

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК БССР

С е р и я
химических наук

№ 5

Отдельный оттиск

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА И ТЕХНИКА»
МИНСК 1970

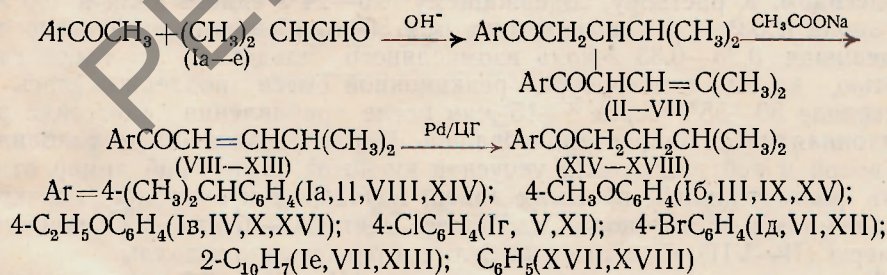
УДК 547.572.6

Л. С. НОВИКОВ, И. Г. ТИЩЕНКО

КОНДЕНСАЦИЯ АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С ИЗОМАСЛЯНЫМ АЛЬДЕГИДОМ

В предыдущем сообщении [1] было показано, что конденсация алкилзамещенных ацетофенонов с изомасляным альдегидом в щелочной среде приводит к образованию димеров, которые при термическом расщеплении в присутствии каталитических количеств безводного ацетата натрия превращаются в соответствующие α, β -непредельные кетоны. В работах [2, 3] по конденсации ацетофенона и β -ацетилнафталина с изомасляным альдегидом в щелочной среде указывается на образование в качестве основных продуктов реакции 1,5-дикетонов, которые при нагревании, по мнению авторов, расщепляются на ариллафитический и α, β -непредельный кетоны. Приписывание конечному продукту конденсации вышеназванных кетонов с изомасляным альдегидом структуры 1,5-дикетона как продукта присоединения по Михаэлю ариллафитического кетона к промежуточно образующемуся α, β -непредельному кетону следует считать ошибочным, так как при термическом расщеплении образующихся продуктов конденсации изомасляного альдегида с ацетофеноном, его гомологами и β -ацетилнафталином мы ни в одном случае не наблюдали образования ариллафитических кетонов. Единственными продуктами термической деполимеризации при этом оказались α, β -непредельные кетоны, которые при хранении заметно димеризуются; более быстрая димеризация их может быть проведена в условиях, идентичных конденсации исходных компонентов. Принимаемые, таким образом, авторами продукты конденсации за 1,5-дикетоны представляют собой близкие к ним по строению димеры жирноароматических α, β -непредельных кетонов, строение которых было доказано с помощью спектров ЯМР [4].

В настоящем сообщении приводятся данные по синтезу арилалифатических α , β -непредельных кетонов и их димеров конденсацией гомологов ацетофенона и 2-ацетилнафталина (Ia—e) с изомасляным альдегидом в щелочном растворе метанола:



Выход димеров при конденсации отмеченных выше арилатифатических кетонов находится в прямой зависимости от концентрации щелочи

Таблица
Влияние концентрации щелочи на выход димеров (II—VII)
и α , β — непредельных кетонов (VIII—XIII)

Колич. KOH, г в 100 мл метано- ла	Выход димеров, %						Выход кетонов, %					
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
8	—	52	—	75	77	—	—	37	—	49	54	—
10	—	57	82	83	79	—	—	41	57	54	55	—
12	87	62	87	89	82	—	77	44	61	58	57	—
14	—	88	89	91	86	—	—	63	62	59	60	—
16	95	90	92	92	89	45	84	64	64	60	62	27
18	96	93	93	95	92	—	85	66	65	62	65	—
20	97	97	93	97	94	68	86	70	65	63	66	41
22	98	97	85	95	95	81	87	70	60	62	67	49
24	98	87	82	—	—	90	87	62	57	—	—	54

Примечание. Для получения димеров II—IV и V—VII взято соответственно 0,3 и 0,2 г-моль ариалифатического кетона; синтез VII осуществлялся в 150 мл метанола.

и, как правило, возрастает с повышением ее содержания в спиртовом растворе (табл. 1).

Каталитическое гидрирование полученных α , β -непредельных кетонов (VIII—XIII) в циклогексене (ЦГ) в присутствии палладиевого катализатора приводит к образованию соответствующих предельных жирноароматических кетонов (XIV—XVIII). Характерно, что галогензамещенные изобутилиденацетофеноны (XI, XII) одновременно избирательным восстановлением подвергаются гидрогенолизу, в результате которого атомы галогена в ароматическом ядре замещаются на водород с образованием изокапрофенона (XVII, XVIII).

