

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА, АЦЕТОУКСУСНОГО И МАЛОНОВОГО ЭФИРОВ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНОМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Н. М. МОРЛЯН, Д. С. ХАЧАТРЯН, А. А. ВАРДАПЕТЯН,
Р. О. МАТЕВОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

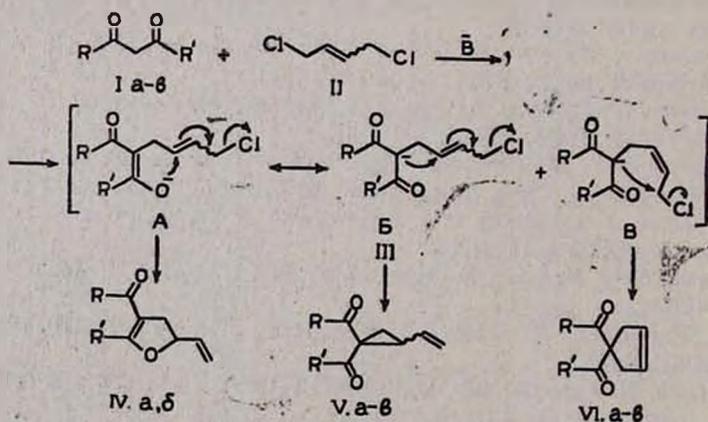
Поступило 28 X 1982

Исследовано взаимодействие ацетилацетона, ацетоуксусного и малоновго эфиров с 1,4-дихлор-2-бутеном (*транс/цис* = 7/3) в условиях межфазного катализа и установлено, что региохимия процесса циклоалкилирования зависит от природы C—N кислоты и условий проведения реакции.

Табл. 3, библиографических ссылок 9.

В продолжение исследований [1, 2] по генерации енолят-анионов из C—N кислот под действием карбонатов щелочных металлов нами изучено взаимодействие ацетилацетона, ацетоуксусного и малоновго эфиров с 1,4-дихлор-2-бутеном (*транс/цис* = 7/3) в условиях межфазного катализа. Выбор 1,4-дихлор-2-бутена в качестве алкилирующего агента был обусловлен тем, что вышеуказанные взаимодействия приводят к образованию производных дигидрофурана (IV), винилциклопропана (V) и циклопентена (VI), которые нашли применение в синтезе физиологически активных веществ, в том числе феромонов и простогландинов [3—6].

Оказалось, что реакция ацетилацетона с 1,4-дихлор-2-бутеном в полярных растворителях (этанол, диметилформамид) под действием углекислого калия в присутствии каталитического количества (5 вес. %) триэтиламина протекает региоспецифично с образованием 3-ацетил-5-винил-2-метил-4,5-дигидрофурана (IVa), в то время как применение



a. R=R'=CH₃; б. R=OC₂H₅, R'=CH₃; в. R=R'=OC₂H₅

менее полярного растворителя (толуол), а также замена углекислого калия углекислым натрием или литием приводят к смеси ожидаемых изомерных соединений IVa, Va, VIa (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость региохимии взаимодействия ацетилацетона с 1,4-дихлор-2-бутеном от условий проведения реакции

Основание	Растворитель	T, °C	Время, ч	Суммарный выход, %	Соотношение IV:V:VI согласно ПМР спектрам
K ₂ CO ₃	EtOH	78—80	6	74	только IVa
-	DMFA	70—75	3	82	только IVa
Na ₂ CO ₃	EtOH	78—80	16	56	86:10:4
-	толуол	110—112	16	22*	30:45:25
Li ₂ CO ₃	DMFA	70—75	6	33*	70:5:25
-	толуол	110—112	16	—*	—
50% водный р-р K ₂ CO ₃	бензол	78—80	5	45	только IVa

* Не вступившие в реакцию реагенты получены обратно.

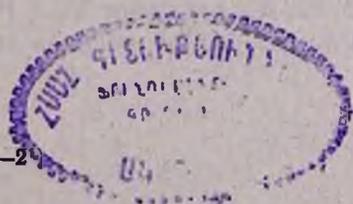
Интересно отметить, что, вопреки ожиданию, проведение реакции в системе 50% водный р-р K₂CO₃—бензол в присутствии каталитического количества катамина АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид) также региоспецифично приводит к дигидрофурану IVa, что, по-видимому, связано с циклизацией аниона III в полярной водной среде.

В отличие от ацетилацетона при вовлечении в реакцию с 1,4-дихлор-2-бутеном ацетоуксусного эфира под действием углекислого калия в среде полярных растворителей (EtOH, DMFA), а также в системе 50% K₂CO₃—бензол, катамин АБ, основным продуктом реакции является 1-ацетил-2-винил-1-этоксикарбонилциклопропан (Vб) (IVб:Vб:VIб=5:82:13 по данным ГЖХ и ПМР спектра).

