

СИНТЕЗ И АЛКИЛИРОВАНИЕ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО КАЛИЯ

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

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

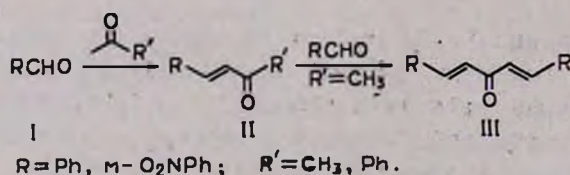
Поступило 13 V 1980

Исследована возможность синтеза и алкилирования α,β -непредельных кетонов в присутствии углекислого калия в качестве катализатора в протонных растворителях и без них. Установлено, что синтез и алкилирование зрилзамещенных α,β -непредельных кетонов сравнительно гладко протекает в спиртовых средах.

Табл. 1, библи. ссылок 13.

Недавно нами было установлено, что углекислый калий является хорошим катализатором генерирования карбанионов в реакциях кротовой конденсации и Михаэля [1—4]. В его присутствии реакции протекают в более мягких условиях и с более высокими выходами.

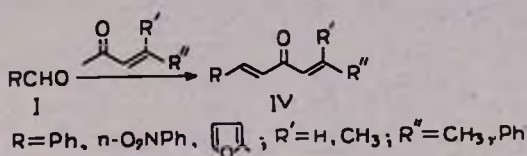
В продолжение этих исследований нами показано, что углекислый калий можно успешно применять для кросс-конденсации ряда ароматических и гетероароматических альдегидов с ацетоном или его производными. Так, оказалось, что при реакции бензальдегида с ацетоном (1:3), а также с ацетофеноном в спиртовом растворе при 50—60° получают бензальацетон и бензальацетофенон II с приемлемыми выходами.



м-Нитробензальдегид в аналогичных условиях не дает продукта моноалкилирования.

Выяснилось, что увеличением содержания альдегида можно добиться получения дивинилкетон III.

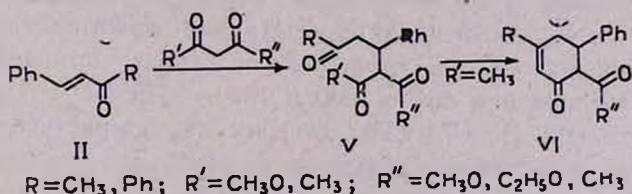
Для нахождения оптимальных условий кросс-конденсации альдегидов и α,β -непредельных кетонов на примере окиси мезитила было исследовано влияние температуры, среды а также соотношения исходных компонентов на выход продуктов реакции. Найдено, что увеличение молярной доли исходного кетона и повышение температуры проведения реакции от 60 до 120—130° приводит к заметному увеличению выходов дивинилкетонс IV.



Благоприятное влияние на реакцию оказывает применение этилового спирта в качестве растворителя. Последнее обстоятельство было использовано при конденсации альдегидов I с бензилиденацетоном. Проведение реакции в растворителе позволяет осуществлять ее при более низких температурах (80°).

Строение синтезированных α,β -непредельных кетонов II—IV доказано сравнением с известными образцами, а также данными ИК и ПМР спектров. Например, в ИК спектрах соединений III и IV, снятых в вазелиновом масле, наблюдается характерная полоса 950—990 см^{-1} , указывающая на *транс*-строение двойных связей, полоса же 1640—1670 см^{-1} характеризует $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -ненасыщенную карбонильную группу. *транс*-Строение полученных дивинилкетонс IV ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$, 2-фурил, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$) подтверждается и данными их ПМР спектров, где константа спин-спинового взаимодействия винильных протонов составляет 15,5—16 Гц.

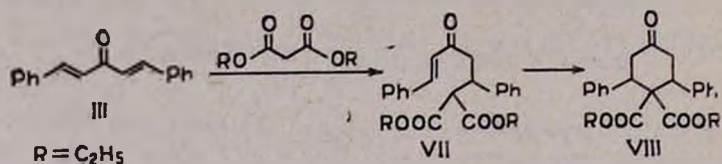
В продолжение исследований изучено поведение синтезированных кетонов в реакции Михаэля. Оказалось, что бензальацетон и бензальацетофенон в присутствии углекислого калия в метаноле гладко алкилируют диметилсый эфир малононой кислоты с образованием кетоэфира V ($\text{R}'=\text{R}''=\text{OCH}_3$).



