

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETOLACTONES AND KETOACIDS.

XVIII. SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 2-ACETYL-4-PROPARGYLOXYMETHYL-4-BUTANOLIDE

V. S. HAROUTYUNIAN, O MI NAM, T. V. GHOSHIKIAN, M. P. SHATAFFIAN)
and A. A. AVETISSIAN

The improved method for 2-acetyl-4-propargyloxymethyl-4-butanolide synthesis has been suggested. By solvolytic alkylation of the latter 2-alkyl-4-propargyloxymethyl-4-butanolides have been obtained, hydration of which results in the formation of the new type of ketolactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 668.
2. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Габриелян С. М., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 387.
3. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 523.
4. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И., Антадзе М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 668.
5. Пат. 1945882 (1969) ФРГ/ Fauran C., Dauzon C., Raynaud G., Gouret C., Gouret C. — С. А., 1970, vol. 72, 1108191.
6. Акопян Л. А., Геворкян С. Б., Мацолян С. Г. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 8, с. 716.
7. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Аветисян А. А. — Химия и технология фурановых соединений, Краснодар, 1984, с. 23.

Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 636—641 (1987 г.)

УДК 547.35

ПОЛУЧЕНИЕ 4-АЛКОКСИ-2-МЕТИЛ-1-БУТЕНИЛМАГНИЙ- БРОМИДОВ И НЕКОТОРЫЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИХ РЕАКЦИЙ

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН и О. В. АВАКЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1986

Бромированием эфиром металлкарбинола и последующим дегидробромированием образующихся дибромпроизводных получены 4-алкокси-1-бром-2-метил-1-бутены. Последние с магнием в ТГФ дают реагенты Гриньяра, которые позволяют вводить изопреноидный фрагмент в различные системы. Показано, что 4-алкокси-2-метил-1-бутенил-магнийбромиды реагируют с карбонильными соединениями, хлорэфирами и бромистым аллилом, приводя к соответствующим спиртоэфиром, диэфиром и диеновым эфирам.

Установлено, что взаимодействие протекает в основном с сохранением конфигурации исходного карбонильного соединения.

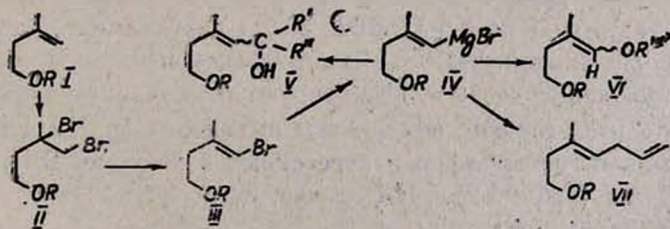
Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Винилмагнийгалогениды широко применяются для введения двойной связи в различные молекулы. Особенно большие синтетические возможности таят в себе функционализированные винилмагнийгалогениды, которые позволяют наряду с двойной связью вводить в молекулу готовую функцию. Однако число таких реагентов крайне ограничено. Видимо, причиной тому высокая реакционность полученных карбанионов ко многим функциональным группам (см., например [1]).

В этом аспекте интересные данные получены нами в ходе исследований в области химии металлалкарбинола [2, 3]. Выяснилось, что эфирная функция в гомоаллильном положении не является помехой для получения винилмагнийгалогенидов из 4-алкокси-1-бром-2-метил-1-бутенов III. Последние получают из 4-алкокси-2-метил-1-бутенов I [2] бромированием и последующим дегидробромированием образующихся 4-алкокси-1,2-дибром-2-метилбутанов II едкой щелочью с высокими выходами в виде *цис-транс*-изомеров (ГЖХ). Соединения III при взаимодействии с магнием в ТГФ при 60° дают устойчивые магнийорганические реактивы, которые реагируют с электрофилами, приводя к продуктам замещения по связи C—Mg. Замещение идет в основном с сохранением конфигурации исходных карбанионов, полученных из соответствующих *цис*- и *транс*-бромидов III. Это находится в хорошем согласии с высокой конфигурационной устойчивостью винильных карбанионов, генерированных с участием других металлов [4].

