

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №1, 2010 Химический журнал Армении

УДК 547.314

НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ
3-ПЕНТЕН-4-ОЛИДОВ

Л. Х. ГАЛСТЯН, К. С. АВETИСЯН и А. А. АВETИСЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: avetisyan_ks@yahoo.com

Поступило 3 IX 2009

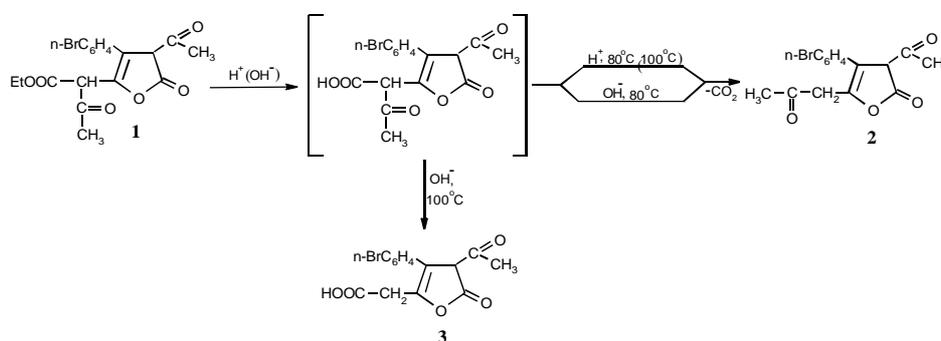
Осуществлен гидролиз 2,5-диацетил-3-*л*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олида в условиях основного и кислотного катализа. Установлено, что в зависимости от условий проведения реакции происходит либо кетонное расщепление ацетоуксусного фрагмента с образованием 2,5-диацетил-3-*л*-бромфенил-3-пентен-4-олида, либо кислотное расщепление с образованием 2-ацетил-3-*л*-бромфенил-5-карбокси-3-пентен-4-олида. Показано, что при бромировании 2,5-диацетил-3-*л*-бромфенил-5-этокси-карбонил-3-пентен-4-олида раствором брома в тетрачлоруглероде при комнатной температуре и соотношении реагентов 1:1, 1:2 образуется 2,5-диацетил-2,5-дибром-3-*л*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олид, а в присутствии хлористого алюминия при -1°C и эквимолярном соотношении реагентов – 2,5-диацетил-3-*л*-бромфенил-5-этоксикарбонил-2,4-пентадиен-4-олид.

Библ. ссылок 3

Ранее на базе промышленных арилтрихлорметилкарбинолов нами были синтезированы 2,5-диацетил-3-арил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олиды [1]. Наличие в этих молекулах таких реакционных центров, как карбонильная группа, лактонное кольцо и сложноэфирная группа, открывает широкие синтетические возможности. Нами было изучено аминирование 2,5-диацетил-3-арил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олидов и показано, что в результате реакции образуются потенциально биологически активные функционально замещенные пирролидоны-2 [2].

В продолжение исследований по изучению химических свойств функционально замещенных 3-пентен-4-олидов нами осуществлен гидролиз 2,5-диацетил-3-*л*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олида (1) в условиях как основного, так и

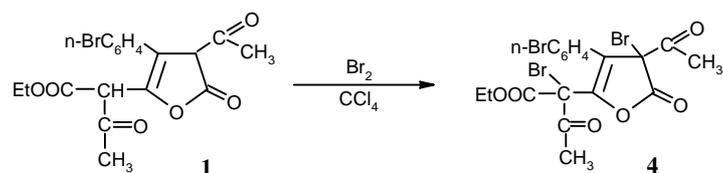
кислотного катализа. Основной гидролиз осуществляли 5% водным раствором NaOH при 100°C и смесью вода-диоксан при 80°C, а кислотный гидролиз – 30% водным раствором HCl в аналогичных условиях. На основании спектральных исследований и физико-химических констант полученных продуктов установлено, что как при основном, так и кислотном гидролизе при 80°C, а также кислотном гидролизе при 100°C происходит кетонное расщепление ацетоуксусного фрагмента соединения **1** с образованием 2,5-диацетил-3-*л*-бромфенил-3-пентен-4-олида (**2**). Основной гидролиз при 100°C приводит к кислотному расщеплению с образованием 2-ацетил-3-*л*-бромфенил-5-карбокси-3-пентен-4-олида (**3**). Поскольку часть молекулы соединения **1** представляет собой ацетоуксусный фрагмент, следовало ожидать кислотного расщепления также в положении 2 цикла, однако ацетильная группа в этом положении остается неизменной, что, по-видимому, обусловлено наличием сопряженной системы в полученном соединении, строение которого доказано спектральным исследованием.



