

У. МЯЭОРГ, Лейли ЭЕЛМЯЭ, Т. ВЯЛИМЯЭ,
А. ХРИМЯН, Х. ТИМОТЕУС

ЦИНК—МЕДНАЯ ПАРА КАК ВОССТАНОВИТЕЛЬ

3. ДЕГАЛОГЕНИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МОНО- И ДИГАЛОГЕНИДОВ

(Представил Ю. Лилле)

Замещение галогена водородом в органических соединениях является важной реакцией в органическом синтезе [1]. Для восстановления галогенидов используются каталитическое гидрирование [2], а также разные реагенты, в том числе комплексные гидриды, щелочные и щелочно-земельные металлы в протонных растворителях, иодистый натрий [3] и т. д. Благодаря простоте проведения реакции для этой цели часто привлекают цинк [4], цинк—титановый катализатор [5] и катализатор Урушибара U—Ni—B [6]. Цинк—медная пара в основном применяется для перевода пропаргильных галогенидов в аллены [7], а также для замещения галоида дейтерием [8].

В случае вицинальных дигалогенидов показано, что не во всяких условиях реакция восстановительного дегалогенирования проходит стереоспецифично. Эритро-7,8-дибромо-1-ацетоксидодекан был переведен в соответствующий 1-ацетокси-Е,7-додецен цинком в диметилформамиде при -10°C в течение 2 ч со стереочистотой 96% и с выходом 70%. Из трео-дибромиды был получен соответствующий Z-изомер со стереочистотой 92% и с выходом 70%. В случае незамещенных трео-вицинальных галогенидов стереоселективность не превышает 87% [9]. При проведении реакции в присутствии четыреххлористого титана в тетрагидрофуране при 0° стереоселективность увеличивается до 96 и 99% для трео- и эритро-дибромидов соответственно [5].

Нами недавно предложен новый тип активированного цинк—медного катализатора для стереоселективного восстановления тройной углерод—углеродной связи [10]. В целях выявления реакционной способности других функциональных групп в настоящей работе рассматривается восстановление алифатических, ароматических и некоторых вицинальных галогенидов.

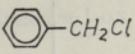
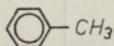
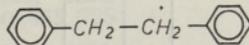
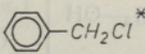
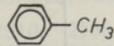
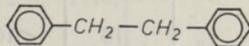
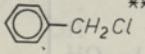
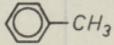
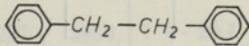
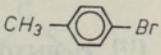
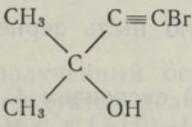
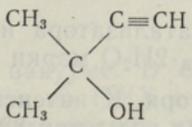
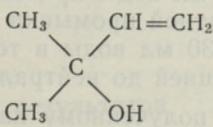
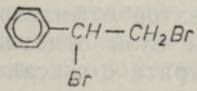
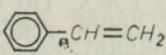
Экспериментальная часть

Аппаратура и реагенты. ГЖХ проводили на хроматографе «Цвет-152» с пламенно-ионизационным детектором. Использовали три стеклянные колонки (3 м × 3 мм): 1) 5% СКТФТ-100 на хроматоне N-AW-DMCS, 0,125—0,160 мм; 2) 4% PDEAS на хроматоне N-Super, 0,125—0,160 мм; 3) 10% жидкого кристалла Н-158 на хромосорбе W-HP, 100—120 меш. ИК-спектры снимали на приборах ИКС-29 и «Specord IR 71» в виде жидкой пленки. ^{13}C -ЯМР-спектры измеряли на приборе «Bruker СХР-200» (ФРГ) при частоте 50,31 МГц в растворе дейтероформа, внутренний стандарт — тетраметилсилан.