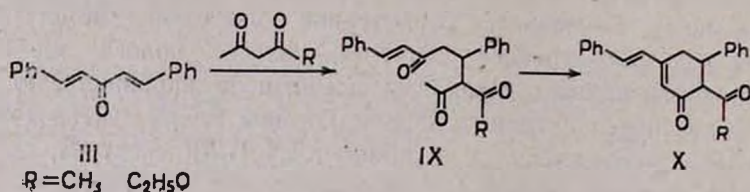
При проведении реакции с ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном промежуточно образующиеся кетоэфиры и трикетоны V ($\text{R}'=\text{CH}_3$) путем внутримолекулярной кротоновой конденсации превращаются в производные циклогексенона VI. Следует отметить, что при конденсации ацетилацетона с бензальацетофеноном не удалось выделить индиви-

дуальных продуктов алкилирования. Реакция приводит к смеси нескольких соединений, которые подробно не исследованы. Интересно отметить, что в аналогичных условиях окись мезитила не вступает в реакцию алкилирования с указанными С-Н кислотами.

Мы попытались вовлечь дивинилкетоны в реакцию Михаэля в присутствии углекислого калия. На примере дибензилиденацетона показано, что имеет место двуступенчатое циклоалкилирование с малоновым эфиром с образованием эфира циклогексанондикарбоновой кислоты VIII.



Как и следовало ожидать, в случае ацетоуксусного эфира или ацетилацетона промежуточно образующиеся дикетоэфиры и трикетоны IX, вместо внутримолекулярного циклоалкилирования по Михаэлю, подвергаются реакции типа кротоновой конденсации с образованием X.



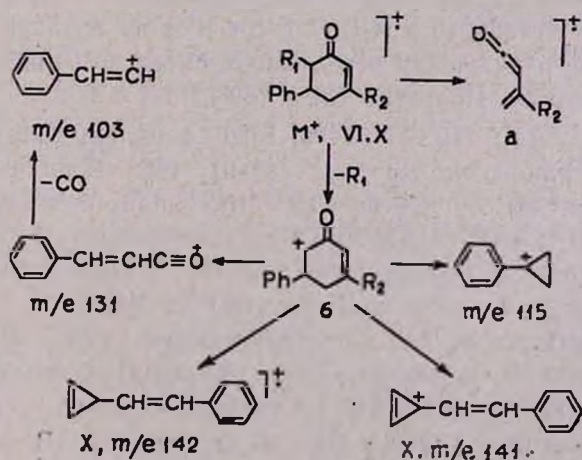
Строение синтезированных соединений установлено сравнением с известными образцами, а также ИК, ПМР и масс-спектрометрическими методами анализа. Например, в ИК спектрах соединений V и VIII в вазелиновом масле наблюдаются характеристические полосы поглощения несопряженных карбонильных групп сложноэфирного и ацетильного характера при 1730—1740 и 1700—1720 см^{-1} , соответственно, а в случае соединения V ($\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$) также полоса при 3440 см^{-1} , указывающая на енольный характер ацетилацетонового остатка. В ИК спектрах соединений VI и X наблюдаются полосы поглощения сопряженного винилкетона при 1610—1630 и 1660—1670 см^{-1} . Надо отметить, что соединение X ($\text{R}=\text{CH}_3$) не дает характеристических полос поглощения ни в вазелиновом масле, ни в таблетках—эти полосы были обнаружены в хлористом метиле. Более определенные данные о строении соединений VI, VIII и X получены при исследовании их масс-спектров (табл.). Основные пути диссоциативной ионизации соединений VI и X на первичных стадиях распада обусловлены как наличием кратной связи в цикле, так и ацильного и карбэтоксильного радикалов в положении 6 в цикле. Двойная связь приводит к образованию ионов типа *a*, по механизму ретрореакции Дильса-Альдера, а элиминирование ра-

дикалов в положении 6—к ионам типа 6. В масс-спектрах соединений VI пик последнего иона обладает максимальной интенсивностью, а в спектрах соединений X он является самым интенсивным осколочным ионом.

