Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 228—233 (1986 г.)

УДК 547.316+547.72+547.713

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CXXIV*. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОПРЯЖЕННЫХ АЛКЕНИНОВ С β-ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ АЦЕТАТ МАРГАНЦА (III)/АЦЕТАТ МЕДИ(II).

Г. Г. МЕЛИКЯН, А. Б. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 III 1985

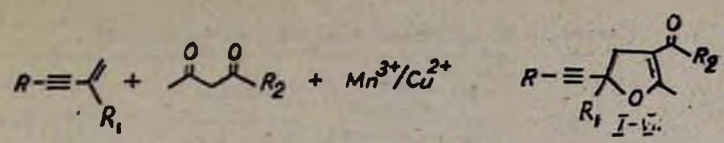
Изучено взаимодействие бутилвинилацетилена, первичных, вторичных и третичных винилацетиленовых спиртов с ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном в присутствии окислительной системы ацетат марганца(III)/ацетат меди(II). Показано, что продуктами реакций являются 3-карбэтокси(ацетил)-2-метил-5-(1-алкинил))-4,5-дигидрофураны. Табл. 2, библ. ссылок 26.

Дигидрофураны являются практически важным классом органических соединений, многие представители которого нашли применение в качестве полупродуктов тонкого органического синтеза [2]. Среди описанных в литературе способов получения производных 4,5-дигидрофурана [2—20] отдельный интерес представляет разработанный в последние годы метод их синтеза, состоящий во взаимодействии сопряженных систем с карбонильными соединениями в присутствии оксидов и ацетатов металлов переменной валентности, таких как серебро(II), свинец(IV) [21], марганец(III) и медь(II) [22—26]. В частности, недавно нами было показано, что 1-алкен-3-ины реагируют с α,α-диоксоалкильными радикалами, генерируемыми из β-дикарбонильных соединений под действием ацетата марганца(III), с образованием 2,3,5-тризамещенных производных 4,5-дигидрофурана [25, 26].

Настоящая работа предпринята с целью дальнейшего расширения границ применимости данной реакции и синтеза новых производных 4,5-дигидрофурана, представляющих интерес в качестве полупродуктов органического синтеза. В качестве ениновой компоненты в реакцию вовлечены 1-октен-3-ин, 4-пентен-2-ин-1-ол, 2-метил-6-гептен-4-ин-3-ол и 2,5-диметил-5-гексен-3-ин-2-ол, в качестве карбонильной компоненты—ацетоуксусный эфир и ацетилацетон. Реакции проводились при 60—65° в среде уксусной кислоты в присутствии эквимолярных количеств ацетата марганца(III) и каталитических добавок ацетата меди(II). Продуктами реакций являются 3-карбэтокси(ацетил)-2-метил-5-(1-алкинил)-4,5-дигидрофураны I—VII, образующиеся в результате окислительной циклизации промежуточных пропаргильных радикал-аддуктов под действием ацетата меди(II) [25].

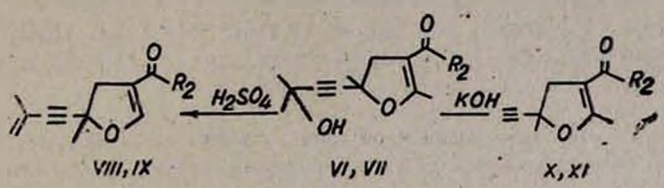
---

* Сообщение CXXIII см. в [1].



I. $R=C_4H_9$, $R_1=H$, $R_2=OC_2H_5$; II. $R=C_4H_9$, $R_1=H$, $R_2=CH_3$; III. $R=CH_2OH$, $R_1=H$, $R_2=OC_2H_5$; IV. $R=(CH_3)_2CHCH(OH)$, $R_1=H$, $R_2=OC_2H_5$; V. $R=(CH_3)_2CHCH(OH)$, $R_1=H$, $R_2=CH_3$; VI. $R=(CH_3)_2C(OH)$, $R_1=CH_3$, $R_2=OC_2H_5$; VII. $R=(CH_3)_2C(OH)$, $R_1=CH_3$, $R_2=CH_3$.