Вицинальные дигалогениды получали из соответствующих алкенов бромированием в CCl_4 при -5° в темноте [11]. По данным ЯМР-спектроскопии, из *Z*-7-додецен-1-ола был получен трео-7,8-дибромо-додеканол, а из *E*-3- и *E*-7-додецен-1-олов — соответствующие эритро-дибромо-

Таблица 1

Восстановление галогенидов активированным цинк—медным катализатором

| Галогенид | Кол-во, ммоль | Время реакции, мин | Продукт | Выход, % |
|--|---------------|--------------------|---|--------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|  | 20 | <2 |   | 92 (57) (43) |
|  | 20 | 90 |   | 94 (42) (58) |
|  | 20 | 90 |   | 93 (99) (~1) |
|  | 10 | 120 | реакция не проходит | — |
| $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{Br}$ | 20 | 120 | $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ | 10 |
| $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CBr}$ | 10 | <3 | $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$ | ~90 |
|  | 5 | <2 |  | 92 |
| | | 20 |  | 89 |
|  | 10 | <2 |  | 96 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|----|-----|--|------------|
| Трео- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{CHBr}-\text{CHBr}-$ $-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$ | 10 | 10 | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3 \quad (\text{CH}_2)_6-\text{OH} \end{array}$ | 94 (88) |
| | | | $\begin{array}{c} \text{H} \quad (\text{CH}_2)_6-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3 \quad \text{H} \end{array}$ | (12) |
| Эритро- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$ $-\text{CHBr}-\text{CHBr}-$ $-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$ | 10 | 10 | $\begin{array}{c} \text{H} \quad (\text{CH}_2)_6-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3 \quad \text{H} \end{array}$ | 96 (96) |
| | | | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3 \quad (\text{CH}_2)_6-\text{OH} \end{array}$ | (4) |
| Эритро- $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-$ $-\text{CHBr}-\text{CHBr}-$ $-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ | 10 | <10 | $\begin{array}{c} \text{H} \quad (\text{CH}_2)_2-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7 \quad \text{H} \end{array}$ | 98 (95) |
| | | | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7 \quad (\text{CH}_2)_2-\text{OH} \end{array}$ | (5) |

* Реакция проведена с неактивированным катализатором.

** Реакция проведена с цинком.

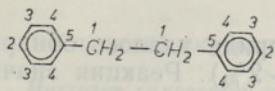
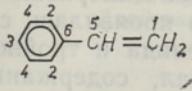
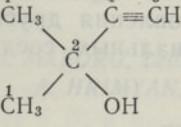
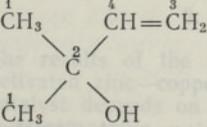
производные. 1-Бromo-1-гексин был получен согласно [12] с выходом 75%, т. кип. 45—46°/17 мм рт. ст. 2-Метил-4-бromo-3-бутин-1-ол синтезировали по [13] с выходом 92%, т. кип. 70—71°/16 мм рт. ст. Все реакции восстановления проводили в термостатированной при 82,0° колбе Эрленмейера, снабженной обратным холодильником и магнитной мешалкой.

Для получения катализатора использовали цинковую пыль зернением ~ 20 мк и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «ч».

Получение катализатора. К интенсивно перемешиваемой суспензии 4 г цинковой пыли в 5 мл воды при 82° добавляли 1 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл воды. После двукратной промывки водой (по 20 мл) осадок обрабатывали 5,6 г КОН в 30 мл воды в течение 35 мин при 82°. Катализатор промывали декантацией до нейтральной реакции.

Восстановление. К полученному катализатору добавляли 15 мл смеси изопропанол—вода (1:14) и перемешивали в течение 10 мин при 82°. Затем добавляли субстрат в количестве 10—20 ммоль. За ходом реакции следили по ГЖХ. По окончании реакции катализатор отфильтровывали и промывали гексаном (20 мл). Гексановый слой отделяли от фильтрата и соединяли с тремя экстрактами фильтрата с гексаном (по 20 мл). После высушивания над MgSO_4 растворитель отгоняли и

