

УДК 547.362 : 542.971.3

У. МЯЭОРГ, Т. ВЯЛИМЯЭ

ЦИНК — МЕДНАЯ ПАРА КАК ВОССТАНОВИТЕЛЬ

4. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ В НЕКОТОРЫХ СОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМАХ

(Представил Ю. Лилле)

Литературные данные подтверждают, что методы каталитического гидрирования в случае сопряженных енинов и полиенинов проявляют относительно низкую регио- и стереоселективность [1]. Так, при гидрировании 1-циклогексен-1-ил-3-бутен-1-ина и 7,*E*-додецен-9-ин-1-ола на катализаторе Линдлара удалось получить *цис*-триен и *E,Z*-диен лишь в количестве 47 и <40% соответственно [2]. Причиной перегидрирования, очевидно, является слишком сильная адсорбция диена на катализаторах. В последнее время часто используемый метод *цис*-восстановления тройной связи диалкилборанами высокоселективен, но не дает высоких выходов [3]. Предложен своеобразный метод восстановления тройной связи в метиловых эфирах сопряженных октадекадиновых и октадецениновых кислот с различным расположением динового и енинового блока в цепи кипячением в присутствии цинковой пыли в водном пропаноле [4]. Недостатком этого метода является слишком длительная реакция (до 22 ч в случае енина) и низкая стереоселективность (от 75 до 90%). Восстановление 5-гексен-3-ин-1-ола в присутствии высокоактивного цинка Рийке привело к чистому *цис*-3,5-гексадиен-1-олу с выходом 80% [5]. На примере восстановления тройной связи в диметилвинилэтинилкарбиноле была показана высокая избирательность цинк—медной пары. Из-за малой активности данного реагента реакция прекращалась только через 200 ч. Выход продукта составлял 76—78% [6]. Восстановление 1-додецен-3-ина активированным цинк—медным катализатором привело к Z1,3-додекадиену с высоким выходом [7]. В настоящей работе поставлена цель расширить границы применения метода восстановления активированным цинк—медным катализатором, проверив его «работоспособность» на разных сопряженных системах. В качестве модельных соединений были выбраны ацетиленовые соединения разных типов сопряжения:

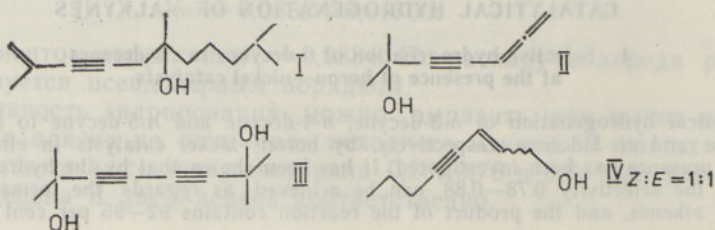


Таблица 1

Данные восстановления тройной связи в сопряженных системах

Соединение, ммоль	Время реакции, мин	Выход, %	Состав продукта, %			$t_{уд}$, мин/темп., °С	
			Z-изомер	E-изомер	побочные продукты		
I (4,0)	155	97	Ia 96	4	—	14,6	130
II (11,4)	26	92	IIa 100	—	—	2,4	108
III (6,3)	2	87	IIIa 75	**	25	2,8	163
IV (10)	20	96	IVa 100*	—	—	E, Z : 7,5 Z, Z : 8,6	114 114

* Смесь E, Z- и Z, Z-изомеров (1 : 1).