Дегидратация соединений VI и VII под действием концентрированной серной кислоты приводит к производным 4,5-дигидрофурана VIII и IX, а вовлечение их в обратную реакцию Фаворского в присутствии каталитических количеств едкого кали—к продуктам X и XI, соответственно. Следует отметить, что соединение X ранее было получено прямым взаимодействием изопропенилацетилена с ацетоуксусным эфиром [25].



VIII, IX VI, VII X, XI

VI, VIII, X, $R_2=OC_2H_5$; VII, IX, XI. $R_2=CH_3$.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с частотой 60 *МГц* в четыреххлористом углероде. Химические сдвиги приведены в *м. д.* (шкала δ) относительно ТМС, КССВ—в *Гц*. ИК спектры измерены для чистых веществ в тонком слое на приборе UR-20. Анализ ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-72 на стальных колонках 1,5 *м* × 4 *мм*, газ-носитель—гелий. Колонки: № 1: 15% Apiezon L/Chromaton N-AW—DMCS (0,125—0,160 *мм*); № 2: 5%: SE-30/Chromaton N-AW—DMCS (0,125—0,160 *мм*); № 3: 5% Reoplex-400/Chromaton N-Super (0,160—0,200 *мм*).

3-Карбэтокси(ацетил)-2-метил-5-(1-алкинил)-4,5-дигидрофураны I—VII. Типовая методика. Реакционную смесь, содержащую 7 ммолей $Cu(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, 0,1 моля $Mn(OAc)_3 \cdot 2H_2O$, 0,1 моля 1-алкен-3-ина, 0,2 моля карбонильного соединения и 80 *мл* уксусной кислоты, нагревают при 60—65° в атмосфере аргона до исчезновения коричневой окраски (15—20 *мин*). После охлаждения реакционную смесь отфильтровывают, фильтрат разбавляют водой, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают раствором Na_2CO_3, водой, сушат (Na_2SO_4). Эфир испаряют в вакууме 15 *мм рт ст* при 40—50°. Избыток ацетоуксусного эфира и ацетилацетона отгоняют в вакууме 1 *мм рт ст*. Индивидуальные соединения I—VII выделяют перегонкой или с помощью колоночной хроматографии.

3-Карбэтокси-2,5-диметил-5-(3-метил-3-бутен-1-инил)-4,5-дигидрофуран (VIII) и 3-ацетил-2,5-диметил-5-(3-метил-3-бутен-1-инил)-4,5-дигидрофуран (IX). Получены из VI и VII, соответственно, по [26] кипячением в бензоле с каталитическим количеством конц. серной кислоты.

Таблица 1

Константы производных 4,5-дигидрофурана I—XI

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/*мм*	n_D^{20}	ГЖХ № колонки, Т, °C, *мл/мин*, $t_{удерж}$, *мин*	Найдено, %		Брутто-формула	Вычислено, %	
					C	H		C	H
I	68	119/1,5	1,4871	к. 1; 190; 30; 33,3	70,75	8,41	$C_{14}H_{20}O_2$	71,18	8,47
II	36	122/1,5	1,5070	к. 1; 190; 30; 27,6	76,12	8,89	$C_{13}H_{18}O_2$	75,72	8,73
III	49	157/1,5	1,5120	к. 2; 180; 40; 6,3	62,80	7,00	$C_{11}H_{14}O_4$	62,85	6,66
IV[а]	58	167/2	1,4985	к. 2; 185; 30; 7,5	66,10	7,62	$C_{14}H_{22}O_4$	66,66	7,93
V[а]	55	—	1,4940	к. 2; 190; 35; 4,5	70,31	8,11	$C_{13}H_{18}O_3$	70,27	8,10
VI	66	133/2	1,4870	к. 1; 180; 30; 27,0	66,57	7,83	$C_{14}H_{20}O_4$	66,66	7,93
VII	60	133/1,5	58—59[б]	к. 1; 180; 30; 25,5	69,87	7,90	$C_{13}H_{18}O_3$	70,27	8,10
VIII	72	118/1,5	1,4976	к. 3; 180; 30; 11,7	72,00	7,41	$C_{14}H_{18}O_3$	71,83	7,69
IX[в]	68	112/1,5	1,5205	к. 2; 130; 35; 13,8	76,03	7,79	$C_{13}H_{18}O_2$	76,46	7,84
X	68	79/1,5	1,4780	к. 3; 100; 30; 14,4	67,7	8,1	$C_{11}H_{14}O_3$	68,0	7,70
XI	44	92/2,5	1,5030	к. 3; 180; 35; 8,4	73,17	7,31	$C_{10}H_{12}O_2$	73,20	7,53

