

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №4, 2010 Химический журнал Армении

ДК 547.32+547.364

РЕГИО- И СТЕРЕОХИМИЯ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ  
СОПРЯЖЕННЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

О. А. ГАРИБЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии  
НАН Республики Армения  
Институт органической химии  
Армения, 0091, Ереван, ул. З. Саркавага, 167<sup>а</sup>  
Факс: (374 10) 24 95 68, E-mail: hgaribyan@mail.ru

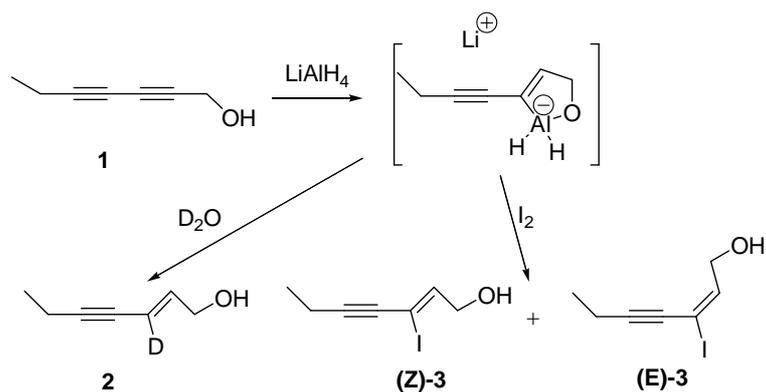
Поступило 25 X 2010

Изучена регио- и стереохимия гидроалюминирования сопряженных диацетиленовых  $\alpha$ - и  $\beta$ -спиртов. В обоих случаях реакция гидроалюминирования региоспецифична. В случае  $\alpha$ -спирта гидрируется тройная связь, находящаяся в  $\alpha$ -положении по отношению к гидроксильной группе. При гидрировании терминального диацетиленового  $\beta$ -спирта обнаружен новый путь реакции гидроалюминирования – гидрируется концевая тройная связь.

Библ. ссылок 13.

Наличие близко расположенной гидроксильной группы облегчает восстановление углерод-углерод тройных связей алюмогидридом лития [1]. При гидрировании диацетиленовых  $\alpha$ -спиртов алюмогидридом лития восстанавливается ближайшая к гидроксильной группе тройная связь. На этом основан один из способов синтеза феромона гроздовой листоверки – *Lobesia botrana* [2].

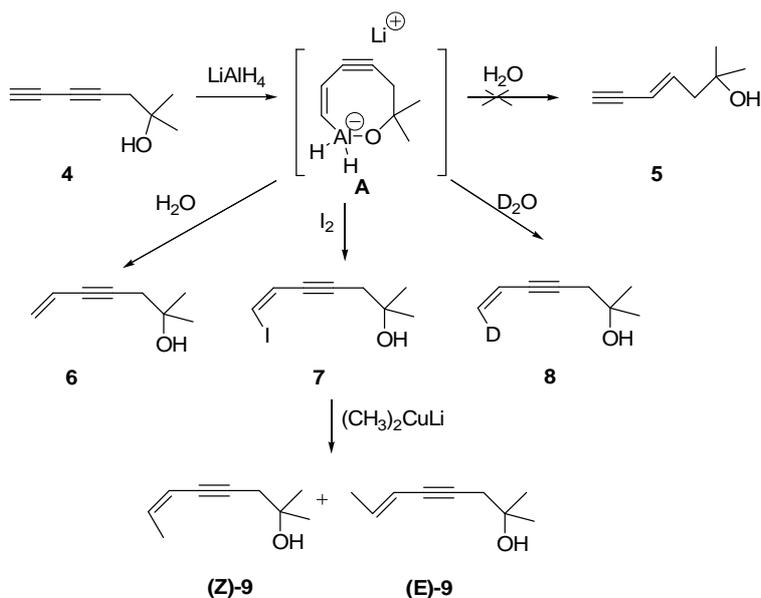
С целью изучения региохимии гидроалюминирования 2,4-гептадин-1-ола (1) промежуточное алюминийорганическое соединение было расщеплено дейтеровой и йодом. Установлено, что в результате дейтеролиза и йодолиза в промежуточном алюминате связь алюминий – углерод образуется исключительно между алюминием и углеродным атомом, находящимся в  $\beta$ -положении к гидроксильной группе. В отличие от дейтеролиза, во время которого образуется один стереоизомер – 3-дейтеро-(2E)-гептен-4-ин-1-ол (2), при йодолизе, согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$ , образуется смесь стереоизомеров (3) в соотношении Z/E 3:5. Такое нарушение стереохимии наблюдалось ранее при гидроалюминировании –йодировании ениновых  $\alpha$ - и  $\beta$ -спиртов [3-5].



