

5. Хачикян Р. Дж., Сафарян Э. В., Аташян С. М., Азбалаян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 705.
 6. Lorund T., Szabo D., Neszmeyl A. — Acta Chim. Hung., 1977, vol. 93, № 1—4, p. 51.
 7. Zimmermann R. — Angew. chem., 1963, vol. 85, № 16/17, p. 1025.
 8. Рыбинская М. И., Несмеянов А. И., Рыбин Л. В. — Усп. хим., 1967, т. 36, № 5, с. 1809.
 9. Чуркина Н. П., Гамбарян Н. П., Бочвар Д. А., Азбалаян С. Г. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 370.
 10. Абрамян А. А., Ханзадян А. Х., Тевосян А. С. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 7, с. 223.
 11. Абрамян А. А., Тевосян А. С., Мегроян Р. А. — ЖАХ, 1975, т. 30, № 11, с. 817.

Армянский химический журнал, т. 39, № 12, стр. 763—766 (1986 г.)

УДК 547.362

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

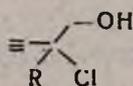
СХХХ. АЦЕТИЛЕНОВЫЕ ХЛОРГИДРИНЫ В РЕАКЦИИ ХРОМИЛХЛОРИДА С ЕНИНАМИ

Т. Т. МИНАСЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

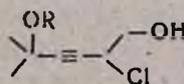
Поступило 11 VI 1985

Недавно нами сообщалось, что окисление енинов, их алкокси-, ацетокси- и оксопроизводных хромилхлоридом приводит к образованию ацетиленовых хлоргидринов [1]. С другой стороны, согласно литературным данным по окислению терминальных алкенов хромилхлоридом в образовавшихся хлорспиртах наиболее вероятно положение гидроксильной группы у конечного атома углерода [2]. На основании этих данных определялась структура синтезированных ацетиленовых хлоргидринов в работе [1]. Однако возникла необходимость уточнения этого положения. В данной работе приводятся дополнительные исследования по доказательству местоположения гидроксильной группы. Поскольку ни ИК, ни ПМР спектры синтезированных ацетиленовых хлоргидринов не являются абсолютно информативными относительно порядка присоединения OH и Cl по двойной связи, были сняты масс-спектры хлоргидринов I—IV.



I. R=H

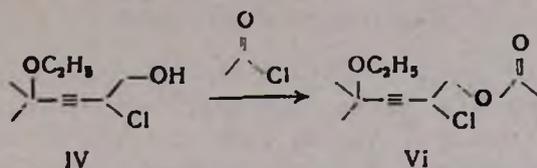
II. R=CH₃



III. R=CH₃

IV. R=C₂H₅

В масс-спектрах хлоргидринов I и II максимальными по массовым числам являются пики, соответствующие молекулярным весам их структур 104, 106 и 118, 120, соответственно. Кроме того, есть пики ионов структур, полученных элиминированием групп CH₂O 74,76; 88,90. На-



При сравнении ПМР спектров полученных соединений V и VI со спектрами соответствующих хлоргидринов (рис. 1—3) наблюдается значительное смещение сигнала соседней с ацилом CH_2 группы в область более слабых магнитных полей (на $\sim 0,5$ м. д.) и незначительное смещение сигналов группы CH_2 и H при углеводе, связанном с атомом хлора (на $\sim 0,15$ м. д.).

Полученные результаты дают основание сделать вывод о том, что взаимодействие енинов и их функционально замещенных производных с хромилхлоридом протекает региоселективно по двойной связи ениновой системы, причем гидроксильная группа связывается с конечным атомом углерода.

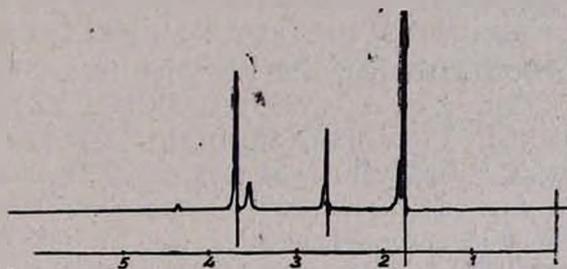


Рис. 1. ПМР спектр соединения II.

