

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

XXXIII. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕНИНОВЫХ ЭФИРОВ И ХЛОРИДОВ С МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

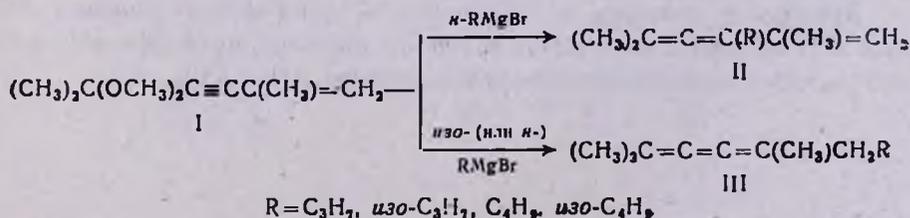
Поступило 8 VIII 1975

Направление замещения алкоксильных групп и хлора в алкенилацетиленовых эфирах и хлоридах магнийорганическими соединениями однозначно определяется стереическими факторами заместителей. Получены данные, свидетельствующие о протекании указанных реакций посредством циклических переходных состояний.

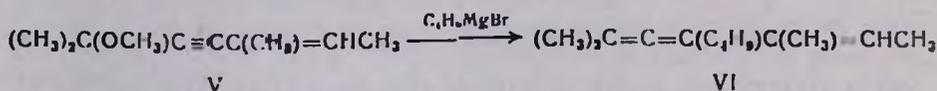
Табл. 3, библ. ссылок 5.

Недавно нами было установлено, что направление замещения алкоксильных групп эфиров винилацетиленовых карбинолов карбанионами в основном определяется пространственными факторами заместителей как в α -положении к реакционному центру, так и в уходящих и входящих группах. Причем констатировано, что с увеличением объема заместителей реакция направляется в сторону образования бутатриена [1,2]. Также известно, что заместители у кратной связи винилэтинильной группировки довольно специфично влияют на нуклеофильное замещение галогена. Так, если алкильная группа у конечного углеродного атома винила приводит лишь к пространственному замедлению, то у второго углеродного атома она полностью тормозит замещение [3,4]. В связи с вышеизложенным было интересно выяснить, как влияют на замещение алкоксильных групп карбанионами в винилацетиленовых эфирах непосредственно не связанные с реакционным центром алкильные группы.

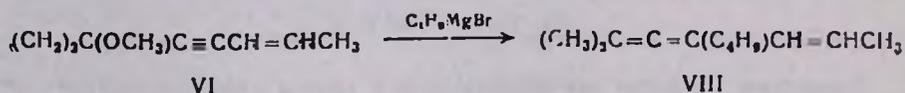
Исследования показали, что метиловый эфир изопропенилэтинилкарбинола с реагентом Гриньяра нормального строения образует смесь производных бутатриена III и винилаллена II с преобладанием последнего, в случае же магнийорганического соединения изостроения дает только бутатриены III с удовлетворительными выходами (табл. 1):



Интересные результаты были получены при введении метильной группы у терминального углеродного атома эфира I. Оказалось, что с втор. бутенилпропаргиловым эфиром V реагирует только реактив Гриньяра нормального строения, причем карбанион атакует ацетиленовый атом углерода.



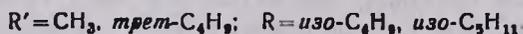
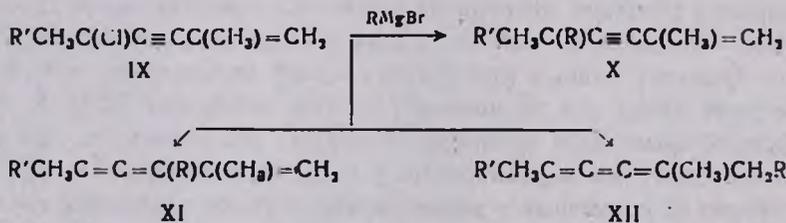
Аналогичная картина имела место и при введении метильной группы у конечного углеродного атома винильной группировки эфира винилэтинилкарбинола.



Таким образом, замена водорода у конечного углеродного атома винильной группы на метильную приводит к изменению направления реакции, т. е. к предотвращению образования бутатриенов.

Полученные данные могут быть легко объяснены с точки зрения предложенного нами ранее для этой реакции циклического переходного состояния [1,2].

Нами изучено также взаимодействие с реактивом Гриньяра изопропилацетиленового хлорида IX, не реакционноспособного по отношению к аминам [3,4]. Оказалось, что при этом образуется смесь продуктов как нормального (X), так и аномального (XI, XII) замещения (табл. 2).



Различие поведения хлорида IX в реакциях с аминами и магнийорганическими соединениями объясняется, на наш взгляд, большей нуклеофильностью последних.

Замещение галогена карбанионами в пропилацетиленовом хлориде XIII протекает аналогично реакции с аминами, приводя к образованию ожидаемых непредельных углеводородов XIV—XVI.

