

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 546.492. 547.3. 547.442.3

ТРЕТ-БУТИЛАЦЕТИЛЕН И ПРОПАРГИЛОВЫЙ СПИРТ
В РЕАКЦИЯХ С СН-КИСЛОТАМИ

Ж. А. ЧОБАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 V 2005

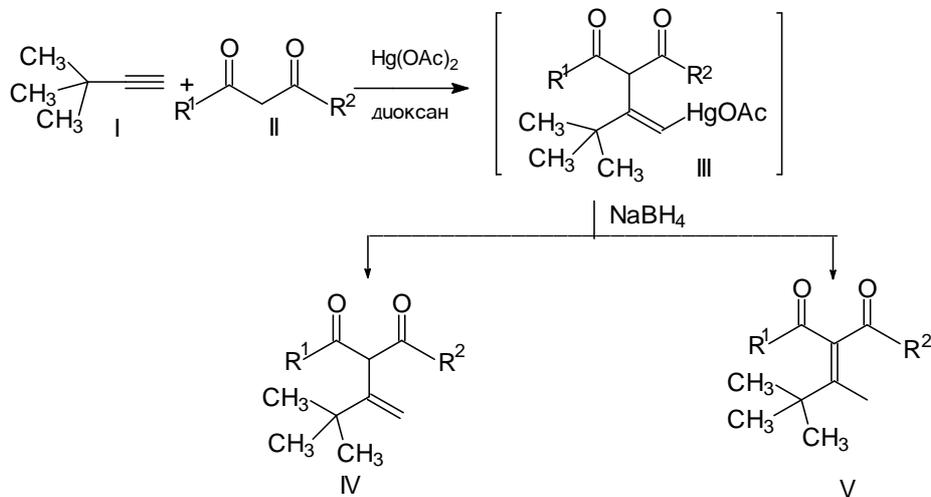
Осуществлено взаимодействие производных ацетиленов с СН-кислотами. Трет-бутилацетилен реагирует с СН-кислотами в диоксане в присутствии ацетата ртути с образованием продуктов винилирования и производных кетонов в соотношении 1:6 (по ГЖХ). Замена диоксана на ДМСО и нагревание реакционной смеси приводят к исключительному получению производных кетонов. Реакция пропаргилового спирта с СН-кислотами приводит к образованию замещенных фуранов.

Табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Ранее были разработаны методы функционализации непредельных систем с использованием СН-кислот в реакциях присоединения при электрофильном содействии ацетата ртути II [1-4]. Так, было показано, что некоторые СН-кислоты в диоксане гладко алкенилируются алкинами, а в ДМСО протекает внутримолекулярная циклизация в результате перемещения π -двойной связи в π -положение с образованием производных фурана [1, 2, 5].

Казалось целесообразным вовлечение в реакцию с СН-кислотами и трет-бутилацетиленов I [6], поскольку в нем отсутствуют атомы водорода у углерода, связанного с терминальной ацетиленовой группой, что исключает возможность вышеуказанной прототропии. Реакцию проводили в диоксане при 60-65°C, используя в качестве СН-кислоты ацетилацетон IIa, этиловый эфир ацетоуксусной кислоты IIб и диэтиловый эфир малоновой кислоты IIв. Восстановление промежуточного ртутьорганического соединения III боргидридом натрия привело к образованию продуктов винилирования IV и производных кетонов V в соотношении 1:6 (по ГЖХ), что объясняется большой термодинамической устойчивостью V вследствие сопряжения дикарбонильной

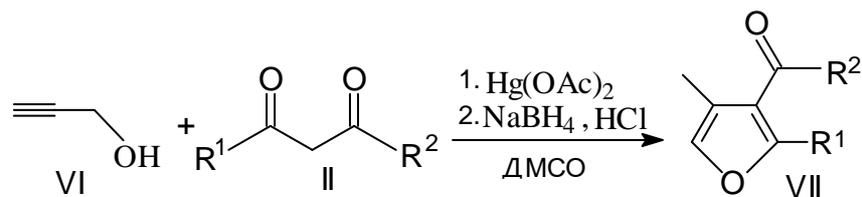
системы с α,β -двойной связью. Вышеприведенные структурные ограничения ацетиленового субстрата, препятствующие дальнейшей изомеризации экзометиленовой двойной связи в β,γ -положение, как это наблюдалось в случае с пропил- и бутилацетиленами [1,2], исключают возможность внутримолекулярной циклизации и образования производных фурана.



