

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XLVII. РЕАКЦИИ ХЕЛАТОВ НИКЕЛЯ (II) С ПРОПАРГИЛЬНЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ

Г. М. МАКАРЯН, М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

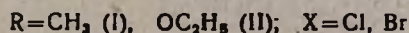
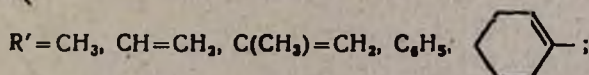
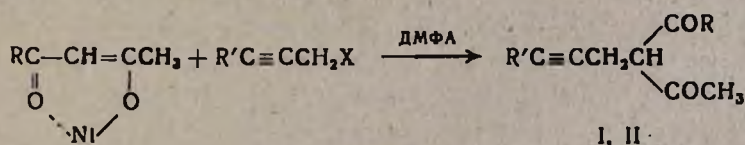
Поступило 1 XI 1977

Хелатные комплексы никеля (II) с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром в диметилформамиде алкинилируются пропаргильными галогенидами, образуя ацетиленовые β-дикетоны и β-кетозфирь.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

Известно, что β-дикарбонильные соединения вступают во многие реакции за счет подвижных атомов водорода центральной метиленовой группы. В частности, это относится к хелатному комплексу никеля (II) ацетилацетоната, который, согласно литературным данным [1], с первичными алкилгалогенидами дает в основном продукты С-моноалкилирования, а с бензил- и аллилгалогенидами—только продукты С-диалкилирования.

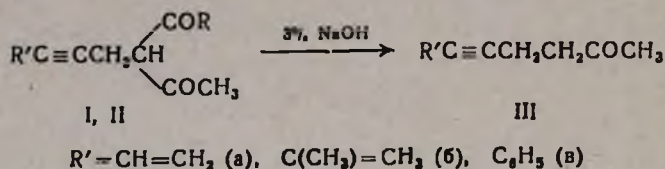
Интересно было выяснить поведение пропаргильных галогенидов в аналогичной реакции. Исследования показали, что взаимодействие никель-бис-2,4-пентадионата и комплекса никеля с ацетоуксусным эфиром с вышеуказанными галогенидами приводит к образованию исключительно продуктов С-моноалкинилирования—ацетиленовых дикетонов I и кетозфирь II



Строение синтезированных ацетиленовых дикетонов I и кетозфирь II доказано данными ИК и ПМР спектроскопии, а также идентификацией с известными образцами [2]. В ИК спектрах I имеются поглощения, характерные для двузамещенной тройной связи (2230—2235 см⁻¹), карбонильной группы (1710 см⁻¹). В ИК спектрах II

обнаружены характерные поглощения для двузамещенной тройной связи (2230—2245 см^{-1}), карбонильных (кето- и сложноэфирной) групп (1710—1720 см^{-1}). В ПМР спектре II ($\text{R}'=\text{CH}_3$) обнаружены сигналы, δ , м. д.: 2,37 (2H, мультиплет, CH_2), 1,20 (3H, триплет, CH_3), 4,14 (2H, квадруплет, CH_2), 2,13 (3H, синглет, CH_3), 3,46 (1H, триплет, CH), 1,65 (3H, триплет, CH_3).

С целью получения ацетиленовых кетонов проведен щелочной гидролиз полученных β -дикетонов и β -кетоефиров. Как и ожидалось, в обоих случаях образуется один и тот же ацетиленовый β -кетон.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, с 2000×3 мм набивной колонкой с хроматоном NAW и нанесенным на него 5% SE-30, скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин при 140—260°. ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-10», ПМР спектр — на «Perkin Elmer P-12B» с рабочей частотой 60 Мгц в растворе CCl_4 , с ТМС в качестве внутреннего стандарта.

Общее описание взаимодействий пропаргильных галогенидов с никелевыми комплексами. К раствору 0,025 моля никелевого комплекса, полученного из 0,025 моля NiCO_3 и 0,05 моля β -дикарбонильного соединения [3], в 40—60 мл ДМФА прикапывалось 0,05 моля пропаргилгалогенида. Смесь перемешивалась при 90—95° 14—30 час. и после удаления основной части растворителя обрабатывалась разбавленным раствором HCl , экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния. После отгонки эфира и оставшегося ДМФА продукт перегонялся в вакууме. Некоторые физико-химические константы полученных соединений (I, II) приведены в табл. 1 и 2.

1-Октен-3-ин-7-он (IIIa). а) Смесь 2,5 г (0,015 моля) I ($\text{R}'=\text{CH}=\text{CH}_2$) и 41 мл 3% едкого натра нагревалась на кипящей водяной бане 8 час. После охлаждения реакционная смесь нейтрализовалась соляной кислотой, экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния. Получено 0,6 г (32,4%) IIIa, т. кип. 52—54°/1 мм, n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 0,9022. Найдено %: С 78,12; Н 8,37. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$. Вычислено %: С 78,70; Н 8,20. ИК спектр, ν , см^{-1} : $\text{C}\equiv\text{C}$ 2235, $\text{C}=\text{O}$ 1725, $\text{C}=\text{C}$ 1610, $=\text{CH}_2$ 925, 985, 3110.

