

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XVIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ СОПРЯЖЕННЫЕ КРАТНЫЕ СВЯЗИ

К. Л. САРКИСЯН, Т. Т. МИНАСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

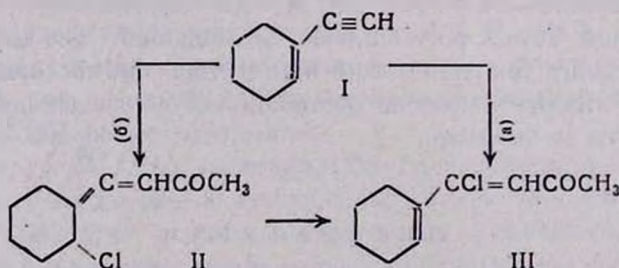
Поступило 20 VII 1973

Взаимодействие галогенангидридов карбоновых кислот с циклогексенилацетиленом приводит к образованию функционально замещенных диеновых кетонов. Присоединение галогенангидридов к февилацетилену протекает по тройной связи.

Библ. ссылок 2.

Недавно нами было показано, что реакция каталитического ацилирования диолефинов галогенангидридами и ангидридами органических кислот открывает широкие возможности синтеза реакционноспособных соединений, содержащих активные кратные связи и карбонильную группу [1]. Настоящая работа посвящена изучению влияния строения исходных компонентов на ход реакции.

Оказалось, что при взаимодействии циклогексенилацетилена I с хлорангидридами органических кислот в присутствии хлористого алюминия образуются алкилциклогексенилвинилкетоны III, т. е. центром электрофильной атаки является сравнительно менее нуклеофильная тройная связь

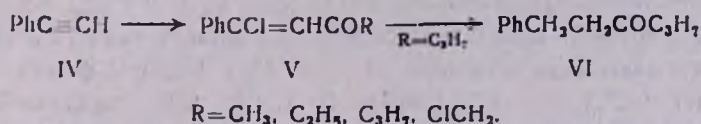


Алкилциклогексенилвинилкетоны получают либо прямым присоединением ацилкатиона к тройной связи (а), либо через первоначальное образование продуктов 1,4-присоединения—алленовых кетонов II, легко изомеризующихся в более устойчивые сопряженные диены III (б).

Строение аддукта III подтверждено ИК спектрами, характеризующимися частотами при 1591, 1606 и 1663 см^{-1} , отвечающими сопряжен-

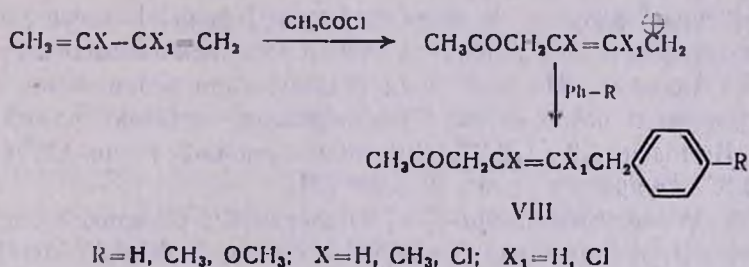
ным кратным связям и карбонильной группе. В них отсутствовали частоты, характерные для тройной связи, алленовой группировки, активного ацетиленового водорода.

Интересно было исследовать поведение по отношению к галогенангидридам органических кислот более непредельного аналога циклогексенилацетилен — фенилацетилен, обладающего в присутствии безводного треххлористого алюминия четко выраженной склонностью к реакциям ароматического ядра. Вопреки ожидаемому, реакция произошла по тройной связи с образованием алкилфенилхлорвинилкетон V.



В ИК спектрах соединений обнаружены поглощения при 1633—1660, 1606, 1591, 1491, 1446 см^{-1} , отвечающие карбонилу кратной связи и ароматическому ядру, соответственно. Кроме того, при гидрировании пропилфенилхлорвинилкетона V ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$) был выделен пропилфенилэтиленкетон VI, идентифицированный сравнением с заведомо известным образцом [2].