а) Выделен с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (40—100 *мкм*). Соотношение образец/сорбент 1 : 50, обнаружение парами йода, элюент—гексан—эфир, 1 : 1;

б) Т. пл., °C.

в) Аналитический образец получен дополнительной очисткой перегнанного продукта с помощью колоночной хроматографии в условиях, приведенных в пункте а).

Таблица 2

Спектральные характеристики соединений I—XI

Соединение	ИК спектр, *см*$^{-1}$	ПМР спектр, τ, *м. д.*
1	2	3
I	1650 (C=C), 1700 ($COOC_2H_5$), 2250 (C≡C)	0,87 наруш. т (3H, CH_3), 1,20 т (3H, CH_3), 1,20—1,60 м (4H, $2CH_2$), 2,11 т (3H, 2-CH_3) 2,05—2,35 м (2H, $\underline{CH_2}$ C≡C), 2,90 центр AB-системы каждая линия д. кв. (2H, 4-CH_AH_B), 4,08 кв (2H, OCH_2), 5,10 д. д. т (1H, 5-H), $J_{CH_3CH_2}$=6,0, $J_{CH_2CH_2}$=7,3, $J_{2\text{-}CH_2H_{A(B)}}$=1,6, $J_{H_AH_B}$ = 15,1, $J_{5\text{-}HH_A}$ = 9,2, $J_{5\text{-}HH_B}$ = 10,7, $J_{5\text{-}HCH_2}$ = 2,0
II	1596, 1620 (C=C), 1660 (C=O), 2250 (C≡C)	0,88 наруш. т (3H, CH_3), 1,2—1,6 м (4H, $2CH_2$), 2,05 с (3H, CH_3CO), 2,12 т (3H, 2-CH_3), 3,0 центр AB-системы каждая линия д. кв. (2H, 4-CH_AH_B), 5,1 д. д. т (1H, 5-H), $J_{CH_3CH_2}$=6,0, $J_{2\text{-}CH_2H_{A(B)}}$=1,6, $J_{H_AH_B}$ = 14,5, $J_{5\text{-}HH_A}$ = 9,1, $J_{5\text{-}HH_B}$ =10,6, $J_{5\text{-}HCH_2}$=2,0

