перметрина [6,7].

1,2-Присоединение имело место и в случае диена IV. Продуктом присоединения явился 2,3-диацетокси-2,5-диметил-4-гексен (VIII). Последний образуется в результате одноэлектронного окисления субстрата ацетатом марганца (III) и последующей стабилизации катион-радикала путем присоединения двух ацетоксильных групп. Аналогичная реакция ранее была изучена на примере электронодонорных алкенов [8] и 1,3-циклогексадиена [9]. Строение диацетата VIII установлено с помощью данных ЯМР и масс-спектрологии.



Таким образом, региохимия и направление взаимодействия 1,3-алкадиенов с системой $\text{Mn}(\text{III})$ ацетат- AcOH - Ac_2O зависят от заместителей в субстрате.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на спектрометрах "Varian VXR-300, XL-400" в CDCl_3 и "Perkin-Elmer P-12B" (60,0 МГц). Химические сдвиги приведены относительно сигнала ТМС, КССВ (Гц). Масс-спектры получены на спектрометре "MX-1321A" методом электронного удара и прямым вводом образца в источник ионов. ИК спектры чистых веществ сняты в тонком слое на спектрометре "UR-20". ТСХ анализ проведен на пластинках "Silufol UV-254", проявление — насыщенным раствором KMnO_4 . Для колоночной хроматографии использовали в качестве сорбента силикагель марки Silicagel L (Chemapol).

Цис-, транс-4-хлор-6-ацетоксип-4-гексеновая кислота (VII). К нагретой до 40°C смеси 10,7 г (0,04 моля) $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$, 240 мл CH_3COOH , 80 мл $(CH_3CO)_2O$ в атмосфере аргона добавляли 1,8 г (0,02 моля) 2-хлор-1,3-бутадиена и кипятили (115°C) до обесцвечивания раствора (15 мин). Охлаждали до 20°C, прибавляли воду и экстрагировали эфиром. Объединенные эфирные экстракты многократно промывали водой, сушили $MgSO_4$. Эфир упаривали в вакууме, остаток хроматографировали на силикагеле (40-100 мкм, 14 г), элюент — гексан-эфир, 4:1. Получили 0,83 г (20%) смеси ацетоксикислот VII. R_f 0,45 (ТСХ, гексан-эфир, 1:2), n_D^{18} 1,4510. Найдено, %: С 46,48; Н 5,3; Cl 17,19. $C_8H_{11}ClO_4$. Вычислено, %: С 46,77; Н 5,6; Cl 17,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400-2500, 1665 (C=C), 1710 (COOH), 1738 (OSCOCH₃). Соотношение изомеров, по данным ЯМР ¹H, составляет 75:25. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., (VII)_{цис}: 2,04 с (3H, CH₃), 2,58-2,66 м (4H, CH₂), 4,67 д (2H, OCH₂, 8,7 Гц), 5,72 т (1H, =CH), (VII)_{транс}: 2,02 с (3H, CH₃), 2,45-2,52 м (4H, CH₂), 4,58 д (2H, OCH₂, 10,2 Гц), 5,80 т (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C , м.д., (VII)_{цис}: 20,87 (CH₃), 177,92 (C₁), 31,92 (C₂), 34,34 ³J(C,H) = 4,3 (C₃), 136,69 (C₄), 121,53 (C₅), 61,35 (C₆), 171,02 (C₇). (VII)_{транс}: 20,87 (CH₃), 178,57 (C₁), 31,60 (C₂), 29,17 ³J(C,H) = 6,5 (C₃), 138,34 (C₄), 123,54 (C₅), 60,19 (C₆), 170,93 (C₇).

4,5-Диметил-5-гексен-4-олид (V). Получен по вышеприведенной методике с выходом 21%. R_f 0,6 (ТСХ, хлороформ-эфир, 4:1), n_D^{20} 1,4635. Найдено, %: С 68,57; Н 8,57. $C_8H_{12}O_2$. Вычислено, %: С 68,84; Н 8,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C); 1782 (C=O). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1,47 с (3H, 4-CH₃), 1,78 т (3H, 5-CH₃, 1,2 Гц), 1,9-2,6 м (4H, 2-CH₂, 3-CH₂), 4,85 уш-5,02 уш (2H, =CH₂).

3,3-Диметил-6,6-дихлор-5-гексен-4-олид (VI). Получен по вышеприведенной методике с выходом 22%. R_f 0,47 (ТСХ, гексан-эфир, 1:2), n_D^{20} 1,4960. Найдено, %: С 45,63; Н 4,85; Cl 33,68. $C_8H_{10}Cl_2O_2$. Вычислено, %: С 45,93; Н 4,78; Cl 33,97. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 (C=C); 1780 (C=O). Спектр ПМР, δ , м.д.: 0,87 с (3H, CH₃), 1,02 с (3H, CH₃), 2,16 с (2H, CH₂), 4,71 д (1H, OCH, 8,8 Гц), 5,87 д (1H, =CH).

