

РЕАКЦИЯ МЕТАЛЛИЛКАРБИНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
 С ДИХЛОРКАРБЕНОМ

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН, О. В. ЛВАКЯН и Г. А. ПАНОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 V 1980

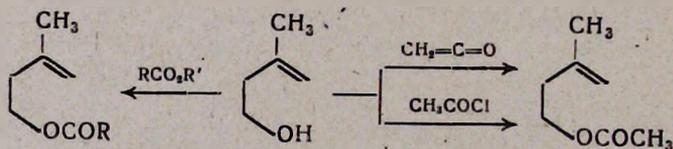
Разработан метод синтеза простых и сложных эфиров металилкарбинола. Показано, что металилкарбинол и его эфиры взаимодействуют с дихлоркарбеном, образуя производные дихлорциклопропана.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 6.

Металилкарбинол (МАК), благодаря уникальности строения и доступности, в последние годы стал предметом всесторонних исследований [1]. Он является перспективным исходным продуктом в органическом синтезе, в том числе для получения душистых веществ [2].

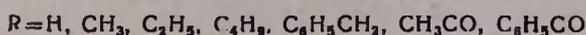
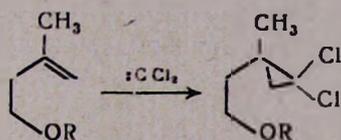
С целью расширения синтетических возможностей МАК нами проведен поиск новых синтезов функционально замещенных соединений на его основе. В частности, представлялся интересным синтез некоторых сложных эфиров кислот, гидрированные аналоги которых (изоамиловые эфиры) широко применяются как душистые вещества [3].

В настоящей работе разработаны методы синтеза металиловых эфиров уксусной, бензойной, салициловой и ацетоуксусной кислот, а также ряда простых эфиров МАК. Показано, что металилкарбинилсалицилат можно получить с высокими выходами переэтерификацией метилового эфира кислоты, причем эфир ацетоуксусной кислоты можно получить из ацетоуксусного эфира и МАК без применения какого-либо катализатора. Ацетат МАК был получен его реакцией с кетеном и хлористым ацетилом в присутствии третичного амина в качестве акцептора хлористого водорода.



Полученные сложные эфиры, как и ожидалось, имеют сходные с соответствующими изоамиловыми эфирами запахи [3]. Однако, по данным парфюмеров, они оказались малопригодными для использования в качестве душистых веществ.

МАК, его сложные и простые эфиры вводили в реакции с дихлоркарбеном, генерированным в двухфазной системе по [4]. Выяснилось, что МАК в этих условиях реагирует как по спиртовой группе, так и по двойной связи (выход производного дихлорциклопропана 72%). При защите гидроксильной группы выходы производных дихлорциклопропана достигают 80%.



Было замечено, что при увеличении продолжительности реакции (3 часа вместо 1) аддукт ацетата МАК с дихлоркарбеном количественно омыляется в соответствующий спирт. Полученный таким путем 1,1-дихлор-2-метил-2-(β -оксиэтил)циклопропан является доступным промежуточным соединением, пригодным для проведения различных синтезов. Отметим, что к металлilовому эфиру салициловой кислоты вообще не удается присоединить дихлоркарбен—в условиях опыта он быстро отщепляет МАК.

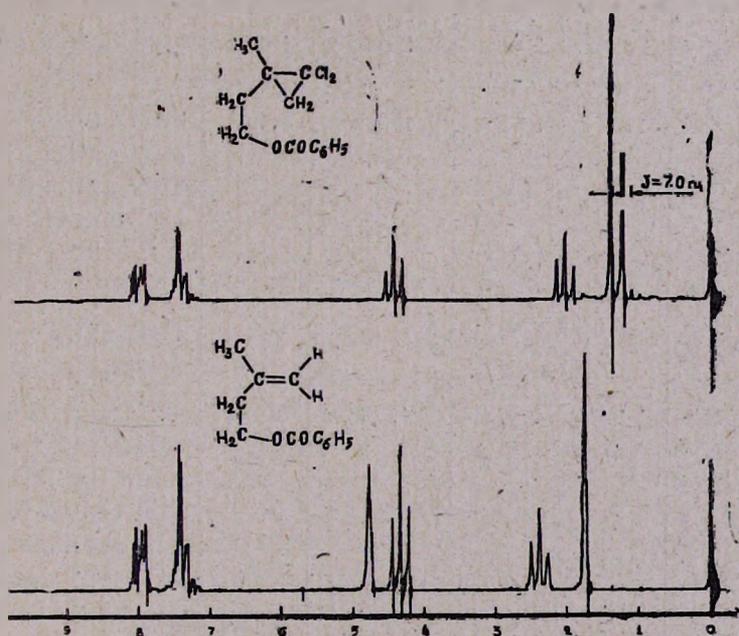


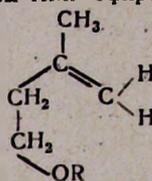
Рис. 1. Спектры ПМР металилкарбинилбензоата и 1,1-дихлор-2-метил-2-(2-бензоилоксиэтил)циклопропана.