Реакция производных органических кислот с диенами и енинами применена для введения ацильного остатка в другие непредельные системы, а именно, в синтезе непредельных кетонов, содержащих арильные заместители в 4-положении к карбонилу. Оказалось, что ацильный катион гладко вступает в реакцию сопряженного ацилирования-алкилирования с различными диенами и ароматическими соединениями по схеме:



ИК спектры соединений VIII характеризовались частотами для ароматического кольца (1490—1495, 1603, 1616 см^{-1}), изолированной двойной связи (1650—1670 см^{-1}) и карбонильной группы (1730—1735 см^{-1}).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре УР-10.

1-Хлор-1-циклогексенил-1-бутен-3-он. К 5,25 г (0,05 моля) циклогексенилацетилен, растворенного в 30 мл четыреххлористого углерода, при

охлаждении до -10 — -15° прибавлено 7 г (0,05 моля) хлористого алюминия и 4 г (0,05 моля) ацетилхлорида. Реакционная смесь перемешивалась полчаса при комнатной температуре, после чего была вылита на смесь соляной кислоты, эфира и льда. Отделением водной части, экстрагированием эфиром, высушиванием над хлористым кальцием и перегонкой получено 4 г (43,4%) 1-хлор-1-циклогексенил-1-бутен-3-она, т. кип. $115^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,5420; d_4^{20} 1,1047. MR_D найдено 54,05, вычислено 49,32. Найдено %: С 65,13; Н 7,60; Cl 18,65. $C_{10}H_{13}ClO$. Вычислено %: С 65,04; Н 7,15; Cl 19,23.

1-Хлор-1-фенил-1-бутен-3-он. Аналогично из 10,2 г (0,1 моля) фенилацетилену и 8 г (0,1 моля) ацетилхлорида в присутствии 14 г (0,1 моля) хлористого алюминия получено 14 г (77,8%) 1-хлор-1-фенил-1-бутен-3-она; т. кип. $112^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,5950; d_4^{20} 1,1696. MR_D найдено 52,42, вычислено 49,18. Найдено %: С 66,37; Н 5,53; Cl 18,73. $C_{10}H_9ClO$. Вычислено %: С 66,42; Н 5,58; Cl 19,66.

1-Хлор-1-фенил-1-пентен-3-он. Аналогично из 5,1 г (0,05 моля) фенилацетилену 4,6 г (0,05 моля) хлорангидрида пропионовой кислоты и 3,5 г (0,05 моля) хлористого алюминия получено 3,8 г (39,2%) 1-хлор-1-фенил-1-пентен-3-она; т. кип. $121^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5770; d_4^{20} 1,1453. MR_D найдено 56,27, вычислено 53,81. Найдено %: С 67,82; Н 6,00; Cl 17,69. $C_{11}H_{11}ClO$. Вычислено %: С 67,86; Н 5,65; Cl 18,25.

1-Хлор-1-фенил-1-гексен-3-он. Аналогично из 5,1 г (0,05 моля) фенилацетилену, 5,6 г (0,05 моля) хлорангидрида масляной кислоты и 3,5 г (0,05 моля) хлористого алюминия выделено 4,5 г (43,2%) 1-хлор-1-фенил-1-гексен-3-она; т. кип. $141/3$ мм; n_D^{20} 1,5730; d_4^{20} 1,1032. MR_D найдено 62,24, вычислено 58,42. Найдено %: С 69,12; Н 6,60; Cl 16,89. $C_{12}H_{13}ClO$. Вычислено %: С 69,06; Н 6,23; Cl 17,02.

1-Фенил-3-гексанон. К смеси 2 г 1-хлор-1-фенил-1-гексен-3-она, 25 мл винного спирта и 1,5 г карбоната натрия добавлен платиновый катализатор (по Адамсу). По окончании гидрирования реакционная смесь отфильтрована и после отгонки растворителя остаток разогнан в вакууме. Выделено 1,3 г (78,3%) 1-фенилгексенона-3; т. кип. $125^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,5050. Семикарбазон, т. пл. 80 — 89° [2].