** Не определено из-за отсутствия E-изомеров.

Таблица 2

Данные спектральных анализов продуктов восстановления

Соединение	ИК-спектр, см ⁻¹	¹³ C ЯМР-спектр, м. д.
Ia	3380, 1150 (ОН); 3080, 3025, 1640, 950, 890 $(H_2C=C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH=CH)$	C ₁ 22,50; C ₂ 27,84, C' ₂ 22,50; C ₃ 39,43; C ₄ 21,56; C ₅ 42,06; C ₆ 72,57, C' ₆ 26,78; C ₇ 40,17; C ₈ 126,10; C ₉ 133,24; C ₁₀ 141,38, C' ₁₀ 23,30; C ₁₁ 115,37
IIa	3300, 1150 (ОН); 3080, 1800, 1640, 1615, 990, 900 (HC=CH ₂); 3020, 1950 (—CH=C=CH—)	C ₁ =C' ₂ 30,0; C ₂ 70,0; C ₃ 102,6; C ₄ 204,2; C ₅ 97,9; C ₆ 132,6; C ₇ 116,2
IIIa	3300, 1150 (ОН); 3020, 1615, 728 $(HC=CH \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} HC=CH)$	C ₁ =C' ₂ 31,2; C ₂ 65,4; C ₃ 101,7; C ₄ 78,4; C ₅ 106,1; C ₆ 150,1; C ₇ 72,3; C ₈ =C ₇ 29,7
IVa	3350, 1010 (ОН); 3040, 990, 955, 720 $(\begin{array}{c} HC=CH \quad HC=CH \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ HC=CH \quad \quad \quad HC=CH \end{array})$	E, Z-изомер: C ₁ 62,81; C ₂ 126,40; C ₃ 131,91; C ₄ 128,58; C ₅ 132,46; C ₆ 296,93; C ₇ 23,05; C ₈ 13,79 Z, Z-изомер: C ₁ 58,16; C ₂ 124,87; C ₃ 123,70; C ₄ 130,28; C ₅ 133,31; C ₆ 29,60; C ₇ 22,94; C ₈ 13,79

Экспериментальная часть

Спектры ¹³C и ¹H ЯМР снимали в растворе CCl₄ на приборе АМ-500 («Bruker», ФРГ) на частотах 125,7 и 500,1 МГц соответственно. В качестве внутреннего стандарта применен тетраметилсилан. Химические сдвиги в м. д. по δ-шкале. ИК-спектры записывали на приборе ИКС-29 в тонком слое или в таблетках из КВг. ГЖХ анализ проводили на хроматографе «Цвет-152» с ПИД, колонка стеклянная 3 м×3 мм, 10% жид-

кото кристалла Н-6 на Chromosorb W-HP (100—120 меш). Скорость газа-носителя (азота) 30 мл/мин.

Соединения I и II были получены из Института органической химии АН АрмССР, соединения III и IV синтезированы согласно методикам [8, 9].

Гидрирование тройной связи в соединениях I—IV цинк—медным катализатором. Катализатор получали в термостатированной при 82,0°C колбе Эрленмейера, снабженной обратным холодильником, осаждением меди из 1 г дигидрата хлорида меди (II) в 5 мл воды на 4 г цинковой пыли в 5 мл воды, при перемешивании. После двукратной промывки осадка водой (по 30 мл) и активирования раствором 5,6 г едкого кали в 30 мл воды в течение 30 мин катализатор промывали до нейтральной реакции.

Гидрирование. К полученному катализатору добавляли 15 мл водного раствора 2-пропанола (1:14), смесь перемешивали в течение 10 мин и вводили одну порцию соединения с тройной связью. За ходом реакции следили по ГЖХ. После окончания реакции катализатор отфильтровывали и промывали эфиром. От фильтрата отделяли эфирный слой и соединяли с эфирными экстрактами. После высушивания над сульфатом магния и удаления растворителя продукт подвергали анализу. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Обсуждение результатов

При кипячении соединений I—IV в водном 2-пропаноле в присутствии активированного цинк—медного катализатора наблюдается существенная зависимость скорости восстановления тройной связи от строения субстрата. Пропаргильное положение тройной связи способствует ее гидрированию, а перемещение гидроксильной группы в β -положение (I) приводит к замедлению восстановления. Однако при этом приходится учитывать наличие длинной углеводородной цепи в молекуле, которая может экранировать часть активных центров катализатора.

Конфигурация енинового блока существенного влияния на продолжительность реакции не оказывает, так как оба изомера IV восстанавливались приблизительно с одинаковой скоростью.

Восстановление тройной связи в изученных соединениях приводило к продуктам Z-конфигурации с высокой степенью стереоселективности. II и IV восстанавливались без побочных продуктов, в то время как продукт восстановления более разветвленного соединения I содержал 4% E-изомера. Однако образовавшийся E-изомер — это продукт не селективного восстановления, а дальнейшей изомеризации Z-изомера. Специальным опытом было доказано, что и после восстановления тройной связи изомеризация протекает с прежней скоростью.

Против ожидания относительно высокой оказалась селективность восстановления дииндиола III до Z-ениндиола. Другими методами этого еще не было достигнуто [10].

При восстановлении алленина II наблюдалась быстрая изомеризация продукта в 2-метил-3,4,6-гептатриен-2-ол.