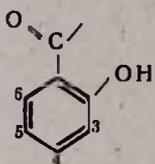
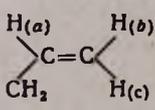
Строение полученных соединений подтверждено методом ПМР спектроскопии (табл. 1 и 2, рис.). Как видно из таблиц и рис., образование дихлорциклопропановых систем сопровождается значительными

изменениями в спектрах ПМР эфиров МАК. Так, вместо триплетного сигнала метильной группы в спектрах исходных эфиров у их дихлорпропановых производных наблюдается синглетный сигнал, смещенный на $\sim 0,4$ м. д. в сторону сильных магнитных полей, а вместо мультиплетного сигнала при $\delta \sim 4,8$ м. д. от двух протонов винильной группы—мультиплетный сигнал типа АВ при $\delta \sim 1,1$ и $1,3$ м. д. с константой спин-спинового взаимодействия 8 Гц. Эти данные находятся в хорошем согласии с имеющимися в литературе для дихлорциклопропановых систем [5].

Таблица 1

Спектры ПМР эфиров МАК

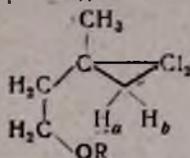


R	CH ₃	=CH ₂	CH ₂	OCH ₃	R
C ₂ H ₅	1,72 т* $J=0,9$ Гц	4,69 м	2,21 уш. т $J=7,0$ Гц	3,45 т	1,13 т (CH ₃) 3,38 квд (CH ₂)
COC ₆ H ₅	1,80 т $J=1,0$ Гц	4,82 м	2,43 уш. т $J=6,7$ Гц	4,40 т	8,0** (орто), 7,5 (пара) и 7,4 (мета)
	1,78 т $J=0,9$ Гц	4,82 м	2,45 уш. т $J=6,5$ Гц	4,40 т	10,75 с (ОН) 7,84 д. д (H ₃), 7,40 д. т (H ₄) 6,76 д. т (H ₅), 6,88 д. д (H ₆) $J(3,4) \approx J(4,5) \approx$ $\approx J(5,6) = 7,6$ Гц $J(3,5) \approx J(4,6) = 2,0$ Гц
CH ₂ C ₆ H ₅	1,72 т $J=0,9$ Гц	4,73 м	2,27 уш. т $J=6,7$ Гц	3,51 т	4,44 с (CH ₂) 7,26 (C ₆ H ₅)
	1,72 т $J=0,9$ Гц	4,80 м	2,24 уш. т $J=7,0$ Гц	3,47 т	3,89 д. т (CH ₂), 5,87 м (H _a), 5,09 м (H _b), 5,18 м (H _c), $J(CH_2H_a) = 5,6$ Гц $J(a,b) = 9,5$ Гц $J(a,c) = 17,3$ Гц, $J(b,c) = 1,5$ Гц
COCH ₃	1,77 т $J=1,0$ Гц	4,78 м	2,32 уш. т $J=7,0$ Гц	4,16 т	1,98 с

* Сокращения: т — триплет, с — синглет, уш. т — уширенный триплет, квд — квадруплет, м — мультиплет, д. т — дублет триплетов, д. д — дублет дублетов.

** Отнесение сигналов в ароматическом кольце сделано на основании данных, приведенных в [6] для соединения C₆H₅COOCH₃.

Спектры ПМР производных дихлорциклопропана



R	CH ₃	H _a , H _b	CH ₂	OCH ₃	R
H	1,37 с	1,25 и 1,28 <i>J</i> (<i>a</i> , <i>b</i>)=7,5 Гц	1,88 уш. т <i>J</i> =7,1 Гц	3,81 т	3,65 (ОН)
CH ₃	1,35 с	1,18 и 1,26 <i>J</i> (<i>a</i> , <i>b</i>)=8,1 Гц	1,85 уш. т <i>J</i> =6,5 Гц	3,51 т	3,29 с (CH ₃)
C ₂ H ₅	1,36 с	1,18 и 1,29 <i>J</i> (<i>a</i> , <i>b</i>)=8,0 Гц	1,87 уш. т <i>J</i> =6,6 Гц	3,55 т	1,17 т (CH ₃) 3,24 квд (CH ₂)
C ₄ H ₉	1,36 с	1,18 и 1,30 <i>J</i> (<i>a</i> , <i>b</i>)=8,0 Гц	1,87 уш. т <i>J</i> =6,6 Гц	3,55 т	0,93 уш. т (CH ₃) 1,5 м (CH ₂ CH ₂) 3,39 т (OCH ₃)
CH ₂ C ₆ H ₅	1,31 с	1,13 и 1,21 <i>J</i> (<i>a</i> , <i>b</i>)=8,0 Гц	1,88 уш. т <i>J</i> =6,8 Гц	3,58 т	4,45 с (CH ₂) 7,28 (C ₆ H ₅)
COCH ₃	1,40 с	1,2 и 1,28 <i>J</i> (<i>a</i> , <i>b</i>)=6,9 Гц	1,98 уш. т <i>J</i> =6,6 Гц	4,22 т	2,03 с
COC ₆ H ₅	1,43 с	1,24 и 1,33 <i>J</i> (<i>a</i> , <i>b</i>)=7,0 Гц	2,07 уш. т <i>J</i> =6,8 Гц	4,50 т	8,08 (орто), 7,51 (пара), 7,42 (мета)

