

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ С-Н КИСЛОТАМИ

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

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

Поступило 5 II 1981

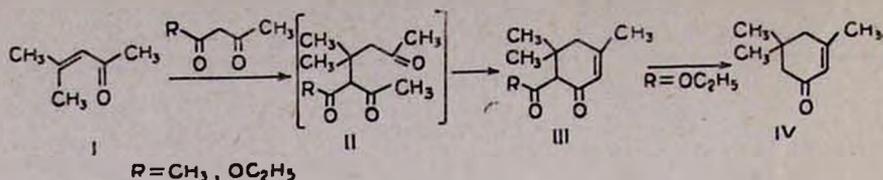
Показано, что уменьшением молярного соотношения протонного растворителя и увеличением количества углекислого калия можно добиться циклоконденсации α,β -непредельных кетонов С-Н кислотами. При этом найдено, что выход продукта циклоалкилирования окиси мезитила ацетилацетоном значительно ниже при применении протонных и апротонных растворителей, чем при проведении реакции в отсутствие растворителя.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

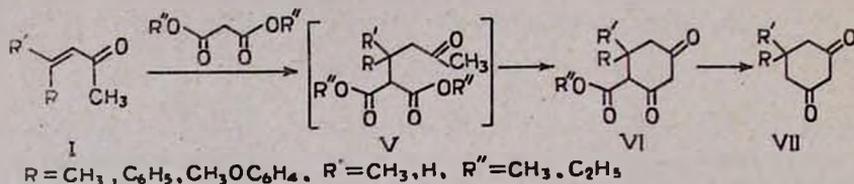
Ранее нами было показано, что α,β -непредельные кетоны вступают в реакцию Михаэля в присутствии углекислого калия в качестве катализатора [1, 2]. При проведении реакций в спиртовой среде было установлено, что конденсация β -арилзамещенных α,β -непредельных кетонов с малоновым эфиром приводит только к продуктам присоединения по кратной связи, в то время как окись мезитила в реакцию не вступает [3].

В продолжение этих работ нами осуществлено циклоалкилирование анизальацетона и бензальацетона малоновым эфиром и диметилмалонатом и окиси мезитила малоновым эфиром, диметилмалонатом, ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном в спиртовых средах.

Оказалось, что уменьшением молярного соотношения протонного растворителя и увеличением количества углекислого калия можно добиться не только циклизации продуктов присоединения по Михаэлю, но и циклоконденсации окиси мезитила указанными С-Н кислотами. При циклоконденсации окиси мезитила ацетоуксусным эфиром найдено, что наибольший выход (90%, табл. 2) продукта циклоалкилирования—изофорона (IV), наблюдается при кипячении в течение 3 ч смеси окиси мезитила, ацетоуксусного эфира, этилового спирта и углекислого калия, взятых в молярном соотношении 1:1:1:0,7. Интересно отметить, что при проведении этой реакции в отсутствие спирта увеличение количества поташа приводит к уменьшению выхода целевого продукта.



Алкилирование бензальацетона и окиси мезитила малоновым эфиром и диметилмалонатом в вышеуказанных условиях приводит к образованию производных 4-алкоксикарбонилциклогександионов-1,3 (IV) с высокими выходами, в то время как выход продуктов циклоалкилирования анизальацетона составляет 50--60%.



Далее при изучении конденсации окиси мезитила ацетилацетоном выяснилось, что последний в отличие от ацетоуксусного эфира не приводит к высокому выходу продукта циклоалкилирования—III. Более того, в данном случае выход значительно ниже, чем при проведении реакции в отсутствие спирта [1]. Следует отметить, что выход продукта циклоалкилирования окиси мезитила ацетилацетоном не увеличивается и при применении других протонных (метанол, пропанол, бутанол) и апротонных (бензол, диметилсульфоксид) растворителей, а также при замене углекислого калия углекислым натрием или литием.

Строение синтезированных β -дикетонов доказано сравнением с известными образцами, а также ИК и масс-спектрометрическими методами анализа. В ИК спектрах соединений VI (в вазелиновом масле) наблюдаются характеристические полосы поглощения карбонильных групп сложноефирного характера при $1735\text{--}1745\text{ см}^{-1}$, а также полосы при $1600\text{--}1620$ и $2400\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, указывающие на енольный характер циклогександионов-1,3.