Использованные нагрузки катализатора, при которых восстановление идет до конца, оказались максимальными. В ходе реакции активность катализатора снижается и повторное использование его невозможно. Разные нагрузки катализатора, по-видимому, связаны с разным числом доступных активных центров для субстратов.

Таким образом, полученные новые данные характеризуют способность активированного цинк—медного катализатора и позволяют ориентироваться на него при восстановлении сопряженных ениновых систем.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Marvell, E. N., Li, T.* Catalytic semihydrogenation of the triple bond. — *Synthesis*, 1973, N 8, 457—468.
2. *Marvell, E. N., Tashiro, I.* Catalyst selectivity in semihydrogenation of some conjugated acetylenes. — *J. Org. Chem.*, 1965, 30, 3991—3993; *Henrick, C. A.* The synthesis of insect sex pheromones. — *Tetrahedron*, 1977, 33, 1845—1889.
3. *Negishi, E., Abramovitch, A.* A highly efficient chemo-, regio- and stereoselective synthesis of (7E, 9Z)-dodecadien-1-yl acetate, a sex pheromone of *Lobesia botrana*, via a functionalized organoborane. — *Tetrahedron Lett.*, 1977, N 5, 411—414.
4. *Morris, S. G., Herb, S. F., Magidman, P., Luddy, F. E.* Reduction with zinc of triple bonds to cis double bonds in long chain conjugated fatty acids. — *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1972, 49, 92—94; *Morris, S. G., Magidman, P., Herb, S. F.* Hydrogenation of triple bond to double bonds in conjugated methyl octadecadiynoate and methyl santalbate. — *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 1972, 49, 505—507.
5. *Winter, M., Näf, F., Furrer, A., Pickenhagen, W., Giersch, W., Meister, A., Willhalm, B., Thommen, W., Ohloff, G.* (Z)-4,7-Octadiensäure-äthylester und (Z)-Buttersäure-3,5-hexadienylester, zwei neue Aromastoffe der roten Passionsfrucht. — *Helv. Chim. Acta*, 1979, 62, 135—139.
6. *Назаров И. Н., Фишер Л. Б.* Производные ацетилена. 26. Ступенчатое гидрирование диметилвинилэтинилкарбинола. — *Изв. АН СССР. Отд. хим. н.*, 1942, № 2—3, 150—167.
7. *Меликян Г. Г., Мкрян Д. А., Лебедева К. В., Мязорг У. Ю., Паносян Г. А., Бадамян Ш. О.* Синтез (±)-цис-5-тетрадецен-4-олидарацемата полового феромона японского жука. — *Хим. природ. соед.*, 1984, № 1, 98—102.
8. *Шварцберг М. С., Фишер Л. Б.* Окислительная конденсация ацетиленовых соединений. — В кн.: *Реакции ацетиленовых соединений*. Новосибирск, 1967, 220.
9. *Haynes, L. I., Heylbron, I., Jones, E. R. H., Sondheimer, F.* Researches of acetylenic compounds. XIII. The reaction between epichlorohydrin and sodium acetylide. A novel route to the ethynyl-ethenyl alcohol, pent-2-en-4-yn-1-ol. — *J. Chem. Soc.*, 1947, N 3, 1583—1585.
10. *Батков А. А., Кирилос И. В.* Гидрирование диацетиленовых гликолей и спиртов. Алма-Ата, 1983, 130.

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
25/II 1988

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

U. MAEORG, T. VÄLIMÄE

TSINK—VASK PAAR KUI TAANDAJA

4. Kolmiksideme taandamine mõnedes konjugeeritud süsteemides

On uuritud kolmiksideme taandamist aktiveeritud tsink—vask-katalüsaatori toimel konjugeeritud eeniünset, diiünset ja alleenüünset blokki sisaldavates ühendites. Taandamisel täheldati kõrget stereo- ja regioselektiivsust; eraldatud produktide saagised olid kõrged.

U. MAEORG, T. VÄLIMÄE

ZINC—COPPER COUPLE AS A REDUCING AGENT

4. Reducing of triple bond in some conjugated systems

The reduction of triple bond in conjugated enynic, diyinic and allenynic systems in the presence of an activated zinc—copper couple has been investigated. High stereo- and regioselectivity have been observed at reducing; isolated products gave high yields.