

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.512

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXIV. РЕАКЦИЯ ДИАЛКОКСИ- И ДИХЛОРКАРБЕНОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫМИ АЛКЕНАМИ

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

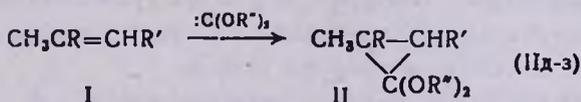
Ереванский завод химических реактивов

Поступило 16 V 1975

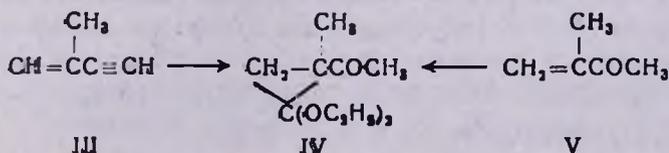
Взаимодействие дихлоркарбена с функционально-замещенными алкенами в протонных растворителях приводит к образованию производных алкоксциклопропанона.

Табл. 1, библиографические ссылки 4.

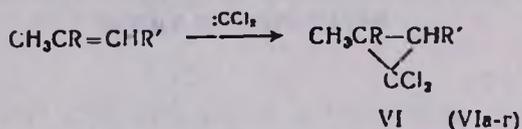
Недавно нами было показано, что в протонных растворителях—спиртах, дихлоркарбен образует с алкенами кетали циклопропанона [1]. Предполагалось, что последние получают путем присоединения диалкоксикарбена в момент его образования из дихлоркарбена к двойной связи. С целью расширения области приложения исследуемой реакции в настоящей работе нами изучено взаимодействие диалкоксикарбенов с некоторыми функционально-замещенными олефинами. Показано, что α,β -непредельные кетоны I в различных спиртах реагируют с диалкоксикарбенами, генерируемыми из эфиров трихлоруксусной кислоты, с образованием кеталей функционально-замещенных циклопропанов (II) по схеме



Интересно, что при вовлечении в указанную реакцию изопропенил-ацетилен (III) получен диэтилкеталь 2-метил-2-ацетилциклопропанона (IV), идентичный с продуктом взаимодействия диэтоксикарбена и метилизопропенилкетона (V).



Если реакцию карбена с α , β -непредельными кетонами проводить в апротонных растворителях, то получают производные дихлорциклопропана (VI), оказавшиеся не способными образовывать кетали (IV) при нагревании со спиртовыми щелочами.



Строение синтезированных кеталей и дихлорциклопропанов VI подтверждено элементарным анализом, данными ИК спектров и ГЖХ.

Экспериментальная часть

Ик спектры сняты на приборе UR-20. ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8МД, детектор-катарометр, колонка хромосорб-Р, Е-301 (10%), газ-носитель—гелий, $V=2$ л/мин, $t=150-200^\circ$.

α , β -Непредельные кетоны синтезированы по [2—4].

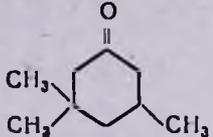
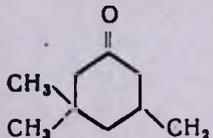
Синтез кеталей функционально-замещенных циклопропанов. К алкоголяту, приготовленному из 2,8 г (0,12 г-ат) натрия в 50 мл абс. спирта при охлаждении до -10° в атмосфере азота прибавляли 0,1 моля непредельного кетона. Затем в реакционную смесь вводили 0,11 моля этилового эфира трихлоруксусной кислоты. После этого смесь перемешивали при 0° 4 часа. На следующий день реакционную смесь разбавляли 70 мл воды, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгоняли в вакууме.

Константы полученных соединений приведены в таблице.

Синтез функционально-замещенных 1,1-дихлорциклопропанов. К 0,1 моля сухого метилата натрия и 80 мл сухого гексана при охлаждении до -5° в атмосфере азота прибавляли 0,1 моля непредельного кетона. Затем в реакционную смесь вносили 0,11 моля этилового эфира трихлоруксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 0° . Смесь перемешивали при этой температуре 6 час., оставляли на ночь при комнатной температуре, затем разбавляли 70 мл воды, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния и после отгонки эфира разгоняли в вакууме (табл.).