Иная картина наблюдается при гидроалюминировании терминального диацетиленового  $\beta$ -спирта – 2-метил-4,6-гептадиин-2-ола (**4**). Исходя из вышеизложенного в этом случае можно было ожидать образования 2-метил-4-гептен-6-ин-2-ола (**5**). Однако выяснилось, что реакция протекает в ином направлении – с образованием 2-метил-6-гептен-4-ин-2-ола (**6**) в результате гидрирования терминальной тройной связи.

По всей вероятности, реакция протекает через образование промежуточного восьмичленного циклического соединения **A**. Циклические алкины, как свойственно всем циклическим системам, содержат структурные элементы, которые геометрически ограничивают их существование. Однако известно, что циклооктин вполне устойчив, а циклогептин был обнаружен лишь в качестве промежуточного соединения. Более того, применение реагентов с мечеными атомами и использование ловушек позволили доказать существование циклогексина, циклопентина и 2-норборнина [6]. Очевидно, изгибание формально линейной ацетиленовой системы не запрещено с энергетической точки зрения, поскольку с помощью рентгенографии было установлено, что угол  $\text{C}-\text{C}=\text{C}$  в циклооктине равен  $154,5^\circ$  [7].

Для выяснения региохимии гидроалюминирования диацетиленового  $\beta$ -спирта (**4**) промежуточное соединение **A** расщепляли йодом и дейтериевой водой. Электрофильное замещение йодом привело к йодинолу **7** с *Z*-конфигурацией двойной связи, а при дейтерировании образуется дейтероениол **8**. Образование в этих случаях единственного региоизомера свидетельствует о том, что гидридная атака идет по  $\delta$ -углеродному атому, а алюминий присоединяется к концевому атому углерода тройной связи.



С preparативной точки зрения йоденинолы являются хорошими синтонами для построения непредельных линейных молекул, которые часто входят в состав природных соединений [8-12]. Исходя из этого осуществлено метилирование йоденинола **7** диметилкупратом лития в эфире при  $-5$ - $(-10)^\circ\text{C}$ , которое, по данным ГЖХ и ЯМР  $^1\text{H}$  спектров, привело к образованию смеси енинолов **(Z)-9** и **(E)-9** в соотношении  $\sim 1:1$ .

### Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на спектрометре "UR-20", ЯМР  $^1\text{H}$  спектры – на приборах "Varian Mercury-300" (300 МГц) и "Perkin Elmer R-12B" (60 МГц), химические сдвиги в м.д. (шкала  $\delta$ ) относительно ТМС (внутренний стандарт), константы спин-спинового взаимодействия  $J$  – в Гц. ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-80" с катарометром. Колонка стальная, 2 м (3 мм, наполнитель – Chromaton N-Super (0,125-0,160), DMCS, пропитанный 5% XE-60, газ-носитель – гелий, скорость газа – 40 мл/мин. ТСХ выполнена на пластинах "Silufol UV-254", обнаружение – парами йода и раствором перманганата калия. 2-Метил-4,6-гептадиин-2-ол (**4**) получен изомеризацией 2-метил-5,6-гептадиен-3-ин-2-ола в присутствии водного аммиака [13].

