

УДК 547.37+547.594

УГЛЕКИСЛЫЙ КАЛИЙ—КАТАЛИЗАТОР ГЕНЕРАЦИИ ЕНОЛЯТ-АНИОНОВ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Армянское отделение ВНИИ «ИРЕА», Ереван
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

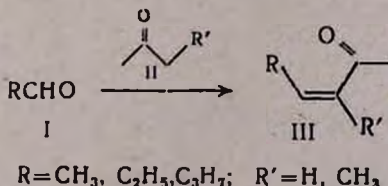
Поступило 28 XII 1979

Показана возможность использования углекислого калия в качестве катализатора алкилирования карбонильных соединений С-Н кислотами.

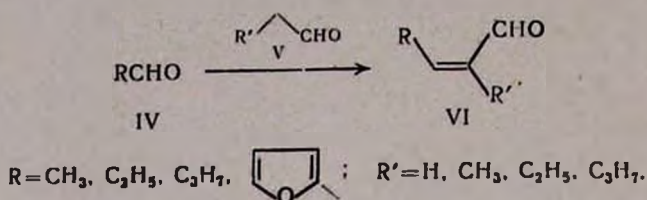
Табл. 3, библиограф. ссылок 15.

Известно, что в реакциях енолят-анионов (С-алкилирование, конденсация Кляйзена, реакция Михаэля, альдольная конденсация) перво-степенное значение приобретают возможные пути их генерации [1]. Для превращения активного метиленового компонента в соответствующий стабилизированный резонансом енолят-анион обычно применяют сильные основания [1, 2], что зачастую является причиной низких выходов при альдольной и кляйзеневской конденсации вследствие протекания побочных процессов. Кроме того, из-за обратимости реакции, особенно в присутствии сильных оснований, еще более сильно снижается выход продуктов С-алкилирования. Исходя из указанных факторов, мы сочли целесообразным при реакции С-алкилирования альдегидов и кетонов в качестве генератора карбанионов использовать углекислый калий, который в ряде случаев был успешно применен для аналогичных целей [2—4].

Оказалось, что углекислый калий, действительно, является приемлемым агентом алкилирования алифатических альдегидов I кетонами II, причем реакция протекает при 50—70° и региоселективно по метиленовой группе.

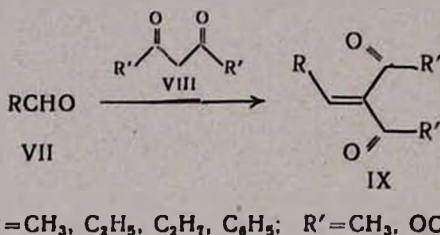


Аналогичным образом в реакцию как смешанной, так и самоконденсации кротонового типа вступают различные альдегиды IV и V.

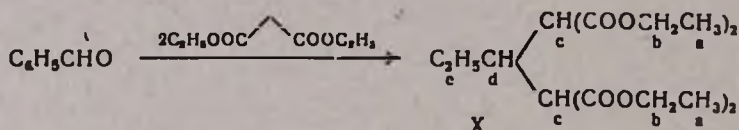


Следует отметить, что в этом случае α, β -непредельные альдегиды получаются с высокими выходами.

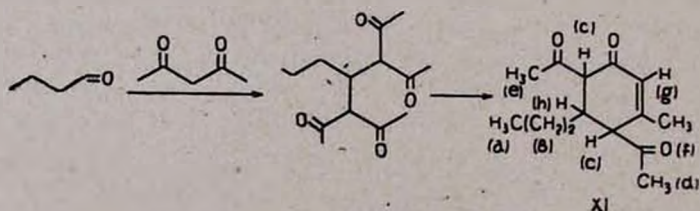
Далее углекислый калий был использован при углеродалкилировании малонового эфира и ацетилаcetона альдегидами алифатического ряда VII по схеме



Надо отметить, что при конденсации бензальдегида с малоновым эфиром преимущественно получается продукт бис-присоединения по схеме



Наконец, при конденсации масляного альдегида с ацетилаcetоном при двойном избытке последнего получается производное циклогексенона по схеме



Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin Elmer» R-12B с рабочей частотой 60 МГц, растворитель—CCl₄,

внутренний эталон ТМС, температура 34°. Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе Цвет-4 с катарометром, подвижная фаза—хроматон с 5% SE-30. Длина колонки 2 м, газ-носитель—гелий (30 л/час), температура 100—200°.

Во всех опытах применялись свежеперегнанные исходные соединения.