Спектральные данные некоторых исходных веществ и продуктов

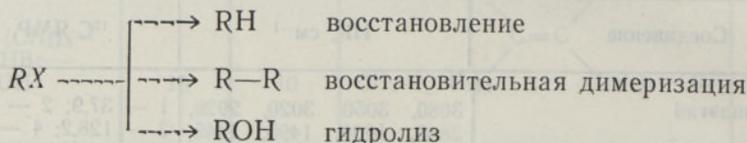
| Соединение | ИК, см ⁻¹ | ¹³ C-ЯМР, м. д. |
|--|--|--|
| 1,2-Дифенилэтан  | 3080, 3050, 3020, 2920, 2840, 1600, 1495, 1445, 750, 690 | 1 — 37,9; 2 — 125,8; 3 — 128,2; 4 — 128,3; 5 — 141,6 |
| Стирол  | 3080, 3055, 3020, 1615, 1600, 1575, 1495, 1455, 1425, 990, 910, 775, 695 | 1 — 113,5; 2 — 126,2; 3 — 127,8; 4 — 128,5; 5 — 137,0; 6 — 137,7 |
| E-7-Додецен-1-ол | 3390, 3025, 2935, 2850, 1465, 1380, 1050, 965, 725 | |
| Z-7-Додецен-1-ол | 3380, 3040, 2950, 2880, 1465, 1380, 1055, 730 | |
| E-3-Додецен-1-ол | 3380, 3040, 2940, 2880, 1470, 1380, 1050, 970, 725 | |
| Гексин-1 | 3380, 2980, 2910, 2130, 1470, 1385, 1250, 1110, 740, 630 | |
| 3-Метил-3-бутин-2-ол  | 3400, 3300, 2980, 2935, 2870, 2100, 1445, 1350, 1200, 1150, 950, 875, 635, 550 | 1 — 31,3; 2 — 64,8; 3 — 70,4; 4 — 89,1 |
| 2-Метил-3-бутен-2-ол  | 3380, 3090, 2970, 2930, 2880, 1800, 1650, 1470, 1415, 1370, 1235, 1150, 995, 955, 890, 735, 690 | 1 — 29,4; 2 — 70,9; 3 — 110,7; 4 — 146,5 |
| 1-Бromo-1-гексин BrC≡C—(CH ₂) ₃ —CH ₃ | 2980, 2955, 2890, 2230, 1470, 1435, 1385, 1330, 1300, 1250, 1185, 1110, 950, 930, 745 | |

полученный остаток перегоняли в вакууме. В случае более летучих продуктов реакции выход определяли по ГЖХ с внутренним стандартом. Для определения состава геометрических изомеров использовали 2-ю колонку [14].

Обсуждение результатов

Полученные данные показывают (табл. 1, 2), что активированный цинк—медный катализатор является мощным восстановителем для активированных галогенидов. В то же время первичные алифатические и ароматические галогениды почти не восстанавливаются. Такая реакционная способность галогенидов хорошо согласуется с их элект-

рофильностью. Следует отметить, что в присутствии катализатора Урушибара U—Ni—В реагируют и арилгалогениды [6]. Галогениды при наших условиях реакции могут реагировать по трем разным путям:



Среди изученных галогенидов лишь у бензилхлорида удалось обнаружить продукты всех трех реакций (гидролиз $\sim 2\%$). Реакция значительно замедляется в случае использования неактивированного цинк—медного катализатора или цинка, но в последнем случае получается почти чистый толуол. Медь в катализаторе способствует димеризации.

На примере 2-метил-4-бромо-3-бутин-2-ола наглядно проявилась селективность данного катализатора относительно галогенида и тройной связи. К тому моменту, как галогенид прореагировал, содержание 2-метил-3-бутен-2-ола не превышало 3—4%. Поскольку реакция не была специально оптимизирована, существуют возможности еще большего увеличения селективности.

Восстановительное дегалогенирование как эритро-, так и трео-дибромидов проходит с высокой стереоселективностью и может с успехом использоваться на последнем этапе инверсии олефинов и олефиновых феромонов [9].

