

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЛХVI. ПЕРВИЧНЫЕ И ВТОРИЧНЫЕ АЛЛИЛПРОПАРГИЛЬНЫЕ КАРБИНОЛЫ В РЕАКЦИЯХ ПРОТОТРОПНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Г. Р. МХИТАРЯН, Ф. С. КИНОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1980

Первичные и вторичные аллилпропаргильные карбинолы в реакциях основно-катализируемой прототропной изомеризации превращаются в винилалленил- или пропенилацетиленовые карбинолы.

Библ. ссылок 7.

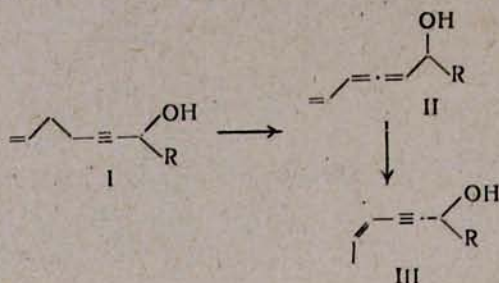
Со времени открытия Фаворским явления прототропной изомеризации в ацетилене [1] область применения этой реакции необычно расширилась. Она была распространена на функционально замещенные ацетилены, и мягкие условия этих реакций явились причиной препаративности этого метода. Возможность прототропии была показана в сопряженных енинах, ди- и триацетилене.

Прототропная изомеризация в аллилацетилене позволила Бертраму с сотр. [2—4] разработать доступный метод получения сопряженных еналлиеновых углеводородов, на базе которых были синтезированы малодоступные ароматические и метиленциклогексеновые соединения, сопряженные циклопентеноны, метиленциклобутановые производные, алленовые спирты, эпоксиды и т. д.

Ранее нами было показано, что изомеризация третичного диметилаллилацетиленового карбинола в зависимости от условий ее проведения приводит либо к винилалленил-, либо к пропенилэтинилкарбинолам [5]. В настоящей работе изучена прототропная изомеризация первичных и вторичных аллилацетиленовых карбинолов.

Оказалось, что прототропная изомеризация под действием основных агентов в названных системах протекает аналогично третичным аллилацетиленовым спиртам и приводит к винилалленил- или пропенилэтинилкарбинолам. Так, при нагревании как первичного, так и вторичного аллилацетиленовых карбинолов в присутствии трет. бутилата калия при 45—50° в течение 5 час. посредством многоступенчатой прототропии получается пропенилацетиленовый спирт. Следует отметить, что изомеризация первичного и вторичного аллилацетиленового карбинола проте-

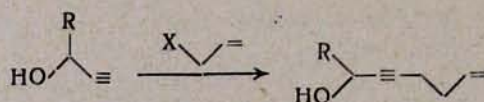
кает стереоселективно и приводит к *цис*-пропенилацетиленовому карбинолу III ($R=H$). Константа спин-спинового расщепления винильных виндальных протонов составляет 10,4 Гц.



Пропенилацетиленовый карбинол III ($R=C_3H_7$) является также продуктом изомеризации соответствующего винилалленового спирта II ($R=C_3H_7$) в присутствии трет.бутилата калия. В этом случае он образуется в смеси с незначительным количеством алленового карбинола.

Винилалленовые спирты легко получают при перегонке аллилацетиленовых карбинолов в присутствии порошкообразного едкого кали. Причем в случае первичного карбинола I ($R=H$) получается производное чистого винилаллена, в то время как в случае вторичного карбинола процесс протекает не до конца. Соотношение I к II составляет 1:2 (по ГЖХ).

Исходные карбинолы синтезированы алкилированием соответствующих ацетиленовых спиртов по аналогии с алкилированием алленовых карбинолов [6].



Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ИК, ПМР и УФ спектров, чистота контролировалась методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer» В-12 с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта служил ТМС. ИК спектры снимались на приборе UR-20, УФ спектры—на «Specord» в этаноле. ГЖХ проводилась на приборе «Хром-4», колонка стальная 1,2 м×3 мм, наполнитель 15% карбовакс 20 М на хезасорбе АW (0,20—0,36 мм). Газ-носитель—гелий (40 мл/мин).

5-Гексен-2-ин-1-ол. В условиях интенсивного перемешивания при 15—20° смесь 40 мл ДМФА, 50 г (0,5 моля) триэтиламина и 71,7 г (0,5 моля) CuBr продувают азотом. Через 25—30 мин. прикапывают 28 г (0,5 моля) пропаргильного спирта. Температуру поддерживают в указанных пределах. Через час добавляют 60,45 г (0,5 моля) бромисто-

го аллила. Реакционную смесь нагревают при 45—50° 2 часа, после чего обрабатывают насыщенным раствором NaCN.