2,3-Диацетокси-2,5-диметил-4-гексен (VIII). Получен по вышеприведенной методике с выходом 22,5%. R_f 0,57 (ТСХ, гексан-эфир, 1:1), n_D^{22} 1,4450. Найдено, %: С 63,15; Н 8,77. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено, %: С 68,63; Н 8,59. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (C=C), 1740 (OSCOCH₃). Спектр ПМР, δ , м.д.: 1,38 с (6H, C*-C-CH₃), 1,73 с (6H, =CCH₃), 1,87 с (3H, COCH₃), 1,96 с (3H, COCH₃), 5,11 д (1H, =CH, 9,3 Гц), 5,71 д (1H, *CH). Масс-спектр, m/z: 170 (M⁺-OSCOCH₃).

1,3-ԱԼԿԱԴԻԵՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԱՅԱԽԱԹԹՈՒ-
ՔԱՅԱԽԱՆՀԻԴՐԻԳ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԵՏ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ
ՄԱՆԳԱՆԻ (III) ԱՅԵՏԱՏՈՎ

Գ. Խ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Դ. Ա. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մի շարք 1,3-դիենների՝ 2-քլոր-, 1,1-դիքլոր-, 1,1-դիքլոր-4,4-դիմեթիլ-, 2,3-դիմեթիլ- և 1,1,4,4-տետրամեթիլ-1,3-բուտադիենների փոխազդեցությունը բաղախաթթու-բացախանհիդրիդ համակարգի հետ մանզանի (III) ացետատի ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ կախված սուբստրատի կառուցվածքից ունակցիան ընթանում է 1,2- կամ 1,4-միացման ճանապարհով:

INTERACTION OF 1,3-ALKADIENES WITH ACETIC ACID-ACETIC
ANHYDRIDE SYSTEM, INITIATED BY MANGANESE ACETATE (III)

G. Kh. ASLANYAN, D. A. MKRTCHYAN, G. A. PANOSYAN and Sh. H. BADANYAN

The interaction of some 1,3-dienes (2-chlor-1,3-butadiene, 1,1-dichlor-4,4-dimethyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene and 1,1,4,4-tetramethyl-1,3-butadiene) with acetic acid-acetic anhydride system in the presence of manganese (III) acetate has been studied.

As a result of the interaction of chloroprene with acetic acid and acetic anhydride, initiated by manganese (III) acetate, the 4-chlor-6-acetoxy-4-hexenic acid was obtained (1,4-addition). Acetoxyacid is a mixture of cis- and trans-isomers (3:1) according to NMR ¹H (400 MHz) spectral data.

Under similar conditions the 1,1-dichlor-4,4-dimethyl-1,3-butadiene and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene interact with manganese (III) acetate-acetic acid-acetic anhydride system, resulting in the formation of 1,2-addition products: 3,3-dimethyl-6,6-dichlor-5-hexene-4-olide and 4,5-dimethyl-5-hexene-4-olide. It is necessary to notice that from the lactone formed the 3,3-dimethyl-6,6-dichlor-5-hexene-4-olide is a main sinton for synthesis of permethrine.

The 1,2-addition takes place during the interaction of 1,1,4,4-tetramethyl-1,3-butadiene also resulting in 2,3-diacetoxy-2,5-dimethyl-4-hexene formation.

Thus it has been shown, that the regiochemistry and direction of interaction of 1,3-alkadienes with manganese (III) acetate-acetic acid-acetic anhydride system depends on structure of substrates.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Klein W.J. Organic synthesis by oxidation with metal compounds. Ed. W.J. Mills, C.R.H. de Jonge. New York - London. Plenum Press, 1986, p.261.
- [2] Баданян Ш.О., Меликян Г.Г., Мкртчян Д.А. // Успехи химии, 1989, т.58, с.475.
- [3] Kochi J.K. Free Radicals. New York - London - Sydney - Toronto: Wiley, 1973, v.1.
- [4] Sergeev N.M., Chertkov V.A., Tovoreshnikov V.N., Roznyatovsky V.A., Panosyan G.A., Shakhatuni A.G., Khrimian A.P. // Magn. Reson. Chem., 1991, v.29, p.762.
- [5] Vogeli U., Herz D., Von W. Philips Born // Org. Magn. Reson., 1980, v.13, p.200.
- [6] Arlt V.D., Jautelat M., Lantzsch R. // Angew. Chem., 1981, v.93, p.719.
- [7] Баданян Ш.О., Степанян А.Н., Микаелян А.Р., Овивян Э.М., Паносян Г.А. // ЖОрХ, 1997, т.33, вып.1, с.44.
- [8] Fristad W.E., Peterson J.R., Ernst A.B., Urbi G.B. // Tetrahedron. 1986, v.42, p.3429.
- [9] Меликян Г.Г., Асланян Г.Х., Паносян Г.А., Казарян П.И., Баданян Ш.О. // ЖОрХ, 1994, т.30, вып.2, с.216.