Данная реакция может быть применена для анализа активированных органических галогенидов по образующемуся X^- или для перевода высококипящих галогенидов в более легко анализируемые углеводороды.

В дальнейшем будут рассмотрены вопросы восстановления других типов галогенидов и в первую очередь полифункциональных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. March, I. Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure. New York, 1977.
2. Houben—Weil. Methoden der organischen Chemie. 4/1C. Stuttgart, New York, 1980, 912.
3. Sonnet, P. E., Oliver, I. E. Olefin inversion. 2. Sodium iodide reductions of *vic*-bromochlorides and *vic*-dichlorides. — J. Org. Chem., 1976, 41, 3284—3286.
4. Sicher, J., Havel, M., Svoboda, M. Preferred overall syn-elimination in metal promoted cycloalkene formation from vicinal dibromides. — Tetrahedron Lett., 1968, N 40, 4269—4272.
5. Sato, F., Akiyama, T., Iida, K., Sato, M. Debromination of *vic*-dibromides with zinc and a catalytic amount of titanium(I)chloride in tetrahydrofuran. — Synthesis (BRD), 1982, N 12, 1025—1026.
6. Watanabe, K. Studies on organic catalytic reactions, 1. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1959, 32, 1280—1282.
7. Brandsma, L., Verkuijse, H. D. Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes. Amsterdam, 1981, 276.
8. Stephenson, L. M., Gemmer, R. V., Current, S. P. Reduction of organic halides with Zn—Cu to deuterated compounds and a convenient carbon-13 magnetic resonance method of deuterium analysis. — J. Org. Chem., 1977, 42, 212—214.
9. Sonnet, P. E., Oliver, I. E. Olefin inversion. 1. Reaction of aliphatic epoxides with triphenylphosphine dihalides. — J. Org. Chem., 1976, 41, 3279—3283.
10. Мязорс У. Ю., Халлер А. Х. Изучение восстановления тройной связи цинк—медной парой. — В кн.: Тезисы докладов V республиканской конференции молодых ученых-химиков. Таллин, 1983, 130.

11. Fieselmann, H., Sasse, K. Über Methylenedioxybenzoine. IV. Mitteilung: Über die Umlagerung von Acetylen- γ -Glykolen mit Acetylchlorid. — Chem. Ber., 1956, 89, 1775—1791.
12. Weygand—Hilgetag. Organisch-chemische Experimentierkunst. Leipzig, 1964, 1142.
13. Бюлер К., Пирсон Д. Органические синтезы, I. М., 1973, 620.
14. Lester, R., Hall, D. R. 4-(*p*-methoxy cinnamyloxy)-4'-methoxyazobenzene, a nematic liquid crystal for the gas-liquid chromatographic analysis of the stereochemistry of lepidopterous sex pheromones and related unsaturated fatty alcohols and derivatives. — J. Chromatogr., 1980, 190, N 1, 35—41.

Тартуский государственный университет

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
14/I 1985

Институт органической химии
Академии наук Армянской ССР

U. MAEORG, Leili EELMÄE, T. VALIMÄE,
A. HRIMJAN, H. TIMOTHEUS

TSINK—VASK PAAR KUI TAANDAJA

3. Mõnede mono- ja dihalogeniidide dehalogeenimine

On uuritud erinevat tüüpi halogeniidide taandumist aktiveeritud tsink—vask-katalüsaatori toimel ja näidatud, et sõltuvalt halogeniidide struktuurist on katalüsaatori kõrge aktiivsusega. *vic*-dihalogeniidide taandav dehalogeenimine toimub stereoselektiivselt.

U. MAEORG, Leili EELMÄE, T. VALIMÄE,
A. HRIMYAN, H. TIMOTHEUS

ZINC—COPPER COUPLE AS A REDUCING AGENT

3. Dehalogenation of various mono- and dihalides

The results of the study of the reduction of various halides in the presence of an activated zinc—copper couple are presented. It is shown that the high activity of the catalyst depends on the halide structure. The reductive dehalogenation of *vic*-dihalides is stereospecific.