

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СXXXII. ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИКЛОПРОПАНА НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ
2,2,6-ТРИХЛОР-4,5-ГЕКСАДИЕНОВЫХ КИСЛОТ

Г. Б. ОГАНЯН, А. Н. СТЕПАНЯН, Г. А. ПАНОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

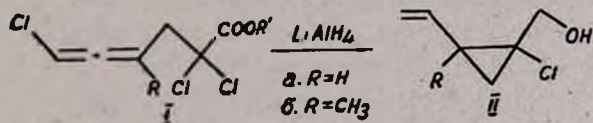
Поступило 19 XII 1985

Исследована реакция эфиров 2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновых кислот с комплексными гидридами лития. Показано, что при этом происходит восстановительная циклизация, в результате чего образуются винилциклопропилкарбинолы. Определены оптимальные условия циклизации.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

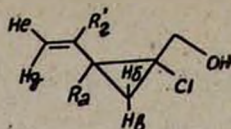
Циклопропановое кольцо является молекулярным фрагментом многих природных соединений, в частности, пиретроидов. Естественно, что успехи химии и биологии последних существенно зависят от разработки доступных методов синтеза функционально замещенных циклопропанов [1].

Ранее нами было установлено, что эфиры трихлоруксусной кислоты в присутствии редокс катализаторов гладко присоединяются к различным енинам с образованием эфиров алленовых кислот [2], восстановительная циклизация которых алюмогидридом лития приводит к циклопропанам [3]. В перспективе развития этих работ нам казалось целесообразным использовать найденную реакцию для построения разнообразных функционально замещенных циклопропанов. Оказалось, что восстановление эфиров алленкарбоновых кислот I с хлором в гомоалленовом положении алюмогидридом лития в эфире при 30° приводит к винилциклопропилкарбинолам II с хорошими выходами.



Структура II доказана методом ПМР спектроскопии (табл.). В случае IIб спектр характеризуется двумя дублетными сигналами при $\delta = 1,00$ и $1,26$ м. д. (спектр типа АВ $J_{\text{AB}} = 6,5$ Гц), характерными для двух неэквивалентных протонов H_α и H_β циклопропанового кольца. Протоны экзоциклической метиленовой группы также проявляются в виде псектра АВ при $\delta_A = 3,65$, $\delta_B = 3,76$ м. д. с $J_{\text{AB}} = 12,0$ Гц. Неэквивалентность этих протонов, очевидно, обусловлена наличием хирального центра в соседнем положении. Спектр ПМР IIа более сложный, поскольку три протона циклопропанового кольца проявляются спектральной картиной, близкой к системе типа АВС, причем протон H_α расщепляется также на протоне H_β винильной группы с константой $6,7$ Гц.

Параметры спектров ПМР винилциклопропилкарбинолов в CCl_4



Соединение	δ_a^*	δ_b	δ_c	J_{ab}^{**}	J_{av}	J_{bv}	δ_T	δ_d и δ_e	J_{ag}	J_{gd}	J_{ge}	$\delta, J_{\text{CH}_2\text{OH}}$
IIa	2,07	1,07	1,32	7,2	9,3	6,0	5,60	5,0 — 5,3	6,7	15,3	8,0	3,80 (ш)
IIб	1,43	1,00	1,26	—	—	6,55	8,8	4,95 — 5,25	—	18,0	9,0	3,65 и 3,76 (12,0)
V	1,46	1,06	1,26	—	—	6,6	—	6,08 и 6,10	—	—	—	3,72 и 3,82 (12,8)

* Химические сдвиги приведены в м. д. относительно внутреннего ТМС.