**3-Дейтеро-(2E)-гептен-4-ин-1-ол (2)**. К суспензии 1.14 г (0.03 моля) алюмогидрида лития в 10 мл абсолютного ТГФ при  $0$ - $(-5)^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона прибавляют 1.08 г (0.01 моля) гепта-2,4-диин-1-ола (**1**). Смесь перемешивают при  $20^\circ\text{C}$  2 ч. За ходом реакции следят по ТСХ и ГЖХ. Затем охлаждают до  $0^\circ\text{C}$  и прибавляют 5.7 мл  $\text{D}_2\text{O}$ . Осадок фильтруют, промывают эфиром, к фильтрату добавляют насыщенный раствор хлористого аммония и сушат серно-

кислым магнием. После удаления растворителя выделяют 0.67 г (62.0%) 3-дейтеро-(2E)-гептен-4-ин-1-ола (**2**), R<sub>f</sub> 0.42 (элюент – гексан:эфир, 2:1). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1620 (C=C); 2220 (C=C); 2310 (C-D); 3560 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>,  $\delta$ , м.д., Гц): 1.18 [т, 3 H, H(7), J = 7.0]; 2.28 [к, 2 H, 6(H), J = 7.0]; 4.05 [д, 2 H, H(1), J = 7.0]; 4.33 [уш.с, 1 H, OH]; 5.95-6.40 [м, 1 H, H(2)].

**Гидроалюминирование – йодирование гепта-2,4-диин-1-ола (1).** К суспензии 0.91 г (0.024 моля) алюмогидрида лития в 10 мл абсолютного ТГФ при 0-(-5)°C в атмосфере аргона прибавляют 0.86 г (0.008 моля) гепта-2,4-диин-1-ола (**1**). Смесь перемешивают при 20°C 2 ч, затем прибавляют при 0°C 2.1 г (0.024 моля) этилацетата. Реакционную смесь выдерживают при 0°C 1 ч, охлаждают до -15°C и прибавляют порциями 12.7 г (0.05 моля) измельченного йода в течение 0.5 ч. Перемешивание продолжают при -10-(-15)°C в течение 1 ч. Реакционную смесь обрабатывают насыщенным раствором тиосульфата натрия, фильтруют выпавший осадок и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают раствором тиосульфата натрия, рассолом и сушат сернокислым магнием. После удаления растворителя выделяют 1.42 г (общий выход 75.1%) смеси 3-йод-2Z-гептен-4-ин-1-ола [(**Z**)-**3**] и 3-йод-2E-гептен-4-ин-1-ола [(**E**)-**3**] в соотношении 3:5, R<sub>f</sub> 0.24 (элюент – гексан:эфир, 2:1). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1610 (C=C); 3350 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>,  $\delta$ , м.д., Гц, (**Z**)-**3**+(**E**)-**3**): 1.10 [т, 3 H, H(7), J = 7.0]; 2.42 [к, 2 H, H(6), J = 7.0]; 3.36 [уш.с, 1 H, OH]; 4.12 [д, 2 H, H(1), J = 7.0]; 6.21 [т, 1 H, H(2), J = 7.0, (**E**)-**3**]; 6.62 [т, 1 H, H(2), J = 7.0, (**Z**)-**3**].

**2-Метил-6-гептен-4-ин-2-ол (6).** К суспензии 0.76 г (0.02 моля) алюмогидрида лития в 8 мл абсолютного ТГФ при 0-(-5)°C в атмосфере аргона прибавляют 0.61 г (0.005 моля) 2-метил-гепта-4,6-диин-2-ола (**4**). Смесь кипятят при перемешивании 4 ч, контролируя ход реакции по ТСХ и ГЖХ, затем при 0°C прибавляют 0.76 мл воды, 0.76 мл 15% раствора едкого натра и 2.3 мл воды. Осадок фильтруют, промывают эфиром, к фильтрату добавляют насыщенный раствор хлористого аммония и сушат сернокислым магнием. После удаления растворителя выделяют 0.52 г (83.9%) 2-метил-6-гептен-4-ин-2-ола (**6**), R<sub>f</sub> 0.34 (элюент – гексан:эфир, 2:1). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1620 (C=C); 3350 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CCl<sub>4</sub>,  $\delta$ , м.д., Гц): 1.47 [с, 6 H, H(1) и CH<sub>3</sub>(2)]; 2.35 [с, 2 H, H(3)]; 3.64 [уш. с, 1 H, OH]; 5.01 [д.д., 1 H, H(7), J<sub>1</sub> = 10.7, J<sub>2</sub> = 1.3]; 5.19 [д.д., 1 H, H(7), J<sub>1</sub> = 18.6, J<sub>2</sub> = 1.3]; 5.97 [д.д., 1 H, H(6), J<sub>1</sub> = 10.7, J<sub>2</sub> = 18.6].