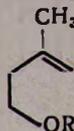
Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Perkin—Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в CCl₄ (внутренний стандарт ТМС).

Чистоту и идентичность синтезированных продуктов определяли ТСХ (силуфол, гептан : ацетон, 1 : 1, проявитель—пары йода) и ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром на 2 м колонках с 15% ПЭГ-20 и 15% АП α на хроматоне N-AW-HMDS; скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин; температура 90—180°.

Синтез простых эфиров металлкарбинола. К алкоголяту МАК, полученному из 8,6 г (0,1 моля) МАК и 5,6 г (0,1 моля) КОН, прибавляют 0,1 моля галогенида, перемешивают 4—6 час. при 35—80°, затем разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Перегонкой выделяют простые эфиры МАК (табл. 3). В ИК спектрах эфиров присутствуют поглощения при 1640—1645 (C=C), 1050—1100 (C—O) и 3090 см⁻¹ (=CH₂).

Эфиры металилкарбинола



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	C, %		H, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	24	93—95/680	0,8095	1,4077	72,32	72,00	12,05	12,00
C ₂ H ₅	50	110—112/680	0,8026	1,4121	73,28	73,68	12,44	12,28
C ₄ H ₉	68	70/46	0,8246	1,4212	75,62	76,06	12,60	12,68
C ₆ H ₅ CH ₂	73	112—113/11	0,9497	1,5023	81,51	81,82	8,99	9,09
C ₆ H ₅ CO	70	127—129/10	1,0292	1,5056	75,58	75,79	7,31	7,37
<i>o</i> -ОНС ₆ H ₄ CO	79	142—143/10	1,0917	1,5065	70,69	69,90	7,90	6,80
CH ₃ COCH ₂ CO	63	104/11	1,0141	1,4462	63,39	63,53	8,61	8,24
CH ₂ =CHCH ₂	65	136/680	0,8305	1,4302	76,44	76,19	11,40	11,11
(CH ₃) ₂ C=CHCH ₂	52	130/140	0,8477	1,4455	77,58	77,92	11,29	11,69
CH ₃ CO	85	130—148/680	0,8405	1,4270	65,42	65,63	9,08	9,37

Металилкарбинилацетат. а. К смеси 34,4 г (0,4 моля) МАК, 72,6 г (0,44 моля) диэтилбензиламина в 50 мл эфира, охлаждаемой ледяной водой, прикапывают 31,4 г (0,4 моля) хлористого ацетила. Перемешивают 1 час, затем приливают 30 мл воды, отделяют органический слой, водный экстрагируют эфиром. Разгонкой выделяют металилкарбинилацетат (табл. 3).

б. Через смесь 8,6 г (0,1 моля) МАК и 0,3 мл Н₃Р₄, помещенную в реактор, пропускают при комнатной температуре кетен до завершения реакции (на исчезновение МАК по ГЖХ). Перегонкой выделено 10,9 г (85,8%) металилкарбинилацетата.

Металилкарбинилбензоат. К смеси 4,3 г (0,05 моля) МАК, 8,9 г (0,055 моля) диэтилбензиламина и 5 мл эфира прикапывают 7,7 г (0,055 моля) хлористого бензоила, поддерживая температуру реакционной массы 20—25°. Перемешивают еще 4 часа, затем реакционную массу охлаждают, прибавляют воду, экстрагируют эфиром, эфирные экстракты сушат над сульфатом натрия. Разгонкой в вакууме выделяют металилкарбинилбензоат (табл. 3). В ИК спектре эфира присутствуют полосы поглощения при 1652 (C=C), 1725 (C=O), 3090 (=CH₂), 1050 и 1100 см⁻¹ (C—O).

