

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА АЦЕТОУКСУСНОЙ
КИСЛОТЫ И ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА
 α,β -ДИАЦЕТИЛЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ С ХЛОРАНИЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и Н. А. ДУРГАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 II 1997

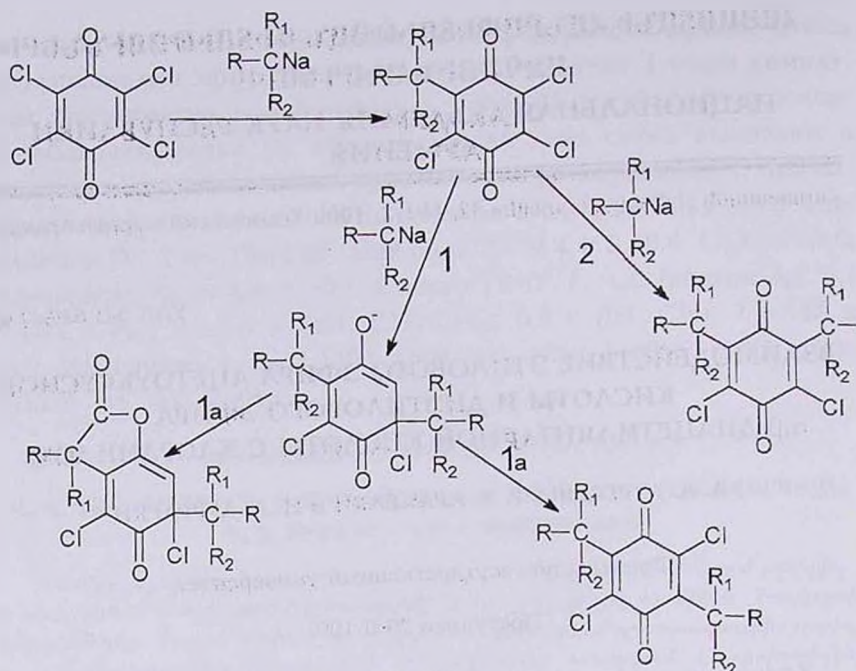
Установлено, что при взаимодействии динатриевого производного диэтилового эфира α,β -диацетилянтарной кислоты и металлических производных ацетоуксусного эфира с хлоранилом протекает реакция Михаэля с последующими либо отщеплением хлора, либо лактонизацией.

Библ. ссылок 7.

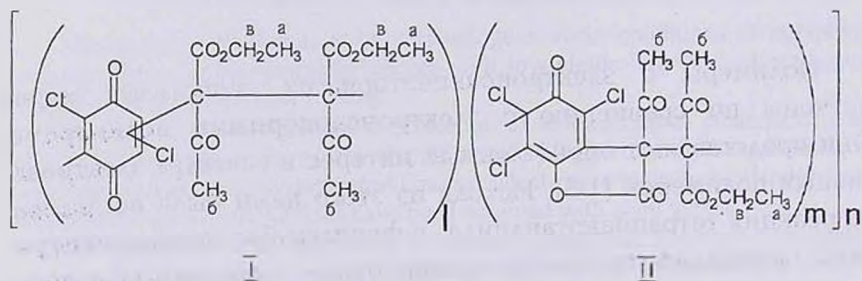
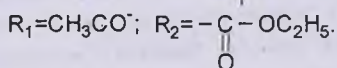
Полимеры с электроноакцепторными свойствами менее изучены по сравнению с электронодонорными полимерами. Они представляют определенный интерес в качестве электроактивных полимеров [1-3]. Исходя из этого нами была исследована реакция тетрацианэтандида, *л*-фенилен-бис-пропандинитрилида, пропандинитрилдида с хлоранилом, приводящая к соответствующим полимерам, содержащим 2,5(6)-дихлор-2,5-циклогексадиен-2,4-дион-3,6(5)диильные группы [4].

В настоящей работе осуществлены реакции диэтилового эфира α,β -диацетилянтарной кислоты (диацетоуксусного эфира) и ацетоуксусного эфира с хлоранилом.

Данные ПМР спектроскопии и элементного анализа свидетельствуют в пользу того, что при взаимодействии хлоранила с динатриевым производным диацетоуксусного эфира параллельно протекают следующие реакции:



где $R=Na^+, K^+$ или $CH_3COONa-CO_2C_2H_5$,

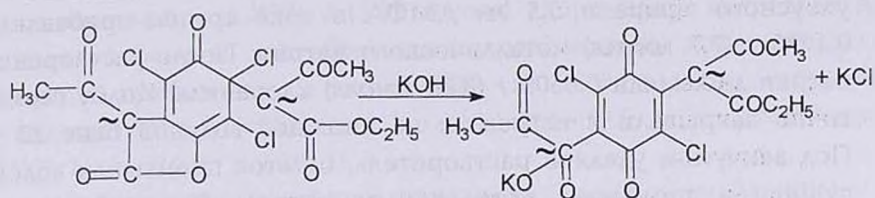


Как видно из схемы, получается поли(2,5(6)-дихлор-2,5-циклогексадиен-1,4-дион-3,6(5)-диилдиэтил-2,3-диацетилбутандиоат-2,3-диил(1)-со-7-ацетил-2,3,5-трихлор-9-оксабицикло(4,3,0)-1,5-нонадиен-4,8-дион-3,7-диилэтил-3-бутаноноат-2,2-диил (II)).

