

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.811

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ДАРЗАНА

Р. А. КУРОЯН, С. А. МИНАСЯН, Р. А. АКОПЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

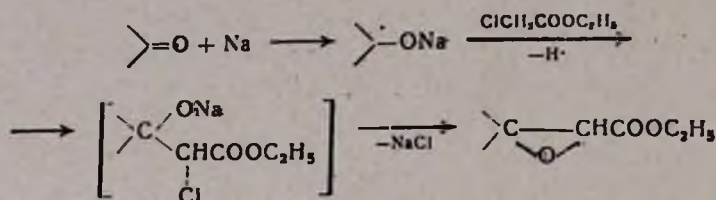
Поступило 1 IV 1977

Установлено, что реакция Дарзана в случае енолизирующихся кетонов и при конденсирующем агенте—натрии, протекает посредством генерирования радикалов исходного карбонильного соединения.

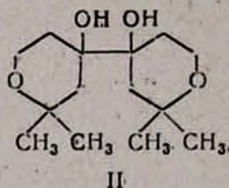
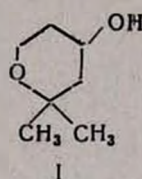
Библ. ссылок 5.

Механизм реакции Дарзана был предметом многочисленных обсуждений [1]. Одни авторы считают, что лимитирующей стадией образования глицидных эфиров является генерирование карбаниона из эфиров α -галогензамещенных кислот [2]. Другие исследователи показали, что в случае неенолизирующихся карбонильных соединений и при конденсирующем агенте—натрии, реакция имеет радикальный характер [3]. Цель наших исследований—выяснить, имеет ли реакция Дарзана радикальный характер и в случае енолизирующихся карбонильных соединений. Занимаясь синтезом и превращениями глицидных эфиров для выяснения этого вопроса мы использовали гетероциклические кетоны с гетероатомами O, N, S и конденсирующим агентом—натрием. Исследование проводилось с помощью метода ЭПР. Во избежание ложной информации проверялись на сигнал ЭПР и используемые в синтезах реактивы и растворители, а также их разные комбинации. Во всех случаях сигнал ЭПР отсутствовал. Образование радикалов наблюдалось только в том случае, когда в толуольный раствор гетероциклического кетона вводился натрий. При этом протекала реакция, сопровождающаяся изменением цвета раствора. Пробы для исследования отбирались из этого раствора спустя ~ 10 мин. Исследуемые образцы быстро замораживались в резонаторе спектрометра при температуре жидкого азота. Следует отметить, что интенсивность радикалов, образующихся в системе гетероциклический кетон—натрий, существенно не меняется в течение 20 мин. Необходимо было проверить стабильность этих радикалов в присутствии хлоруксусного эфира. Наши опыты показали, что добавление к смеси гетероциклический

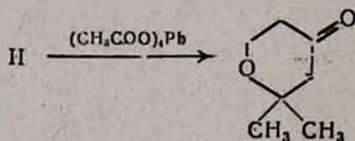
кетон—натрий хлоруксусного эфира приводит к резкому уменьшению концентрации радикалов. Поскольку этиловый эфир хлоруксусной кислоты не дает радикалов в отдельности ни с кетоном, ни с натрием, остается предположить, что образующиеся в системе кетон—натрий радикалы быстро расходуются в реакции с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты.



Правильность приведенной схемы подтверждена на примере реакции 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты выделением побочных продуктов реакции I и II, получающихся в результате взаимодействия образующегося радикала с водородом и его димеризацией.



Строение побочных продуктов установлено с помощью ИК спектров, кроме того, осуществлен встречный синтез I и окислительное расщепление II тетраацетатом свинца.



Экспериментальная часть

Использован радиоспектрометр X диапазона ЭПР-3 с частотой модуляции 20 кГц и чувствительностью 10^{11} спин/гаус. Система гетероциклический кетон—натрий давала интенсивный ЭПР сигнал с g -фактором, равным $\approx 2,00$, первое производное линии поглощения которого записывалось в виде сигнала с шириной 15 э, при мощности СВЧ в резонаторе 30 мвт и амплитуде модуляции 4 э.

Выделение побочных продуктов в глиcidном синтезе. Проводя опыт по [4] в случае 2,2-диметилпирона при фракционировании продукта получают 0,8 г (6,1%) 2,2-диметилтетрагидропиранола-4 (т. кип. 72—73°/3 мм, n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 0,9946. Найдено %: С 65,12; Н 10,58.

$C_7H_{11}O_2$. Вычислено %: С 64,58; Н 10,84) и 1,6 г (6,2%) диола II, т. кип. 140—144°/2 мм, n_D^{20} 1,4750. Найдено %: С 65,08; Н 10,44. $C_{14}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 65,10; Н 8,92.

2,2-Диметилтетрагидропиранол-4 (I). К раствору 1,8 г боргидрида натрия в 20 мл воды при перемешивании прибавляют 12,8 г 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она II, поддерживая температуру реакционной смеси 25—30°, перемешивают еще 2 часа. Избыток боргидрида натрия разлагают соляной кислотой, нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 11,8 г (90,0%) пиранола (I), т. кип. 71—72°/3 мм, n_D^{20} 1,4570, d_4^{20} 0,9960. Найдено %: С 65,01; Н 11,20. $C_7H_{14}O_2$. Вычислено %: С 64,58; Н 10,84.

Окислительное расщепление диола (II). В раствор 5,4 г диола в 20 мл бензола постепенно вносят 9,3 г тетраацетата свинца, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 20°. Перемешивают еще 10 час., отсасывают осадок, промывают его бензолом. После отгонки растворителя перегонкой получают 2,5 г (46,5%) пирана, т. кип. 170—172°/760 мм, n_D^{20} 1,4465, d_4^{20} 1,0030. Найдено %: С 66,05; Н 9,21. $C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: С 65,58; Н 9,46. ДНФГ, т. пл. 143—144°, не дающего депрессии температуры плавления с известным образцом [5].

ԴԱՐԶԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ս. Ա. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ հնդացման հնարավորություն ունեցող կարբոնիլային միացությունները օրպես կոնդենսող ագենտ մետաղական նատրիումի սուլպենդիա օգտագործելիս գերիգային թթուների էսթերներ են առաջացնում ադիկալային մեխանիզմով, իսկ ադիկալների առաջացումը ցույց է տրված էՊՌ մեթոդով: Ռեակցիայի կոորդնակի պրոդուկտները ուսումնասիրությունը նույնպես հաստատում է առաջադրված տեսակետը:

ON THE MECHANISM OF THE DARZENS REACTION

R. H. KOUROYAN, S. A. MINASSIAN, R. H. HAKOPIAN
and S. H. VARTANIAN

The mechanism of the Darzens reaction has been the object of numerous discussions, according to which it is assumed to take place in two different ways, i. e. ionic and radical, the latter being the case only for carbonyl compounds having no enolization possibilities.

The present paper shows that compounds having the possibility of enolization (a suspension of metallic sodium being used as the condensing agent) produce glycidic acid esters through a radical mechanism. The formation of radicals has been demonstrated by the EPR method. A study of the by-products of the reaction also proves the suggested view.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Ballester, Chem. Rev., 55, 283 (1955)
2. М. С. Ньюмен, Б. Дж. Мейджерлейн, Орг. реакции, 5, 1951, стр. 319.
3. В. Н. Rutovsky, N. A. Daev, Ber., 64, 693 (1931).
4. С. А. Вартанян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).
5. Н. Н. Назаров, Н. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50.