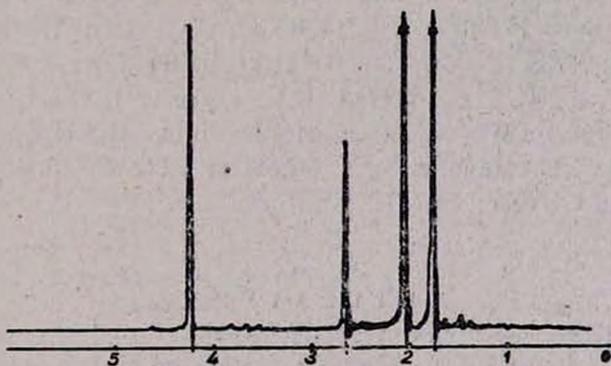


Рис. 2. ПМР спектр соединения V.

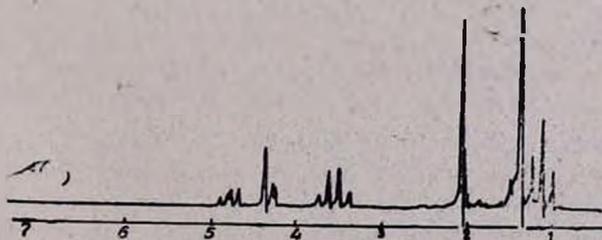


Рис. 3. ПМР спектр соединения VI.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены в м. д. (шкала δ) относительно внешнего эталона (ТМС и ГМДС), константы спин-спинового взаимодействия, J , Гц. Исследовались 5—10 мол. % растворы в CCl_4 . ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-8МД (1 модель) с катарометром. Колонка 2 м \times 8 мм, наполнитель 5% силикона SE-30 на хроматоне (0,20–0,25 мм). Газ-носитель—гелий (40—50 мл/мин) при 50–120°. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1320 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 60 эВ, температура напуска 60°, ИК спектры—на приборе UR-60.

1-Ацетокси-2-метил-2-хлор-3-бутин (V). К раствору 1,18 г (0,01 моля) II в 50 мл сухого эфира прибавлено 1,2 г (0,012 моля) триэтиламина, затем при -10° прикапано 0,94 г (0,012 моля) хлористого ацетила. Через 1,5 ч к реакционной смеси добавлен 10% раствор соляной кислоты до слабокислой реакции. Смесь экстрагирована эфиром и объединенные экстракты высушены сульфатом натрия. Перегонкой получено 1,3 г (81%) V, т. кип. $40^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,4521, ИК спектр (в тонком слое), ν , 3290 (ОН), 2130 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1740 ($\text{C}=\text{O}$); δ 1210, 1080 (СО), см^{-1} . ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 4,25 с (2Н, OCH_2), 2,69 с (1Н, $\equiv\text{CH}$), 2,10 с (3Н, COCH_3), 1,80 с [3Н, $\text{C}(\text{Cl})\text{CH}_3$]. Найдено %: С 52,32; Н 5,41; Cl 22,00. $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 52,33; Н 5,61; Cl 22,12.

1-Ацетокси-5-метил-2-хлор-5-этокси-3-гексин (VI). К раствору 0,43 г (0,025 моля) IV в 30 мл сухого эфира добавлено 3 г (0,03 моля) триэтиламина. При -10° по каплям прибавлено 2,36 г (0,3 моля) хлористого ацетила. Смесь обработана как в предыдущем опыте. Получено 0,4 г (76%) VI, т. кип. $111^\circ/6$ мм, n_D^{20} 1,4673. ИК спектр (в тонком слое): ν , 2220 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1735 ($\text{C}=\text{O}$); δ 1170, 1130, 1070 (СО) см^{-1} . ПМР спектр (в CCl_4), δ , м. д.: 4,75 д. д. (1Н, CHCl), 4,30 с (2Н, OCH_2), 3,55 к (2Н, OCH_2CH_3), 2,08 с (3Н, COCH_3), 1,42 с [6Н, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1,15 т (3Н, OCH_2CH_3 , 7,0 Гц). Найдено %: С 56,62; Н 6,96; Cl 15,16. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 56,77; Н 7,31; Cl 15,27.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бадамян Ш. О., Минасян Т. Т., Киноян Ф. С., Паносян Г. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 37, № 4, с. 224.
2. Wiberg K. B. — Oxidation in Organic Chemistry, Part A. N. Y., Academic Press, 1965, p. 135.