Таблица

Масс-спектры соединений VI, VIII и X

Соединение	Значение m/e (относительные интенсивности, %)					
VI ($R_1 = \text{Ac}$, $R_2 = \text{CH}_3$)	229 (10), 165 (20), 115 (35), 82 (70),	228 (54), 152 (12), 105 (34), 81 (48),	213 (30), 151 (30), 104 (34), 77 (90)	186 (30), 145 (32), 103 (80),	185 (100), 131 (80), 91 (50),	171 (22), 128 (30), 83 (48),
VI ($R_1 = \text{COOEt}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$)	321 (18), 246 (20), 216 (10), 141 (12), 103 (12),	320 (72), 242 (15), 202 (7), 131 (14), 91 (12),	275 (10), 229 (14), 197 (14), 116 (26), 77 (10)	273 (24), 228 (6), 171 (12), 115 (38),	248 (24), 219 (10), 145 (10), 105 (9),	247 (100), 218 (8), 144 (64), 104 (6),
VIII ($R = \text{C}_2\text{H}_5$)	395 (12), 302 (16), 235 (25), 188 (10), 146 (24), 103 (38),	394 (45), 275 (12), 234 (13), 171 (12), 131 (36), 102 (20),	347 (8), 274 (7), 217 (22), 170 (16), 115 (25), 91 (32),	321 (9), 262 (12), 216 (100), 161 (10), 106 (12), 77 (22)	320 (18), 248 (6), 203 (26), 160 (42), 105 (24),	303 (8), 247 (12), 189 (10), 158 (20), 104 (47),
X ($R_1 = \text{Ac}$, $R_2 = \text{стир.}$)	317 (20), 225 (8), 152 (7), 105 (12),	316 (100), 195 (12), 142 (15), 103 (14),	274 (14), 181 (18), 141 (38), 91 (34),	273 (60), 171 (8), 131 (9), 77 (20)	243 (80), 170 (10), 128 (13),	239 (30), 165 (14), 115 (20),
X ($R_1 = \text{COOEt}$, $R_2 = \text{стир.}$)	347 (20), 273 (94), 171 (10), 142 (66), 115 (28),	346 (100), 272 (36), 170 (52), 141 (94), 105 (24),	301 (12), 269 (14), 169 (26), 131 (26), 103 (22),	300 (14), 255 (13), 153 (12), 129 (20), 91 (38),	299 (16), 223 (16), 152 (10), 128 (22), 77 (24)	274 (38), 181 (24), 143 (10), 127 (10),



Достаточно высокой интенсивностью обладают п пики ионов с массами 145, 131, 115 и 103, образующиеся при дальнейшем распаде ионов типа б. В масс-спектрах соединений X, кроме вышеуказанных ионов, присутствуют очень интенсивные пики ионов с массами 142 и 141, которые также образуются из ионов типа б.

В масс-спектре соединения VIII, наряду с пиком молекулярного иона с массой 394, присутствуют пики ряда характеристических ионов, происхождение которых не противоречит предполагаемой структуре.

Экспериментальная часть

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

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 изученных соединений.

Бензальацетон (II, $R=\text{C}_6\text{H}_5$, $R'=\text{CH}_3$). Смесь 106 г (1 моль) бензальдегида, 174 г (3 моля) ацетона и 300 мл этилового спирта в присутствии 10 г K_2CO_3 кипятят 3 ч на водяной бане при 50—60°. После охлаждения реакционную смесь нейтрализуют 5% раствором соляной кислоты и после отгонки исходных веществ остаток перегоняют в вакууме. Получено 84,5 г (58,45%) II с т. кип. 130—135°/10 мм, кристаллизующегося при перемешивании стеклянной палочкой в светло-желтые кристаллы с т. пл. 41—42° [5], соответствующие по лит. данным *транс*-изомеру бензальацетона [6].

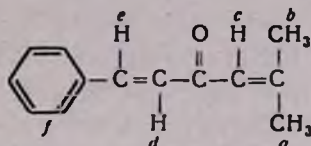
Бензальацетофенон (II, $R=R'=\text{C}_6\text{H}_5$). Аналогично предыдущему из 106 г (1 моль) бензальдегида и 110 г (1 моль) ацетофенона получено 122 г (61,6%) II с т. пл. 55—56° (из этанола) [5], что соответствует лит. данным *транс*-изомера бензальацетофенона [6].