1	2	3
III	1644 (C=C), 1687 расщепл. ($COOC_2H_5$), 3430 шир (OH)	1,20 т (3H, CH_3), 2,11 т (3H, 2-CH_3), 2,96 центр AB-системы каждая линия д. кв. (2H, 4-CH_AH_B), 3,92 с (1H, OH), 4,10 кв (2H, OCH_2), 4,21 д (2H, OCH_2), 5,20 д. д. т (1H, 5-H). $J_{CH_3CH_2}=7,1$, $J_{2\text{-}CH_3H_{A(B)}}=1,2$, $J_{5\text{-}HH_A}=8,3$, $J_{5\text{-}HH_B}=9,8$, $J_{5\text{-}HCH_2}=1,8$
IV	1645 (C=C), 1685 расщепл. ($COOC_2H_5$), 2245 (C≡C), 3445 шир (OH)	0,91 д (6H, $2CH_3$), 1,21 т (3H, CH_3), 1,69 д. кв. кв. (1H, CH), 2,12 т (3H, 2-CH_3), 2,97 центр AB-системы каждая линия д. кв. (2H, 4-CH_AH_B), 3,32 с (1H, OH), 4,11 кв (2H, OCH_2), 4,08 д. д. (1H, OCH), 5,16 д. д. д (1H, 5-H), $J_{CH_3CH}=6,7$, $J_{CH_3CH_2}=6,8$, $J_{2\text{-}CH_3H_{A(B)}}=8,7$, $J_{5\text{-}HH_B}=10,0$, $J_{5\text{-}HOCH}=1,9$, $J_{CHCH}=5,3$
V	1595 ушир. (C=C), 1660 (C=O), 3390 шир. (OH)	0,92 д (6H, $2CH_3$), 2,10 с (3H, CH_3CO), 2,14 т (3H, 2-CH_3), 3,04 центр AB-системы каждая линия д. кв. (2H, 4-CH_AH_B), 3,82 с (1H, OH), 4,12 д. д. (1H, CH), 5,20 д. д. д (1H, 5-H), $J_{CH_3CH}=6,7$, $J_{2\text{-}CH_3H_{A(B)}}=1,5$, $J_{5\text{-}HH_A}=8,2$, $J_{5\text{-}HH_B}=9,7$, $J_{5\text{-}HCH}=1,5$
VI	1645 (C=C), 1685, 1695 ($COOC_2H_5$), 2250 (C≡C), 3430 шир. (OH)	1,22 т (3H, CH_3), 1,41 с (6H, $2CH_3$), 1,53 с (3H, 5-CH_3), 2,13 т (3H, 2-CH_3), 2,90 центр. ABX_3-системы (2H, CH_AH_B), 3,05 с (1H, OH), 4,12 кв (2H, CH_2), $J_{CH_3CH_2}=7,5$, $J_{2\text{-}CH_3H_{A(B)}}=1,7$, $J_{H_AH_B}=16,0$
VII	1595 (C=C), 1662 (C=O), 2250 (C≡C), 3400 шир. (OH),	1,42 с (6H, $2CH_3$), 1,56 с (3H, 5-CH_3), 2,11 с (3H, CH_3CO), 2,18 т (3H, 2-CH_3), 3,05 центр ABX_3-системы (2H, CH_AH_B), 3,87 с (1H, OH), $J_{2\text{-}CH_3H_{A(B)}}=1,6$, $J_{H_AH_B}=14,7$
VIII	1610 (C=C), 1645 (C=C), 1691 ($COOC_2H_5$)	1,21 т (3H, CH_3), 1,58 с (3H, 5-CH_3), 1,86 ушир. т (3H, $\underline{CH_3}C=CH_2$), 2,15 т (3H, 2-CH_3), 2,98 центр ABX_3-системы (2H, CH_AH_B), 4,12 кв (2H, CH_2), 5,30 м (2H, $CH_3C=\underline{CH_2}$), $J_{CH_3CH_2}=7,3$, $J_{2\text{-}CH_3H_{A(H_B)}}=1,6$, $J_{H_AH_B}=14,9$
IX	1595 (C=C), 1620 (C=C), 1670 (C=O), 2234 (C≡C)	1,59 с (3H, 5-CH_3), 1,86 ушир. т (3H, $\underline{CH_3}C=CH_2$), 2,06 с (3H, CH_3CO), 2,15 т (3H, 2-CH_3), 3,05 центр ABX_3-системы (2H, CH_AH_B), 5,31 м (2H, $CH_3C=\underline{CH_2}$), $J_{2\text{-}CH_3H_{A(B)}}=1,7$, $J_{H_AH_B}=15,0$
XI	1595, 1618 расщепл. (C=C), 1665 (C=O), 2125 (C≡C), 3245, 3285 (≡CH)	1,60 с (3H, 5-CH_3), 2,06 с (3H, CH_3CO), 2,14 т (3H, 2-CH_3), 2,54 с (1H, C≡$\underline{CH}$), 3,04 центр ABX_3-системы (2H, CH_AH_B), $J_{2\text{-}CH_3H_{A(B)}}=1,6$, $J_{H_AH_B}=15,4$

а) Спектры ИК и ПМР соединения X см. [25].

