

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ МЕТИЛВИНИЛКЕТОНА И
 БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНА МАЛОНОВЫМ И АЦЕТОУКСУСНЫМ
 ЭФИРАМИ И АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

Д. С. ХАЧАТРЯН, Н. М. МОРЛЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА»

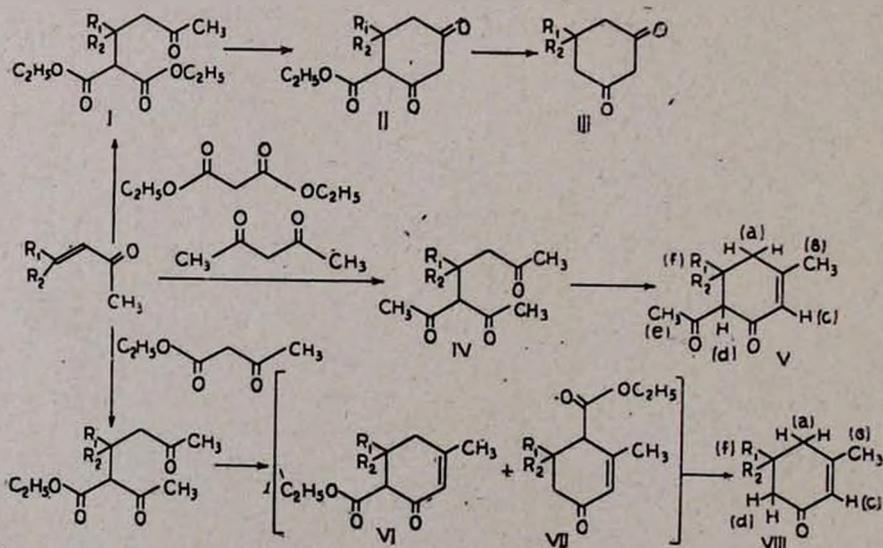
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1980

Показано, что углекислый калий является хорошим катализатором генерации карбанионов из С-Н кислот. Осуществлен синтез ряда алициклических кетонов и производных кислот.

Табл. 1, библи. ссылок 14.

В продолжение наших исследований по применению углекислого калия для генерации карбанионов в реакциях алкилирования кратных связей С-Н кислотами [1] было изучено поведение метилвинилкетона и бензилиденацетона в реакции Михаэля [2]. Оказалось, что для алкилирования указанных α,β -непредельных кетонов как малоновым и ацетоуксусным эфирами, так и ацетилацетоном не требуются сильные основания [3—12], а достаточно применения углекислого калия в качестве катализатора. Реакция протекает гладко, и в зависимости от условий можно выделить как эфиры промежуточно образующихся кислот II, IV, VI, VII, так и конечные продукты — кетоны III, V, VIII, являющиеся производными циклогексенона. Процесс алкилирования протекает по схеме 1.



Следует отметить, что, в отличие от бензилиденацетона, метилвинилкетон реагирует с малоновым эфиром, приводя к образованию продукта алкилирования линейного строения I ($R_1=R_2=H$), который не подвергается циклизации в условиях алкилирования, а также независимым путем.

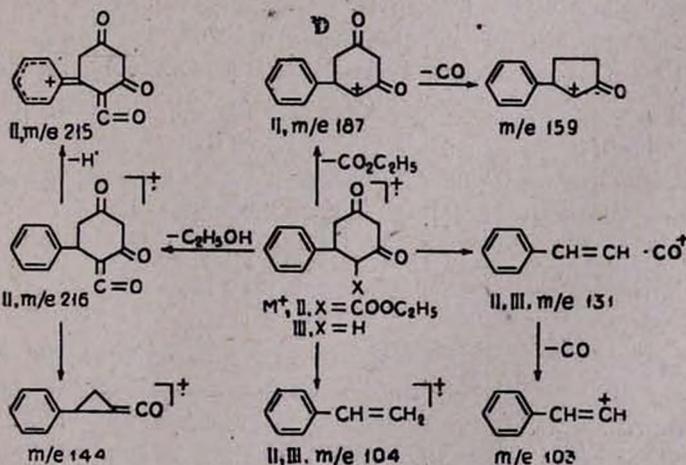
Строение синтезированных соединений было доказано ИК, ПМР и масс-спектрометрическими методами анализа, а также сравнением с известными образцами. Молекулярные веса соединений II, III, VI ($R_1=H$, $R_2=C_6H_5$), определенные масс-спектрометрически, соответствуют расчетным (табл.), а основные пути распада подтверждают их структуры.

