

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АЛКИЛИРОВАНИЯ
АЛКОКСИЭТИЛВИНИЛ- И ДИВИНИЛКЕТОНОВ В
ПРИСУТСТВИИ УГЛЕКИСЛОГО КАЛИЯ

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 2 III 1981

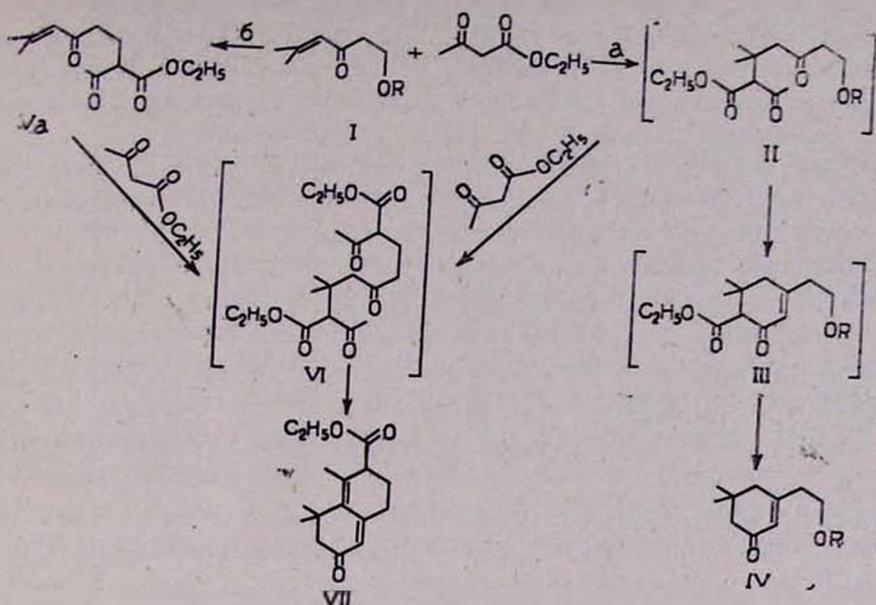
Проведено алкилирование β' -алкоксиэтил- β,β -непредельного кетона ацетоуксусным и малоновым эфирами, а также ацетилацетоном. Показано, что в присутствии углекислого калия ацетоуксусный эфир реагирует по β,β -диметилвинильной группе алкоксиэтилвинилкетона, в то время как ацетилацетон и малоновый эфир — по потенциально винильной группе.

Табл. 4, библиограф. ссылок 8.

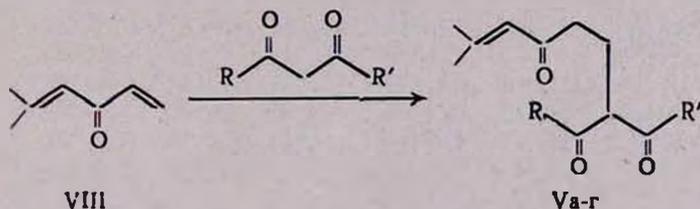
Недавно нами сообщалось, что в присутствии углекислого калия α,β -непредельные кетоны как в спиртовой среде, так и в отсутствие растворителя гладко циклоалкилируются О-Н кислотами [1—3]. В ходе исследований найдено, что при использовании углекислого калия [4] вместо ацетата натрия [5] β,β -диметилвинил- β' -алкоксиэтилкетоны реагируют с ацетоуксусным эфиром по β,β -диметилвинильной группе с образованием продуктов циклоалкилирования.

Целью настоящей работы является исследование реакции алкилирования β,β -диметилвинил- β' -алкоксиэтил- и β,β -диметилдивинилкетон ацетоуксусным и малоновым эфирами, а также ацетилацетоном в спиртовой среде и в отсутствие растворителя. Оказалось, что при алкилировании алкоксиэтилвинилкетон (I) ацетоуксусным эфиром в спиртовой среде в присутствии углекислого калия, кроме 3-(2-алкоксиэтил)-5,5-диметил-2-циклогексен-1-она (IV) [4], получается продукт бис-присоединения ацетоуксусного эфира к β -алкоксиэтилвинилкетону (VI), который в условиях реакции превращается в VII.