3-Хлор-1-фенил-2-гексан-5-он. Аналогично в реакцию введено 19,6 г (0,25 моля) хлорангидрида уксусной кислоты, 3,4 г (0,25 моля) хлористого алюминия и 22,1 г (0,25 моля) хлоропрена. Затем при -10 — -15° прибавлено 17 г (0,25 моля) бензола. После обработки получено 20 г (39,8%) 3-хлор-1-фенил-2-гексен-5-она; т. кип. $144^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,5430; d_4^{20} 1,2003. MR_D найдено 54,28, вычислено 52,46. Найдено %: С 69,10; Н 6,69; Cl 16,48. $C_{12}H_{13}ClO$. Вычислено %: С 69,06; Н 6,25; Cl 17,03.

3-Хлор-1-параметилфенил-2-гексен-5-он. Тем же способом из 22,1 г (0,25 моля) хлоропрена, 19,6 г (0,25 моля) ацетилхлорида и 23 г (0,25 моля) толуола получен 21 г (37,8%) 3-хлор-1-толил-2-гексен-5-она; т. кип. $152^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5420; d_4^{20} 1,1813. MR_D найдено 59,48, вычислено 57,18. Найдено %: С 69,76; Н 6,47; Cl 15,91. $C_{13}H_{14}ClO$. Вычислено %: С 70,11; Н 6,32; Cl 16,27.

2-Метил-1-параметоксифенил-2-гексен-5-он. Аналогично из 7 г (0,1 моля) изопрена, 8 г (0,1 моля) ацетилхлорида и 21 г (0,2 моля) анизола получено 14 г (66,7%) 2-метил-1-параметоксифенил-2-гексен-5-она с т. кип. 208—211°/3 мм; n_D^{20} 1,5580; d_4^{20} 1,0594. MR_D найдено 63,90, вычислено 61,58. Найдено %: С 78,70; Н 8,75. $C_{14}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 78,06; Н 8,25.

2,3-Дихлор-1-фенил-2-гептен-5-он. Аналогично из 12 г (0,01 моля) 2,3-дихлорбутадиена-1,3, 9,2 г (0,1 моля) хлорангидрида пропионовой кислоты и 8 г (0,1 м) бензола в растворе метиленхлорида получено 13 г (50,6%) 2,3-дихлор-1-фенил-2-гептен-5-она; т. кип. 120°/1 мм; n_D^{20} 1,5440; d_4^{20} 1,2043. MR_D найдено 67,91, вычислено 63,37. Найдено %: С 59,93; Н 5,59; Cl 28,00. $C_{13}H_{14}Cl_2O$. Вычислено %: С 60,70; Н 5,49; Cl 27,92.

ՀՀԱԿԻՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

XVIII. ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՀԱՈՐԵՆԱԶԻԴԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԵՑՈՒԹՅԱՆԸ
ԶՈՒԴՈՐՈՎԱԾ ԿՐԿՆԱԿԻ ԿԱԳԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Կ. Լ. ՍԱՐԿԻՍՅԱՆ, Տ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կարբոնաթթուների անհիդրիդների փոխազդեցությունը ցիկլոհեքսինիլացետիլենի հետ բերում է ֆունկցիոնալ տեղակալված դիենա-յին կետոնների առաջացման, Հալոգենանհիդրիդների միացումը ընթանում է ֆենիլացետիլենի եռակի կապին:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XVIII. THE INTERACTION OF HALOGENANHYDRIDES OF ORGANIC ACIDS
WITH SHE COMPOUNDS CONTAINING CONJAGATED DOUBLE BOUND

K. L. SARKISSIAN, T. T. MINASSIAN and Sh. H. BADANIAN

The interaction of acid halogens with cyclohexanylacetylene leads to the formation of functionally substituted diene ketones acid halogens add to the triple bond of phenylacetylene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Օ. Бадиян, К. Л. Саркисян, Арм. хим. ж., 26, 817, 925 (1973).
2. Словарь орг. соед., т. III, стр. 416.