Таблица 1

Ненасыщенные углеводороды II, III, VI, VIII

Исходные эфиры	Полученные соединения	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹		
							C	H	C	H	C=C=C	C=C=C=C	CH=CH ₂
I	II	C ₃ H ₇	33,3	64—67/15	1,4795	0,7906	87,86	12,07	89	12	1965	—	910, 980, 3100
	III		6,6	75—80/15	1,4945	0,8030	87,58	11,85	88	12	—	2065	—
I	II	C ₄ H ₉	42,7	64—68/8	1,4800	0,7924	88,10	12,30	87,80	12,19	1968	—	900, 990, 3104
	III		6,1	75—80/6	1,4960	0,8062	87,96	12,03	87,80	12,19	—	2075	—
I	III	изо-C ₃ H ₇	46,6	75—76/12	1,4995	0,7949	87,72	11,63	83	12	—	2065	—
I	III	изо-C ₄ H ₉	50,0	74—76/5	1,4995	0,8065	87,48	11,84	87,80	12,19	—	2069	—
IV*	II	C ₄ H ₉	4,8	69—75/1	1,4705	0,8198	86,92	12,31	87,37	12,62	1958	—	900, 985, 3095
	III		25,2	95—100/1	1,4730	0,9245	87,04	12,48	87,37	12,62	—	2065	—
VII	VIII	C ₄ H ₉	56,0	38—40/1	1,4836	0,8056	87,52	12,31	87,80	12,19	1955	—	—
V	VI	C ₄ H ₉	43,1	63—65/1	1,4785	0,8261	87,38	12,04	87,63	12,36	1955	—	—

* 2,5,6,6-Тетраметил-5-метокси-1-гексен-3-ин.

Таблица 2

Ненасыщенные углеводороды X_n—XII, XIV—XVII

Исходные хлориды	Полученные соединения	R'	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹		
								С	Н	С	Н	C=C	C=C=C	C=C=C=C
IX	X	CH ₃	изо-C ₄ H ₉	26,0	58—59/13	1,4732	0,8021	87,31	11,74	87,80	12,19	2225	—	—
	XI			19,0	70—75/15	1,4853	0,8032	87,48	11,86	87,80	12,19	—	1965	—
	XII			21,0	66—71/3	1,5012	0,8052	87,53	11,87	87,80	12,19	—	—	2065
IX	X	CH ₃	изо-C ₅ H ₁₁	34,4	54—56/12	1,4758	0,8000	87,16	12,07	87,64	12,35	2220	—	—
	XI			16,0	60—61/1	1,4833	0,8116	87,28	12,30	87,64	12,35	—	1965	—
	XII			20,9	71—75/1	1,5003	0,8179	88,10	12,03	87,64	12,35	—	—	2070
IX	X	трет-C ₄ H ₉	изо-C ₄ H ₉	13,5	61—63/1	1,4667	0,9013	87,05	12,75	87,37	12,62	2222	—	—
	XI			21,3	71—75/1	1,4738	0,9114	87,12	12,54	87,37	12,62	—	1955	—
	XII			16,7	92—96/1	1,4782	0,9237	87,21	12,29	87,37	12,62	—	—	2075
XIII	XIV	CH ₃	изо-C ₄ H ₉	40,8	69—73/11	1,4690	0,7992	87,42	12,25	87,80	12,19	2210	—	—
	XV			16,5	52—59/1	1,4812	0,8013	87,51	12,07	87,80	12,19	—	1960	—
	XVI			8,7	62—61/1	1,4925	0,8072	87,63	12,30	87,80	12,19	—	—	2070

ԶԼԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXIII. ԵՆԻՆԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ, ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄՕՐԳԱՆԱԿԱՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՌԱՆՁՆԱԶԱՅԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍԵԱՆ Լ Ե. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ալկենիլացետիլենային եթերներում և քլորիդներում ալկոքսի խմբի և քլորի մագնեզիումօրգանական միացություններով տեղակալման ուղղությունը միանիշ կերպով որոշվում է տեղակալիչների տարածական դործոններով: Ստացված են տվյալներ, որոնք վկայում են, որ նշված փոխազդեցություններն ընթանում են ցիկլիկ անցման վիճակով:

THE REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS
XXXIII. SOME ASPECTS OF THE INTERACTION OF ENYNE ETHERS
AND CHLORIDES WITH MAGNESIUMORGANIC COMPOUNDS

M. S. SARGSIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown, that the direction of substitution of alcoxy groups and chloride in alkenylacetylenic ethers and chlorides by magnesiumorganic compounds is determined only by steric factors of the substituent. Accumulated data indicates that the reaction proceeds through transitional cyclic states.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, Арм. хим. ж., 27, 651 (1974).
2. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 546 (1975).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, М. Р. Бархударян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 20, 819 (1967).
4. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
5. Н. И. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1938, 683.