Таблица

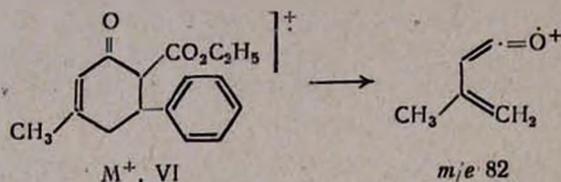
Масс-спектры соединений II, III и VI ($R_1=H$, $R_2=C_6H_5$)

Соединение	Значение m/e (относительные интенсивности, %)									
III	189 (16)	188 (80)	160 (18)	146 (8)	145 (28)	132 (16)	131 (90)	118 (14)	117 (22)	105 (24)
			104 (100)	103 (30)	91 (10)	84 (35)	78 (22)	77 (5)		
II	261 (5)	260 (62)	215 (18)	214 (68)	213 (48)	203 (8)	188 (12)	187 (94)	186 (20)	172 (12)
			171 (20)	159 (20)	158 (32)	145 (24)	144 (96)	137 (14)	131 (65)	118 (12)
			117 (22)	116 (24)	115 (28)	105 (22)	104 (100)	103 (44)	102 (12)	95 (16)
			91 (18)	84 (12)	78 (18)	77 (13)				
VI	259 (8)	258 (46)	214 (4)	213 (12)	212 (13)	211 (20)	186 (25)	185 (100)	184 (22)	181 (12)
			167 (6)	156 (5)	131 (14)	109 (10)	105 (6)	104 (7)	91 (6)	83 (8)
			82 (88)							

В масс-спектрах соединений II и III присутствуют пики ионов с массами 131, 104 и 103 (схема), которые являются характеристическими для циклических β -дикетонных [13]. Кроме того, в масс-спектре II в области высоких m/e присутствует ряд пиков, наличие которых, по-видимому, объясняется распадом карбэтоксильной группы (пики ионов с m/e 216, 215 и 187).



Диссоциативная ионизация соединения VI протекает весьма селективно и приводит к образованию фрагментов с массами 213—211, 186—184 и 82. Первые две группы ионов образуются при распаде карбэтоксильного радикала, а пик с m/e 82—в результате ретро-Дильс-Альдеровского распада, что является характерным процессом для шестичленных циклических систем, содержащих одну двойную связь [14].



Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin Elmer» R-12B, с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон ТМС, растворитель— CCl_4 , температура 34°.

Во всех опытах применялись свежеперегнанные исходные соединения и безводный углекислый калий. Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе «ЛХМ-8Д» с катарометром, подвижная фаза—хроматон с 5% SE-30. Длина колонки 2 м, газ-носитель—гелий (30 л/час), температура колонки 140—200°.

Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температурах напуска на 20—30° ниже температуры плавления изучаемых соединений.

4-Карбэтокси-5-фенилциклогександион-1,3. Смесь 80 г (0,5 моля) магнолового эфира, 73 г (0,5 моля) бензилиденацетона и 20 г углекислого калия нагревалась 5 час. при 130—140° на масляной бане. После охлаждения реакционная смесь подкислена 10% раствором соляной кислоты, выделившиеся кристаллы перекристаллизованы из спирта. Получено 119,5 г (91,9%) 4-карбэтокси-5-фенилциклогександиона-1,3 (II, $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$) с т. пл. 144° [4—6]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см^{-1} : 710, 760, 1525, 1580—1600, 1710—1730.

5-Фенилциклогександион-1,3. Омылением и последующим декарбок-силированием II ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$) аналогично [4, 5] получено 68 г (72, 4%) 5-фенилциклогександиона-1,3 (III, $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$), т. пл. 183° (из уксусной кислоты). ИК спектр, $\bar{\nu}$, см^{-1} : 710, 760, 1525, 1580—1600, 1660, 1710—1720.