1,5-Дифенил-1,4-пентадиен-3-он (III, $R=\text{C}_6\text{H}_5$, а). Смесь 58 г (1 моль) ацетона, 212 г (2 моля) бензальдегида и 300 мл этилового спирта в присутствии 10 г K_2CO_3 нагревают на водяной бане 3 ч при 50—78°. После охлаждения реакционной смеси до 0° выпадают светло-зеленые кристаллы. Получено 137 г (50%) III с т. пл. 111—111,5° [5]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см^{-1} : 710, 760, 1490, 1580 (фенильные кольца), 930, 990, 1600—1620 (*транс-транс* кратные связи), 1660 (карбонильн. группа), 3030—3070 ($=\text{CH}$). б). Смесь 10,6 г (0,1 моля) бензальдегида, 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона и 30 мл этилового спирта в присутствии 1 г K_2CO_3 кипятилась на водяной бане при 78° 3 ч. После охлаждения реакционной смеси до 0° получено 15,8 г (69,9%) III.

1,5-ди(м-Нитрофенил)-1,4-пентадиен-3-он (III, $R=m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$). а). Аналогично предыдущему из 75,6 г (0,5 моля) м-нитробензальдегида, 29 г (0,25 моля) ацетона и 150 мл этилового спирта в присутствии 5 г K_2CO_3 получено 83,1 г (96%) III с т. пл. 218° [7]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см^{-1} :

710, 750, 1590, 3080 (фенильные кольца), 1350, 1560 (нитрогруппа), 1620, 3030 (кратные связи), 1640 (карбонильн. группа). б). Аналогично предыдущему из 75,6 г (0,5 моля) *м*-нитробензальдегида и 58 г (0,5 моля) ацетона получено 80,5 г (93%) III.

5-Метил-1-фенил-1,4-гексадиен-3-он (IV, $R'=R''=CH_3$, $R=C_6H_5$). а). Смесь 53 г (0,5 моля) бензальдегида и 73,5 г (0,75 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г K_2CO_3 нагревают 6 ч на водяной бане при 90°. После охлаждения реакционную смесь нейтрализуют 5% раствором соляной кислоты, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над сульфатом магния и после отгонки непрореагировавших исходных веществ остаток перегоняют в вакууме. Получено 9,16 г (9,84%) IV с т. кип. 154—156°/3 мм, n_D^{20} 1,6000, d_4^{20} 1,018 [8]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 710, 760, 1580, 3060 (фенильное кольцо), 990, 1600 (*транс*-кратная связь), 1630 (кратная связь), 1650 (карбонильн. группа). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,92 д (3H, CH_3 , а, $J_{ac}=1,25$ Гц), 2,18 д (3H, CH_3 , б, $J_{bc}=1,25$ Гц), 6,28 м (1H, =CH, с), 6,72 д (1H, =CH, d), 7,50 д (1H, =CH, e, $J_{de}=J_{ed}=16$ Гц, *транс*-кратная связь), 7,2—7,6 м (5H, C_6H_5 , f).

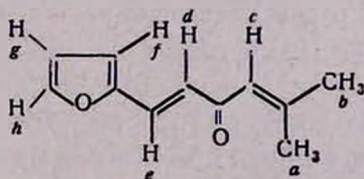


б). Смесь 53 г (0,5 моля) бензальдегида и 49 г (0,5 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г K_2CO_3 нагревают 3 ч на масляной бане при 120—130°. После обработки аналогично предыдущей получают 28,9 г (31,75%) IV.

в). Аналогично из 53 г (0,5 моля) бензальдегида и 73,5 г (0,75 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г K_2CO_3 получено 45,8 г (49,2%) IV.

г). Смесь 53 г (0,5 моля) бензальдегида, 49 г (0,5 моля) окиси мезитила и 150 г этилового спирта в присутствии 6 г K_2CO_3 кипятят 3 ч на водяной бане при 78—80°. После охлаждения реакционную смесь фильтруют и после отгонки непрореагировавшей части исходных веществ остаток перегоняют в вакууме. Получено 22,8 г (25,05%) IV.

