

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

547.315.1 + 547.315.2

МЕТИЛИРОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ-БРОМИРОВАНИЯ ЕНИНОВЫХ α -СПИРТОВ

О. А. ГАРИБЯН, Г. У. ПАЛИКЯН, А. С. САРДАРЯН,
Ж. А. ЧОБАНИЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

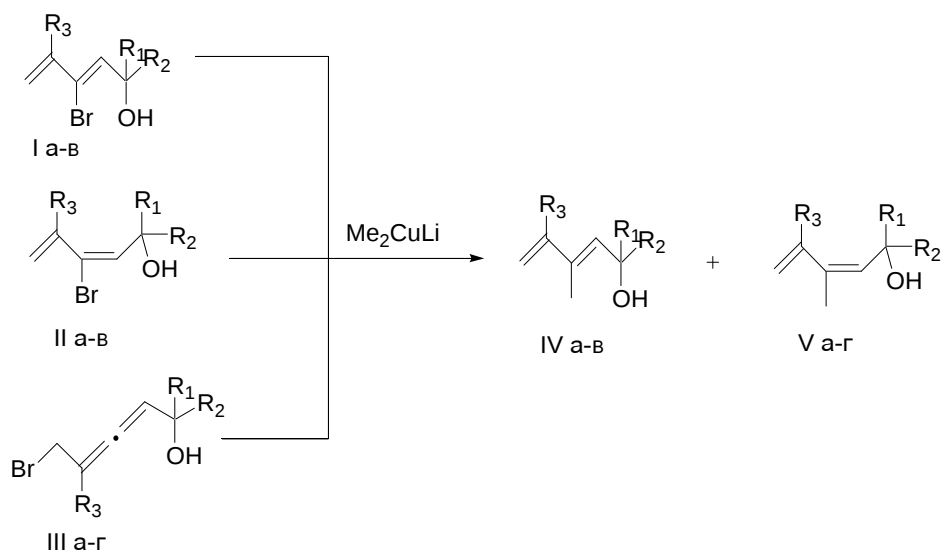
Поступило 15 XII 2003

Метилирование 3-бром-1,3-алкадиен- и 1-бром-2,3-алкадиен-5-олов диметилкупратом лития приводит к синтетически важному пути получения 3-метил-1,3(Z)-алкадиенолов.

Табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Известно, что медьорганические соединения, в частности, диалкилкупраты лития, используются в качестве нуклеофилов [1]. Они реагируют с алкил-, аллил-, винил-, арил- и ацилгалогенидами с образованием соответствующих продуктов алкилирования. Алкилирование винилгалогенидов протекает стереоселективно с сохранением конфигурации двойной связи [2-4]. При метилировании йоддиенолов диметилкупратом лития происходит почти полное обращение конфигурации двойной связи [5-7]. Имея ввиду, что изомерные йоддиенолы не всегда могут быть выделены в чистом виде, в настоящей работе мы изучили реакцию диметилмедьлития с чистыми изомерами 3-бром-1,3-алкадиен-5-олов, а также с 1-бром-2,3-алкадиен-5-олами – продуктами гидроалюминирования-бромирования ениновых α -спиртов [8,9].

Обрабатывая 3-бром-1,3(Z)-алкадиен-5-олы Ia в эфирном растворе диметилмедьлития (5 экв.) в эфире при -5°C – -15°C , получили смесь геометрических изомеров 3-метил-1,3-алкадиен-5-олов с преобладанием Z-изомера (табл.) [5-7].



a) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$, б) $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$, в) $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3 = \text{H}$, г) $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{изо} - \text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}_3 = \text{CH}_3$

3-Бром-1,3(Е)-алкадиен-5-олы IIa-в реагируют с диметилкупратом лития аналогичным образом, образуя соответствующие продукты реакции. В этом случае инверсия конфигурации двойной связи составляет 4-6%.

Таблица

Изомерный состав продуктов метилирования бромдиенолов

Исходный бромдиенол	Состав продуктов, %		Суммарный выход
	Е-изомер, IV	Z-изомер, V	
Ia	13	87	57
Iб	11	89	61
Iв	29	71	63
IIa	6	94	65
IIб	4	96	61
IIв	5	95	57
IIIa	9	91	62
IIIб	10	90	64
IIIв	6	94	69
IIIг	2	98	66

Метилирование алленовых бромдиенолов IIIa-г протекает регио- и стереоселективно, образуя 3-метил-1,3(Z)-алкадиен-5-олы с 91-98% изомерной чистотой.