В ПМР спектре этого соединения имеются не полностью разрешенные хим. сдвиги (δ , м.д., $CDCl_3$) протонов: 1,12-1,40 (а), 2,86-3,12 (б) и 3,92-4,30 (в). Найдено, что интегральная интенсивность протонов (б) больше, чем (а) и (в). По интенсивностям

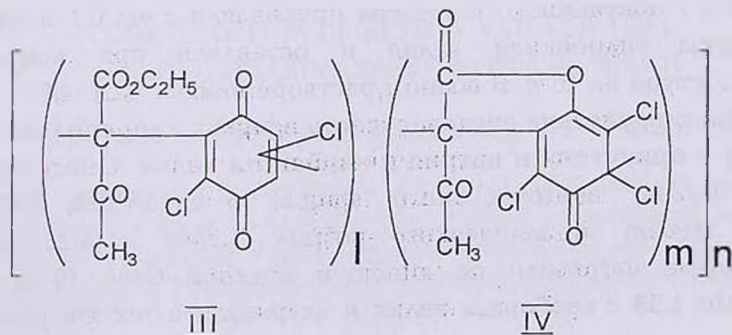
сдвигов протонов рассчитано, что количество $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -групп в полимере составляет в среднем 68 мол. % CH_3CO групп, следовательно, количество лактонных групп составит 32 мол. %. По этим данным рассчитаны в полимере $l=36$ и $m=64$ мол. %, т.е. реакция 1а протекает почти в 1,8 раз быстрее, чем реакции 1 и 2 вместе.

Правильность заключения, сделанного на основе данных ПМР, подтверждается данными элементного анализа: без учета концевых групп в продукте рассчитан %C — 47,3, найдено %C — 47,5 и 48,2. Кроме того, полимер оставлен при комнатной температуре в водном растворе KOH в течение 15 ч и определен ионный хлор в растворе. Найдено %Cl — 4,9, рассчитан %Cl — 5,3 для случая, если нижеследующая реакция протекает полностью.



ИК спектры полимеров, полученных из диацетоуксусного и ацетоуксусного эфиров, почти идентичны. В ИК спектрах (в вазелиновом масле) имеются следующие поглощения, γ , см^{-1} : 730 (C-Cl), 1020-1040, 1170 (C-O), 1310 (=C-O), 1530-1550 и 1600-1630 (хиноновое кольцо), 1710-1730 (C=O).

Согласно данным элементного анализа, полимеры, полученные из ацетоуксусного эфира и хлоранила, содержат 54 мол. % этил-3-бутанонат-2,2-диал-3,5(6)-дихлор-2,5-гексадиен-1,4-дион-2,6(5)-диалльных (III) и 46 мол. % 7-ацетил-2,3,5-трихлор-9-оксацикло(4,3,0)-1,5-нонадиен-4,8-дион-3,7-диалльных (IV) единиц.



Реакции сложных эфиров с хлоранилом проведены в разных условиях, в зависимости от условий реакции характеристические вязкости изменяются от 0,03 до 0,12 дЛ/г.

Экспериментальная часть

Ацетоуксусный эфир марки "ч.д.а." использовали после перегонки, диацетоуксусный эфир получали по [5] и сушили над P_2O_5 под вакуумом. Хлоранил получали и очищали по [6], растворители очищали по [7]. ИК спектры регистрировали на приборе "UR-20". ПМР спектры снимали на приборе "Тесла BS-497" с частотой 100 МГц, внутренний стандарт ГМДС.

Взаимодействие динариевого производного диацетоуксусного эфира с хлоранилом. К раствору 1 г (3,8 ммоль) диацетоуксусного эфира в 5,5 мл ДМФА в токе аргона прибавляли 0,1770 г (7,7 ммоль) металлического натрия. После растворения натрия добавляли 0,9509 г (3,86 ммоль) хлоранила. Колбу герметично закрывали и нагревали на кипящей водяной бане 22 ч. Под вакуумом удаляли растворитель, остаток промывали водой, сушили и промывали петролейным эфиром. Полимер растворяли в хлороформе при нагревании и после охлаждения осаждали петролейным эфиром. Продукт высушивали под вакуумом над P_2O_5 . Полученный полимер растворяется в ДМФА, частично в эфире и спирте. Выход 1,4 г (88%). Найдено, %: С 48,1; Н 3,3; $[\eta] = 0,04$ дЛ/г в ДМФА при 25°. При повторном опыте с дополнительным нагреванием в течение 3,5 ч на масляной бане при 150° из 0,998 г (3,86 ммоль) диацетоуксусного эфира, 0,1780 г (7,74 ммоль) металлического натрия и 0,9500 г (3,86 ммоль) хлоранила получили 1,5 г (98%) продукта. Найдено, %: С 47,5; Н 3,9, $[\eta] = 0,05$ дЛ/г в ДМФА при 25°. К 0,06225 г полученного полимера прибавляли 5 мл 0,1 н водного раствора гидроокиси калия и оставляли при комнатной температуре на 15 ч. В водном растворе найден %Cl -4,9.