5-Метил-1-(2-фурил)-1,4-гексадиен-3-он (IV, $R=2$ -фурил, $R'=R''=CH_3$). а). Аналогично «а» из 48 г (0,5 моля) фурфурола и 73,6 г (0,75 моля) окиси мезитила получено 12,1 г (13,7%) IV с т. кип. 124—5°/2 мм, n_D^{20} 1,6200, d_4^{20} 1,0546 [8]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 750, 1480, 1555, 1590 (фурановое кольцо), 930, 990, 1610—1630 (кратные связи), 1670 (карбонильн. группа), 1120 (простой эфир в фурановом кольце), 3030—3080 ($=CH$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,91 д (3H, CH_3 , а, $J_{ac}=1,25$ Гц),



2,17 д (3Н, CH_3 , b , $J = 1,25$ Гц), 6,22 м (1Н, CH , c , $J = 1,25$ Гц), 6,64 д (1Н, CH , d), 7,29 д (1Н, $=\text{CH}$, e , $J_{de} = J_{ed} = 15,7$ Гц, *транс-кратная связь*), 6,44 (1Н, $=\text{CH}$, g), 6,60 (1Н, $=\text{CH}$, f), 7,47 (1Н, $=\text{CH}$, h , $J_{fg} = 3,2$, $J_{fh} = 0,8$, $J_{hg} = 1,8$ Гц).

б). Аналогично «б» из 48 г (0,5 моля) фурфурола и 49 г (0,5 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г K_2CO_3 получено 34,2 г (38,8%) IV.

в). Аналогично предыдущему «в» из 48 г (0,5 моля) фурфурола и 73,5 г (0,75 моля) окиси мезитила в присутствии 6 г K_2CO_3 получено 48,4 г (54,9%) IV.

г) Аналогично «г» из 48 г (0,5 моля) фурфурола, 49 г (0,5 моля) окиси мезитила и 150 мл этилового спирта в присутствии 6 г K_2CO_3 получено 31,4 г (35,7%) IV.

1-(*п-Нитрофенил*)-5-метил-1,4-гексадиен-3-он (IV), ($R = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $R' = R'' = \text{CH}_3$). Смесь 15,1 г (0,1 моля) *п*-нитробензальдегида, 9,8 г (0,1 моля) окиси мезитила и 30 мл этилового спирта в присутствии 1 г K_2CO_3 нагревают 1 ч на водяной бане при 60°. После фильтрования реакционную смесь охлаждают до 0°, выпавшие кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из этанола. Получено 12,6 г (54,5%) IV с т. пл. 146° [9]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см^{-1} : 710, 760, 1470, 1550, 1585, 3080 (фенильное кольцо), 870, 1375, 1520 (нитрогруппа), 960—990, 1600—1620, 3050—3070 (*транс-транс-кратные связи*), 1660 (карбонильн. группа).

1-(2-Фурил)-5-фенил-1,4-пентадиен-3-он (IV, $R = 2\text{-фурил}$, $R' = \text{H}$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$). Смесь 36,5 г (0,25 моля) бензальацетона, 24 г (0,25 моля) фурфурола и 75 мл этилового спирта в присутствии 2,5 г K_2CO_3 кипятят 1,5 ч на водяной бане при 78—80°. После охлаждения реакционной смеси до 0° выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из этилового спирта. Получено 40,9 г (73%) IV с т. пл. 56° [8]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см^{-1} : 710, 760, 770, 1570, 1580 (фенильное и фурановое кольца), 990, 1620 (*транс-транс-кратные связи*), 1640 (карбонильн. группа), 3030—3080 ($=\text{CH}$).

1-(*п-Нитрофенил*)-5-фенил-1,4-пентадиен-3-он (IV, $R = p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$, $R' = \text{H}$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$). Аналогично предыдущему из 14,3 г (0,1 моля) *п*-нитробензальдегида и 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона в присутствии 1 г K_2CO_3 получено 24,2 г (89%) IV с т. пл. 178° (этанол—ацетон, 1 : 1) [8]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см^{-1} : 710, 750, 770, 1490, 1570—1580 (фенильное и нитрофенильное кольца), 870, 1340, 1520 (нитрогруппа), 980—990, 1600—1620 (*транс-транс-кратные связи*), 1650 (карбонильн. группа), 3030—3080 ($=\text{CH}$).