Соотношение метилированных продуктов определено по ГЖХ и ПМР. Реакцией метилирования получается до 15% незамещенного

диенола, который является итогом образования медьорганического соединения. Последнее легко превращается в метилированный продукт, если до обработки к реакционной смеси добавлять йодистый метил. Эти необычные стереохимические результаты хорошо интерпретируются с учетом действий пространственных факторов в конфигурационно нестабильных диеновых металлорганических производных [7].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H записаны на приборе “Varian VXR-300”, рабочая частота 300 МГц, приведены б (м.д.) КССВ (Гц) относительно Me_4Si . ИК спектры сняты на приборе “UR-20”. ГЖХ анализ соединений осуществлен на приборе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором, стеклянная капиллярная колонка 25 м x 0,25 мм с жидкой фазой SE-30, газ-носитель – азот, скорость 3 мл/мин. ТСХ анализ проведен на пластинах “Silufol UV-254”, обнаружение – раствором KMnO_4 . Бромдиенолы получены из соответствующих ениолов путем гидроалюминирования-бромирования и анионотропной перегруппировкой алленовых бромспиртов [8,9].

Общая методика

Метилирование бромдиенолов I-III. К суспензии 19,1 г (0,1 моля) йодистой меди в 60 мл абсолютного эфира при -30° прибавили по каплям 108,7 мл 0,184 М раствора метиллита (0,2 моля) в эфире в токе аргона. Реакционную смесь нагрели до -10° и прибавили эфирный раствор 0,025 моля бромдиенола, перемешали при 0° – 5° 2 ч, оставили на ночь при 0° . Затем прибавили 7,1 г (0,05 моля) йодистого метила, перемешали при 0° – 5° 1 ч, оставили при 0° и на следующий день обработали насыщенным раствором хлористого аммония при 0° . Отфильтровали осадок, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили сернокислым магнием и после удаления растворителя перегнали в вакууме. С помощью ГЖХ и ПМР идентифицированы следующие соединения:

(2E)-3-Метил-2,4-пентадиен-1-ол IVa: $T_{\text{кип.}} 44-46^\circ/1 \text{ мм}$, ЯМР ^1H : 1,72 (3H, с, $\text{C}_3\text{-CH}_3$), 4,12 (1H, уш. с., OH), 4,20 (2H, д, $J=5,4$; $\text{C}_1\text{-H}$), 4,98 (1H, дд, $J_1=10,7$; $J_2=1,6$; $\text{C}_5\text{-H}$), 5,14 (1H, дд, $J=17,4$; $\text{C}_5\text{-H}$), 5,58 (1H, т, $\text{C}_2\text{-H}$), 6,32 (1H, дд, $\text{C}_4\text{-H}$) [10].

(2Z)-3-Метил-2,4-пентадиен-1-ол Va: $T_{\text{кип.}} 44-46^\circ/1 \text{ мм}$, ЯМР ^1H : 1,80 (3H, с, $\text{C}_3\text{-CH}_3$), 3,82 (1H, уш. с., OH), 4,19 (2H, д, $J=6,8$; $\text{C}_1\text{-H}$), 5,10 (1H, дд, $J_1=10,8$; $J_2=1,5$; $\text{C}_5\text{-H}$), 5,22 (1H, дд, $J=17,3$; $\text{C}_5\text{-H}$), 5,51 (1H, т, $\text{C}_2\text{-H}$), 6,70 (1H, дд, $\text{C}_4\text{-H}$) [10].

(3E)-4-Метил-3,5-гексадиен-2-ол IVб: $T_{\text{кип.}} 71-73^\circ/4 \text{ мм}$, ЯМР ^1H : 1,20 (3H, д, $J=6,4$; $\text{C}_1\text{-H}$), 1,74 (3H, с, $\text{C}_4\text{-CH}_3$), 4,23 (1H, уш. с., OH), 4,62

(1H, м, C₂-H), 4,98 (1H, дд, J₁=10,8; J₂=1,0; C₆-H), 5,14 (1H, дд, J=17,0; C₆-H), 5,43 (1H, д, J=7,5; C₃-H), 6,29 (1H, дд, C₅-H) [11].

(3Z)-4-Метил-3,5-гексадиен-2-ол Vб: T_{кип.} 71-73°/4 мм, ЯМР ¹H: 1,19 (3H, д, J=6,5; C₁-H), 1,77 (3H, с, C₄-CH₃), 4,08 (1H, уш. с., OH), 4,74 (1H, м, C₂-H), 5,10 (1H, дд, J₁=10,8; J₂=1,4; C₆-H), 5,21 (1H, дд, J=17,2; C₆-H), 5,34 (1H, д, J=7,5; C₃-H), 6,70 (1H, дд, C₅-H) [11].