б) Мультиплетность определяется после добавления CF_3COOH.

3-Карбэтокси-2,5-диметил-5-этинил-4,5-дигидрофуран (X) и 3-ацетил-2,5-диметил-5-этинил-,4,5-дигидрофуран (XI). Получены из VI и VII, соответственно, нагреванием с каталитическим количеством технического едкого кали при 160°/13 *мм* с постепенным повышением вакуума до 2 *мм* по [26].

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

CXXIV. ՋՈՒԳՈՐԴՎԱԾ ԱԿԵՆԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ β-ԴԻԿԱՐԲՈՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ, ՄԱՆԳԱՆԻ ԱՑԵՏԱՏ (III)/ՊՂՆՁԻ (II) ԱՑԵՏԱՏ ՕՔՍԻԴԻՉ ՍԻՍՏԵՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Գ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Հ. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բուտիլվինիլացետիլենի, առաջնային, երկրորդային և երրորդային վինիլացետիլենային սպիրտների փոխազդեցությունը ացետոքացախաթթվական էսթերի և ացետիլացետոնի հետ, մանգանի ացետատ (III)/պղնձի ացետատ (II) օքսիդիչ սիստեմի ներկայությամբ։ Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արդյունքները հանդիսանում են 3-կարբէթոքսի (ացետիլ)-2-մեթիլ-5-(1-ալկինիլ)-4,5-դիհիդրոֆուրանները։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXIV. THE INTERACTION OF CONJUGATED ALKENYNES WITH β-DICARBONYL COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF MANGANESE (III) AND CUPRIC ACETATE OXIDATIVE SYSTEMS

G. G. MELIKIAN, H. B. SARGSIAN and Sh. O. BADANIAN

The interaction of butylvinyl acetylene, primary, secondary, and tertiary vinyl acetylenic alcohols with acetoacetic ester and acetylacetone in manganese (III) and cupric acetate systems has been investigated. It has been shown that the reactions products are 3-carbethoxy (acetyl)-2-methyl-5-(1-alkynyl)-4,5-dihydrofurans.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Агабабян Р. Г., Хримян А. П., Баданян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 364.
2. *Славинская В. А., Караханов Р. А., Брежнев Л. Ю., Гейман И. И., Буленкова Л. Ф., Страутиня А. К.* — ХГС, 1982, № 10, с. 1299.
3. *Гейман И. И., Буленкова Л. Ф., Лаздиньш А. А., Вейнберг А. К., Славинская В. А., Авотс А. А.* — ХГС, 1981, № 4, с. 448.
4. *Bartok M., Molnar A.* — Acta chim. acad. sci. Hung., 1979, vol. 100, № 1—4, p. 203.
5. *Gelin S., Gaillaud A.* — C. r., 1972, vol. C275, № 16, p. 897.
6. *Couffignal R.* — Synthesis, 1978, № 8, p. 581.
7. *Тхор Т. Г., Сонова А. С., Ионин Б. И.* — ЖОрХ, 1976, т. 12, вып. 3, с. 648.
8. *Capuano L., Fisher W.* — Chem. Ber., 1976, Bd. 109, S. 212.
9. *Версщагин Л. И., Гайнулина С. Р., Кириллова Л. П., Липович Т. В.* — ЖОХ, 1969, т. 5, вып. 9, с. 1557; *Сафронова Л. П., Медведева А. С.* — ЖОрХ, 1972, т. 8, вып. 7, с. 1373.
10. *Bolteghi C.* — Gazz. chim. ital., 1975, vol. 105, p. 233.
11. *Kinoshita T., Miyano K., Miwa T.* — Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, vol. 48, № 6, p. 1865.

