

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.512

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИАЛКОКСИКАРБЕНОВ
 К АЛКЕНАМ И ИХ ПРОИЗВОДНЫМ

Н. М. МОРЛЯН, Ж. Л. БАГРАТУНИ и Ш. О. БАДАНЯН

Ереванский завод химических реактивов

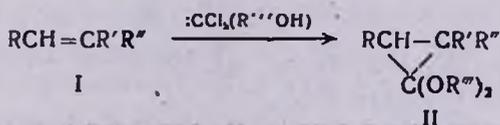
Поступило 15 V 1974

Разработан метод получения кеталей замещенных циклопропанолов на основе реакции алкенов и их производных с дигалокарбенами в среде протонных растворителей.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

Известно, что реакции дигалокарбенов с олефинами, приводящие к производным дигалоциклопропанов, успешно протекают в апротонных растворителях и воде [1—5].

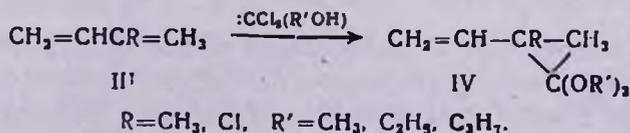
Интересно было проследить реакцию дигалокарбенов с олефинами в таких протонных растворителях, как спирты. Оказалось, что дихлоркарбен гладко присоединяется в различных спиртах к изобутилену, циклогексену, акрилонитрилу, этиловым эфирам акриловой и метакриловой кислот, хлористому аллилу, виниловым эфирам и винилацетату, приводя, вопреки ожиданию, не к функционально замещенным дихлорциклопропанам, а к производным циклопропанона—кеталам II.



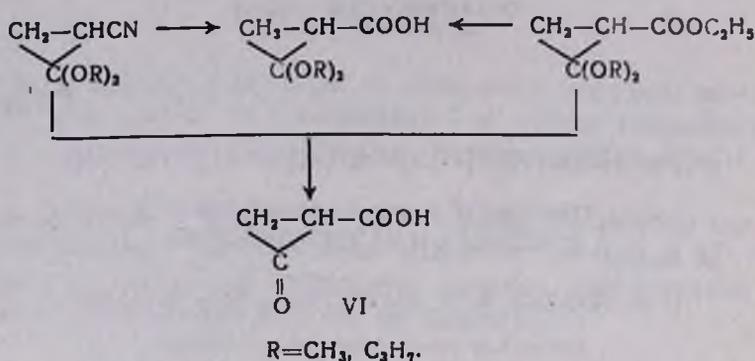
R=H, R'=CH₃, CN, COOC₂H₅, CH₂Cl, OC₂H₅, OCOCH₃;

R''=H, CH₃, R'''=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉.

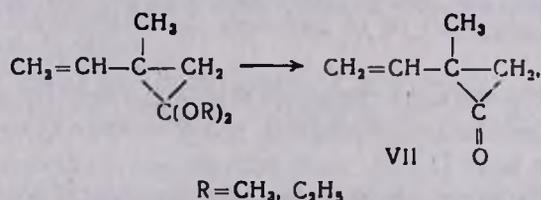
Аналогично протекает реакция и с различными диенами [хлоропрен, изопрен]. При этом были выделены и охарактеризованы кетали винилциклопропанолов IV.



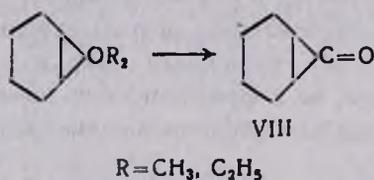
Строение полученных продуктов было установлено на примере аддуктов акриловой кислоты и акрилонитрила гидролизом в замещенные циклопропаны V и VI, не изменяющиеся при длительном нагревании в водных или водно-спиртовых растворах щелочей:



Далее диметил- и диэтилкетали 2-винил-2-метилциклопропанона были превращены в 2-метил-2-винилциклопропанон (VII) по схеме:

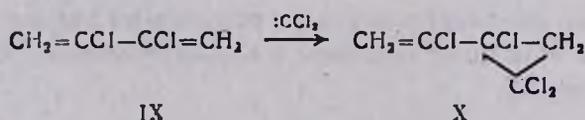


а соответствующие метил- и бутилкетали—в норкаранон VIII



Диэтилкеталь циклопропанона (II, R=R'=R''=H) был идентифицирован встречным синтезом [6].