Так, 2-метил-4-метокси-1-бутенилмагнийбромид IV, имеющий стереоизомерный состав 3,5 : 6,5 (ГЖХ), при реакции с бромом приводит к исходному монобромиду III а в том же (3,5 : 6,5) соотношении изомеров. Картина не меняется при алкилировании этих реагентов другими электрофилами: независимо от типа электрофила стереоизомерный состав полученных алкилатов остается тем же, что и у исходного бромида (ГЖХ, ПМР, табл. 2). Отнесение Z, E-изомеров сделано по аналогии с данными по дезэкранирующему эффекту, обусловленному *p*-электронами соседних групп [5].

Реакция полученных реактивов Гриньяра с кетонами дает непредельные эфироспирты Va-в, с хлорэфирами—диэфиры VIa-в, а с бромистым аллилом—диеновый эфир VII (табл. 1,2).



I, II, III, R: а. CH₃; б. C₂H₅; в. C₄H₉
 V, R, R', R'': а. CH₃, CH₃, CH₃; б. CH₃, CH₃, C₂H₅; в. CH₃, CH₃, *i*-C₄H₉
 VI R, R'': а. C₄H₉, C₄H₉; б. CH₃, C₄H₉; в. C₄H₉, CH₃; VII, R = CH₃

Другая характерная особенность полученного реагента IV состоит в том, что с его помощью удастся вводить в различные молекулы функционализированные изопреноидные фрагменты.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на приборе «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц) в CCl_4 (внутренний стандарт ГМДС). ИК спектры снимали на приборе UR-20 в тонком слое. ГЖХ осуществляли на приборе ЛХМ-8МД с ката-рометром на колонке 200 и 300 см с 10% ПЭГ-20М на инертоне АW-HMDS и 5% SE-30 на хроматоне А-AW-HMDS, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин, температура 90—200°.

Бромирование 4-алкокси-2-метил-1-бутенов Ia-в. В колбу, охлаждаемую ледяной водой, помещают 0,1 моля 4-алкокси-2-метил-1-бутена в 40 мл CCl_4 и прикапывают 16 г (0,1 моля) брома. Затем CCl_4 упаривают под вакуумом, перегоняют и выделяют соединения II а-в (табл. 1, 2). ИК спектр, см^{-1} : 1050—1150 (СО).

Таблица 1
Некоторые физико-химические характеристики соединений II, V, VIa-в и VII

Соединение	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Молекулярная формула	Вычислено, %			Выход, %
				С	Н	Br		С	Н	Br	
IIa	100/13	1,5085	1,6652	27,29	4,77	61,30	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$	27,69	4,61	61,54	76
IIб	67—68/3,5	1,5040	1,5509	30,70	5,37	58,02	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}$	30,66	5,11	58,39	66
IIв	89—90/2	1,4945	1,4508	35,91	6,33	52,62	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}$	35,76	5,96	52,98	80
IIIa	61—63/13	1,4745	1,2974	40,36	6,58	44,35	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrO}$	40,22	6,14	44,69	92
IIIб	70—73/13	1,4690	1,2439	43,80	7,04	41,03	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}$	43,52	6,74	41,45	74
IIIв	94—95/11,5	1,4676	1,1760	49,22	7,78	36,00	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{BrO}$	48,87	7,69	36,19	83
Va	57—63/3	1,4520	—	68,00	11,22	—	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	68,35	11,35	—	40
Vб	65—70/3	1,4540	—	69,66	11,32	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	69,77	11,63	—	64
Vв	78—84/2	1,4560	—	71,95	12,30	—	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	72,00	12,00	—	47
VIa	110—115/3	1,4385	—	73,45	12,58	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	73,68	12,28	—	42
VIб	106—110/13	1,4360	—	70,67	12,00	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	70,97	11,83	—	38
VIв	105—110/13	1,4473	—	70,60	12,10	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	70,97	11,83	—	89
VII	57—61/12	1,4440	—	77,04	11,35	—	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	77,14	11,43	—	60

4-Алкокси-1-бром-2-метил-1-бутены IIIa-в. В колбу помещают 16,8 г (0,3 моля) едкого кали, 0,5 г ТЭБА, 35 мл диэтиламина, нагревают до 45° и медленно прикапывают 0,1 моля 4-алкокси-1,2-дибром-2-метилбутана. Перемешивают 8—10 ч, декантируют реакционную массу, остаток промывают 2 раза эфиром, объединяют вытяжки с органическим слоем, сушат MgSO_4 , отгоняют эфир и перегоняют в вакууме. Получают соединения III а-в (табл. 1,2). ИК спектр, см^{-1} : 1050—1140 (СО), 1638 (C=C), 3070 (CHBr).