** Константы спин-спинового взаимодействия J приведены в Гц.

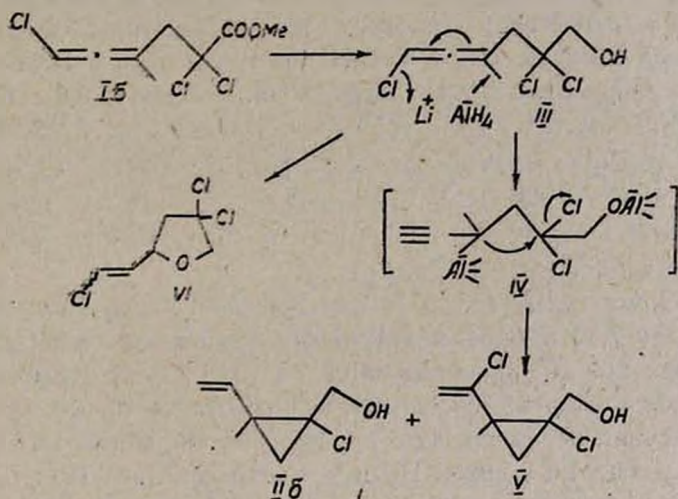
Следует отметить, что в спектрах ПМР IIa и IIб наблюдается лишь один набор сигналов, свидетельствующий об образовании, в основном, одного из двух возможных геометрических изомеров относительно циклопропанового кольца. Подробный анализ стереохимии различных винилциклопропилальдегидов приведен в работе [4]. Исходя из спектров ПМР, авторы предполагают, что последовательность химических сдвигов для трех протонов циклопропанового кольца $\delta_a > \delta_b > \delta_c$ (табл.) соответствует *цис*-изомеру (имеется в виду относительное расположение винильной и карбонильной групп), а последовательность $\delta_a > \delta_c > \delta_b$ — *транс*-изомеру. На основании этих данных можно предположить, что полученные нами винилциклопропилкарбинолы IIa, IIб и V имеют *цис*-конфигурацию (имеется в виду относительное расположение винильной и гидроксиметильной групп).

С целью выявления возможных путей образования конечных продуктов эфиры полигалогеналленовых кислот были вовлечены в реакцию с более слабыми восстановителями — диизобутоксидом лития. В качестве модельного соединения был выбран метиловый эфир 2,2,6-трихлор-4-метил-4,5-гексадиеновой кислоты (Iб). Процесс восстановления контролировался с помощью ГЖХ. Выяснилось, что при проведении реакции с триизобутоксидом лития при 10° восстановление эфира Iб протекает региоселективно и приводит к алленовому карбинолу III.

Последний был выделен колоночной хроматографией (силикагель, эфир : гексан, 1 : 6) и охарактеризован с помощью ПМР спектров. Восстановление III алюмогидридом лития при 30° приводит к II б. Отметим, что алленовые карбинолы III при нагревании в присутствии каталитических количеств *p*-толуолсульфокислоты превращаются в винилтетрагидрофураны VI.

При восстановлении эфира Iб диизобутоксидом лития при 30° наряду с IIб был обнаружен хлорвинилциклопропилкарбинол (V) в соотношении 2,6 : 1. Содержание последнего увеличивается при проведении реакции при 10°. Это навело на мысль, что восстановление

алюмогидридом лития также можно проводить при 10°. Действительно, при взаимодействии **IIб** при 10° с алюмогидридом лития наряду с **IIб** наблюдается образование хлорвинилциклопропилкарбинола **V** в соотношении **IIб**:**V** 12,5:1. Исходя из полученных данных можно предположить, что **IIб** и **V** могут образовываться из одного и того же промежуточного алюминийорганического соединения **IV**, которое получается из алленового спирта **III** путем аномального замещения хлора при sp^2 -гибридизованном углероде [5]. Далее под действием сильного восстановителя—алюмогидрида лития (АГЛ)—наряду с замыканием цикла за счет нуклеофильной атаки анионного центра на один из имеющихся в молекуле атомов хлора происходит восстановление тройной связи до винильной с образованием **IIб**. В случае же слабых восстановителей имеет место и частичное гидрохлорирование тройной связи интермедиата **IV** с образованием **V**.



Экспериментальная часть

Спектры ПМР снимали в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применяли ТМС. ИК спектры записаны на приборе UR-20 в тонком слое. ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-80 1 модели, на колонке 1200×3 мм, заполненной 5% SE-30 на носителе «Chromaton N-AW-DMCS» (0,160—0,200 мм).