α,β-Ненасыщенные кетоны III. К смеси 20 г углекислого калия, 20 мл воды и 4 молей соответствующего кетона II при перемешивании на водяной бане при 20—35° прикапывалось 2 моля альдегида I в течение 2 час. В зависимости от строения кетонов реакция проводилась при 50—70° в течение 5 час. Реакционная смесь охлаждалась, отфильтровывалась и перегонялась через эффективный дефлегматор. Температура реакции и константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

α,β-Ненасыщенные кетоны III

R	R'	Температура реакции, °C	Выход, %	Т. кнн., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
CH ₃	H	50—55	13	119—120	1,4370	0,8568	5,9
C ₂ H ₅	H	50—55	20	134—137	1,4430	0,8645	5,9
C ₃ H ₇	H	50—55	46	172—174	1,4430	0,8520	5,9
CH ₃	CH ₃	60—70	20	137—138	1,4580	0,9020	6
C ₂ H ₅	CH ₃	60—70	22	148—151	1,4430	0,8730	7
C ₃ H ₇	CH ₃	60—70	56	169—171	1,4463	0,8555	8

Аналогично проведена конденсация фурфурола с пропионовым альдегидом (табл. 2).

Таблица 2

α,β-Ненасыщенные альдегиды VI

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, ν , см ⁻¹	Литературная ссылка
CH ₃	H	56	102—103,680	1,4365	0,8564	1635, 1680, 2720, 2820, 3030	10
C ₂ H ₅	CH ₃	80	38—39,25	1,4455	0,8627	1640, 1680, 2720, 2820, 3030	10
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	85	49—50,7	1,4550	0,8551	1640, 1685, 2720, 2820, 3030	10
CH ₃	CH ₃	62	115,680	1,4470	0,8583	1635, 1685, 2720, 2820, 3030	10
	CH ₃	75	101—103/10	1,5950	1,1020	755, 1120, 1480, 1560, 1620, 1680, 2720, 2820, 3030—60	11
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	87	68—70/5	1,4505	0,8620	1635, 1680, 2720, 2820, 3030	10

α,β -Ненасыщенные альдегиды VI. а) Самоконденсация ацетальдегида и пропионового альдегида. К охлажденному до 10—15° 1 молю альдегида при перемешивании прикапывалось 50 мл 10% водного раствора углекислого калия в течение 1 часа. Эта температура поддерживалась в течение часа, затем реакционная смесь перемешивалась при 60—70° 3 часа, выделившийся органический слой разогнан в вакууме.

Аналогично проведена конденсация ацетальдегида с пропионовым альдегидом.

б) Самоконденсация масляного альдегида. Смесь 1 моля масляного альдегида и 10 г углекислого калия кипятилась с обратным холодильником при перемешивании 4 часа, промывалась водой, органический слой высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Получен 2-этил-2-гексен-1-аль, семикарбазон которого плавится при 152° [10].

Аналогично осуществлена конденсация масляного альдегида с валериановым альдегидом.

Физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

1,1-Дикарбэтоксикалкены IX ($R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$; $R'=OC_2H_5$). Смесь 1 моля малонового эфира и соответствующего алифатического альдегида в присутствии 5 г углекислого калия перемешивалась при комнатной температуре 3 часа. Температура поддерживалась при 40—50° в течение 3 час., затем реакционная смесь охлаждалась, промывалась водой, органический слой высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме.

Конденсация бензальдегида с малоновым эфиром. Смесь 1 моля бензальдегида, 1 моля малонового эфира и 5 г углекислого калия нагревалась на масляной бане 3 часа при 140—150°, после охлаждения промывалась водой, органический слой высушивался над сульфатом магния и перегонялся. Получено 58 г (23, 4%) 1,1-дикарбэтоксиметилбензилидена, а также 100 г (49, 2%) бензилиден-бис-малонового эфира X, т. кип. 200—205°/2 мм, d_4^{20} 1,1185, n_D^{20} 1,4860 [14]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 710, 760, 1180—1290, 1485, 1580, 1740, 3060; ПМР спектр, δ , м. д.: 1,03 и 1,24 два триплета (12H, 4CH₃, а, $J=7,6$ Гц), 4,1 м (12H, 4CH₂ + 2CH, б + в), 2,77 м (1H, CH, д), 7,27 (5H, C₆H₅, е). Физико-химические константы и выходы синтезированных диэфиров приведены в табл. 3.

3-Алкилиденпентандион-2,4 IX ($R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$; $R'=CH_3$). Смесь 1 моля ацетилацетона и 1,1 моля соответствующего альдегида в присутствии 5 г углекислого калия перемешивалась 3 часа при 10—15°, затем еще 3 часа при 35—40°. Реакционная смесь промывалась водой, органический слой отделялся, высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Выходы и физико-химические свойства дикетонов приведены в табл. 3.