3-Метил-2-циклогексен-1-он. Смесь 67,5 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира и 35 г (0,5 моля) метилвинилкетона нагревалась в присутствии 6 г углекислого калия 3 часа на масляной бане при 120—130°. После добавления 50 мл воды смесь кипятилась еще 2 часа. Перегонкой удалена

азеотрипная смесь вода-этиловый спирт (85—90°). Из оставшейся в колбе массы отделен органический слой и перегнан в вакууме. Получено 40 г (72, 7%) 3-метил-2-циклогексен-1-она (VIII, $R_1=R_2=H$), т. кип. 80°/7 мм, n_D^{20} 1,4930, d_4^{20} 0,9693 [9, 10]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см⁻¹: 1615 (кратная связь в цикле), 1675 (карбонильная группа в цикле), 3030 (валентное колебание =CH).

3-Метил-5-фенил-2-циклогексен-1-он. Аналогично из 67,5 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира и 73 г (0,5 моля) бензилиденацетона получено 72,5 г (77,9%) 3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-она (VIII, $R_1=H$, $R_2=C_6H_5$), т. кип. 131°/3 мм, n_D^{20} 1,5670, d_4^{20} 1,0574 [11, 12]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см⁻¹: 710, 770, 1490, 1590, 1620 (кратная связь в цикле), 1660 (карбонильная группа в цикле), 3030—3060. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,99 д (3H, CH₃, *b*, $J=1,2$ Гц), 2,41 м (2H, CH₂, *a*, широкий), 2,55 с (2H, CH₂, *d*), 3,14 (1H, C₆H₅CH, *f*), 5,89 кв (1H, =CH, *c*, $J=1,2$ Гц), 7,27 (5H, C₆H₅).

Карбэтокси-3-метил-2-циклогексен-1-он. Смесь 65 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира и 36 г (0,5 моля) метилвинилкетона в присутствии 6 г углекислого калия нагревалась на масляной бане 3 часа при 120—130°. После охлаждения реакционная смесь нейтрализована 5% раствором соляной кислоты, экстрагирована эфиром, экстракт высушен над сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получено 17,5 г (31,8%) 3-метил-2-циклогексен-1-она (VIII, $R_1=R_2=H$), т. кип. 80°/7 мм, n_D^{20} 1,4930, и 40,5 г (45%) смеси 3-метил-6- и 4-карбэтокси-2-циклогексен-1-онов (VI, VII, $R_1=R_2=H$, 1,5:1 по ГЖХ), с т. пер. 130—132°/7 мм, n_D^{20} 1,4890, d_4^{20} 1,073 [8, 9].

6-Карбэтокси-3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-он. Аналогично из 65 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира, 73 г (0,5 моля) бензилиденацетона и 6 г углекислого калия получено 32,3 г (34,7%) 3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-она (VIII, $R_1=H$, $R_2=C_6H_5$), т. кип. 131°/1 мм, n_D^{20} 1,5670, d_4^{20} 1,0574, и 47,4 г (36,7%) 6-карбэтокси-3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-она (VI, $R_1=H$, $R_2=C_6H_5$), т. пл. 95° (из смеси этанол-вода, 1:1) [11]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см⁻¹: 710, 770, 1490, 1580, 1615 (кратная связь в цикле), 1660 (карбонильная группа в цикле), 1730 (сложноэфирная группа).

2-Карбэтокси-5-оксокапроновая кислота. К смеси 80 г (0,5 моля) малонового эфира и 6 г углекислого калия при интенсивном перемешивании прикапывалось 35 г (0,5 моля) метилвинилкетона. Температура реакционной смеси в течение часа поддерживалась 40—50°, затем перемешивание продолжалось еще 2 часа. После охлаждения реакционная смесь нейтрализована 5% раствором соляной кислоты, органический слой отделен, высушен над сульфатом магния и перегнан. Получено 105 г (91,3%) 2-карбэтокси-5-оксокапроновой кислоты (I, $R_1=R_2=H$), т. кип. 131°/3 мм, n_D^{20} 1,4450, d_4^{20} 1,0624. Т. пл. семикарбазона 117° [3]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см⁻¹: 1140—1250, 1720—1745.