Взаимодействие ацетоуксусного эфира с хлоранилом:

а) в присутствии натрия и карбоната калия. Смесь 0,6846 г (5,23 ммоль) ацетоуксусного эфира, 5 мл ДМФА, 0,12045 г (5,24 ммоль) металлического натрия, 1,2900 г (5,28 ммоль) хлоранила нагревали на кипящей водяной бане 10 ч, прибавляли 1,33 г карбоната калия и нагревали в тех же условиях

25 °C, при 120° — 4 ч. Реакционную смесь фильтровали, осадок промывали ДМФА, затем часть растворителя удаляли и полимер осаждали эфиром. Из раствора в ДМФА полимер также переосаждали эфиром. Выход 1,3 г (84%), $[\eta] = 0,05$ дЛ/г в ДМФА при 25°. Найдено, %: С 44,2; Н 2,5.

б) в присутствии карбоната калия. Смесь 5 ммоль хлоранила, 5 ммоль ацетоуксусного эфира, 5 мл ДМФА и 2,1 г карбоната калия нагревали на кипящей водяной бане 48 ч. Полимер переосаждали из раствора в ДМСО смесью эфир-бензол. Выход 1,4 г (95%), $[\eta] = 0,12$ дЛ/г в ДМФА при 25°. Найдено, %: С 44,2; Н 2,4.

в) в присутствии этилата натрия. В атмосфере аргона 0,4410 г (10,6 ммоль) металлического натрия растворяли в 40 мл абс. этилового спирта, прибавляли 0,5530 г (5,04 ммоль) ацетоуксусного эфира, 1,2351 г (5,02 ммоль) хлоранила и нагревали на водяной бане 40 ч с обратным холодильником, затем отгоняли спирт, прибавляли 5 мл ДМФА и нагревали на кипящей водяной бане 24 ч. Выход 1,1 г (75%), $[\eta] = 0,07$ дЛ/г в ДМФА при 25°. Найдено, %: С 45,0; Н 3,1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Армянского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-413).

ԱՅԵՏՈՔԱՅԱԽԱԹԹՎԻ ԷԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ԵՎ α,β -ԴԻԱՅԵՏԻԼՍԱԹԱԹՎԻ ԴԻԷԹԻԼԵՍԹԵՐԻ ՓՈԽԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐԱՆԻԼ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ

Գտնվել է, որ ացետոքացախաթթվի էթիլէսթերի և $\alpha\beta$ -դիացետիլսաթաթթվի դիէթիլէսթերի նատրիումական ածանցյալների փոխազդեցությունը քլորանիլի հետ տեղի է ունենում համաձայն Միլսայի ռեակցիայի և ուղեկցվում է կամ քլորիդ-իոնի անջատմամբ, կամ լակտոնային ցիկլի առաջացմամբ:

THE REACTION OF AETHYL AND ADIETHYL α,β -DIACETYSUCCINATE WITH CHLORANIL

A. H. DURGARYAN, R. H. ARAKELYAN and N. A. DURGARYAN

The reaction of ethyl acetoacetate and diethyl α,β -diacetylsuccinate sodium derivatives with chloranil lead to poly(2,5(6)-dichloro-2,5-cyclohexadien-1,4-dion-3,6(5)-diyl-1,2-diacetyl-1,2-diethoxycarbonyl ethylene-co-7-acetyl-2,3,5-trichloro-9-oxabicyclo[4,3,0]-1,5-nonadien-4,8-dion-3,7-diyl acetylethoxycarbonylmethylene).

Polymers obtained from ethyl acetoacetate and chloranil contains 54 mol% of acetylenethoxycarbonyl ethylene-3,5(6)-trichloro-2,5-hexadien-1,4-dien-2,6(5)-diyle and 46 mol% of 7-acetyl-2,3,5-trichloro-9-oxabicyclo[4,3,0]-1,5-nonadien-4,8-dien-3,7-diyle unites.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Shuchida E., Abe K.* // Adv.Polym.Sci., 1987, v.45, p.113.
- [2] *Хидекель М.Л., Тодрес З.В.* // ЖВХО им.Менделеева, 1978, т.23, №5, с.483.
- [3] *Mulveney J.E., Brand R.A.* // Macromolecules, 1980, v.13, №2, p.244.
- [4] *Дургарян А.А., Аракелян Р.А., Дургарян Н.А., Шагинян К.С.* // ВМС, А, 1990, т.32, №7, с.1425.
- [5] *Вульфсон Н.С.* Препаративная органическая химия, М., 1959, с.622.
- [6] *Beilstein*, 7, s.636.
- [7] *Органикум, М., Мир, т.П, 1979, с.353.*