Получение соединений Va-в, VIa-в и VII. В колбу помещают 4,8 г (0,2 моля) магниевой стружки, кристаллик йода и нагревают, затем приливают 15 мл абс. ТГФ и 0,5 мл бромистого этила, прибавляют еще 60 мл ТГФ и медленно прибавляют по каплям 0,1 моля 4-алкокси-1-бром-2-метил-1-бутена в 50 мл ТГФ. Температура реакционной смеси поддерживается 60°, наблюдается ее умеренное кипение. После завер-

Данные спектров ПМР соединений II, V, VIa-в и VII

Соединение	Спектр ПМР, τ , м. д.
IIa	1,96 (3H, с, CH_3), 2,22 (2H, т, $J=6,9$ Гц, CH_2), 3,32 (3H, с, CCH_3), 3,44 (2H, уш. т, $J=7$ Гц, CH_2O), 3,97 и 4,00 (2H, с, CH_2Br)
IIб	1,23 (3H, т, $J=7,7$ Гц, CH_3-Et), 1,98 (3H, с, CH_3), 2,23 (2H, т, $J=6,9$ Гц, CH_2), 3,38–3,86 [4H, м, $(\text{CH}_2)_2\text{O}$], 3,98 и 4,01 (2H, с, CH_2Br)
IIв	1,11 (3H, т, $J=6,5$ Гц, CH_3 из Bu), 1,21–1,52 [4H, м, $(\text{CH}_2)_2-\text{Bu}$], 1,98 (3H, с, CH_3), 2,23 (2H, т, $J=6,9$ Гц, CH_2), 3,36–3,82 [4H, м, $(\text{CH}_2)_2\text{O}$], 3,98 (2H, с, CH_2Br)
IIIa	1,82 (3H, дд, $J=1$ Гц, CH_3), 2,37 (2H, уш. т, $J=7,3$ Гц, с, CH_2), 3,33 (3H, с, OCH_3), 3,45 (2H, уш. т, $J=7,3$ Гц, CH_2O), 5,99 (1H, м, $=\text{CH}$)
IIIб	1,13 (3H, т, $J=6,4$ Гц, CH_3-Et), 1,80 (3H, дд, $J=1$ Гц, CH_3), 2,47 (2H, т, $J=6,4$ Гц, CH_2), 3,26–3,62 [4H, м, $(\text{CH}_2)_2\text{O}$], 5,97 (1H, м, $=\text{CH}$)
IIIв*	1,11 (3H, т, $J=6,5$ Гц, CH_3-Bu), 1,21–1,52 [4H, м, $(\text{CH}_2)_2-\text{Bu}$], 1,78 (3H, дд, $J=1$ Гц, CH_3), 2,48 (2H, т, $J=6,5$ Гц, CH_2), 3,26–3,60 [4H, м, $(\text{CH}_2)_2\text{O}$], 5,97 (1H, м, $=\text{CH}$)
Va	1,20 и 1,27 (3H, с, CH_3), 1,65 и 1,78 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=42:58, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,11 и 2,52 (2H, уш. т, $J=7,3$ Гц, CH_2), 2,90 (1H, ш, OH), 3,21 и 3,27 (3H, с, CH_3O), 3,33–3,49 (2H, м, CH_2O), 5,28 (1H, м, $=\text{CH}$)
Vб	0,83–1,01 (3H, м, CH_3-Et), 1,18 и 1,28 (3H, с, CH_3), 1,30–1,59 (2H, м, CH_2-Et), 1,76 и 1,89 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=40:60, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,31 и 2,64 (2H, уш. т, $J=7,1$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 3,33 и 3,42 (3H, с, OCH_3), 3,42–3,58 (2H, м, CH_2O), 5,32 (1H, м, $=\text{CH}$)
Vв	0,95 [6H, д, $J=6,7$ Гц, $(\text{CH}_3)_2$], 1,20 и 1,28 (3H, с, CH_3), 1,35–1,70 [1H, м, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1,45 (2H, д, $J=6,5$ Гц, CH_2-i-Bu), 1,70 и 1,82 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=42:58, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,30 (1H, ш, OH), 2,53 (2H, уш. т, $J=6,4$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 3,27 и 3,35 (3H, с, OCH_3), 3,42–3,56 (2H, м, CH_2O), 5,32 (1H, м, $=\text{CH}$)
VIa	0,81–1,06 [6H, м, $(\text{CH}_3)_2-\text{Bu}$], 1,21–1,52 [8H, м, $(\text{CH}_2)_4\text{Bu}$], 1,63 и 1,73 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=50:50, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,08–2,36 (2H, м, CH_2), 3,21–3,57 [6H, м, $(\text{CH}_2\text{O})_3$], 3,80–4,28 (2H, м, $=\text{CCH}_2\text{O}$), 5,40–5,71 (1H, м, $=\text{CH}$)
VIб	0,81–1,06 (3H, м, CH_3-Bu), 1,20–1,51 [4H, м, $(\text{CH}_2)_2-\text{Bu}$], 1,65 и 1,75 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=40:60, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,03–2,42 (2H, м, CH_2), 3,25 (3H, с, CH_3O), 3,28–3,48 [4H, м, $(\text{CH}_2)_2\text{O}$], 3,85 (2H, уш. д, $J=6,6$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{}$), 5,13–5,47 (1H, м, $=\text{CH}$)
VIв	0,85–1,02 (3H, м, CH_3-Bu), 1,21–1,52 [4H, м, $(\text{CH}_2)_2-\text{Bu}$], 1,69 и 1,75 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=45:55, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2,13–2,46 (2H, м, CH_2), 3,23 (3H, с, CH_3O), 3,28–3,47 [4H, м, $(\text{CH}_2\text{O})_2$], 3,83 (2H, уш. д, $J=7,7$ Гц, $=\text{CCH}_2\text{O}$), 5,17–5,51 (1H, м, $=\text{CH}$)
VII	1,61 и 1,71 (3H, дд, $J=1$ Гц, Z:E=38:62, CH_3), 2,27 (2H, уш. т, $J=7,3$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 2,75 (2H, уш. т, $J=7,3$ Гц, $=\text{CCH}_2\text{CH}=\text{}$), 3,28 (3H, с, OCH_3), 3,32–3,51 (2H, м, CH_2O), 4,83–5,20 (2H, м, $=\text{CH}_2$), 5,21–6,01 [2H, м, $(=\text{CH})_2$]