6-Ацетил-3-метил-2-циклогексен-1-он. Смесь 50 г (0,5 моля) ацетил-ацетона и 35 г (0,5 моля) метилвинилкетона в присутствии 6 г углекислого калия нагревалась при 100—120° 3 часа. После охлаждения реакционная смесь нейтрализована 5% раствором соляной кислоты, органический слой отделен и после сушки над сульфатом магния перегнан в вакууме. Получено 52,2 г (68,7%) 6-ацетил-3-метил-2-циклогексен-1-она (V, $R_1=R_2=H$), т. кип. 112—115°/10 мм, n_D^{20} 1,5275, d_4^{20} 1,063 [7—8]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см⁻¹: 1620 (кратная связь в цикле), 1670 (карбонильная группа в цикле), 1710 (карбонильная группа в ацетилене). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,89 (3H, CH₃, *b*, уширенный), 1,95 с (3H, CH₃, *e*), 2,0—3,36 м (5H, 2CH₂ + 1CH, *a* + *d* + *f*), 5,75 кр (1H, =CH, *c*, *J* = 1,4 Гц).

6-Ацетил-3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-он. Аналогично из 50 г (0,5 моля) ацетилацетона и 73 г (0,5 моля) бензилиденацетона получено 92,1 г (80,8%) 6-ацетил-3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-она (V, $R_1=H$, $R_2=C_6H_5$), т. кип. 159—160°/2 мм, n_D^{20} 1,5798, d_4^{20} 1,0976 [8]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см⁻¹: 710, 760, 1495, 1595 (колебания фенильного кольца), 1620 (кратная связь в цикле), 1670 (карбонильная группа в цикле), 1720 (карбонильная группа в ацетиле), 3030—3060 (валентное колебание =CH). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,75 (3H, CH₃, *b*, уширенный), 1,84 с (3H, CH₃, *e*), 1,96—3,23 м (4H, CH₂ + 2CH, *a* + *d* + *f*), 5,90 кв (1H, =CH, *c*, *J* = 1,2 Гц), 7,21 (5H, C₆H₅).

ՄԵՔԻԿԻՆԻԿԵՏՈՆԻ ԵՎ ԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆԱՑԵՏՈՆԻ ՑԻԿԼՈԱԿԻԼՈՒՄԸ
ՄԱԼՈՆԱԲԹՎԱԿԱՆ ԵՎ ԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԲԹՎԱԿԱՆ
ԷՍԹԵՐՆԵՐՈՎ ՈՒ ԱՑԵՏԻԼԱՑԵՏՈՆՈՎ

Գ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Բ. Գ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ կալիումի կարբոնատը հանդիսանում է C-H թթուներից կարբանիոնների գեներացման լավ կատալիզատորը՝ Իրականացված են մի շարք ալիցիկլիկ կետոնների և թթուների ածանցյալների սինթեզներ:

CYCLOALKYLATION OF METHYLVINYLKETONE AND BENZYLIDENACETONE WITH MALONATES, ACETOACETATES AND ACETYLACETONE

D. S. KHACHATRIAN, N. M. MORLIAN, R. G. MIRZOYAN
and Sh. O. BADANIAN

It has been shown that potassium carbonate may serve as a convenient catalyst for carbanion generation from C—H acids. The synthesis of some alicyclic ketone and acid derivatives has been realized.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Мормян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 866, 874 (1978).
2. Э. Д. Бергман, Д. Гинзбург, Р. Палло, Орг. реакция, 10, 181 (1963).
3. С. Маннх, Р. Фургану, Бер., 71В, 2090 (1938).
4. D. Vorlaender, Бер., 27, 2053 (1894).
5. А. Michael, Бер., 27, 2126 (1894),
6. Э. Ю. Гудринице, Д. К. Курган, Г. Я. Ванаг, ЖОХ, 27, 3089 (1957).
7. R. N. Losey, J. Chem. Soc., 1960, 1625.
8. Англ. патент 852, 935 [С. А. 58, 2351 (1962)].
9. С. Th. L. Hagemann, Бер., 26, 876 (1893).
10. E. Knoevenagel, Анн., 297, 185 (1897).
11. R. S. Montgomery, G. Dougherty, J. Org. Chem., 17, 823 (1952).
12. G. N. Walker, J. Am. Chem. Soc., 77, 3664 (1968).
13. O. H. Mattsson, Acta Chem. Scand., 22, 2470 (1968).
14. H. Ziffer, U. Weiss, J. Org. Chem., 27, 2694 (1962).