**7-Йод-2-метил-6Z-гептен-4-ин-2-ол (7).** К суспензии 1.52 г (0.04 моля) алюмогидрида лития в 15 мл абсолютного ТГФ при 0-(-5)°C в атмосфере аргона прибавляют 1.22 г (0.01 моля) 2-метил-гепта-4,6-диин-2-ола (**4**). Смесь кипятят при перемешивании 4 ч, затем прибавляют 3.52 г (0.04 моля) этилацетата при 0°C. Реакционную смесь выдерживают при 0°C 1 ч, охлаждают до -15°C и прибавляют порциями 5.08 г (0.02 моля) измельченного йода в течение 0.5 ч. Перемешивание продолжают при (10-(-15)°C 1 ч. Затем реакционную смесь обрабатывают насыщенным раствором тиосульфата натрия, фильтруют и экстрагируют эфиром. Экстракт промывают раствором тиосульфата натрия, рассолом и сушат сернокислым магнием. После удаления растворителя выделяют 1.8 г (72.0%) 7-йод-2-метил-6Z-гептен-4-ин-2-ола (**7**), R<sub>f</sub> 0.51 (элюент – гексан:эфир, 2:1). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1600 (C=C); 3350 (OH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м. д., Гц): 1.24 [с, 6 H, H(1), CH<sub>3</sub>(2)]; 2.42 [с, 2 H, H(3)]; 3.13 [уш. с, 1 H, OH]; 6.18 [д, 1 H, H(6), J = 9.3]; 6.60 [д, 1 H, H(7), J = 9.3].

**7-Дейтеро-2-метил-6Z-гептен-4-ин-2-ол (8).** К суспензии 1.52 г (0.04 моля) алюмогидрида лития в 10 мл абсолютного ТГФ при 0-(-5) °С в атмосфере аргона прибавляют 0.98 г (0.008 моля) 2-метил-гепта-4,6-диин-2-ола (4). Смесь кипятят при перемешивании 4 ч, затем при 0°С прибавляют 7.5 мл D<sub>2</sub>O. Осадок фильтруют, промывают эфиром. Фильтрат промывают насыщенным раствором хлористого аммония и сушат сернокислым магнием. После удаления растворителя выделяют 0.81 г (81.0%) 7-дейтеро-2-метил-6Z-гептен-4-ин-2-ола (8), R<sub>f</sub> 0.34 (элюент – гексан:эфир, 2:1). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1620 (C=C); 2310 (C-D); 3560 (ОН). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон+d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., Гц): 1.47 [с, 6 H, H(1) и CH<sub>3</sub>(2)]; 2.35 [с, 2 H, H(3)]; 2.66 [уш. с, 1 H, ОН]; 4.92 [д, 1 H, H(7), J = 11,5], 5.94 [м, 1 H, H(6)].

**Метилирование 7-йод-2-метил-6Z-гептен-4-ин-2-ола (7).** К суспензии 4.28 г (0.0224 моля) йодида меди в 15 мл абсолютного эфира при -15°С в атмосфере аргона прибавляют по каплям 225 мл 0.2 М раствора метиллития (0.045 моля) в эфире. К эфирному раствору диметилкупрата лития прибавляют 1.4 г (0.0056 моля) 7-йод-2-метил-6Z-гептен-4-ин-2-ола (7), перемешивают при 0-(-5)°С 4 ч, обрабатывают насыщенным раствором хлористого аммония, фильтруют, фильтрат экстрагируют эфиром и сушат сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме и выделяют 0.53 г (68.0%) смеси Z- и E-изомеров 2-метил-6-октен-4-ин-2-ола (9) в соотношении 1:1, т.кип. 45 °С/1мм. ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 700 (Z-CH=CH); 963 (E-CH=CH); 1620 (C=C); 2216 (C=C); 3450 (ОН). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ацетон+d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д., Гц): 1.53 [с, 6 H, H(1) и CH<sub>3</sub>(2)]; 1.82 [д, 3 H, H(8), J = 6.8]; 2.40 [с, 2 H, H(3)]; 2.84 [уш. с, 1 H, ОН]; 4.91 [д, 1 H, H(6), J = 11,5; Z-изомер], 5.21 [д, 1 H, H(6), J = 17,5; E-изомер], 5.41 [м, 1 H, H(7)].