Образование этилового эфира бицикло [4,4,0]-2,10,10-триметил-8-оксо-1,6-декадиен-3-карбоновой кислоты (VII), по-видимому, можно объяснить либо присоединением ацетоуксусного эфира по β,β -диметилвинильной группе алкоксиэтилвинилкетона через промежуточное соединение II (путь а), либо присоединением ацетоуксусного эфира к непредельному кетозфиру Va (путь б).

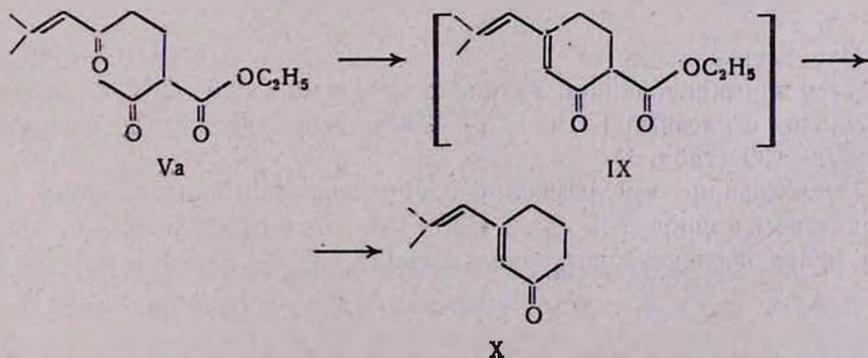


Для выяснения этого был осуществлен синтез этилового эфира 2-ацетил-7-метил-5-оксо-6-октеновой кислоты (Va) взаимодействием β,β -диметилдивинилкетона (VIII) с ацетоуксусным эфиром в присутствии каталитического количества углекислого калия.



а. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{OC}_2\text{H}_5$. б. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$. в. $\text{R}=\text{R}'=\text{OC}_2\text{H}_5$. г. $\text{R}=\text{R}'=\text{OCH}_3$.

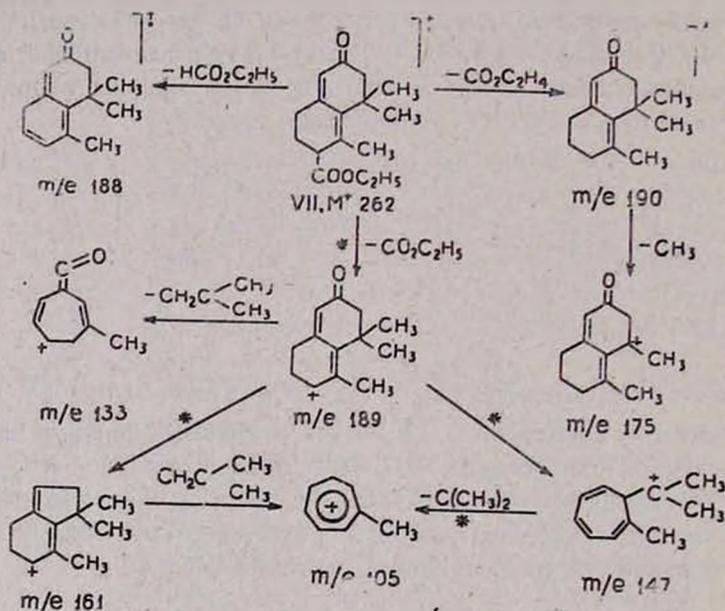
Дальнейшая конденсация Va с ацетоуксусным эфиром в спиртовой среде привела к образованию VII. Параллельно получен 3-(2-метил-1-пропенил)-2-циклогексен-1-он (X) с 30% выходом. Было показано, что в этих условиях соединение X можно синтезировать с 85% выходом за счет внутримолекулярной циклоконденсации Va.



Поскольку в продуктах реакции алкоксиэтилвинилкетона с ацетоуксусным эфиром не обнаружены IX, X (по ГЖХ), можно предположить, что соединение VII в основном образуется по пути *a*. В пользу этого предположения свидетельствует и образование в ходе данной реакции соединения IV.