где в II, III, IV, V а) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, б) $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$, в) $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$

При применении ацетилацетона IIa в качестве СН-кислоты получается смесь производных кетонов IVa, Va, которая разделена с помощью колоночной хроматографии. Указанная смесь при нагревании в течение 18 ч превращается в сопряженный диенон Va. Аналогичная картина наблюдается и при вовлечении в реакцию этилового эфира ацетоуксусной кислоты IIб как в полярном, так и в неполярном растворителях. Исключительное образование продуктов Va,б,в достигается заменой неполярного диоксана на полярный ДМСО. Все попытки ввести в реакцию с трет-бутилацетиленом димедон и диэтиловый эфир малоновый кислоты в диоксане не увенчались успехом. В ДМСО в реакцию удалось вовлечь лишь диэтиловый эфир малоновый кислоты и выделить смесь изомерных диэтил-2-(1,2,2-триметилпропилиден)- Vв и диэтил-2-[1-(трет-бутил)винил]Vв малонатов, которая разделена с помощью колоночной хроматографии. Дальнейшее нагревание смеси производных кетонов приводит к индивидуальному продукту Vв.

Как и ожидалось, пропаргиловый спирт VI, не имеющий структурных ограничений для дальнейшей изомеризации, как в случае трет-бутилацетилена I, легко реагирует с СН-кислотами II в полярном ДМСО с образованием фурановых производных VII.



где в II, VII а) $R^1=R^2=CH_3$, б) $R^1=CH_3$, $R^2=OC_2H_5$.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР 1H сняты на спектрометре “Mercury-300” (Varian, 300 МГц), ИК спектры – на “UR-20”. ГЖХ анализ осуществлен на приборе “Chrom-5” с пламенно-ионизационным детектором, стеклянная капиллярная колонка 25 м x 0,2 мм, с SE-30, газ-носитель–азот, скорость газа – 30 мл/мин.

Взаимодействие СН-кислот с трет-бутилацетиленом. К 8,0 г (0,025 моля) ацетата ртути в 50 мл диоксана прибавляют по каплям 4,1 г (0,025 моля) трет-бутилацетилена I [6]. Смесь перемешивают 1 ч и прибавляют 0,05 моля соли соответствующей СН-кислоты в 100 мл диоксана. Реакционную массу нагревают при 60-65°C, перемешивают 5 ч и оставляют на 16 ч при комнатной температуре. После этого порциями добавляют 1,0 г (0,026 моля) порошкообразного боргидрида натрия. Смесь перемешивают еще 2 ч, добавляют 100 мл эфира, а через 30 мин – 50 мл воды. Экстрагируют 2x100 мл эфира, сушат сульфатом магния. После удаления эфира сырую смесь разделяют с помощью колоночной хроматографии (силикагель 40/100 мкм, элюент – гептан : эфир, 10:1). Выделено:

1) из 2,3 г (50,0%) смеси IVа и Vа (соотношение по ГЖХ 1:6) 0,28 г 3-[1-(трет-бутил)винил]-2,4 пентандиона (IVа), R_f 0,35 и 1,7 г 3-(1,2,2-триметилпропилиден)-2,4 пентандиона (Vа), R_f 0,65; элюент – гептан : эфир, 1 : 1;

2) из 1,85 г (35,0%) смеси IVб и Vб (соотношение по ГЖХ 1:6), 0,22 г этил-(2-ацетил-3-трет-бутил)-3-бутеноата (IVб), R_f 0,25 и 1,32 г этил-2-ацетил-3,4,4-триметил-2-пентеноата (Vб), R_f 0,75; элюент – гептан : эфир, 1 : 1;

3) 1,39 г (23,0%) смеси IVв и Vв (соотношение по ГЖХ 1:7), 0,15 г диэтил-2-[1-(трет-бутил)винил] малоната (IVв), R_f 0,35 и 1,12 г диэтил-2-(1,2,2-триметилпропилиден)малоната (Vв), R_f 0,65; элюент – гептан : эфир, 1:1. Спектральные характеристики кетоновых производных приводятся в таблице.

Получение фуранов из пропаргилового спирта. 16,0 г (0,05 моля) ацетата ртути растворяют в 60 мл ДМСО, медленно добавляют 2,8 г (0,05 моля) пропаргилового спирта. Смесь перемешивают, добавляют

свежеприготовленную натриевую соль соответствующей СН-кислоты (0,05 моля) в 20 мл ДМСО и нагревают при 65-70°C в течение 8-10 ч. Промежуточное ртутьорганическое соединение восстанавливают порошкообразным боргидридом натрия (0,055 моля), перемешивают 2 ч, добавляют водно-эфирную смесь (2:1), экстрагируют эфиром, сушат сульфатом магния. После удаления растворителя перегонкой получают 3,0 г (43,3%) 2,4-диметил-3-ацетилфурана (VIIa) с т.кип. 83°/11 мм рт ст и 3,1 г (36,9%) 2,4-диметил-3-этоксикарбонилфурана (VIIб) с т.кип. 85°/15 мм рт ст. Спектральные характеристики фурановых производных приводятся в таблице.