б). Аналогично из смеси 5,5 г (0,028 моля) II ($\text{R}'=\text{CH}=\text{CH}_2$) и 47,6 мл 3% едкого натра получено 2,3 г (67,6%) IIIa, т. кип. 60—61°/2 мм, n_D^{20} 1,4850.

2-Метил-1-октен-3-ин-7-он(IIIб). Аналогично из 1,9 г (0,0106 моля) I ($R=CH_2=CCH_3$) и 28,4 мл 3% едкого натра получено 0,7 г (48,6%) IIIб, т. кип. 50,5—51,5°/1 мм, n_D^{20} 1,4810, d_4^{20} 0,9051. Найдено %: С 79,20; Н 8,68. $C_9H_{12}O$. Вычислено %: С 79,41; Н 8,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : $C\equiv C$ 2230, $C=O$ 1730, $C=C$ 1620, $=CH_2$ 3100, 900.

Таблица 1

Непредельные β -дикетоны

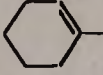
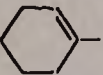
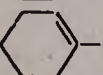
R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						С	Н	С	Н
CH_3	Br	45,0	80—84/2	1,0241	1,4802	70,81	8,34	71,05	7,90
$CH_2=CH$	Br	41,5	108—110/4	1,0157	1,5020	73,28	6,90	73,17	7,31
$CH_2=C(CH_3)$	Br	39,3	102—104/2	0,9743	1,4980	74,80	7,56	74,16	7,86
$CH_2=C(CH_3)$	Cl	10,8	104—108/3	0,9750	1,4960				
	Br	39,2	154—155/2	1,0437	1,5205	77,00	7,72	77,06	8,26
C_6H_5	Br	54,4	148—150/1	1,0773	1,5570 ³				

Таблица 2

Непредельные β -кетозфиры II

R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						С	Н	С	Н
CH_3	Br	34,1	98—99/2	1,0391	1,4565	65,54	7,71	65,93	7,69
$CH_2=CH$	Br	34,3	112—114/3	1,0279	1,4790	68,15	7,40	68,04	7,22
$CH_2=C(CH_3)$	Br	20,4	110—112/2	1,9944	1,4780	69,00	7,45	69,23	7,69
$CH_2=C(CH_3)$	Cl	33,6	124—126/5	0,9960	1,4775				
	Cl	12,7	163—164/2	1,0422	1,5060	72,26	8,12	72,58	7,81
	Br	14,9	160—164/2	1,0413	1,5030				
C_6H_5	Br	31,1	157—158/2	1,0972	1,5310 ³				

1-Фенил-1-гексин-5-он(IIIв). Опыты проводились аналогично предыдущему. а). Из смеси 3 г (0,014 моля) I ($R=C_6H_5$) и 37 мл 3% едкого натра при нагревании в течение 10 час. получено 2,3 г (95,1%) IIIв, т. кип. 123—124°/2 мм, n_D^{20} 1,5530, d_4^{20} 1,0377 [2]. б). Из смеси 2,1 г (0,086 моля) II ($R=C_6H_5$) и 23 мл 3% едкого натра выделено 0,9 г (54,5%) IIIв, т. кип. 138—144°/3 мм, n_D^{20} 1,5545.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XLVII. ՆԻԿԵԼԻ (II) ԽԵԼԱՏՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ
ՀԱՈԳԵՆԻԳՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Նիկելի (II) խելատային կոմպլեքսները ացետիլացետոնի և ացետոքացախաթթվի էսթերի հետ դիմեթիլֆորմամիդում ալկիլվնում են պրոպարգիլային հալոգենիդներով՝ առաջացնելով β -դիկետոններ և β -կետոէսթերներ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXVII. REACTIONS OF NIKEL (II) CHELATES WITH PROPARGYLIC HALIDES

G. M. MAKARIAN, M. S. SAROSIAN and Sh. H. BADANIAN

The interaction between propargylic halides and nikel (II) chelates of acetylacetone and acetoacetic ester in DMFA has been investigated and it has been shown that it leads to the formation of β -diketones and β -ketoesters.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Boya, M. Moreno-Manas, M. Prior, Tetrah. Lett., 1975, 1727.
2. K. E. Sdrulte, J. Reisch, A. Moch, Arch. Pharm., 295, 627 (1962); [C. A., 58, 1426 (1963)].
3. Пат ФРГ № 1044801 (1959), РЖХ, 1960, 74381П.