Следует отметить, что при конденсации I и VIII с ацетоуксусным эфиром при 120—130° без растворителя в присутствии углекислого калия также образуется некоторое количество VII.

Согласно данным масс-спектрометрии (табл. 1), в спектре соединения IV присутствует интенсивный пик молекулярного иона (85%) и осколочные ионы, обусловленные распадом этоксиэтильного заместителя. Пики с массами 166 и 152 отвечают ионам $(M-C_2H_4)^+$ и $(M-OC_2H_4)^+$, соответственно. Первый ион последовательно теряет молекулу CO и радикал CH_3 с образованием ионов с m/e 138 и 123. Максимальным пиком в спектре является пик иона с массой 135, образующегося при элиминировании молекулы C_2H_5OH из иона $(M-CH_3)^+$. Основные пути распада M^+ иона соединения VII с массой 262, подтвержденные метастабильными переходами, представлены схемой.



При электронном ударе M^+ -ион соединения X с массой 150 распадается элиминированием радикала CH_3 и молекулы C_2H_4 с образованием ионов с массами 135 и 122, соответственно, которые далее теряют молекулу CO (табл. 1).

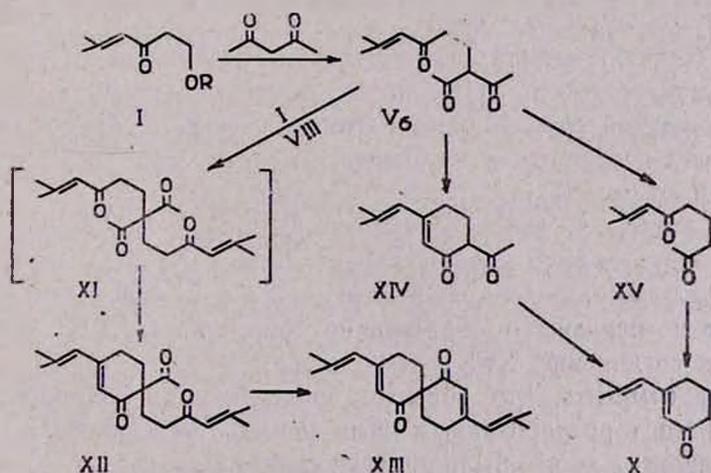
Исследование циклоалкилирования алкоксиэтилвинилкетона ацетилацетоном в спиртовой среде показало, что в отличие от ацетоуксусного эфира последний вступает в реакцию путем присоединения к по-

тениально винильной группе соединения I, приводя к образованию продуктов моно- и бис-алкилирования Vб, X—XV.