Образовавшуюся массу отфильтровывают, фильтрат экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают разбавленной соляной кислотой, высушивают над MgSO₄. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 17,2 г (35,8%) 5-гексен-2-ин-1-ола с т. кип. 71—72°/11 мм, n_D²⁰ 1,4800. ИК спектр, см⁻¹: ν_{max} = 3440—3280 (ОН), 3090, 3070, 3020 (CH=CH₂), 2245, 2230 (C≡C), 1640 (C=C), δ_{max} = 995, 920 (CH=CH₂).

ПМР спектр (CCl₄), δ, м. д.: 5,88 т. д. д. (=CH), 5,36 т. д. д. ($=C \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$),

5,14 т. д. д. ($=C \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$), 4,26 т. ($\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$), 4,15 (ОН) широкий, 3,04 м (CH₂). УФ спектр (этанол), н.м.: λ_{max} = 216 (ε = 2800).

1-Нонен-4-ин-6-ол. Аналогично из 44,10 г (0,45 моля) 1-гексин-3-ола получают 42,5 г (68,4%) 1-нонен-4-ин-6-ола с т. кип. 95—97°/12 мм, n_D²⁰ 1,4670, d₄²⁰ 0,9008. Найдено %: С 79,00; Н 10,79. C₉H₁₄O. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14. ИК спектр, см⁻¹: ν_{max} = 3440—3330 (ОН), 3090, 3070, 3020 (CH=CH₂), 2265, 2240 (C≡C), 1640 (C=C), δ_{max} = 990, 950, 920.

(CH=CH₂). ПМР спектр (CCl₄), δ, м. д.: 5,81 м (CH=), 5,32 м ($=C \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$),

5,09 м ($=C \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$), 4,34 уш. ($\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH} \end{array}$), 3,00 уш. (CH₂ и ОН), 1,57 уш. (CH₃CH₂CH₂), 0,95 т (CH₃). УФ спектр (этанол), н.м.: λ_{max} = 230 (ε = 400); 203 (ε = 500).

2-Метил-7-октен-4-ин-3-ол. Из 46,06 г (0,47 моля) 2-метил-4-гептин-3-ола получают 26 г (40%) 2-метил-7-октен-4-ин-3-ола с т. кип. 83—84°/11 мм, n_D²⁰ 1,4755, d₄²⁰ 0,8985. Найдено %: С 78,25; Н 10,29. C₉H₁₄O. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14. ИК спектр, см⁻¹: ν_{max} = 3440—3330 (ОН), 3090, 3060, 3020 (CH=CH₂), 2270, 2250 (C≡C), 1640 (C=C), δ_{max} = 990, 960, 920 (CH=CH₂). ПМР спектр (CCl₄), δ, м. д.: 5,88 м

(CH=), 5,31 м ($=C \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$), 5,10 м ($=C \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$), 4,14 т. д. ($\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$),

2,99 м (CH₂), 1,75 д. кв. кв. ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$), 1,30 с (ОН), 0,97 д. д.

($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$). УФ спектр (этанол), н.м.: λ_{max} = 208 (ε = 2400), 275 (ε = 9300).

2,3,5-Гексатриен-1-ол. 3,36 г (0,035 моля) 5-гексен-2-ин-1-ола перегоняют на водяной бане в присутствии каталитических количеств порошко-

образного едкого кали, выделяют 2,4 г (71,4%) 2,3,5-гексатриен-1-ола с т. кип. 65—66°/11 мм, n_D^{20} 1,5120, d_4^{20} 0,9159. Найдено %: С 76,01; Н 8,06. C_6H_8O . Вычислено %: С 75,00; Н 8,33. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{max} = 3440-3270$ (ОН), 3095, 3030 ($CH=CH_2$), 1955 ($C=C=C$), 1610 ($C=C$ сопряж.), $\delta_{max} = 990, 910$ ($CH=CH_2$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: ОН

4,95—6,60 м ($\underline{H_2C=C\dot{H}-\dot{H}C=C=CH}$), 4,00—4,50 м ($H_2C\dot{-}$). УФ спектр (этанол), n_m ; $\lambda_{max} = 216$ ($\epsilon = 24000$).

1,3,4-Нонатриен-6-ол. 4,77 г (0,35 моля) 1-нонен-4-ин-6-ола перегоняют на водяной бане в присутствии каталитических количеств порошкообразного едкого кали. Получают 3 г (62,9%) смеси 1,3,4-нонатриен-6-ола и исходного карбинола (в соотношении 2:1 по ГЖХ), перегнавшейся при 68—69°/2 мм. Выход 1,3,4-нонатриен-6-ола составляет 41,29%. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{max} = 3440-3330$ (ОН), 3100, 3035 ($CH=CH_2$), 2265, 2240 ($C\equiv C$), 1960 ($C=C=C$), 1640 ($C=C$ сопряж.), 1610 ($C=C$ сопряж.), $\delta_{max} = 995, 980, 955, 925, 905$ ($CH=CH_2$).