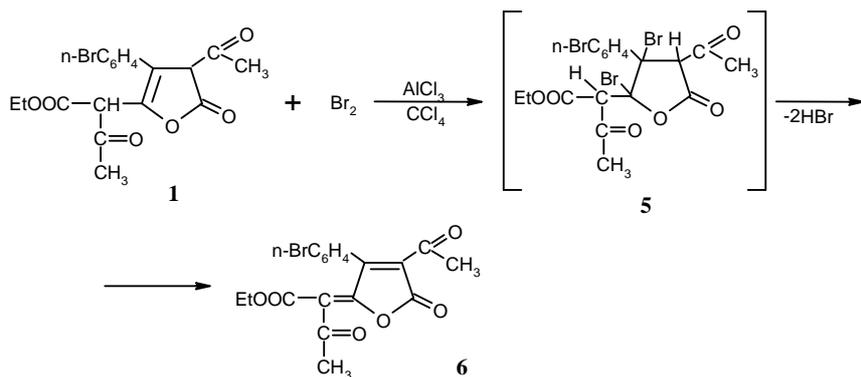
Далее нами изучено bromирование 2,5-диацетил-3-*л*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олида (**1**). Теоретически можно было ожидать конкурентного образования либо продуктов присоединения брома по этиленовой связи, либо продуктов замещения аллильных или кетометильных атомов водорода.

Bромирование соединения **1** осуществлено раствором брома в тетрачлоруглероде при комнатной температуре и соотношении реагентов 1:1, 1:2, а также в присутствии хлористого алюминия при -1°-0°C и эквимолярном соотношении реагентов.

Установлено, что при проведении реакции в отсутствие AlCl₃ происходит замещение аллильных атомов водорода с образованием 2,5-диацетил-2,5-дибром-3-*л*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олида (**4**). Следует отметить, что при соотношении реагентов 1:1 выход целевого продукта намного меньше (почти наполовину), чем при соотношении 1:2, что, по-видимому, связано с образованием смеси моно- и дизамещенных продуктов. Выделить продукт монозамещения в чистом виде нам не удалось.



Изучение реакции бромирования в присутствии хлористого алюминия показало, что при проведении реакции при $-1^{\circ}-0^{\circ}\text{C}$ происходит электрофильное присоединение по этиленовой связи с образованием соединения **5**, которое в условиях реакции дегидробромируется в 2,5-диацетил-3-*p*-бромфенил-5-этоксикарбонил-2,4-пентадиен-4-олид (**6**) по схеме:



Аналогичный ход реакции наблюдался также в работе [3], где, по предположению авторов, образование 5-алкил(арил)-4-бром-3Н-фуран-2-онов при бромировании 5-алкил(арил)-3Н-фуран-2-онов раствором брома в уксусной кислоте происходит через стадии присоединения с последующим дегидробромированием.

Следует отметить, что продуктов электрофильного замещения ароматического кольца в соединении **1** нами не обнаружено, что, по-видимому, связано с дезактивирующим влиянием атома брома или же наличием более реакционноспособных центров в исследуемых молекулах.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре "UR-20" в вазелиновом масле, ЯМР¹H спектры – на спектрометре "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц. Для ТСХ использованы пластинки "Silufol- UV-254". Проявитель – пары йода, УФ облучение.

Синтез 2,5-диацетил-3-*p*-бромфенил-3-пентен-4-олида (2). А) Смесь 0.98 г (0.0024 моля) 2,5-диацетил-3-*p*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олида (**1**) в 5 мл диоксана и 9 мл 30% водного раствора HCl при 80°C (или 100°C) перемешивают 6 ч. После охлаждения реакционную смесь экстрагируют эфиром (3(20)), промывают водой и сушат сульфатом натрия. Растворитель отгоняют,

оставшееся маслообразное вещество перекристаллизовывают из смеси эфир-петролейный эфир (1:4) и получают соединение **2**. Выход 61.7%, т.пл. 104-106°C. R_f 0,73 (этанол-ацетон-гексан, 1:0.5:5). Найдено, %: С 53.24; Н 4.02. C₁₅H₁₃O₄Br. Вычислено, %: С 53.43; Н 3.88. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1780 (C=O Δ^{β,γ}), 1710 (C=O кет.), 1590 (C=C аром.). Спектр ЯМР¹H (CDCl₃ δ, м.д.): 2,13 (с, 3H, CH₃COH), 2,25 (с, 3H, CH₃COCH₂), 3,1 (с, 2H, CH₂), 3,8 (с, 1H, CH-C=C), 7,27-7,55 (м, 4H, C₆H₄).