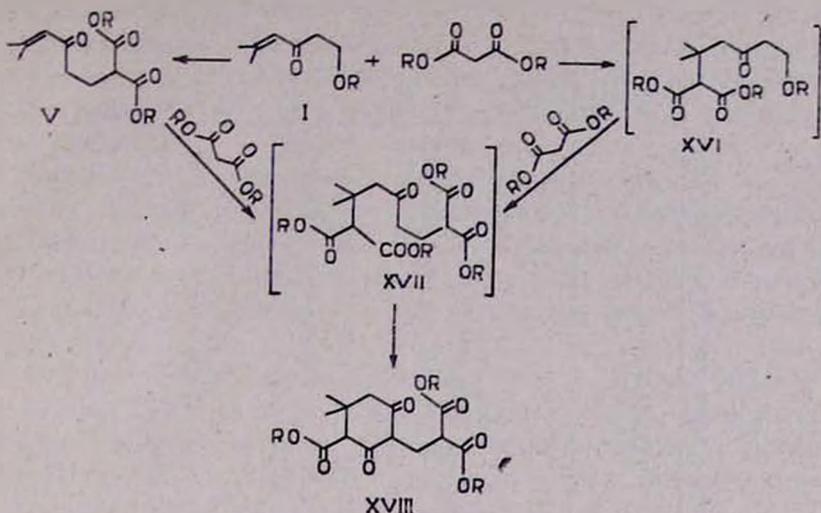
Таблица 1

Масс-спектры синтезированных соединений

Соединение	Значение <i>m/e</i> (относительные интенсивности пиков ионов, %)
IV (R=C ₂ H ₅)	197 (14), 196 (30), 181 (12), 167 (12), 166 (55), 153 (16), 152 (86), 151 (10), 150 (14), 139 (10), 138 (76), 137 (12), 136 (12), 135 (100), 125 (10), 124 (7), 123 (40), 107 (16)
VII	263 (10), 262 (54), 247 (8), 202 (10), 190 (56), 189 (100), 188 (32), 176 (10), 175 (33), 174 (16), 173 (20), 162 (11), 161 (16), 160 (10), 159 (9), 148 (14), 147 (72), 146 (16), 145 (14), 134 (14), 133 (30), 132 (14), 131 (14), 119 (34), 117 (10), 107 (8), 106 (9), 105 (22), 91 (24)
X	152 (8), 150 (62), 135 (26), 122 (10), 107 (24), 95 (10), 94 (86), 93 (20), 91 (15), 83 (22), 80 (10), 79 (100), 78 (8), 77 (22), 65 (17)
XII	302 (10), 261 (8), 260 (40), 250 (7), 242 (8), 219 (8), 205 (26), 192 (10), 191 (6), 189 (8), 177 (14), 175 (8), 163 (34), 162 (8), 161 (23), 153 (12), 151 (8), 150 (54), 135 (15), 107 (12), 94 (12), 83 (100), 79 (16), 55 (26)
XIII	285 (22), 284 (100), 269 (22), 267 (12), 256 (20), 241 (24), 201 (10), 177 (20), 175 (30), 163 (60), 162 (28), 161 (80), 150 (44), 149 (30), 148 (17), 147 (26), 134 (92), 133 (18), 107 (32), 94 (50), 82 (32)
XVIII (R=C ₂ H ₅)	385 (22), 384 (86), 369 (20), 340 (14), 339 (55), 338 (22), 312 (8), 311 (22), 310 (34), 307 (8), 293 (14), 292 (10), 277 (16), 266 (14), 265 (34), 264 (15), 251 (22), 237 (13), 236 (22), 225 (10), 219 (28), 205 (16), 191 (23), 179 (25), 177 (22), 173 (15), 160 (32), 155 (18), 151 (14), 137 (33), 133 (16), 132 (10), 128 (16), 127 (10), 126 (16), 115 (22), 100 (14), 99 (56), 83 (95)



Выяснилось, что внутримолекулярная циклоконденсация Vб в спиртовой среде приводит к смеси соединений X, XIV и XV, а конденсация



Из вышеизложенного следует, что исследованные С—Н кислоты реагируют с β,β -диметилвинил- β' -алкоксиэтилкетонам по-разному. В случае ацетоуксусного эфира реакция протекает по β,β -диметилвинильной группе, в случае же ацетилацетона и малонового эфира—по потенциально винильной группе.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров (табл. 2—4).

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°. Масс-спектры получены на масс-спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50эВ и температуре напуска 20—50°.

Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром, подвижная фаза хроматон N-AW с 5% анизоны, температура колонки 140—200°.

1. Циклоконденсация β,β -диметилвинил- β' -алкоксиэтил- и β,β -диметилдвинилкетонa ацетоуксусным эфиром: а) в спиртовой среде. Смесь 31,2 г (0,2 моля) β,β -диметилвинил- β' -этоксипропилкетона, 26 г (0,2 моля) ацетоуксусного эфира, 20 г K_2CO_3 и 30 мл этанола кипятят на водяной бане 3 ч. После отгонки этанола реакционную смесь охлаждают, нейтрализуют 10% раствором соляной кислоты, отделяют органический слой и после сушки над сульфатом магния перегоняют в вакууме (табл. 2).

б) в отсутствие растворителя. Аналогично [4] конденсацией 0,2 моля I ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) с 0,2 моля ацетоуксусного эфира получены соединения IV и VII (табл. 2).