3-Ацетил-4-фенилгептандион-2,6 (V, $R = \text{CH}_3$, $R' = R'' = \text{CH}_3$). Смесь 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона, 10 г (0,1 моля) ацетилацетона и 100 мл этилового спирта в присутствии 2 г K_2CO_3 перемешивают 3 ч при 30°, выпавшие кристаллы отделяют и перекристаллизовывают из этилового спирта. Получено 21,7 г (88,2%) V с т. пл. 162°. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см^{-1} : 710, 760, 1495, 1595 (фенильное кольцо), 1635, 3440 (енол), 1690, 1720 (карбонильн. группа), 3030—3080 ($=\text{CH}$). Масс спектр, M^+/e 246, m/e : 228, 213, 203, 185, 171, 145, 131, 91, 77.

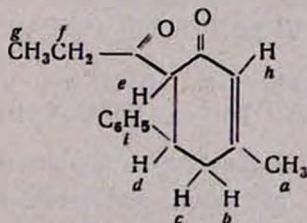
Метилловый эфир 2-карбметокси-3,5-дифенил-5-оксавалериановой кислоты (V , $R=C_6H_5$, $R'=R''=OCH_3$). Смесь 20,8 г (0,1 моля) бензальацетофенона, 13,2 г (0,1 моля) диметилового эфира малоновой кислоты и 100 мл метанола в присутствии 2 г K_2CO_3 нагревают на водяной бане 2 ч при 60°. После охлаждения реакционной смеси до 0° выпавшие кристаллы перекристаллизовывают из метанола. Получено 30,9 г (90,9%) метилового эфира 2-карбметокси-3,5-дифенил-5-оксавалериановой кислоты с т. пл. 107° [10]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 710, 750, 1500, 1580, 1590 (фенильные кольца), 1165, 1245 (эфирная группа), 1690 (карбонильн. группа), 1740 (карбонильн. группа в сложноэфирной группе), 3060 ($=CH$ кольца). Масс спектр, M^+/e 340, m/e : 249, 221, 209, 189, 131, 91, 77.

Метилловый эфир 2-карбметокси-3-фенил-5-оксокапроновой кислоты (V , $R=CH_3$, $R'=R''=OCH_3$). Аналогично предыдущему из 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона и 13,2 г (0,1 моля) диметилмалоната получено 23,4 г (84,2%) метилового эфира 2-карбметокси-3-фенил-5-оксокапроновой кислоты с т. пл. 64—65° [11]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 710, 770, 1580 (фенильное кольцо), 1720 ($C=O$), 1750 ($C=O$ в сложном эфире), 3030—3070 ($=CH$). Масс-спектр, M^+/e , 278, m/e : 220, 187, 176, 160, 147, 145, 131, 115, 104, 103, 91, 77.

6-Ацетил-5-фенил-3-метил-2-циклогексен-1-он (VI , $R=CH_3$, $R''=CH_3$). Смесь 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона, 10 г (0,1 моля) ацетилацетона и 100 мл этилового спирта в присутствии 2 г K_2CO_3 кипятят на водяной бане 2 ч при 78—80°. После фильтрации из реакционной смеси отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Получено 18,6 г (82,3%) VI с т. кип. 165—8°/5 мм, n_D^{20} 1,5720 [4].

3,5-Дифенил-6-карбэтокси-2-циклогексен-1-он (VI , $R=C_6H_5$, $R''=OC_2H_5$). Аналогично предыдущему из 20,8 г (0,1 моля) бензальацетофенона и 13 г (0,1 моля) ацетоуксусного эфира после охлаждения реакционной смеси до 0° получено 29,3 г (91,6%) VI с т. пл. 110° (из этанола) [5]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 710, 750, 760, 1500, 1580 (фенильные кольца), 1620 ($C=C$ в цикле), 1660 ($C=O$ в цикле), 1745 ($C=O$ в карбэтоксигруппе), 3030—3080 ($=CH$).

6-Карбэтокси-5-фенил-3-метил-2-циклогексен-1-он (VI , $R=CH_3$, $R''=OC_2H_5$). Аналогично предыдущему из 14,6 г (0,1 моля) бензальацетона и 13 г (0,1 моля) ацетоуксусного эфира после охлаждения реакционной смеси получено 19,7 г (76,4%) VI с т. пл. 95° (из этанола) [4].



ПМР спектр, δ , м. д.: 2,05 д (3H, CH_3 , a , $J_{ah} = 1,3$ Гц), 2,6—2,9 м (2H, CH_2 , $c + b$), 3,6—3,9 м (2H, $HCCN$, $d + e$), 1,00 т (3H, CH_3 , g).