4,6-Диацетил-5-пропил-3-метил-2-циклогексен-1-он (XI). Смесь 36 г (0,5 моля) масляного альдегида и 100 г (1 моль) ацетилацетона в присутствии 5 г углекислого калия перемешивалась 3 часа при комнат-

Таблица 3

Дикарбонильные соединения IX

R	R'	Выход, %	Т. кнп., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, $\bar{\nu}$, см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д.	Литера- турная ссылка
CH ₃	C ₂ H ₅ O	35	104—106/15	1,4265	1,0425			12, 13
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	47	99—103/5	1,4410	1,0150			12, 13
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ O	52	84—85/1	1,4441	0,9981	940, 1220—1285, 1640, 1725, 3030		12, 13
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ O	23	131—133/2	1,5270	1,1026	700, 760, 940, 1220—1285, 1480, 1560, 1620, 1720, 3030—3060	1,30 и 1,36 два триплета (6H, 2CH ₃ в CH ₃ CH ₂ O, $J=6,67$ Гц), 4,31 кв (4H, 2, CH ₂ в CH ₃ CH ₂ O, $J=6,67$ Гц), 7,26 с (1H, =CH), 7,42 (5H, C ₆ H ₅)	14
CH ₃	CH ₃	28	64—65/10	1,4621	0,9895	1620, 1660, 1710	1,93 g (3H, CH ₃ в CH ₃ CH=O, $J=6,2$ Гц), 2,28 с (3H, CH ₃ C=O, 2,32 с (3H, CH ₃ C=O), 6,88 кв (1H, =CH в CH ₃ CH=, $J=6,2$ Гц)	15
C ₂ H ₅	CH ₃	33	71—72/4	1,4460	0,9911	1620, 1660, 1710, 3030		15
C ₃ H ₇	CH ₃	44	69—70/2	1,4610	0,9810	1620, 1665, 1715, 3030		15

ной температуре, а затем еще 3 часа на водяной бане при 80—90°, охлаждалась, промывалась водой, органический слой высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Получено 80,5 г (68, 2%) 4,6-диацетил-5-пропил-3-метил-2-циклогексен-1-она, т. кип. 170—171°/4 мм, n_D^{20} 1,5300, d_4^{20} 1,0884. Найдено %: С 71,56; Н 7,94. $C_{11}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 71,77; Н 8,03. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 (C=C сопр. с карбонильной группой), 1660 (C=O сопр. с кратной связью), 1715 (C=O в ацетильной группе), 3030 (=CH). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,97 м (3H, CH_3 , а, уширенный), 1,50 м (4H, 2 CH_2 , b, широкий), 2,02 д (3H, CH_3 , f, $J=1,5$ Гц), 2,10 с (3H, CH_3 , d), 2,14 с (3H, CH_3 , e), 2,4 м (1H, CH, h), 2,95 м (2H, 2CH, c), 6,01 кв (1H, =CH, g, $J=1,5$ Гц).

**ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԸ ՈՐՊԵՍ ԵՆՈԼՅԱՏ-ԱՆԻՈՆՆԵՐԻ ԳԵՆԵՐԱՑՄԱՆ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԿԱՐԲՈՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՄԱՆ
ԺԱՄԱՆԱԿ**

Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Դ. Ս. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ Լ Շ. Ն. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ալդեհիդների C-ալկիլումը ալիֆատիկ ալդեհիդներով, կետոններով, աքետիլացետոնով և մալոնաթթվական էսթերով, ծուլց է տրված, որ այս ռեակցիաներում որպես կատալիզատոր հաջողությամբ կարելի է կիրառել կալիումի կարբոնատը:

**POTASSIUM CARBONATE AS A CATALYST GENERATING
ENOLATE ANIONS IN ALKYLATION REACTIONS
OF CARBONYL COMPOUNDS**

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

C-Alkylation of aldehydes with aliphatic aldehydes, ketones, acetylacetone and malonates has been investigated and it has been shown that potassium carbonate may be used successfully as a convenient catalyst in such reactions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Хаузе, Усп. хим., 38, 1874 (1969).
2. A. T. Nielsen, W. J. Houlihan, Org. Reaction, 16, 2 (1968).
3. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 874 (1978).
4. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 866 (1978).
5. L. P. Kyrides, J. Am. Chem. Soc., 55, 3431 (1933).
6. G. F. Hennon, R. B. Davis, D. E. Maloney, J. Am. Chem. Soc., 71, 2813 (1949).
7. Erlgard, Eluchaire, Ann. Chlm., 9, 11 (1928).
8. E. N. Eccott, R. P. Linstead, J. Am. Chem. Soc., 1930, 914.
9. E. R. Alexander, G. R. Cerlor, J. Am. Chem. Soc., 73, 2721 (1951).
10. M. B. Green, W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 1957, 3262.
11. Н. И. Шуйкин, Н. Ф. Белский, ДАН СССР, 137, 622 (1961).
12. E. Knoevenagel, R. Brunswig, Ber., 35, 2179 (1902).
13. E. B. Stanley, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1931, 740.
14. J. Vogel, J. Chem. Soc., 1928, 2010.
15. M. E. McEntee, A. R. Pinder, J. Chem. Soc., 1957, 4419.