Таблица 2

Циклоконденсация β,β -диметилвинил-3'-алкоксипропил- и β,β -диметилдвинилкетон с ацетоуксусным эфиром

Соединение	R	Выход, %			Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$	ПМР спектр, $\delta, \text{м. д.}$	Литература
		a	b	c						
IV	CH ₃	—	33	—	100—102,3	1,4880	0,9730			[4]
IV*	C ₂ H ₅	40	28	—	105—108/2	1,4835	0,9595	1110, 1125, 1370, 1635, 1675, 3030	1,10 с (6H, CH ₃), 1,22 т (3H, OCH ₂ CH ₃), 2,18 уш (2H, CH ₂), 2,30 ш (2H, CH ₂), 2,48 т (2H, CH ₂ CH ₂ O), 3,55 к (2H, CH ₃ CH ₂ O), 3,64 т (2H, CH ₂ CH ₂ O), 5,89 м (1H, =CH).	
II**	—	37	20—25	12,5	175—178,4	1,5350	1,055	1150, 1170, 1220, 1590, 1630, 1675, 1735, 3030	1,08 с (6H, CH ₃), 1,30 т (3H, CH ₃ CH ₂ O), 1,88 уш (3H, CH ₃ C=), 2,28 уш (2H, CH ₂ C=O), 4,16 к (2H, CH ₂ CH ₂ O), 2—3 м (5H, CH ₂ CH ₂ CH), 5 75 ш (1H, =CH).	
X	—	—	—	59,8	99 - 102,3	1,5320	0,9786	1590, 1605, 1630	1,66 п 1,68 уш (6H, =CCH ₃), 1,7—2,3 м (6H, CH ₂), 5,60 ш (2H, =CH).	[7]

* Найдено %: С 73,26; Н 10,4. С₁₃Н₂₀О₂. Вычислено %: С 73,48; Н 10,28.** Найдено %: С 73,51; Н 8,53. С₁₃Н₂₂О₂. Вычислено %: С 73,25; Н 8,76

в. К смеси 26 г (0,2 моля) ацетоуксусного эфира и 22 г (0,2 моля) β,β -диметилдивинилкетона прибавляют 2 г K_2CO_3 и температуру реакционной смеси доводят до 120° . После выдержки в этих условиях в течение 3 ч реакционную смесь охлаждают, фильтруют и перегоняют в вакууме (табл. 2).

2. Конденсация β,β -диметилдивинилкетона с С-Н кислотами. К смеси 0,5 моля ацетоуксусного эфира (ацетилацетон, малоновый эфир, диметилмалонат) и 6 г K_2CO_3 при $40-50^\circ$ в течение часа прикапывают 55 г (0,5 моля) β,β -диметилдивинилкетона. После выдержки в течение 2 ч в указанных условиях реакционную смесь фильтруют и перегоняют в вакууме (табл. 3).

3. 3-(2-Метил-1-пропенил)-2-циклогексен-1-он (X). Смесь 48 г (0,2 моля) Va, 13,8 г (0,1 моля) K_2CO_3 и 30 мл этанола кипятят на водяной бане 3 ч. После отгонки этанола реакционную смесь охлаждают, нейтрализуют. После сушки над сульфатом магния органический слой перегоняют в вакууме. Получено 25,6 г (85,3%) X. Т. кип. $100-105^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5330 [7].

4. Этиловый эфир бицикло [4,4,0]-2,10,10-триметил-8-оксо-1,6-декадиен-3-карбоновой кислоты (VII). Аналогично предыдущему из 48 г (0,2 моля) Va, 26 г (0,2 моля) ацетоуксусного эфира и 20 г K_2CO_3 получено 9,2 г (30,7%) X и 23,5 г (44,4%) VII.

5. Конденсация β,β -диметилвинил- β' -алкоксиэтил- и β,β -диметилдивинилкетонов с ацетилацетоном: а) в спиртовой среде. Аналогично Ia из 31,2 г (0,2 моля) I ($R=C_2H_5$) и 20 г (0,2 моля) ацетилацетона получены: смеси X с XV (1 : 1 по ГЖХ) и XIV с Vб (1,5 : 1 по ГЖХ), а также соединения XII и XIII (табл. 4).