* Соотношение изомеров Z:E=45:55 (ГЖХ)

шения реакции реакционную смесь нагревают еще 1 ч, охлаждают до 0° и прибавляют по каплям 0,1 моля карбонильного соединения, хлорэфира или бромистого аллила. Оставляют на ночь, затем охлаждают до 0° и прибавляют раствор 5 г хлористого аммония в 14 мл воды. Оставляют на 3 ч, декантируют органический слой, промывают остаток 2 раза эфиром, объединяют с органическим слоем и сушат Na_2SO_4 . Отгоняют растворители, перегоняют в вакууме и получают соответственно соединения V а-в, VI а-в и VII (табл. 1,2). ИК спектры, см^{-1} : соединений Va-в—1050, 1080—1130 (CO), 1680 (C=C), 3075 (=CH). 3400—3500 (OH); соединений VIa-в—1080, 1130 (CO) 1652 (C=C), 3080 (=CH), соединения VII—1080—1130 (CO), 1630, 1652 (C=C), 3070 (=CH₂).

Взаимодействие 2-метил-4-метилокси-1-бутенилмагнийбромидов с бромом. Аналогично предыдущему опыту получают реактив Гриньяра из 5,37 г (0,03 моля) 1-бром-2-метил-4-метилокси-1-бутена и 0,8 г магния. Затем упаривают ТГФ, приливают 30 мл хлористого метилена и при 0° прибавляют по каплям 1,6 мл брома в 10 мл CH_2Cl_2 . Затем приливают 50 мл эфира и декантируют, упаривают растворители и перегоняют. Получают 2,5 г (46%) 1-бром-2-метил-4-метокси-1-бутена, идентичного по ГЖХ и ПМР с исходным образцом. Соотношение Z, E-изомеров 35 : 65.