12. *Wenkert E., Alonzo M. E., Buckwalter B. L., Chou K. J.* — J. Am. Chem. Soc., 1977, vol. 99, № 14, p. 4778.
13. *Gianturco M. A., Friedel P., Planagan V.* — Tetrah. Lett., 1965, № 23, p. 1847.
14. *Eglinton G., Jones E. R. H., Whriting M. C.* — J. Chem. Soc., 1952, № 7, p. 2873; *Crombie L., Manzor Khuda M., Smith R. J. D.* — J. Chem. Soc., 1957, № 1, p. 479.
15. *Fabricy A., Wichert Z. Z.* — Tetrah. Lett., 1977, № 15, p. 1307.
16. *Holand S., Mercier F., Le Goff N., Epsztein R.* — Bull. soc. chim. France, 1972, № 11, p. 4357.
17. *Эль Наггар Г., Ершов Б. А.* — ЖОрХ, 1969, т. 5, вып. 8, с. 1368.
18. *Campaigne E., Ellis R. L., Bradford M.* — J. Heterocycl. Chem., 1969, vol. 6, № 2, p. 159.
19. *Eberbach W., Burchart B.* — Chem. Ber., 1978. Bd. 111, № 11, S. 3665.
20. *Morgenlie S.* — Acta. Chem. Scand., 1970, vol. 24, № 1, p. 365; *Ried W., König E., Liebigs J.* — Ann. Chem., 1973, № 3, d. 375; *Dauben W. G., Hart D. J.* — Tetrah. Lett., 1975, № 49, 4353; *Schlosser M., Schaub B., Spahic B., Sleiter G.* — Helv. Chim. Acta, 1973, vol. 56, № 7, p. 2166.
21. *Hajek M., Silhavy P., Malek J.* — Coll., 1979, vol. 44, № 8, p. 2393.
22. *Heiba E. I., Dessau R. M.* — J. Org. Chem., 1974, vol. 39, № 23, p. 3456.
23. *Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О.* — ХГС, 1980, № 7, с. 884.
24. *Виноградов М. Г., Радюкина Н. Л., Погосян М. С., Веренгиков С. П., Штейнгнейдер А. Я., Никишин Г. И.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 8, с. 1949.
25. *Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О.* — ХГС, 1982, № 1, с. 19.
26. *Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Баданян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1011.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 233—237 (1986 г.)

УДК 541.546

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ μ-ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТО-ДИОКСОМОЛИБДЕНА (VI) С НЕКОТОРЫМИ МОНО- И БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

З. Ш. МГОЯН, А. Я. ФРИДМАН и Н. М. ДЯТЛОВА

Всесоюзный научно-исследовательский институт особо чистых веществ и химических реактивов, Москва

Поступило 6 I 1986

Спектрофотометрическим методом исследованы взаимодействия в водных растворах комплекса Mo^{VI} с $Edta^{4-}$ с Br^-, Cl^- и F^--ионами щавелевой и винной кислотами. Установлено образование смешаннолигандных комплексов состава $(MoO_2X_2)_2Edta$, и $(MoO_2X)_2Edta$ ($X=Br^-$, Cl^-, F^-) и $(MoO_2Y)_2Edta$ ($Y=Tart^{2-}$, Ox^{2-}). В комплексе $(MoO_3)_2Edta^{4-}$ центральный атом Mo^{VI} не способен координировать другие лиганды, что связано с отсутствием у него вакантных орбиталей.

Определены константы образования полученных комплексов.

Рис. 1, библ. ссылок 12.

В [1] было показано образование в водных растворах биядерных комплексов Mo^{VI} с $Edta^{4-}$. Комплекс $(MoO_2)_2Edta$ образуется по реакции

$$2H_2MoO_4 + H_4Edta = (MoO_2)_2Edta + 4H_2O,$$