Таблица

Спектральные характеристики производных фуранов и кетонов

Соединение	Спектр ИК, ν , $см^{-1}$	Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (J, Гц)
IVa	1580-1625, 3310-3455	1,03с (9H, CH ₃), 2,08с (6H, COCH ₃), 4,98 уш.с. и 5,53уш.с (2H, =CH ₂), 13,45с (1H, OH)
IVб	1590-1630, 3300-3450	1,15с (9H, CH ₃), 1,20г (3H, OCH ₂ CH ₃ , J=6,8), 2,37с (3H, COCH ₃), 3,96уш.с. и 5,53уш.с (2H, =CH ₂), 4,12кв (2H, OCH ₂ CH ₃ , J=6,8), 12,97с (1H, OH)
IVв	1595-1630, 3325-3445	1,17с (9H, CH ₃), 1,20г (6H, OCH ₂ CH ₃ , J=6,8), 3,86уш.с. и 5,63уш.с (2H, =CH ₂), 4,17кв (4H, OCH ₂ CH ₃ , J= 6,8), 14,07с (1H, OH)
Va	1625, 1710	1,05с (9H, CH ₃), 1,95с (3H, =CCH ₃), 2,35с (6H, COCH ₃)
Vб	1620, 1705, 1725	1,10с (9H, CH ₃), 1,17г (3H, OCH ₂ CH ₃ , J=6,8) 2,09с (3H, =CCH ₃), 2,36с (3H, COCH ₃), 4,11кв (2H, OCH ₂ CH ₃ , J=6,8)
Vв	1620, 1710	1,17с (9H, CH ₃), 1,25г (6H, OCH ₂ CH ₃ , J=6,8), 2,22с (3H, =CCH ₃), 4,19кв (4H, OCH ₂ CH ₃ , J=6,8)
VIIa	1560, 1590, 1660	2,13с (3H, OCH=CCH ₃), 2,35 с (3H, OCCH ₃), 2,53 с (3H, COCH ₃), 7,02с (1H,CH)
VIIб	1580, 1620, 1720	1,31г (3H, OCH ₂ CH ₃ , J=7,0), 2,2с (3H, CH ₃), 2,47с (3H, OCCH ₃), 4,22 кв (2H, OCH ₂ CH ₃ , J=7,0), 6,98 с (1H, CH)

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԲՈՒՏԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ՓՈԽԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՇՆ-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Մշակվել է կետոնների ածանցյալների սինթեզի ՇՆ-թթուների և ացետիլենի ածանցյալների փոխազդեցության հիման վրա: Երրորդային բուտիլացետիլենի և ՇՆ-թթուների փոխազդեցությունը դիօքսանում՝ $Hg(OAc)_2$ ներկայությամբ բերում է վինիլացման արգասիքների և կետոնների ածանցյալների առաջացմանը 1:6 հարաբերությամբ: Դիօքսանը փոխարինելով ԴՄՍՕ-ով և ռեակցիոն խառնուրդը տաքացնելով, իրականացվել է բացառապես զուգորդված կետոնային ածանցյալների սինթեզ: Պրոպարգիլ սպիրտը ՇՆ-թթուների հետ փոխազդելով առաջացնում է տեղակալված ֆուրաններ:

THE INTERACTION OF TERT-BUTYLACETYLENE AND PROPARGYL ALCOHOL WITH CH-ACIDS

J. A. CHOBANYAN

New method for the synthesis of derivatives of ketones on the basis of CH-acids and acetylene derivatives has been elaborated. Interaction of tert-butylacetylene with CH-acids in dioxane in presence of $Hg(OAc)_2$ provides vinylation products and derivatives of ketones in ratio 1:6 (by GLC). This may be explained by thermodynamic stability of derivatives of ketones due to conjugation of dicarbonyl system with α,β -double bond. Exceptional formation of derivatives of ketones is achieved by the change of dioxane by DMSO and heating of the reaction mixture. As was expected, propargyl alcohol not having structural limitation for further isomerization, as in case of tert-butylacetylene, easily interacts with CH-acids affording furane derivatives.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баданян Ш.О., Чобанян Ж.А., Тиракян М.Р., Даниелян А.О. // ЖОрХ, 1997, т.33, вып.1, с.27.
- [2] Чобанян Ж.А., Обосян Н.Г., Асланян Г.Х., Даниелян А.О. // Хим. ж. Армении, 2004, т.56, №4, с.91.
- [3] Давтян С.Ж., Алексанян М.Ж., Чобанян Ж.А., Баданян Ш.О. // Арм. хим. ж., 1988, т.41, №4, с.208.
- [4] Давтян С.Ж., Паносян Г.А., Киноян Ф.С., Баданян Ш.О. // ЖОрХ, 1988, т.24, вып.1, с.92.
- [5] Чобанян Ж.А., Баданян Т.Л., Тиракян М.Р., Баданян Ш.О. // ЖОрХ, 1993, т.29, вып.5, с.1067.
- [6] Collier W.L., Macomber R.S. // J.Org.Chem., 1973, v.38, №7, p.1367.