Б) Смесь 1.96 г (0.0048 моля) 2,5-диацетил-3-*п*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олида (**1**) в 10 мл 1,4-диоксана и 0.29 г (0,0073 моля) 5% водного раствора NaOH перемешивают при 80°C 6 ч. После охлаждения реакцию смесь нейтрализуют 0,1N раствором HCl и растворитель частично отгоняют, остаток экстрагируют эфиром (3x30), промывают водой (3x20), сушат сульфатом натрия и растворитель отгоняют. Оставшееся маслообразное вещество перекристаллизовывают из смеси эфир-петролейный эфир (1:4). Выход соединения **2** 41.8%.

Синтез 2-ацетил-3-*п*-бромфенил-5-карбокси-3-пентен-4-олида (3). Смесь 0.98 г (0.0024 моля) 2,5-диацетил-3-*п*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олида (**1**) и 0.14 г (0.0036 моля) 5% водного раствора NaOH перемешивают при 100°C 6 ч. После охлаждения реакцию смесь нейтрализуют 0,1N раствором HCl, экстрагируют эфиром (3x20), промывают водой (3x20) и сушат сульфатом натрия. Растворитель отгоняют, оставшееся маслообразное вещество перекристаллизовывают из смеси эфир-петролейный эфир (1:4). Выход соединения **3** 87.5%, т.пл. 150-152°C. R_f 0.72 (этанол-ацетон-гексан, 1:0.5:5). Найдено, %: С 49.73; Н 3.14. C₁₄H₁₁O₅Br. Вычислено, %: С 49.58; Н 3.27. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3500-3300 (ОН) 1780 (C=O Δ^{β,γ}), 1700 (C=O кет.), 1590 (C=C аром.). Спектр ЯМР¹H (CDCl₃ δ, м.д.): 2,1 (с, 3H, CH₃CO), 2,90 (с, 2H, CH₂), 3,57 (с, 1H, CH-C=C), 7,2-7,6 (м, 4H, C₆H₄), 11,5 (ш.с, 1H, COOH).

Синтез 2,5-диацетил-2,5-дибром-3-*п*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олида (4). К раствору 0.98 г (0.0024 моля) 2,5-диацетил-3-*п*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-пентен-4-олида (**1**) в 3 мл CCl₄ по каплям добавляют 0.77 г (0.0048 моля) брома в 3 мл в CCl₄, (с такой скоростью, чтобы упавшая капля успела обесцветиться). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 1 ч. После отгонки растворителя оставшееся маслообразное вещество перекристаллизовывают из смеси эфир-петролейный эфир (1:4). Выход соединения **4** 85%, т.пл. 78-80°C. R_f 0.92 (этанол-эфир, 1:1). Найдено, %: С 38.27; Н 2.78; Br 42.14. C₁₈H₁₅O₆Br₃. Вычислено, %: С 38.12; Н 2.66; Br 42.28. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1795 (C=O Δ^{β,γ}), 1735 (C=O сл.эф.), 1715 (C=O кет.), 1650 (C=C). Спектр ЯМР¹H (CDCl₃ δ, м.д.): 1,32 (т, 3H, CH₃-CH₂), 2,2 (с, 3H, CH₃CO-C-C=O), 2,28 (с, 3H, CH₃CO-C-COOEt), 4,1-4,3 (кв, 2H, CH₃-CH₂), 7,1-7,5 (м, 4H, C₆H₄).