Металилкарбинилсалицилат. Смесь 15,2 г (0,1 моля) метилсалицилата, 8,6 г (0,1 моля) МАК и каталитических количеств метилата натрия (из 0,12 г натрия и 0,2 мл метанола) нагревают при 65—67° с нисходящим холодильником. После отгонки 5 мл метанола (ГЖХ) реакционную массу охлаждают, разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Разгонкой

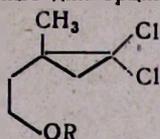
в вакууме выделяют метилкарбинилсалицилат (табл. 3). В ИК спектре присутствуют полосы поглощения при 3200 (ОН), 1620 (C=C), 3090 (=CH₂), 1050 и 1100 см⁻¹ (C—O).

Металлиловый эфир ацетоуксусной кислоты. Смесь 6,5 г (0,05 моля) ацетоуксусного эфира и 4,3 г (0,05 моля) МАК нагревают с нисходящим холодильником. После отгонки 3,5 мл этанола (ГЖХ) остаток разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Разгонкой в вакууме выделяют металлиловый эфир ацетоуксусной кислоты (табл. 3). В ИК спектре присутствуют полосы поглощения при 1735 (C=O), 1642 (C=C) и 3090 см⁻¹ (=CH₂).

Синтез производных дихлорциклопропана. К смеси 40 мл 50% раствора едкого натра и каталитического количества хлорида приэтилбензил-аммония при перемешивании прикапывают 0,05 моля эфира метилкарбинола и 12 мл хлороформа. После завершения экзотермической реакции перемешивают еще 0,5—1 час при 50°. Затем реакционную массу разбавляют водой, экстрагируют несколько раз эфиром, высушивают, разгонкой в вакууме выделяют производные дихлорциклопропана (табл. 4).

Таблица 4

Производные дихлорциклопропана



R	Выход, %	Т. кип., °С, мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	С, %		Н, %		Cl, %	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
H	72	111/20	1,2508	1,4883	42,55	42,60	5,83	5,92	42,35	42,01
CH ₃	65	78/12	1,1589	1,4648	45,29	45,90	6,06	6,56	37,99	38,80
C ₂ H ₅	74	88/13	1,1187	1,4610	48,74	48,73	7,19	7,10	35,95	36,04
C ₄ H ₉	76	112/12	1,0424	1,4560	53,31	53,33	8,45	8,00	32,05	31,56
C ₆ H ₅ CH ₂	80	147/1,5	1,1743	1,5110	59,84	60,23	6,03	6,18	26,92	27,41
CH ₃ CO	82	116/74	1,1917	1,4663	45,37	45,50	5,46	5,69	33,28	33,65
C ₆ H ₅ CO	72	137,2	1,2332	1,5330	56,89	57,14	5,02	5,13	25,75	26,01

ՄԵՏԱԼԻԿԱՐԲԻՆՈՒԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆ
ԳԻՔԼՈՐԿԱՐԲԵՆԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Փ. Ի. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Հ. Վ. ԱՎԱԳՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Մշակվել է մետալիկարբինուի պարզ և բարդ եթերների ստացման եղա-
նակ: Յույց է տրված, որ մետալիկարբինուը և նրա եթերները փոխազդում
են դիբրոկարբենի հետ՝ դիբրոցիկլոպրոպանի ածանցյալների առաջացմամբ:

THE REACTION OF METHALLYLCARBINOL AND ITS DERIVATIVES WITH DICHLOROCARBENE

A. A. GUEVORKIAN, P. I. KAZARIAN, O. V. AVAKIAN
and G. A. PANOSSIAN

A method has been proposed for the synthesis of methallylcarbinol ethers and esters. It has been shown that methallylcarbinol and its ethers interact with dichlorocarbene to form dichlorocyclopropane derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. J. Leonard, *Sm. Hecht, F. Skog, R. J. Schmitz*, *Prac. Nat. Acad. Sci. U. S.* **59** (1), 15—21 (1968); *C. A.* **68**, 96085 (1968); S. R. Wilson, M. Carmack, M. Novotny, Y. W. Yorgenson, W. H. Whitten, *J. Org. Chem.*, **43**, 4675 (1978); С. К. Огородников, Ю. М. Блажин, *Хим. пром.*, 1974, 87; А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Р. С. Мкртчян, *Арм. хим. ж.*, **28**, 508 (1975); А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, *Арм. хим. ж.*, **29**, 276 (1976); А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, *Арм. хим. ж.*, **29**, 1033 (1976).
2. А. С. Аракелян, Канд. дисс., Ереван, 1978.
3. И. Н. Братус, *Химия душистых веществ*, Изд. «Пищ. пром.», М., 1979.
4. М. Макоша, *Усп. хим.*, **46**, 2174 (1977).
5. Y. D. Graham, M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2249 (1962).
6. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Изд. «Мир», М., 1976.