б) в отсутствие растворителя. Аналогично Iб из 0,2 моля I ($R=CH_3, C_2H_5$) и 0,2 моля ацетилацетона получены: смесь Vб и XIV (1 : 1 по ГЖХ), перегнавшаяся при $140-150^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5170, и соединения XII, XIII, XV (табл. 4).

в) Аналогично Iв из 22 г (0,2 моля) β,β -диметилдивинилкетона и 20 г (0,2 моля) ацетилацетона получены: смесь Vб и XIV (1,2 : 1 по ГЖХ), перегнавшаяся при $143-151^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5155, и соединения XII, XIII, XV (табл. 4).

6. Спиро-би-4-(2-метил-1-пропенил)-3-циклогексен-2-он (XIII). Аналогично Iв из 21 г (0,1 моля) Vб, 5 г K_2CO_3 и 15,6 г (0,1 моля) I ($R=C_2H_5$) или 11 г (0,1 моля) VIII получено 15-18 г (52-63%) XIII, т. кип. $220-225^\circ/6$ мм, n_D^{20} 1,5680.

7. Внутримолекулярная циклоконденсация 3-ацетил-2,6-диоксо-8-метил-7-нонена (Vб). Аналогично 3 из 42 г (0,2 моля) Vб получено 14 г (~43%) смеси X и XV (1 : 1 по ГЖХ) и 16 г (~40%) смеси Vб и XIV (1 : 2 по ГЖХ).

8. Конденсация β,β -диметилвинил- β' -этоксипропилкетона с малоновым эфиром. Аналогично Ia из 32 г (0,2 моля) малонового эфира, 21,2 г (0,2 моля) I ($R=C_2H_5$) кипячением в течение 4 ч получено 30,4 г (57,1%) Ув, т. кип. $150-154^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4610. После нейтрализации водного

Конденсация β,β -диметилдивинилкетонов с СН кислотами

Таблица 5

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д.	Литература
Va	CH ₃	OC ₂ H ₅	76	146—148/5	1,4715	1,033			[8]
Vб	CH ₃	CH ₃	70	138—140/3	1,4870	1,032	1630, 1695, 1715, 3010	1,90 д (3H, CH ₃ , $J=1$ Гц), 2,12 д (3H, CH ₃ , $J=1$ Гц), 2,15 с (6H, COCH ₃), 3,62 т (1H, OCCHCO, $J=6,6$ Гц), 6,02 м (1H, =CH), 1,9—2,4 м (4H, CH ₂).	[8]
Vв	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	79	158—159/4	1,4610	1,045			[8]
Vг*	OCH ₃	OCH ₃	82	154—155/5	1,4660	1,094	1120, 1160, 1630, 1695, 1750, 3010	1,02 д (3H, CH ₃ , $J=1$ Гц), 2,14 д (3H, CH ₃ , $J=1$ Гц), 2,0—2,5 м (4H, CH ₂), 3,40 т (1H, OCCHCO, $J=1$ Гц), 3,72 с (6H, OCH ₃), 6,05 м (1H, =CH).	

* Найдено %: С 59,65; Н 7,39. C₁₂H₁₈O₅. Вычислено %: С 59,49; Н 7,49.

Таблица 4

Конденсация β,α-диметилвинил-β'-алкоксипропил- и β,β-диметилдвинилкетон с ацетилацетоном