Следует отметить, что в изучаемых условиях нам удалось получить аддукт 2,3-дихлорбутадиена-1,3, гладко образующего производное трихлорциклопропана при проведении реакции в апротонных средах



Образование кеталей циклопропанона можно представить протекающим как путем алкоголиза первоначально образующихся дихлорциклопропанов, так и через промежуточное образование диалкоксикарбенов.

Все наши попытки провести алкоголиз синтезированных дихлорциклопропанов до кеталей циклопропанона оказались безуспешными. Исходя из этого, наряду с другими альтернативами мы склонны предполагать, что в условиях эксперимента образовавшийся дихлоркарбен путем последовательных реакций превращается в диалкоксикарбен, присоединяющийся далее к кратным связям алкенов с образованием кеталей циклопропанона.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК-спектров.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20.

Синтез кеталей функционально замещенных циклопропанов. К алкоголяту, приготовленному из 2,8 г (0,12 г-ат) натрия в 30 мл абс. спирта, при охлаждении до 10—15° в атмосфере азота прибавлено 0,1 моля неопределенного соединения, растворенного в 60 мл гептана. Затем в реакционную смесь внесено 21,06 г (0,11 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты таким образом, чтобы температура не поднималась выше—5°. Смесь перемешивалась при 0° 3—4 часа. На следующий день реакционная смесь разбавлена 70—80 мл воды, экстрагирована эфиром, высушена над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме.

Константы полученных кеталей II, IV приведены в таблице.

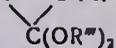
Пропилкеталь циклопропанонкарбоновой кислоты. а) 6,3 г пропилкетала 2-цианоциклопропанона и 20 мл 50% серной кислоты кипятились 30 мин., затем экстрагировались эфиром и высушивались над хлористым кальцием. Получено 2,7 г (84,3%) V, т. кип. 88—89°/6 мм, n_D^{20} 1,4170, d_4^{20} 0,9802, M_{rD} 51,86, выч. 51,80. Найдено %: С 58,70; Н 9,47. $C_{10}H_8O_4$. Вычислено %: С 59,40; Н 8,9. ИК спектр, cm^{-1} : 2865 с., 2820 сл., 1725 с., 1435 ср., 1390 сл. 1130 с., 1060 сл., 1025 сл., 990 сл., 950 ср.

б) Смесь 3 г пропилкетала карбэтоксициклопропанона и 2 мл 50% едкого натра нагревалась при 80° 30—40 мин. После нейтрализации 2% соляной кислотой выделено 1,7 г (85,0%) V; т. кип. 110°/17 мм, n_D^{20} 1,4180, d_4^{20} 0,9812. ИК спектр, cm^{-1} : 2870 ср., 2820 с., 1720 сл., 1470 сл., 1425 сл., 1370 сл., 1120 сл., 1060 сл., 1025 сл., 990 сл., 950 сл.

Карбоксициклопропанон. а) Смесь 5 г метилкетала цианоциклопропанона и 10 мл 50% серной кислоты кипятилась 2 часа. Выделено 3,1 г (77,5%) VI, т. пл. 138—140°. Найдено %: С 46,20; Н 4,40. $C_4H_4O_3$. Вычислено %: С 48,00; Н 4,00. ИК спектр, cm^{-1} : 2850 сл., 1745 сл., 1420 с 1380 сл., 1190 сл., 1020 сл., 960 сл., 860 ср.