(3E)-2,4-Диметил-3,5-гексадиен-2-ол IVв: T_{кип.} 64-66°/2 мм, ЯМР ¹H: 0,93 (6H, с, C₁-H, C₂-CH₃), 1,52 (3H, с, C₄-CH₃), 3,60 (1H, уш. с., OH), 4,52 (1H, д, J=12,0; C₆-H), 4,75 (1H, д, J=17; C₆-H), 5,25 (1H, м, C₃-H), 5,95 (1H, дд, C₅-H) [5].

(3Z)-2,4-Диметил-3,5-гексадиен-2-ол Vв: T_{кип.} 64-66°/2 мм, ЯМР ¹H: 1,31 (6H, с, C₁-H, C₂-CH₃), 1,80 (3H, с, C₄-CH₃), 4,80 (1H, уш. с., OH), 5,10 (1H, д, J=12,0; C₆-H), 5,17 (1H, д, J=17; C₆-H), 5,55 (1H, м, C₃-H), 7,45 (1H, дд, C₅-H) [5].

(4Z)-2,5,6-Триметил-4,6-гептадиен-3-ол Vг: T_{кип.} 57-59°/2 мм, ЯМР ¹H: 0,86 и 0,95 (6H, д, J=6,2; C₁-H, C₂-CH₃), 1,65 (1H, м, C₂-H), 1,82 (6H, с, C₅-C₃, C₆-CH₃), 4,01 (1H, т, J=6,5; C₃-H), 4,73 (1H, д, J=1,2; C₇-H), 4,91 (1H, д, C₇-H), 5,21 (1H, д, C₄-H) [7].

ԵՆԻՆԱՅԻՆ α -ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԱԼՅՈՒՄԻՆԱՑՄԱՆ-ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՄԵԹԻԼԱՑՈՒՄԸ

Հ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Գ. Ու. ՓԱԼԻԿՅԱՆ, Ա. Ս. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ,
Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Լիթիումի դիմեթիլկուպրատով 3-բրոմ-1,3-ալկադիեն- և 1-բրոմ-2,3-ալկադիեն-5-ոլերի մեթիլացումը բերում է սինթետիկ տեսակետից կարևոր 3-մեթիլ-1,3(Z)-ալկադիեն-5-ոլերի ստացման եղանակի:

METHYLATION OF HYDROALUMINATION-BROMINATION PRODUCTS OF ENYNIQUE α -ALCOHOLS

O. A. GHARIBYAN, G. U. PALIKYAN, A. S. SARDARYAN,
J. A. CHOBANYAN and Sh. H. BADANYAN

Methylation of 3-brom-2,3-alkadiene-5-ols and 1-brom-2,3-alkadiene-5-ols by lithium dimethylcuprate leads to a synthetically important route of obtaining 3-methyl-1,3(Z)-alkadienols.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Posner G.H. An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents. New York, Wiley, 1980.
- [2] Corey E.J., Posner G.H. // J.Am.Chem.Soc., 1967, v.89, p.3911.
- [3] Corey E.J., Posner G.H. // J.Am.Chem.Soc., 1968, v.90, p.5615.
- [4] Posner G.H.// Org.React. 1975, v.22, p.253.

- [5] *Khrimian A.P., Gharibian O.A., Streinz L., Wimmer Z., Romanuk M., Badanian Sh.O.* // Collect.Czech.Chem.Comm. 1989, v.54, p.3284.
- [6] *Хримян А.П., Гарибян О.А., Макарян Г.М., Паносян Г.А., Баданян Ш.О.* // ЖОрХ, 1992, т.28, с.1148.
- [7] *Хримян А.П., Гарибян О.А., Паносян Г.А., Маилян Н.Ш., Киноян Ф.С., Макарян Г.М., Баданян Ш.О.* // ЖОрХ, 1993, т.29, с.2351.
- [8] *Гарибян О.А., Паликян Г.У., Баданян Ш.О.* // ЖОрХ, 2000, т.36, с.1462.
- [9] *Gharibian H., Palikyan G., Badanian Sh., Paulsen K., Melikyan G.* // Helv.Chim.Acta 2000, v.83, p.3291.
- [10] *Eisch J.J., Kaska W.C.* // J. Am. Chem. Soc., 1966, v.88, p. 2213.
- [11] *Zweifel G., Murray R.E., On H.P.* // J. Org. Chem., 1981, v.46, p.1292.