Как и ожидалось, взаимодействие малонового эфира с 1,4-дихлор-2-бутеном в указанных условиях привело к смеси соединений Vв и VIв (80:20 по данным ГЖХ и ПМР спектра).

Из приведенного материала следует, что исследованные C—N кислоты реагируют с 1,4-дихлор-2-бутеном по-разному, кроме того, региохимия внутримолекулярной циклизации анионов III зависит от среды, что, по-видимому, можно объяснить различным распределением электронной плотности в интермедиатах III А-В и их различной конформацией в зависимости от применяемых растворителя и основания и характера карбаниона [7, 8].

Строение и соотношение продуктов реакций установлено с помощью ПМР, масс-спектральными методами и ГЖХ, а также сравнением с известными образцами [4, 5, 9] по ГЖХ.



Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Perkin-Elmer R 12B» с рабочей частотой 60 МГц, растворитель CCl_4 , внутренний стандарт ТМС, температура 34°. Масс-спектры получены на масс-спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температуре напуска 20°. ГЖХ проводилось на приборе ЛХМ-72, колонка SE 30 5% на целите 545, скорость газа-носителя (гелий) 30 мл/мин, температура 140—180°, $l=2$ м, $d=4$ мм.

Во всех опытах использованы свежеперегнанные исходные реагенты.

Метод А. Смесь 0,2 моля С—Н кислоты (ацетилацетон, ацетоуксусный или малоновый эфир), 25 г (0,2 моля) II, 75,9 г (0,55 моля) углекислого калия, 2,5 г триэтиламина и 100 мл этанола или ДМФА нагревают на кипящей водяной бане. После завершения реакции смесь фильтруют, отгоняют растворители, остаток перегоняют в вакууме (табл. 1—3).

Таблица 2

Алкилирование ацетилацетона 1,4-дихлор-2-буеном

Соединение	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Соотношение IVa : Va : VIa и ПМР спектр (в CCl_4 , δ , м. д.)	Масс- спектр, М ⁺ /Z	Вычис- лено, м. м.	Литера- тура
IVa	80,8	1,4935	2,06 с (3H—CH ₃ CO), 2,15 т (3H, CH ₃), 2,85 м (2H, центр АВ-системы; каждая линия д. кв. CH ₂ H _B), 4,98 (1H, д. д. д. т, H _X). $J_{2-\text{CH}_2-\text{HA}(B)}=1,6$, $J_{AB}=13,8$, $J_{AX}=10,0$, $J_{BX}=8,2$ Гц, винильная группа: 5,16 (1H, H _{A'}), 5,24 (1H, H _{B'}); 5,86 (1H, H _{C'}), $J_{B'C'}=16,6$, $J_{A'C'}=9,7$, $J_{A'B'}=2,0$, $J_{C'X}=6,0$, $J_{A'(B')-X}=1,0$ Гц	152	152,19	[9]
Смесь I	81/10	1,4880	86 : 10 : 4 1,2—1,8 м (2H, CH ₂ в Va); 2,00 с (3H, CH ₃ CO в IVa), 2,02 с (6H, 2CH ₃ CO в VIa), 2,03 и 2,11 с (6H, 2CH ₃ CO в Va), 2,06 т (3H, CH ₃ C= в IVa), 2,12—2,75 м (3H, CH ₂ в VIa), 4,50—5,90 м (9H, OCHCH=CH ₂ в IVa, —CH=CH ₂ в Va, —HC=CH в VIa)	152	152,19	[5, 9]
Смесь II	76—82/10	1,4820	30 : 45 : 25	152	152,19	
Смесь III	79—80/10	1,4860	70 : 5 : 25	152	152,19	

Метод Б. Смесь 0,2 моля С—Н кислоты (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир), 25 г (0,2 моля) II, 150 г 50% водного раствора углекислого калия, 3 г катамина АВ и 100 мл бензола кипятят на водяной бане. После завершения реакции органический слой отделяют, нейтрализи-