В ИК-спектрах кетонов (VIII—XIII) в области частот валентных колебаний сопряженных карбонильной группы (ν_{CO}) и алифатической двойной связи ($\nu_{C=C}$) имеются две полосы поглощения при 1690—1680 и 1615—1610 cm^{-1} , которые следует отнести соответственно к ν_{CO} и $\nu_{C=C}$.

Характеристика полученных соединений приведена в табл. 2.

Экспериментальная часть

Вводимые в реакцию конденсации с изомасляным альдегидом ариалифатические кетоны (Ia—д) получены по Фриделю—Крафтсу из соответствующих гомологов бензола и хлористого ацетила; Ie получен ацилированием нафталина в нитробензоле [5].

Конденсация ариалифатических кетонов (Ia—e) с изомасляным альдегидом. К раствору, содержащему 20—24 г едкого кали в 100 мл метанола и 0,2—0,3 г-моль кетона, при 50° прибавляли, интенсивно перемешивая, 0,25—0,35 г-моль изомасляного альдегида с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась в интервале 50—55°. Через 5—15 мин после прибавления альдегида реакционная масса закристаллизовалась. После охлаждения ее разбавляли водой и нейтрализовали уксусной кислотой. Выпавший димер отделяли фильтрованием, промыли водой, метанолом и очистили перекристаллизацией из метанола или смеси метанол—бензол. Полученные димеры (II—VII) представляют белые игольчатые кристаллы.

Термическое расщепление димеров (II—VII). 0,2 г-моль димера нагревали в вакууме 2—3 мм при температуре 200—220° в присутствии 4 г безводного ацетата натрия и одновременно отгоняли образующийся

Таблица 2

Свойства и данные анализов синтезированных соединений (II—XVII)

№ соединения	Ag	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель), кип., °C (мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
						найд.	выч.	C	H		C	H
II	4-(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ -	98	106—108,5 (метанол—бензол)	—	—	—	—	83,41; 83,55	9,39; 9,51	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	83,33	9,28
III	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ -	97	116—116,5 (метанол—бензол)	—	—	—	—	76,25; 76,40	7,70; 7,85	C ₂₉ H ₃₂ O ₄	76,47	7,84
IV	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ -	93	111—111,5 (метанол—бензол)	—	—	—	—	77,26; 77,31	8,28; 8,35	C ₂₉ H ₃₀ O ₄	77,06	8,25
V	4-ClC ₆ H ₄ -	97	161—161,5 (метанол—бензол)	—	—	—	—	68,75; 68,89	6,06; 6,15	C ₂₄ H ₂₆ Cl ₂ O ₂	69,06	6,23
VI	4-BrC ₆ H ₄ -	95	162—162,5 (метанол—бензол)	—	—	—	—	56,62; 56,80	4,86; 4,99	C ₂₄ H ₂₈ Br ₂ O ₂	56,91	5,14
VII	2-C ₁₀ H ₇ -	90	135—136 (эфир—метанол)	—	—	—	—	85,87; 86,00	7,32; 7,29	C ₃₂ H ₃₂ O ₄	85,71	7,14
VIII	4-(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ -	87	141—142 (2)	0,9559	1,5313	69,93	67,42	83,51; 83,60	9,33; 9,46	C ₁₅ H ₂₀ O	83,33	9,28
	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ -	70	123—125 (0,5)	1,0532	1,5562	62,27	59,82	76,20; 76,35	7,75; 7,90	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	76,47	7,84
IX	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ -	65	40—41 (петр. эф.)	—	—	—	—	76,90; 77,11	8,28; 8,37	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	77,06	8,25
X	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ -	63	135—137 (0,5)	—	—	—	—	68,75; 68,88	6,00; 6,09	C ₁₃ H ₁₈ ClO	69,06	6,23
XI	4-ClC ₆ H ₄ -	67	46—47 (метанол)	—	—	—	—	56,75; 56,79	5,10; 5,25	C ₁₂ H ₁₃ BrO	56,91	5,14
XII	4-BrC ₆ H ₄ -	74	36—37 (петр. эф.)	—	—	—	—	85,85; 85,99	7,09; 7,12	C ₁₆ H ₁₆ O	85,71	7,14
XIII	2-C ₁₀ H ₇ -	86	139—141 (2)	—	—	—	—	82,29; 82,41	9,81; 9,94	C ₁₆ H ₂₃ O	82,57	10,09
XIV	4-(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ -	65	41—42 (петр. эф.)	0,9460	1,5075	68,58	67,88	75,60; 75,80	8,70; 8,65	C ₁₉ H ₁₈ O ₂	75,72	8,74
XV	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ -	82	107—108 (0,5)	1,0288	1,5315	61,94	60,29	76,08; 76,29	9,00; 9,15	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	76,36	9,09
XVI	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ -	70	132—135 (1)	—	—	—	—	81,95; 82,05	9,20; 9,01	C ₁₂ H ₁₆ O	81,81	9,09
VII	C ₆ H ₅ -*	70	31—32 (петр. эф.) 84—85 (1)	—	1,5325	—	—	—	—	—	—	—

