

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.29+547.46

4,4-ДИМЕТИЛ-1,3-ДИОКСАН—РАСТВОРИТЕЛЬ ДЛЯ АЛКИЛИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ МЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЕДКОГО КАЛИ ИЛИ НАТРА

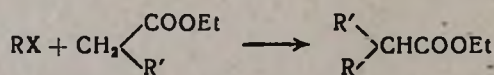
А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН и С. В. АВАКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 III 1978

Алкилирование активных метиленовых соединений алкилгалогенидами является одной из широко применяемых в органической химии реакций [1]. В качестве оснований, как правило, применяют алкоголяты калия или натрия, получаемые из соответствующих металлов непосредственно в начало опыта. Это обстоятельство в значительной степени уменьшает препаративную ценность реакции. Чтобы обойти указанный недостаток, был предложен ряд вариантов, исключающих применение щелочных металлов [2,3]. Однако все они не нашли широкого применения из-за низких выходов целевых продуктов или же малодоступности предлагаемых растворителей [2].

Успехи, достигнутые нами при проведении реакции Фаворского в 4,4-диметил-1,3-диоксане [4], подсказали использовать этот растворитель и для алкилирования соединений с активными метиленовыми группами. Было показано, что, действительно, алкилирование малонового, ацетоуксусного и циануксусного эфиров в 4,4-диметил-1,3-диоксане удается провести под действием едкого кали или натра с высокими выходами.



Как и следовало ожидать [5], в основном идет C-алкилирование.

Благодаря высоким выходам целевых продуктов, использованию общедоступных и безопасных реагентов, а также применению такого растворителя как 4,4-диметил-1,3-диоксан (многократное промежуточное соединение в производстве изопрена по Принсу [6]) предлагаемый метод лишен большинства недостатков прежних вариантов реакции.

## Экспериментальная часть

Индивидуальность и чистота полученных соединений определены на приборе ЛХМ-8Д с катарометром на 2 м колонке, наполненной хроматоном с 5% апиезона L при 150—200°, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

Алкилирование активных метиленовых соединений алкилгалогенидами. Смесь 0,2 моля едкого кали или натра и 100 мл 4,4-диметил-1,3-диоксана при перемешивании нагревают при 80—90° до получения тонкой суспензии едкой щелочи в растворителе. В течение 10—20 мин. прибавляют 0,2 моля активного метиленового соединения так, чтобы температура реакционной среды оставалась в пределах 70—80°, после чего при этой же температуре (в случае низкокипящих алкилгалогенидов температуру снижают до 55—60°) по каплям прибавляют 0,1 моля алкилгалогенида. Реакционную смесь перемешивают еще 3—7 час., выливают в ледяную воду, экстрагируют 4,4-диметил-1,3-диоксаном и высушивают над  $MgSO_4$ . После отгонки растворителя разгонкой в вакууме выделяют продукт реакции (табл.).

Таблица

| R                                                              | R'            | Выход в % с применением |      |
|----------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------|------|
|                                                                |               | KOH                     | NaOH |
| $CH_2=CHCH_2$                                                  | $CH_3CO$ [7а] | 94,9                    | 83,5 |
|                                                                | $COOEt$ [7б]  | 70,0                    | —    |
|                                                                | CN [7в]       | 81,6                    | 90,8 |
| $C_6H_5CH_2$                                                   | $CH_3CO$ [7в] | 83,6                    | 70,0 |
|                                                                | $COOEt$ [7г]  | 50,0                    | 53,6 |
| $C_4H_9$                                                       | $CH_3CO$ [7д] | 54,9                    | —    |
|                                                                | $COOEt$ [7е]  | 26,0                    | —    |
| $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH_2 \end{matrix} C=CHCH_2$ | $CH_3CO$ [7ж] | 53,5                    | —    |

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ч. Кон, Х. Л. Холмс, Г. О. Хаус, Органические реакции, ИЛ, 1959, стр. 125.
2. К. Ingold, J. Chem. Soc., 119, 305 (1921); Ch. Welzmann, E. Bergmann, M. Sultzbacher, J. Org. Chem., 15, 918 (1950); Ch. Welzmann, англ. пат. 582191; С. А., 41, 2436 (1947).
3. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
4. А. А. Геворкян, А. С. Меликян, П. И. Казарян, С. В. Авакян, Арм. хим. ж., 30, 790 (1977).
5. О. А. Реутов, А. Л. Курц, Усп. хим., 46, 1964 (1977).
6. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Л., 1973.
7. а) Beil., 3, 738 (256); б) Beil., 2, 776; в) Beil., 10, 710; г) Beil., 9, 869 (381); д) Beil., 3, 706; е) Beil., 2 (282); ж) Beil., 3, 740.