Таблица 3

Алкилирование ацетоуксусного и малонового эфиров 1,4-дихлор-2-бутеном

Соединение	Т. перегонки, °С/мм	n_D^{20}	Выход			Соотношение IV:V:VI и ПМР спектр (CCl ₄ , δ, м. д.)	Масс-спектр M ⁺ /Z	Вычислено М. м.	Литература
			А		Б				
			EtOH	DMFA	50% K ₂ CO ₃ - бензол				
Смесь IVб, Vб, VIб	90—95/8	1,4630	52	67	46	5:82:13 1,20—1,90 м (2H, CH ₂ в Vб), 1,24 τ (9H, 3CH ₂ CH ₂ O в IVб, Vб, VIб, J=7 Гц), 2,05 с (3H, CH ₃ CO в VIб), 2,11 τ (CH, CH ₂ =C= в IVб), 2,20 и 2,27 с (3H, <i>цис</i> - и <i>транс</i> -CH ₃ CO в Vб), 2,30—3,00 м (3H, CH ₂ в IVб) и (CH в Vб), 2,83 с (4H, 2CH ₂ в VIб), 4,16 κ (6H, 3CH ₂ CH ₂ O в IVб, Vб, VIб), J=7 Гц), 4,40—6,00 м (9H, O—CH—CH=CH ₂ в IVб, CH=CH ₂ в Vб и CH=CH в VIб)	182	182,222	[5]
Смесь Vв, VIв	110—115/6	1,4610	41	72	—	80:20 1,20—1,90 м (2H, CH ₂ в Vв), 2,18 τ (6H, 2CH ₂ CH ₂ O в Vв), 2,20 τ (6H, 2CH ₂ CH ₂ O в VIв), 2,25—2,70 м (1H, CH в Vв), 2,89 с (4H, 2CH ₂ в VIв), 4,90—5,45 м (3H, CH=CH ₂ в Vв), 5,52 с (2H, HC=CH в VIв), 4,10 κ (8H, 4CH ₂ CH ₂ O в Vв и VIв)	212	212,25	[4]

зуют уксусной кислотой, высушивают сульфатом магния и отгоняют бензол. Остаток перегоняют в вакууме (табл. 1—3).

Метод В. Из 20 г (0,2 моля) ацетилацетона, 25 г (0,2 моля) II в присутствии 58,3 г (0,55 моля) углекислого натрия, 2,5 г триэтиламина и 100 мл этанола или толуола получена смесь соединений IVa, Va, VIa. В этаноле, смесь I, 17 г (56%), в толуоле, смесь II—6,7 г (22%). Соотношение и ПМР спектры соединений IVa, Va, VIa приведены в табл. 1, 2.

Метод Г. Из 20 г (0,2 моля) ацетилацетона, 25 г (0,5 моля) 1,4-дихлор-2-бутена в присутствии 40,7 г (0,55 моля) углекислого лития, 2,5 г триэтиламина и 100 мл ДМФА или толуола получена смесь соединений IVa, Va, VIa.

В ДМФА—10 г (33%)—смесь III (см. табл. 2), в толуоле—исходные реагенты получены обратно.

ԱՅԵՏԻԱՅԵՏՈՆԻ, ԱՅԵՏՈՔԱՅԱԿԱԹՎԱԿԱՆ ԵՎ ՄԱԼՈՆԱԹՎԱԿԱՆ
ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՔՈՒՏԵՆՈՎ ՄԻՋՓԱԶ
ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Դ. Ս. ԿԽԱՏՐԻԱՆ, Ա. Ա. ՎԱՐԴԱՊԵՏԻԱՆ, Ռ. Ն. ՄԱՏԵՎՈՍԻԱՆ
Լ Շ. Ն. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ացետիլացետոնի, ացետոքացախաթթվական և մալոնաթթվական էսթերների փոխազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենի (տրանս) ցիս-7(3) հետ: Ցույց է տրված, որ ցիկլոալկիլման պրոցեսի ռեգիոքիմիան կախված է C—H թթվի բնույթից և ռեակցիան իրականացնելու պայմաններից:

ALKYLATION OF ACETYLACETONE, ETHYL ACETOACETATE
AND ETHYL MALONATE BY 1,4-DICHLORO-2-BUTENE
UNDER CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

N. M. MORLIAN, D. S. KHACHATRIAN, A. A. VARDAPETIAN,
R. O. MATEVOSSIAN and Sh. O. BADANIAN

The interaction of acetylacetone, ethylacetoacetate and ethyl malonate with 1,4-dichloro-2-butene (*trans*:*cis*—7:3). It has been shown that the regiochemistry of the cycloalkylation process depends upon the nature of the C—H acid and the reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 733 (1980).
2. Д. С. Хачатрян, Н. М. Морлян, Р. Г. Мирзоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 480 (1981).
3. В. Н. Ипатъев, ЖРФХО, 33, 540 (1901).
4. R. W. Kierstead, R. P. Linstead, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1952, 3610.
5. J. Bahurel, F. Collongs, A. Menet, F. Poutet, O. Poncet, G. Decotes, Bull. Soc. chim. Fr., 1971, 2203.
6. Л. А. Яновская, В. А. Домбровский, А. Х. Хусид, Циклопропаны с функциональными группами, Изд. «Наука», М., 1980, стр. 223.
7. В. И. Мишкин, А. Л. Курц, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 10, 1345 (1974).
8. А. А. Петров, С. М. Есаков, Б. А. Ершов, Вопросы физической органической химии, Вып. 1: Межвуз. сб., Ред. Е. А. Ершов, Изд. Ленинград. ун-та, 72 (1980).
9. Г. Г. Меликян, Д. А. Мкртчян, Ш. О. Баданян, ХГС, 1980, 884.