б) Аналогично из 0,5 г метилкетала карбэтоксициклопропанона в присутствии 3 мл 50% серной кислоты получено 0,1 г (50%) VI, т. пл. 138°. Проба смешения с предыдущим образцом не дала депрессии. ИК спектр, cm^{-1} : 2860 сл., 1755 ср., 1440 с., 1385 сл., 1190 сл., 1160 сл., 1020 см., 960 сл., 860 ср.

Кетали замещенных циклопропанов



Таблица

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ, %								ИК спектр, см ⁻¹	
								найдено				вычислено				СОС	циклопропановое кольцо
								C	H	Cl	N	C	H	Cl	N		
H	H	H	C ₂ H ₅	16,3	112*	1,3420	0,0863	65,10	10,70	—	—	64,60	10,70	—	—	1130 сл 1080 сл 1120 с	1030 ср
H	H	COOC ₂ H ₅	CH ₃	20,8	80—81/17	1,3980	0,9932	54,95	8,10	—	—	55,17	8,04	—	—	10880 ср 1120 с	1035 ср
H	H	COOC ₂ H ₅	C ₃ H ₇	42,1	102/30	1,4120	0,9395	63,10	9,87	—	—	62,60	9,56	—	—	1120 с 1075 сл	1020 ср
H	CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH ₃	33,5	76/6	1,4010	0,9780	57,05	8,20	—	—	54,40	8,70	—	—	—	—
H	H	OCOCH ₃	CH ₃	29,3	175—176	1,3950	1,0120	52,15	7,90	—	—	52,50	7,50	—	—	—	—
H	H	OC ₂ H ₅	CH ₃	44,8	71/8	1,4060	0,9045	62,52	10,95	—	—	62,07	10,34	—	—	1130 сл 1060 сл	1025 сл
H	H	CH ₂ Cl	CH ₃	34,0	70/8	1,3810	0,9687	47,10	7,80	22,67	—	47,70	7,30	22,92	—	1130 ср 1080 сл 1120 с	1020 с
H	H	CN	CH ₃	77,1	49—50/2	1,3915	0,9312	56,01	6,89	—	11,36	56,70	7,08	—	11,02	1080 ср 1120 с	1015 ср
H	H	CN	C ₂ H ₅	36,9	171—172	1,3985	0,9383	61,70	9,30	—	8,78	61,93	8,30	—	9,03	1120 с 1080 ср	1015 ср
H	H	CN	C ₃ H ₇	91,4	78/5	1,4090	0,9189	56,82	11,32	—	9,11	57,10	11,77	—	9,47	1130 с 1080 сл	1020 ср
H	Cl	CH=CH ₂ **	CH ₃	21,5	45/25	1,4250	1,0356	51,34	6,90	21,69	—	51,90	6,80	21,84	—	1130 ср 1080 сл	1035 ср
H	CH ₃	CH=CH ₂ **	CH ₃	36,0	93—94/45	1,4100	0,9078	68,01	9,45	—	—	64,00	9,90	—	—	1120 сл 1080 ср	1020 ср
H	CH ₃	CH=CH ₂ **	C ₂ H ₅	21,8	32—34/7	1,4361	0,9125	36,07	4,15	—	—	36,50	3,87	—	—	—	—
тетраметил-лен	H	H	CH ₃	20,0	80/10	1,3950	0,9052	68,80	10,70	—	—	66,20	10,20	—	—	1120 сл 1080 сл	1030 с
тетраметил-лен	H	H	C ₄ H ₉	75,0	89—90/7	1,4210	0,9336	74,80	11,45	—	—	75,00	11,60	—	—	1125 сл 1060 ср	1025

* По литературным данным, т. кип. 120—121°; n_D^{20} 1,3980; d_4^{20} 0,8664 [3]. ** ИКС, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, 1635; 3030, 3095; $\nu_{\text{C}-\text{H}}$, 920, 980 см⁻¹.