**ԶՈՒԳՈՐԴԱԾ ԴԻԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԱԼՅՈՒՄԻՆԱՅՄԱՆ ՌԵԳԻՈ-  
ԵՎ ՍՏԵՐՈՔԻՄԻԱՆ**

**Հ. Ա. ԴԱՐԻԲՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է զուգորդված դիացետիլենային  $\alpha$ - և  $\beta$ -սպիրտների հիդրոալյումինացման ռեգիո- և ստերեոքիմիան: Երկու դեպքում էլ հիդրոալյումինացման ռեակցիան ռեգիոսպեցիֆիկ է:  $\alpha$ -Սպիրտի դեպքում հիդրվում է հիդրօքսիլ խմբի նկատմամբ  $\alpha$ -դիրքում գտնվող եռակի կապը: Ծայրային դիացետիլենային  $\beta$ -սպիրտների դեպքում հայտնաբերվել է հիդրոալյումինացման ռեակցիայի նոր ուղղություն՝ հիդրվում է ծայրային եռակի կապը:

**REGIO- AND STEREOCHEMISTRY OF HYDROALUMINATION OF  
CONJUGATED DIACETYLENIC ALCOHOLS**

**H. A. GHARIBYAN**

The Scientific Technological Centre  
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA  
Institute of Organic Chemistry  
167a, Z. Sarkavag Str., Yerevan, 0091, Armenia  
Fax:(374 10) 24 95 68 E-mail: hgaribyan@mail.ru

The regio- and stereochemistry of hydroalumination of conjugated diacetylenic  $\alpha$ - and  $\beta$ - alcohols have been studied. In both cases the hydroalumination reaction is regiospecific. In the case of  $\alpha$ -alcohol the triple bond locating in  $\alpha$ -position in respect of the hydroxyl group hydrogenates. By hydrogenation of terminal diacetylenic  $\beta$ -alcohol a new path of hydroalumination reaction is detected – hydrogenates terminal triple bond.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Grant B., Djerassi C. // J.Org.Chem., 1974, v.39, p.968.
- [2] А.с. 1262896 СССР // Способ получения 7,9-додекеденилацетата/Меликян Г.Г., Атанесян К.А., Азарян Г.Х., Варданян Н.С., Баданян Ш.О. (не подлежит опубликованию в открытой печати).
- [3] Khrimyan A.P., Gharibyan O.A., Streinz L., Wimmer Z., Romanuk M., Badanyan S.O. // Collect.Czech.Chem.Comm., 1989, v.54, p. 3284.
- [4] Хримян А.П., Гарибян О.А., Макарян Г.М., Паносян Г.А., Маилян Н.Ш., Киноян Ф.С., Баданян Ш.О. // ЖОрХ, 1993, т.29, с. 2351.
- [5] Хримян А.П., Гарибян О.А., Макарян Г.М., Паносян Г.А., Баданян Ш.О. // ЖОрХ, 1992, т. 28, с. 1148.
- [6] Общая органическая химия. М., Химия, 1981, т. 1, с. 736.
- [7] Tratteberg M., Littke W., Machinek R., Krebs A., Hohlt H.J. // J.Mol.Struct., 1985, v.128, p.217.
- [8] Witzgall P., Bengtsson M., Rauscher S., Liblikas I., Вдцкман А.-С., Coracini M., Anderson P., Luftqvist J. // Ent. Exp. Appl., 2001, v.101, p. 131.
- [9] Pavlik J., Snajdr I., Kunes J.,Spulak M., Pour M. // J. Org. Chem., 2009, v.74, p. 703.
- [10] Coleman R.S., Lu X. // Chem. Commun., 2006, p.423.
- [11] Hale K.J., Hummersone M.G., Manaviazar S., Frigerio M. // Nat. Prod. Rep., 2002, v.19, p.413.
- [12] Svatošš A., Ššaman D. // Collect. Czech. Chem.Comm., 1997, v.62, p. 1457.
- [13] А.с. 979317 СССР // Б.И. 1982, №45.