4-ԱԼԿՕՔՍԻ-2-ՄԵԹԻԼ-1-ԲՈՒՏԵՆԻԼՄԱԳՆԵՋԻՈՒՄԲՐՈՄԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՍՏԵՐԵՈՔԵՄԻԱԿԱՆ ՀԱՐՑԵՐԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԿԱՆ, Փ. Ի. ԴԱԶԱՐՅԱՆ և Հ. Վ. ԱՎԱԿՅԱՆ

4-Ալկոքսի-1-բրոմ-2-մեթիլ-1-բուտենները ստացվել են մեթալիկարբինոլի հթերների բրոմացմամբ և ստացված դիբրոմիդների դեհլդրոբրոմացմամբ: Վերջիններս տետրահիդրոֆուրանի միջավայրում մագնեզիումի հետ առաջացնում են Գրինյարի ռեակտիվներ, որոնք թույլ են տալիս իզոպրենոկային ֆրագմենտ մտցնել տարբեր համակարգերի մեջ: Ցույց է տրված, որ 4-ալկոքսի-2-մեթիլ-1-բուտենիլմագնեզիումբրոմիդները փոխազդում են կարբոնիլային միացությունների, քլորեթերների և ալիլբրոմիդի հետ, առաջացնելով համապատասխան սպիրտոէթերներ, դիէթերներ և դիենային եթերներ:

Ցույց է տրված, որ փոխազդեցությունները հիմնականում ընթանում են հլային կարբանիոնների փոխդասավորության պահպանմամբ:

4-ALKOXY-2-METHYL-1-BUTENYLMAGNESIUM BROMIDES PREPARATION AND SOME REGIO- AND STEREO-CHEMICAL ASPECTS OF THEIR BEHAVIOUR

A. A. GUEVORKIAN, P. I. KAZARIAN and H. V. AVAKIAN

4-Alkoxy-4-bromo-2-methyl-1-butenes have been prepared by bromination of methallylcarbinol ethers followed by dehydrobromination of dibromoderivatives. The action of magnesium on 4-alkoxy-1-bromo-2-methyl-1-butenes in THF solution leads to Grignard reagents the appropriate compounds for introduction of isoprenoid fragments into various systems. It has been found that interaction of the title compounds with

carbonyl compounds, chloroethers of allyl bromide results in the formation of corresponding etheroalcohols, diethers as well as dienic ethers. It has been established that the reaction as a rule doesn't change the configuration of the initial carbanions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Успехи органической химии. М., Мир, 1964, т. 2.
2. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В., Паносян Г. А.—Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 996.
3. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В.—Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 490.
4. Крам Д.—Основы химии карбонильных. М., Мир, 1967.
5. Гюнтер Х.—Введение в курс спектроскопии ЯМР. М., Мир., 1984, с. 86.

Армянский химический журнал, т. 40, № 10, стр. 641—646 (1987 г.)

УДК 541.128+547.562

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XXXII. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА БРОМИСТЫМ АЛЛИЛОМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

С. Л. ПАРАВЯН, Г. О. ТОРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 IV 1986

Установлено, что при алкилировании фенола бромистым аллилом в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей образуется смесь О-моно-, С-моно- и О,С-диалкилированных продуктов. При переходе к каталитической системе, не содержащей воды, образуется исключительно О-алкилированный продукт с высоким выходом.

Табл. 1, библиограф. ссылки 10.

Синтез простых ароматических эфиров представляет интерес вследствие распространенности их в природе и большого практического значения. Имеется ряд работ по алкилированию фенола и его производных в условиях межфазного катализа [1—5].

Установлено, что при алкилировании фенола насыщенными алкилгалогенидами образуются лишь О-алкилированные продукты [1, 2]. С применением же аллилгалогенидов описано получение как продуктов О-алкилирования, так и О-п-С-диалкилирования [3—5]. Так, при алкилировании фенола 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде в присутствии хлористого диметилдиприламмония наряду с аллилфениловым эфиром был выделен и его п-аллильный аналог [3—5]. Взаимодействие же фенола с бромистым аллилом в присутствии порошка щелочи и бромистого бензилтрибутиламмония привело к исключительному образованию О-алкилированного продукта [1].

При алкилировании фенола бромистым аллилом в водно-щелочной среде нами выделен ряд продуктов моно- и диалкилирования: аллилфениловый, аллил (о-аллил) фениловый, аллил (п-аллил) фениловый эфи-