4-Гексен-2-ин-1-ол. К трет. бутилату калия, полученному из 10 г трет. бутилового спирта и 2,42 г (0,06 моля) калия, прикапывают 6 г (0,062 моля) 5-гексен-2-ин-1-ола. Смесь при перемешивании нагревают 5 час. при 50°, гидролизуют водой, экстрагируют эфиром. После удаления эфира перегоняют в вакууме. Получают 3,1 г (51,6%) 4-гексен-2-ин-1-ола с т. кип. 74—75°/11 мм, n_D^{20} 1,5000, d_4^{20} 0,9578. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{max} = 3440-3270$ (ОН), 3040 ($=CH$), 2295, 2210 ($C\equiv C$), 1625 ($C=C$ сопряж.), $\delta_{max} = 725$ ($=CH$ -цис). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,97 д. квд $\begin{matrix} H_B & H_A \\ | & | \\ C=C \end{matrix}$

($C=\overline{C}CH_3$, $J_{H_A H_B} = 10,6$ Гц), 5,58 д. квд ($\overline{C}=CCH_3$, $J_{H_B H_A} = 10,6$ Гц),

ОН
4,41 т. д. ($\underline{H_2C}$), 4,14 (ОН) широкий, 1,92 д. д. ($\underline{CH_2CH=CH}$). УФ спектр (этанол), n_m ; $\lambda_{max} = 248$ ($\epsilon = 2400$).

2-Нонен-4-ин-6-ол. а) К трет.бутилату калия, полученному из 10 г трет.бутилового спирта и 1,56 г (0,04 моля) калия, прикапывают 5,52 г (0,04 моля) 1-нонен-4-ин-6-ола. Получают 3,6 г (65,2%) 2-нонен-4-ин-6-ола с т. кип. 93—94°/11 мм, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 0,8910. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{max} = 3440-3280$ (ОН), 3035 ($=CH$), 2220, 2235 ($C\equiv C$), 1615 ($C=C$ сопряж.), $\delta_{max} = 725$ ($=CH$ -цис). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,92 ($CH_B = \underline{CH_A}CH_3$), 5,48 ($\underline{CH_B} = CH_A CH_3$, $J_{H_A H_B} = 11,3$, $J_{H_A CH_3} = 1,6$, $J_{H_B CH_3} = 6,7$ Гц), 4,49 т. ($\underline{CH_3CH_2CH_2CH}$), 3,26 (ОН) шир. 1,87 д. д. ($\underline{CH_2CH=CH}$), 1,61 ($\underline{CH_2CH_2}$) шир., 0,97 (CH_3). УФ спектр (этанол), n_m ; $\lambda_{max} = 225$ ($\epsilon = 46000$).

б) К трет. бутилату калия, полученному из 10 г трет.бутилового спирта и 0,0752 г (0,0188 моля) калия, прикапывают 2,59 г (0,0188 моля) смеси 1-нонен-4-ин-6-ола и 1,3,4-нонатриен-6-ола. Условия опыта и обработка аналогичны предыдущим. Получают 1,8 г (69,49%) 2-нонен-4-ин-6-ола с т. кип. 93—94°/11 мм, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 0,8910.

ՉԶԱԳԵՑԱՆԻ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

..XVI. ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱԼԻԳՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՊՐՈՏՏՐՈՊ ԻՋՈՄԵՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Գ. Ռ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Չ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Հիմքով կատալիզված պրոտոտրոպ իզոմերման ռեակցիաների պայմաններում առաջնային և երկրորդային ալիլպրոպարգիլային կարբինոլները փոխարկվում են վինիլալենիլ- կամ պրոպինիլացետիլենային կարբինոլներ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXVI. PROTOTROPIC ISOMERIZATION REACTIONS OF PRIMARY AND SECONDARY ALLYLPROPARGYLIC CARBINOLS

G. R. MKHITARIAN, F. S. KINOYAN and Sh. O. BADANIAN

Primary and secondary allylpropargylic carbinols have been found to be converted into vinylallenyl or propynylacetylenic carbinols under prototropic isomerization reaction conditions catalyzed with bases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Фаворский, ЖРХО, 18, 319 (18886).
2. M. Bertrand, M. Delepine, Compt. rend., 247, 824 (1958).
3. I. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. Soc. chim. France, 1971, 947.
4. M. Bertrand, V. Pasternak, I. C. Traynard. J. Le Cras, A. Guillemonat. Ann. Fac. Sci. Marseille, 35, 105 (1964).
5. Փ. Ս. Կինոյան, Գ. Ք. Մխիտարյան, Շ. Օ. Բադանյան, Արմ. ԽԻՄ. Ջ., 28, 29 (1975).
6. C. S. L. Baker, P. D. Landor, S. R. Landor, Chem. Soc., 1965, 4659.
7. Англ. пат. № 775723, 1957; С. А., 51, 16511 (1957).