Диэтилкеталь 2-метил-2-ацетилциклопропанона. А. К алкоголяту, приготовленному из 2,8 г (0,12 г-ат) натрия в 50 мл абс. спирта, при охлаждении до $-5-10^\circ$ в атмосфере азота прибавляли 6,7 г (0,1 моля) изопропенилацетилена. Затем в реакционную смесь вносили 21,1 г (0,11 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты. После этого смесь перемешивали при 0° 4 часа, оставляли на ночь, разбавляли 70 мл воды, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгоняли. Выход 4 г (20,2%), т. кип. $132^\circ/680$ мм, d_4^{20} 0,8456, n_D^{20} 1,3920, M_R 52,38, выч. 52,5. Найдено %: С 65,7; Н 9,2. $C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 65,0; Н 9,7.

Замещенные циклопропаны $\text{RCH}-\text{CR}'\text{R}''$ 

Соединение	R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °С, мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
									C	H	Cl	C	H	Cl
а	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$	H	COCH_3	Cl	25,3	168/10	1,5410	1,2988	36,62	4,97	50,48	37,00	5,17	50,00
б	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$	CH_3	COCH_3	Cl	30,0	205/8	1,5100	1,1890	52,40	4,97	34,68	52,10	5,17	34,30
в	CH_3CO	CH_3	CH_3	Cl	18,6	138/46	1,4790	1,1800	46,20	5,05	39,80	46,46	5,53	39,20
г				Cl	44,3	82/2	1,4590	1,1349	55,00	6,10	31,80	54,30	6,30	32,10
д	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$	H	COCH_3	OCH_3	44,5	145/10	1,5520	1,2084	64,81	8,30	—	65,30	8,69	—
е	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}$	CH_3	COCH_3	OCH_3	40,6	186/8	1,5270	1,0720	68,41	9,00	—	68,70	9,30	—
ж	CH_3CO	CH_3	CH_3	OCH_3	66,8	74/14	1,4160	0,9584	62,50	9,70	—	62,70	9,30	—
з				OC_2H_5	31,3	72/10	1,4280	0,9204	71,00	10,20	—	71,60	10,60	—

Б. Получен аналогично вышеуказанному из 8,4 г (0,1 моля) метил-изопропенилкетона. Выход 7 г (37,6%), т. кип. 131—132°/680 мм, d_4^{20} 0,8461, n_D^{20} 1,3936, M_{rD} 52,38. Найдено %: С 65,4; Н 9,35.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XXXIV. ԴԻԱԿՕՔՍԻ ԵՎ ԴԻԺԼՈՐԿԱՐԲԵՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ՅՆԻՆՎԵՐՏԻԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ԱԿԵՆՆԵՐԻ ՇԵՏ

Ն. Մ. ՄՈՐԼՅԱՆ, Ժ. Լ. ԲԱԳՐԱՏՈՒՆԻ, Ր. Շ. ՄԱԹԵՎՈՍՅԱՆ Ե Շ. Շ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիբլորկարբենի փոխազդեցությունը ֆունկցիոնալ տեղակալված ալկենների հետ պրոտոնային լուծիչներում բերում է դիակօքսիցիկլոպրոպանոնների ածանցյալների գոյացման:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XXXIV. THE REACTION OF THE DIALKOXY- AND DICHLOROCARBENES WITH FUNCTIONALLY-SUBSTITUTED ALKENES

N. M. MORLIAN, Zh. L. BAGRATUNI, R. H. MATEVOSSIAN
and Sh. H. BADAN'IAN

It has been shown that the interaction of dichlorocarbenes with substituted alkenes in protonic solvents leads to the formation of alkoxy-cyclopropanone derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Морлян, Ж. Л. Багратуни, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 281 (1975).
2. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, Изд. «Химия», 1968, стр. 675.
3. Н. М. Морлян, С. М. Габриельян, Л. О. Ростомян, Авт. свид. СССР 417410, Бюлл. изобр. № 8, 1974.
4. С. М. Маркевич, В. С. Маркевич, Авт. свид. СССР 287007 (1971), [РЖХ 1971, 18Н58].