1-Гидроксиметил-2-винил-1-хлорциклопропан IIa. а. К раствору 1,48 г (0,04 моля) АГЛ в 50 мл эфира при 20° прикапывают 2,29 г (0,01 моля) метилового эфира 2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты (**Ia**, $R' = CH_3$) в 10 мл эфира. После прикапывания перемешивают еще 4 ч при 30°. Охлаждают, обрабатывают 3% раствором соляной кислоты, эфирный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром (3×20 мл), объединенные экстракты промывают водой, сушат над $MgSO_4$. После удаления эфира перегоняют. Получают 0,9 г (68%) **IIa**. Т. кип. 85°/13 мм, d_4^{20} 1,0968, n_D^{20} 1,4898. Найдено %: С 54,58; Н 7,20; Cl 27,05. C_5H_7ClO . Вычислено %: С 54,34; Н 6,79; Cl 26,70. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 920, 995, 1640, 3090 ($CH=CH_2$), 3250—3500 (ОН).

б. Получают из этилового эфира 2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты (Ia, $R' = C_2H_5$). Выход 72%. Константы совпадают с данными для образца, полученного по способу а.

1-Гидроксиметил-2-винил-2-метил-1-хлорциклопропан IIб. а. Получают из 2,43 г (0,01 моля) метилового эфира 4-метил-2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты (Iб, $R' = CH_3$). Выход 73%, т. кип. $79^\circ/11$ мм, d_4^{20} 1,0854, n_D^{20} 1,4885. Найдено %: С 57,58; Н 7,44; Cl 26,67. $C_7H_{11}ClO$. Вычислено %: С 57,33; Н 7,50; Cl 24,23. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 920, 995, 1640, 3090 ($CH=CH_2$), 3250—3500 (ОН).

б. Получают из этилового эфира 4-метил-2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты (Iб, $R' = C_2H_5$). Выход 81%. Константы совпадают с данными а.

4-Метил-2,2,6-трихлор-4,5-гексадиен-1-ол (III). К раствору 7,4 г (0,03 моля) тринизобутоксалиюмогидрида лития в 50 мл эфира прикапывают 2,6 г (0,01 моля) этилового эфира 4-метил-2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты (Iб, $R' = C_2H_5$) в 10 мл эфира. Перемешивают при 10° 1 ч. Обрабатывают аналогично IIa. Получают 0,8 г (41%) III. Т. кип. $110^\circ/2$ мм, d_4^{20} 1,2030, n_D^{20} 1,5305. Найдено %: С 39,01; Н 3,71; Cl 49,96. $C_7H_9Cl_3O$. Вычислено %: С 38,95; Н 4,17; Cl 49,42. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1965 ($C=C=C$), 3150—3550 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 6,05 ш (1H, $=CH$), 3,92 с (2H, CH_2OH), 3,05 уш (3H, $CH_3C=$ и ОН), 2,00 д (3H, CH_3 , $J=2,5$ Гц).

1-Гидроксиметил-2-(1'-хлор)винил-2-метил-1-хлорциклопропан (V). а. К раствору 7,36 г (0,04 моля) динизобутоксалиюмогидрида лития в 100 мл эфира при 20° прикапывают 2,6 г (0,01 моля) этилового эфира 4-метил-2,2,6-трихлор-4,5-гексадиеновой кислоты в 10 мл эфира. После прикапывания перемешивают 4 ч при 30° . Обрабатывают аналогично IIa. Получают 1,5 г смеси IIб и V в соотношении IIб : V 2,6 : 1 по ГЖХ. Смесь разделяют с помощью колоночной хроматографии на стеклянной колонке диаметром 2 см, наполненной 50 г «Silicagel L40/100», элюент—гексан: эфир, 4 : 1. Из сырой смеси получают 0,94 г IIб (константы приведены выше) и 0,35 г V, n_D^{20} 1,5130. Найдено %: С 45,95; Н 5,47; Cl 39,47. $C_7H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: С 46,40; Н 5,52; Cl 39,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 860, 1610, 3070 ($C=CH_2$), 3190—3500 (ОН).