4,00 кв (2H, CH₂, f, $J_{KF} = J_{fK} = 6,7$ Гц), 6,02 м (1H, =CH, h), 7,41 (5H, C₆H₅, t).

Этиловый эфир 2,6-дифенилциклогексан-4-он-1,1-дикарбоновой кислоты (VIII). Аналогично предыдущему из 23,4 г (0,1 моля) дибензилиденацетона и 16 г (0,1 моля) малонового эфира получено 35,4 г (89,8%) VIII с т. пл. 80° (из этанола) [11]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см⁻¹: 710, 750, 765, 1490, 1580, 1590 (фенильное кольцо), 1715 (C=O в кольце), 1735 (C=O в карбэтоксигруппе), 3030—3060 (=CH).

3-Стирил-5-фенил-6-карбэтокси-2-циклогексен-1-он (X, R=OC₂H₅). Аналогично предыдущему из 23,4 г (0,1 моля) дибензилиденацетона и 13 г (0,1 моля) ацетоуксусного эфира получено 30,7 г (88,72%) X с т. пл. 133° (из этанола) [13]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см⁻¹: 710, 750, 760, 1490, 1580 (фенильное кольцо), 1610—1620 (кратные связи), 1665 (C=O в кольце), 1740 (C=O в сложном эфире), 3030—3060 (=CH).

3-Стирил-5-фенил-6-ацетил-2-циклогексен-1-он (X, R=CH₃). Смесь 23,4 г (0,1 моля) дибензилиденацетона, 10 г (0,1 моля) ацетилацетона и 100 мл этилового спирта (95%) в присутствии 1,5 г K₂CO₃ нагревают на водяной бане 1 ч при 76—78°. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры выпадают кристаллы розового цвета. После перекристаллизации из этанол-ацетоновой смеси (1:1) получено 28,6 г (90,5%) X с т. пл. 156° [12]. ИК спектр, $\bar{\nu}$, см⁻¹: 760, 1490, 1520, 1560, 1580 (фенильное кольцо), 1600—1615 [(C=C)₂, сопряженные с карбонильной группой], 1660 (карбонильн. группа, сопряженная с C=C), 1715 (C=O в ацетиле).

ՊՈՏԱՇԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ α,β -ՉԶԱԿԵՑԱՍ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Դ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Պ. Վ. ՄԽԻՏՐՅԱՆ,
Ռ. Գ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴՆԻԱՆ

Պոտաշն օգտագործվել է որպես կատալիզատոր α , β -չհագեցած կետոնների սինթեզի և ալկիլման համար: Ալկիլումը տարվել է ինչպես պրոտոնային լուծիչներում, այնպես էլ առանց լուծիչի: Պարզվել է, որ պրոցեսը համատարաբար հեշտ է ընթանում ապիրտային միջավայրում:

SYNTHESIS AND ALKYLATION OF α,β -UNSATURATED KETONES IN THE PRESENCE OF POTASSIUM CARBONATE

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

The possibility of the synthesis and alkylation of unsaturated ketones in the presence of potassium carbonate as a catalyst in protonic solvents or without any solvent has been investigated. It has been established that the synthesis and alkylation of arylsubstituted α,β -unsaturated ketones proceed readily in an alcoholic medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 866 (1978).
2. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 874 (1978).
3. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 733 (1980).
4. Д. С. Хачатрян, Н. М. Морлян, Р. М. Мирзоян, М. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 850 (1980).
5. R. Claisen, Ber., 14, 2463 (1881); 20, 657 (1887).
6. M. Brink, Tetrah., 25, 995 (1969).
7. D. Donald, B. John, J. Org. Chem., 29, 495 (1964).
8. В. Ф. Лаврушин, ЖОХ, 31, 3037 (1961).
9. Th. Andre, V. Jean, Bull. soc. chim. France, 1962, 2182.
10. Qudrat-J-Khude, J. Indian Chem. Soc., 8, 215 (1931).
11. E. P. Kohler, J. Am. Chem. Soc., 46, 1267 (1924).
12. A. Sammour, A. F. Fahmy, A. Abd-El Maksoud, J. Prakt. Chem., 315, 193 (1973).
13. E. Knoevenagel, E. Speyer, Ber., 35, 395 (1902).