* По данным [6], т. кип. 143—148° (20 мм), n_D^{20} 1,5330; семикарбазон — т. пл. 150—151° (145—146°).

в результате деполимеризации α , β -непредельный кетон. Выход 60—89% на взятый димер. 2, 4-Динитрофенилгидразоны полученных кетон (VIII—XIII) — красно-оранжевые кристаллы (из смеси хлороформа с метанолом). VIII — т. пл. 135—136°. Найдено, %: N 14,38; 14,25. $C_{21}H_{24}N_4O_4$. Вычислено, %: N 14,14. IX — т. пл. 158—159°. Найдено, %: N 14,31; 14,35; $C_{19}H_{20}N_4O_5$. Вычислено, %: N 14,58. X — т. пл. 143—144°. Найдено, %: N 14,14; 14,35. $C_{20}H_{22}N_4O_5$. Вычислено, %: N 14,07. XI — т. пл. 162—163°. Найдено, %: N 14,22; 14,34. $C_{18}H_{17}ClN_4O_4$. Вычислено, %: N 14,41. XII — т. пл. 179—180°. Найдено, %: N 12,66; 12,80. $C_{18}H_{17}BrN_4O_4$. Вычислено, %: N 12,93. XIII — т. пл. 208—209°. Найдено, %: N 14,00; 14,12. $C_{22}H_{20}N_4O_4$. Вычислено, %: N 13,86.

Каталитическое гидрирование α , β -непредельных кетонов (VIII—XIII). Смесь 0,03 г-моль кетона, 80 мл циклогексена и 0,3—0,5 г палладиевой черни кипятили с обратным холодильником в течение 30—40 час. после чего катализатор отфильтровали, а остаток после удаления избытка циклогексена и образовавшегося бензола разогнали в вакууме. Семикарбазоны предельных кетонов (XIV—XVIII) — белые кристаллы (из этанола). XIV — т. пл. 147—148°. Найдено, %: N 15,29; 15,52. $C_{16}H_{25}N_3O$. Вычислено, %: N 15,25. XV — т. пл. 133—133,5°. Найдено, %: N 15,99; 16,16. $C_{14}H_{21}N_3O_2$. Вычислено, %: N 15,97. XVI — т. пл. 161,5—162°. Найдено, %: N 15,09; 15,29. $C_{15}H_{23}N_3O_2$. Вычислено, %: N 15,16. XVII—XVIII — т. пл. 145—145,5°. Найдено, %: N 18,21; 18,32. $C_{13}H_{19}N_3O$. Вычислено, %: N 18,02.

ИК-спектры полученных α , β -непредельных кетонов (VIII—XIII) сняты на спектрофотометре UR-20 в области 1800—800 cm^{-1} (призма NaCl). Для соединений VIII, IX использовалась жидкая пленка (толщина поглощающего слоя 0,005 мм), для остальных приведенных веществ использовались 0,1 М растворы в CCl_4 при толщине поглощающего слоя 0,26 мм.

Таким образом, конденсацией гомологов ацетофенона и 2-ацетилнафталина с изомасляным альдегидом в щелочном растворе метанола получены α , β -непредельные кетоны жирноароматического ряда.

Литература

1. Тищенко И. Г., Новиков Л. С., Станишевский Л. С. Вестн АН БССР, сер. хим. наук, № 4, 90, 1968.
2. Тиличенко М. Н. ЖОХ, 25, 2503, 1955.
3. Тиличенко М. Н., Харченко В. Г. ЖОХ, 32, 1192, 1962.
4. Apet R. J. Org. Chem., 26, 246, 1961.
5. Ривкин С. М. ЖОХ, 5, 280, 1935.
6. Слов. орг. соед., 2, 422.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило в редакцию
6.1 1969