Более определенные данные о строении III, VI, VII получены исследованием их масс-спектров (табл. 1). Все изученные соединения имеют пики молекулярных ионов (M^+ -ионов), а основные пути диссоциативной ионизации подтверждают предложенные структуры. Для циклогександионов VI ($R'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, R = \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, R' = \text{H}$) на первой стадии распада M^+ -ионов характерно элиминирование элементов алкоксикарбонильной группы в виде частиц RON и COOR с образованием ионов α, β и γ с массами 244, 217 и 216, соответственно.

мыми интенсивными пиками в спектре являются пики ионов $(M-CH_3)^+$, $(M-CH_3CO)^+$ и $(M-CH_3-CH_2CO)^+$. Пик последнего иона имеет максимальную интенсивность. Высокой интенсивностью обладает и пик иона с m/e 82, который образуется по реакции ретродиенового распада (табл. 1).

Таким образом, масс-спектры изученных соединений являются достаточно характеристичными, что обеспечивает их полную идентификацию.

Таблица 1

Масс-спектры соединений III, VI, VII*

Соединение	Значения m/e (относительные интенсивности пиков ионов, %)
III ($R=CH_3$)	181 (8), 180 (60), 165 (40), 138 (10), 137 (72), 123 (100), 122 (16), 109 (12), 108 (7), 107 (8), 83 (17), 82 (82), 43 (54)
VI ($R=R'=R''=CH_3$)	198 (4), 167 (32), 151 (8), 141 (60), 138 (22), 135 (8), 123 (8), 109 (100), 100 (72), 82 (6), 81 (18), 69 (14), 68 (16), 67 (42)
VI ($R=C_6H_5$, $R'=H$, $R''=CH_3$)	247 (14), 246 (100), 216 (22), 215 (55), 214 (34), 189 (14), 188 (22), 187 (100), 186 (18), 172 (22), 171 (20), 159 (26), 158 (28), 145 (27), 144 (72), 131 (70), 130 (12), 105 (16), 104 (72), 103 (44), 102 (25), 91 (22), 78 (18), 77 (31)
VI ($R=CH_3OC_6H_4$, $R'=H$, $R''=CH_3$)	277 (18), 276 (100), 245 (14), 244 (54), 243 (34), 219 (34), 218 (14), 217 (72), 216 (24), 213 (45), 202 (15), 201 (22), 189 (24), 188 (20), 187 (10), 175 (18), 174 (54), 161 (60), 159 (15), 158 (15), 147 (10), 146 (18), 145 (24), 135 (86), 133 (25), 131 (18), 108 (22), 103 (17), 91 (21)
VI ($R=CH_3OC_6H_4$, $R'=H$, $R''=C_2H_5$)	291 (18), 290 (92), 245 (16), 244 (56), 243 (45), 233 (23), 218 (14), 217 (86), 213 (25), 189 (24), 188 (18), 175 (20), 174 (48), 162 (17), 161 (64), 160 (14), 159 (12), 147 (16), 146 (12), 145 (22), 135 (34), 134 (100), 133 (42), 131 (15), 108 (30), 103 (20), 91 (45)
VII ($R=CH_3OC_6H_4$, $R'=H$)	219 (10), 218 (56), 276 (16), 162 (12), 161 (100), 135 (15), 134 (95), 119 (16), 91 (15)

* Приведены пики с интенсивностью >5% от максимального.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, масс-спектры—на 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.

Изофорон IV. Смесь окиси мезитила, ацетоуксусного эфира, этилового спирта и K_2CO_3 кипятят на водяной бане 3 ч. После отгонки этилового спирта к реакционной смеси добавляют 100 мл воды и кипятят еще 2 ч. Реакционную смесь нейтрализуют соляной кислотой и после от-

гонки азеотропа (этанол—вода) до температуры в массе 95° органический слой отделяют и перегоняют в вакууме. Получают 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-он (изофорон) с температурой кипения 85°/6 мм, n_D^{20} 1,4785, d_4^{20} 0,9250 [1]. Молярные количества исходных компонентов и выходы приведены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость выхода изофорона от условий проведения реакции