Синтез 2,5-диацетил-3-*п*-бромфенил-5-этоксикарбонил-2,4-пентадиен-4-олида (6). К смеси 1.96 г (0.0048 моля) 2,5-диацетил-3-*п*-бромфенил-5-этоксикарбонил-3-

пентен-4-олида (1) и 0.64 г (0.0048 моля) $AlCl_3$ в 15 мл CCl_4 при температуре $-1:0^\circ C$ и перемешивании по каплям добавляют раствор 0.77 г (0.0048 моля) брома в 10 мл CCl_4 . Реакционную смесь перемешивают еще 4 ч, затем добавляют 25 мл воды, отделяют органический слой, водный слой экстрагируют 30 мл CCl_4 , объединенные органические слои промывают водой (2x30), сушат сульфатом натрия и растворитель отгоняют. Оставшееся маслообразное вещество перекристаллизовывают из смеси хлороформ-гексан (1:4) Выход соединения 6 87,6%, т.пл. 100-102 °C. R_f 0.84 (этанол-эфир, 1:1). Найдено, %: C 52.82; H 3.85; Br 16.48. $C_{18}H_{15}O_6Br$. Вычислено, %: C 53,089; H 3.71; Br 19.62. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1800 (C=O с экзометиленовой группировкой), 1755 (C=O $\Delta^{\alpha\beta}$), 1710 (C=O кет.), 1550 (C=C аром.). Спектр ЯМР¹H ($CDCl_3$, (, м.д.): 1,34 (т, 3H, CH_3-CH_2), 2,1 (с, 3H, $CH_3CO-C=C-C_6H_4Br$), 2,24 (с, 3H, $CH_3CO-C-COOEt$), 4,2-4,4 (кв, 2H, CH_3-CH_2), 7,2-7,6 (м, 4H, C_6H_4).

ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3-ՊԵՆՏԵՆ-4-ՕԼԻԴՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Լ. Խ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Կ. Ս. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2,5-դիացետիլ-3-պ-բրոմֆենիլ-5-էթօքսիկարբոնիլ-3-պենտեն-4-օլիդի հիդրոլիզը հիմնային և թթվային կատալիզի պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ կախված ռեակցիայի պայմաններից տեղի է ունենում կամ ացետոքացախաթթվական ֆրագմենտի կետոնային ճեղքում՝ 2,5-դիացետիլ-3-պ-բրոմֆենիլ-3-պենտեն-4-օլիդի առաջացմամբ, կամ թթվային ճեղքում՝ 2-ացետիլ-3-պ-բրոմֆենիլ-5-կարբօքսի-3-պենտեն-4-օլիդի առաջացմամբ: Բրոմացման ռեակցիան բրոմի լուծույթով տետրաքլորաժխածնում սենյակային ջերմաստիճանում և ռեագենտների 1:1 և 1:2 հարաբերությամբ իրականացնելիս առաջանում է 2,5-դիացետիլ-2,5-դիբրոմ-3-պ-բրոմֆենիլ-5-էթօքսիկարբոնիլ-3-պենտեն-4-օլիդ, իսկ ալյումինիումի քլորիդի ներկայությամբ $-1:0^\circ C$ -ում և ռեագենտների էկվիմոլյար քանակությամբ՝ 2,5-դիացետիլ-3-պ-բրոմֆենիլ-5-էթօքսիկարբոնիլ-2,4-պենտադիեն-4-օլիդ:

SOME CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED 3-PENTENE-4-OLIDES

L. Kh. GALSTYAN, K. S. AVETISYAN and A. A. AVETISSYAN

Yerevan State University
1, A. Manoukian str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: avetisyan_ks@yahoo.com

The hydrolysis of 2,5-diacetyl-3-*p*-bromophenyl-5-ethoxycarbonyl-3-pentene-4-olides in base and acid catalyzed conditions has been studied. It has been shown, that depending on

reaction conditions the ketone decomposition of acetoacetic fragment with formation of 2,5-diacetyl-3-*p*-bromophenyl-3-pentene-4-olide, or the acid decomposition – 2-acetyl-3-*p*-bromophenyl-5-carboxy-3-pentene-4-olides takes place. The bromination with bromine solution in tetrachloromethane at room temperature with 1:1 and 1:2 ratio of starting material leads to 2,5-diacetyl-2,5-dibrom-3-*p*-bromophenyl-5-ethoxycarbonyl-3-pentene-4-olide, but in the presence of aluminum chloride at -1-0°C with 1:1 ratio of starting materials leads to 2,5-diacetyl-3-*p*-bromophenyl-5-ethoxycarbonyl-2,4-pentadiene-4-olide.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Лукасян А.О., Галстян Л.Х., Гючов М.Т., Аветисян А.А.* // ЖОрХ, 1989, т.25, вып.8, с. 1716.
- [2] *Галстян Л.Х., Аветисян К.С., Аветисян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2004, т.57, №4, с. 93.
- [3] *Егорова, А.Ю., Седавкина В.А.* // ХГС, 2002, №11, с. 1502.