б. Действием раствора 0,74 г алюмогидрида лития в 50 мл эфира на 2,6 г (0,01 моля) Iб получают 1,65 г смеси IIб и V в соотношении IIб : V 12,5 : 1 по ГЖХ.

2,2-Дихлор-4-(2'-хлор)винил-4-метилтетрагидрафуран (VI). 2,1 г (0,01 моля) III перегоняют в присутствии каталитического количества *p*-толуолсульфокислоты. Получают 0,73 г (35%) VI. Т. кип. $108^\circ/12$ мм, n_D^{20} 1,5140. Найдено %: С 38,44; Н 4,63; Cl 50,08. $C_7H_9Cl_3O$. Вычислено %: С 38,97; Н 4,13; Cl 49,42. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 945, 1620, 3020 ($CH=CH$), 1070 (COC). ПМР спектр, δ , м. д.: транс-VI: 6,31 и 6,04 м (2H, $CH=CH$, $J=13,3$ Гц), 4,25 с (2H, OCH_2), 2,77 с (2H, CCl_2), 1,46 с (3H, CH_3). цис-VI: 6,21 и 6,06 м (2H, $CH=CH$, $J=7,7$ Гц), 4,19 с (2H, OCH_2), 3,23 и 2,92 м (2H, CCl_2 , $J=12,0$ Гц), 1,59 с (3H, CH_3).

Ուսումնասիրված է պոլիհալոգենային 4,5-դիենային թթուների էսթերների ռեակցիան լիթիումի կոմպլեքսային հիդրիդների հետ: Ցույց է տրված, որ վե-րականցնումն ընթանում է ցիկլացմամբ, որի հետևանքով առաջանում են վինիլ-ցիկլոպրոպիլկարբինոլներ: Որոշված են ցիկլացման օպտիմալ պայմանները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXXII. THE DERIVATIVES OF CYCLOPROPANE ON THE BASIS OF THE ESTERS OF 2,2,6-TRICHLORO-4,5-HEXADIENIC ACIDS

G. B. OHANIAN, A. N. STEPANIAN, H. A. PANOSSIAN
and. Sh. H. BADANIAN

The reaction of the esters of 2,2,6-trichloro-4,5-hexadienic acids with lithium hydrides, complexes has been investigated. It has been shown that reducing cyclization takes place, resulting vinylicyclopropylcarbinols. The optimum conditions of cyclization have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Променков В. К., Короткова О. А. — ЖВХО, 1978, т. 23, № 2, с. 170; Грапов А. Ф. — ЖВХО, 1984, т. 29, № 1, с. 40.
2. Баданян Ш. О., Степанян А. Н. — Арм. хм. ж., 1974, т. 27, № 4, с. 288.
3. Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Паносян Г. А., Баданян Ш. О. — ЖОРХ, 1984, т. 20, № 6, с. 1335.
4. Chalchat J. C., Carry R., Lacroix B., Michet A., Vessiera R., Normant H. — C. r. 1983, ser. 2, vol. 296, № 4, p. 253.
5. Jacobs T. L., Wilcox R. D. — J. Am. Chem. Soc., 1964, vol. 86, № 4, p. 2240.

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 181—188 (1987 г.)

УДК 547.13+547.315.2+547.9

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХІ. РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ПУТЬ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ КАРБИНОЛАМ И УГЛЕВОДОРОДАМ. СИНТЕЗ АМИТИНОЛА И ИПСЕНОЛА—ФЕРОМОНОВ КОРОЕДОВ

С. А. ВОРСКАНЯН, Ж. А. ФОБАНИЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1985

Разработан метод синтеза диеновых и пн-диеновых карбинолов и углеводов на основе 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида. Осуществлен синтез феромонов короедов—амитинола и ипсенола.

Библ. ссылок 10.