2-Метил-2-винилциклопропанон. а) Смесь 1,5 г метилкеталей-2-метил-2-винилциклопропанона и 5 мл 50% серной кислоты нагревалась при 80° 30 мин. Выделено 0,53 г (55,2%) VII, т. кип. 62—64°/45 мм; n_D^{20} 1,3700; d_4^{20} 0,8021; MR_D 27,05, выч. 27,25. Найдено %: С 74,82; Н 9,01. C_6H_8O . Вычислено %: С 75,00; Н 8,40.

б) Аналогично из 1,4 г этилкеталей 2-метил-2-винилциклопропанона выделено 0,67 г (83,70%) VII, т. кип. 62—64°/45 мм, n_D^{20} 1,3765, d_4^{20} 0,8056.

Норкаранон-7. а) Смесь 3 г бутилкеталей норкаранона-7 и 10 мл 50% серной кислоты нагревалась при 80—85° 30 мин. Выделено 1,1 г (78,5%) VIII, т. кип. 72—74°/3 мм, n_D^{20} 1,4060, d_4^{20} 0,9134, MR_D 29,02, выч. 30,13. Найдено %: С 77,3; Н 9,50. $C_7H_{10}O$. Вычислено %: С 77,80; Н 9,20.

б) Вышеописанным способом из 2 г метоксикеталей норкаранона-7 получен 1 г (72,4%) VIII; т. кип. 71—72°/3 мм, n_D^{20} 1,4080, d_4^{20} 0,9101, MR_D 29,26, выч. 30,13. Найдено %: С 77,5; Н 9,45. $C_7H_{10}O$. Вычислено %: С 77,8; Н 9,20. ИК спектр, cm^{-1} : 2970 ср., 2885 ср., 1760 с., 1465 с., 1410 с., 1380, ср., 1325 сл., 1270 с., 1190 сл., 1020 ср., 940 с.

1,1,2-Трихлор-2-хлорвинилциклопропан. Аналогично из 54 г (0,12 моля) сухого метилата натрия, 80 мл сухого гептана, 12,3 г (0,1 моля) IX и 21,06 г (0,11 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты получено 7,5 г (36,8%) X, т. кип. 92—94°/20 мм, n_D^{20} 1,5000, d_4^{20} 1,4519, MR_D 41,53, выч. 42,09. Найдено %: С 29,34; Н 2,1; Cl 69,1. $C_6H_8Cl_2$. Вычислено %: С 29,10; Н 1,9; Cl 68,93.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

XXIII. ԴԻԱԿՕՔՍԻԿԱՐԲԵՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱԿԿԵՆԵՐԻՆ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻՆ

Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Ժ. Լ. ԲԱԳՐԱՏՈՒՆԻ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Մշակվել է ֆունկցիոնալ տեղակալված ցիկլոպրոպանի կետալների ստացման եղանակ, հիմնված ալկենների և նրանց ածանցյալների ու կարբենների փոխազդեցության ռեակցիայի վրա պրոտոնային լուծիչներում:

THE REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXIII. THE ADDITION OF DIALKOXY CARBENES TO ALKENES AND THEIR DERIVATIVES

N. M. MORLIAN, Zh. L. BAGRATUNI and Sh. H. BADANIAN

A new method has been developed for the preparation of substituted ketales of cyclopropanones by means of the reaction of alkenes with dihalocarbenes in the presence of protonic solvents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Розанцев, А. А. Файнзельберг, С. С. Новиков, Усп. хим., 34, 177 (1965).
2. E. Chinozoros, Chem. Rev., 63, 235 (1963).
3. C. Köbrich, Angew. Chem., 84, 557 (1972).
4. R. Barler et Vo-Quang, Bull. Soc. chem. de France 1969, 3729.
5. W. Kirmse, Carben chemistry, 2 Aufl. Academic Press, N.-Y., 1971.
6. M. F. Dull, P. C. Abend, Am. Chem. Soc., 81, 2588 (1959); S. M. Meelvain, P. L. Weyna, J. Am. Chem. Soc., 81, 2579 (1959).