Количество реагента, моли				Температура выдержки, °С	Выход, %
окиси мезитила	ацетоуксусного эфира	этанола	K ₂ CO ₃		
0,1	0,1	2	0,01	76—77	—
0,5	0,5	2	0,1	78—80	20—25
0,5	0,5	1	0,1	82—85	35—40
0,5	0,5	1	0,25	82—85	68—72
0,5	0,5	1	0,35	82—85	77—8,1
0,5	0,5	0,5	0,25	89—92	78—82
0,5	0,5	0,5	0,35	89—92	88—90
0,5	0,5	—	0,05—0,35	95—110	65—40

4-Алкоксикарбонилциклогександионы-1,3 (VI). Смесь 0,5 моля окиси мезитила (бензальацетона, анизальацетона), 0,5 моля малонового эфира (диметилмалоната), 100 мл этилового (метилового) спирта и 45 г K₂CO₃ кипятят на водяной бане 4—5 ч. После охлаждения реакционной смеси до 0° выпавшие кристаллы отделяют, промывают 5% раствором соляной кислоты и перекристаллизовывают из соответствующих растворителей (табл. 3).

Циклогександионы-1,3 (VII). Омылением и последующим декарбоксилированием VI аналогично [1—4] получены производные циклогександиона-1,3 (табл. 3).

6-Ацетил-3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-он (III, R=CH₃). Смесь 50 г (0,5 моля) ацетилацетона, 50 г (0,51 моля) окиси мезитила, 30 мл этилового спирта и 35 г K₂CO₃ кипятят на водяной бане 3 ч. После отгонки этилового спирта и нейтрализации реакционной среды органический слой перегоняют в вакууме. Получено 5,3 г (5,9%) III с температурой кипения 110°/10 мм, n_D^{20} 1,4960, d_4^{20} 1,0061 [1].

α,β-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈԱԿԻԼՈՒՄԸ C-H ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ

Դ. Ս. ԽԱԶԱՏԵԱՆ, Ե. Մ. ՄՈՐԼՅԱՆ, Ռ. Գ. ՄԻՐՋՈՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Յույց է տրված, որ փոքրացնելով պրոտոնային լուծիչի մոլյար հարաբերակցումը չհազեցած կետոնի նկատմամբ և մեծացնելով կալիումի կարբոնատի քանակությունը, կարելի է իրականացնել վերոհիշյալ կետոնների ցիկլոալկիլումը:

Циклогексаноны-1,3 (VI и VII)

Соединение	R	R'	R''	Растворитель для перекристаллизации	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹	Литература
							С	Н	С	Н		
VI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ацетон	88	89	60,37	6,99	60,59	7,12	1020, 1035, 1130, 1160, 1230, 1270, 1540, 1590-1620, 1740, 2400-2800	—
VI	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	бензол—петр. эфир	75	85	—	—	—	—	—	[1]
VI	C ₆ H ₅	H	CH ₃	уксусная кислота	148	92	68,41	5,58	68,28	5,73	940, 960, 1015, 1050, 1530, 1590, 1610-1630, 1740, 2450-2800, 3030-3060	—
VI	C ₆ H ₅	H	C ₂ H ₅	этанол	144	89	—	—	—	—	—	[2]
VI	CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃	метанол	189	61	65,05	5,91	65,21	5,84	940, 980, 1015, 1030, 1055, 1520, 1580, 1600-1620, 1720, 2400-2800	[4]
VI	CH ₃ O C ₆ H ₄	H	C ₂ H ₅	ацетон	156	54	—	—	—	—	—	[4]
II	CH ₃	CH ₃	—	вода	149	65-70	—	—	—	—	—	[1]
VII	C ₆ H ₅	H	—	разб. этанол	183	60-65	—	—	—	—	—	[2]
VII	CH ₃ O C ₆ H ₄	H	—	разб. этанол	175	40-45	—	—	—	—	—	[4]

CYCLOALKYLATION OF α,β -UNSATURATED KETONES BY MEANS OF C—H ACIDS

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

It has been shown that the cyclocondensation of α,β -unsaturated ketones by means of C—H acids may be achieved by decreasing the mole ratio of the protonic solvent to the α,β -unsaturated ketone and by increasing the quantity of potassium carbonate.

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, 874 (1978).
2. Д. С. Хачатрян, Н. М. Морлян, Р. Г. Мирзоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 850 (1980).
3. Д. С. Хачатрян, Н. М. Морлян, П. В. Мхитарян, Р. Г. Мирзоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 480 (1981).
4. A. Lespagnol, J. Schmitt, Bull. Soc. Chim. France, 1950, 458.