Соединение	Выход, %			Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	ИК спектр, ν, см ⁻¹	ПМР спектр, δ, м. д.
	а	б	в					
XII*	19	8—10	10	180—185/3	1,5460	1,035	1630, 1670, 1695 1720, 3030	1,82 уш (9H, 3CH ₃), 2,07 уш (3H, CH ₃), 5,70 ш (2H, =CH), 6,02 м (1H, =CH).
XIII**	10	18—21	17	200—205/3	1,5690	1,056	1620—1670, 303)—3050	1,91 уш (12H, 4CH ₃), 5,78 ш (4H, =CH).
V6 и XVI	24	36	30	135—145/3	1,5235			1,79 уш (9H, 2CH ₃ от XIV), 2,02 (3H, CH ₃ от V6), 2,05 с (6H, CH ₂ CO), 1,95 с (3H, CH ₃ CO от XIV), 3,52 т (1H, ОССНСО от V6), 5,73 ш (2H, =CH от XIV), 5,98 м (1H, =CH от V6).
X и XV	29	—	—	95—105/3	1,5080			
XV***	—	16	12	105—107/5	1,4725	0,9636	1630, 1695, 1720 3030	1,82 д (3H, CH ₃ , J = 1 Гц), 2,1 д (3H, CH ₃ , J = 1 Гц), 6,02 м (1H, =CH).

* Найдено %: С 75,50; Н 8,55. С₁₀Н₂₀О₂. Вычислено %: С 75,46; Н 8,67.** Найдено %: С 80,48; Н 8,32. С₁₀Н₂₄О₂. Вычислено %: С 80,24; Н 8,51.*** Найдено %: С 71,23; Н 9,33. С₁₀Н₂₀О₂. Вычислено %: С 71,39; Н 9,59.

слоя выделено 8,5 г (11%) XVIII, n_D^{20} 1,4970. Найдено %: С 59,43; Н 7,22. $C_{19}H_{28}O_8$. Вычислено %: С 59,36; Н 7,34. ИК спектр, $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 1160—1310, 1620, 1720—1760, 3200—3500. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,10 с (6H, 2 $\underline{CH_3}$), 1,28 т (9H, $OCH_2\underline{CH_3}$), 2,10 с (2H, $\underline{CH_2O}$), 4,17 квд (6H, $OCH_2\underline{CH_3}$), 7,5 широкий (1H, OH).

9. Этиловый эфир 6,6-диметил-2,4-диоксо-3-(2,2-диэтоксикарбонил-этил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (XVIII). Аналогично предыдущему из 27 г (0,1 моля) Vb и 16 г (0,1 моля) малонового эфира нейтрализацией водного слоя выделено 23,3 г (60,7%) XVIII, n_D^{20} 1,4980.

ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԱԼԿՕԲՍԻԹԻՎԻԿԻՆԻԼ-ԵՎ ԻԵՎԻՆԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՈՐՈՇ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Դ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐԼՅԱՆ, Բ. Գ. ՄԻՐԶՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Իրականացված են β' -ալկոքսիէթիլ- α,β -լճադեցած կետոնների ցիկլոալկիլումները ացետոքացախաթթվական ու մալոնաթթվական էսթերներով և ացետիլ-ացետոնով: Ցույց է տրված, որ ալկոքսիէթիլկետոնները ռեակցիայի մեջ են մտնում ացետոքացախաթթվական էսթերի հետ իրենց β,β -դիմեթիլվինիլ խմբով, իսկ ացետիլացետոնի և մալոնաթթվական էսթերի հետ՝ պոտենցիալ վինիլ խմբով:

SOME REGULARITIES IN THE ALKYLATION OF ALKOXYETHYLVINYLKETONES AND DIVINYLKETONES IN THE PRESENCE OF POTASSIUM CARBONATE

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

The cycloalkylation of β' -alkoxyethyl- α,β -unsaturated ketones with acetoacetic and malonic esters, as well as with acetylacetone has been investigated. It has been shown that alkoxyethylvinylketones react with ethylacetoacetate through their β,β -dimethylvinyl groups, whereas in the case of malonic ester and acetylacetone do so through the potential vinyl group.

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. 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, В. Г. Мирзоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, (1981).
4. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 874 (1978).
5. С. А. Варганян, Ш. Л. Шагбатян, Изв. АН Арм. ССР, 1961, 43.
6. И. Н. Назаров, Изобр. тр., Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 206.
7. А. Roger, J. J. Goddroid, J. Wietann, Bull. Soc. Chim. France, 1967 (8), 3030.
8. И. Н. Назаров, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 201 (1946).