

123

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**ЖУРНАЛ
ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

Том V

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

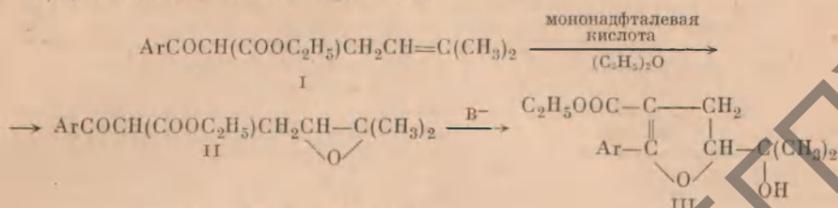


ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Ленинград · 1969

ПОЛУЧЕНИЕ β -КАРБАЛКОКСИ- γ -КЕТООКИСЕЙ
С ПОДВИЖНЫМ АТОМОМ ВОДОРОДА
В БОКОВОЙ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ

С. Эль-Кадри, Б. А. Ершов

В ряде работ одним из нас было установлено, что α -окиси (II), имеющие подвижный атом водорода, как правило, изомеризуются в условиях их получения в 4,5-дигидрофураны (III) [1]. В настоящей работе нам впервые удалось получить β -карбалкокси- γ -кетоокиси (IIа и б), которые при обработке раствором этилата натрия или триэтиламина в этаноле превращаются в 4,5-дигидрофураны (IIIа и б). Перегрушировка медленно протекает и в отсутствие катализаторов, а также во время хроматографирования соединений (II) на окиси алюминия и силикагеле.



а) Ar = C₆H₅; б) Ar = CH₃OC₆H₄.

Выделение окисей (II) и дигидрофуранов (III) проведено методом препаративной ТСХ (тонкослойной хроматографии) на нейтральной окиси алюминия III степени активности в системе гексан—ацетон (8 : 2). Выход «сырых» продуктов составляет 80—90%, однако при хроматографировании вследствие высокой лабильности веществ удается выделить лишь 15—20% (ср. [2]).

Значительное различие в устойчивости β -карбалкокси- γ -кетоокисей (II) и их гомологов — γ -карбалкокси- δ -кетоокисей [3] следует объяснить большей скоростью образования пятичленных циклов по сравнению с шестичленными в рассматриваемом ряду соединений (ср. [4]).

Этиловый эфир 4-метил-4-бензоил-3,4-эпоксипентакарбоновой кислоты (IIа), n_D^{20} 1.5060; R_f 0.62. Спектр ПМР* (20% раствор в пиридине): 1.08 (т, $J=7$ гу, 3H); 1.00 с, 1.16 с, (1 : 2), (6H); 2.37 (г. л, 2H); 3.00 (уш. т, $J=5$ гу, 1H); 4.25 (к, $J=7$ гу, 2H); 5.20 (т, $J=7$ гу, 1H) (исчезает при дейтерировании). ИК-спектр (см^{-1}): 1745 (COOR-валентные) и 1695 (COAr-валентные), о. с. Найдено %: С 69.50, 69.42; Н 7.47, 7.34. С₁₆H₂₀O₄. Вычислено %: С 69.56; Н 7.25.

Этиловый эфир 4-метил-4-анисоил-3,4-эпоксипентакарбоновой кислоты (IIб), n_D^{20} 1.5240; R_f 0.44. Спектр ПМР (20% раствор в пиридине): 1.00 с, 1.10 с, (1 : 2), (6H); 1.10 (т, $J=7$ гу, 3H); 2.30 (г. л, 2H); 2.80 (т, $J=5$ гу, 1H); 3.50 с (3H); 3.93 (к, $J=7$ гу, 2H); 4.65 (т, $J=7$ гу, 1H) (исчезает при дейтерировании). ИК-спектр (см^{-1}): 1735 (COOR-валентные) и 1689 (COAr-валентные), о. с. Найдено %: С 66.46, 66.59; Н 7.25, 7.32. С₁₇H₂₂O₅. Вычислено %: С 66.66; Н 7.19.

Обе окиси (II) содержат следы продуктов изомеризации — дигидрофуранов (III).
2-Фенил-3-карбэтоксипентан-5- α -оксипропил-4,5-дигидрофуран (IIIа), т. кип. 155—156° (1 мм), n_D^{20} 1.5430; R_f 0.45. Спектр ПМР (20% раствор в ССl₄): 1.16 (т, $J=7$ гу, 3H); 1.16 с (6H); 2.92 (г. л, 2H); 3.00 с, (OH); 4.13 (к, $J=7$ гу, 2H); 4.50 (к, $J_1=10$ гу, $J_2=9$ гу, 1H); 7.45 (г. л, 3H); 7.80 (г. л, 2H). ИК-спектр (см^{-1}): 1700 (COOR-валентные) и 1635 (C=C-валентные), о. с. Найдено %: С 69.25, 69.21; Н 7.67, 7.60. С₁₆H₂₀O₄. Вычислено %: С 69.56; Н 7.25.

2-4-Метоксифенил-3-карбэтоксипентан-5- α -оксипропил-4,5-дигидрофуран (IIIб), т. пл. 71—72° (из бензола-гексана), R_f 0.26. Спектр ПМР (5% раствор в пиридине): 1.08 (т, $J=7$ гу, 3H); 1.28 с, (3H); 1.34 с, (3H); 3.17 (г. л, 2H); 3.50 с, (3H); 4.03 (к, $J=7$ гу, 2H); 4.52 (к, $J_1=9$ гу, $J_2=8$ гу, 1H); 4.80 (уш. с., OH). ИК-спектр (см^{-1}): 1685 (COOR-валентные) и 1610 (C=C-валентные), о. с. Найдено %: С 66.47, 66.40; Н 7.42, 7.28. С₁₇H₂₂O₅. Вычислено %: С 66.66; Н 7.19.

Литература

- [1] Б. А. Ершов, О. А. Ермаков, З. Г. Леус, Т. И. Темникова, ЖОрХ, 5, 1190 (1969); Г. Эль-Наггар, Б. А. Ершов, ЖОрХ, 5, 1368 (1969). — [2] Y. Gaoji, J. Chem. Soc., 1968C, 2925. — [3] Б. А. Ершов, З. Г. Леус, Т. И. Темникова, ЖОрХ, 4, 1412 (1968). — [4] А. С. Книре, С. J. Stirling, J. Chem. Soc., 1968B, 67.

Поступило 28.1.1969 г. Ленинградский государственный университет

* Везде δ , м. δ . Сокращения: с — синглет, т — триплет, к — квадруплет, г. л. — группа линий, уш — уширенный.

О КОНДЕНСАЦИИ АРИЛАЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С ИЗОМАСЛЯНЫМ АЛЬДЕГИДОМ

И. Г. Тищенко, Л. С. Новиков

В работах [1, 2] высказано утверждение, что при взаимодействии ацетофенона и β -ацетилнафталина с изомасляным альдегидом в щелочной среде в качестве основных продуктов реакции образуются 1,5-дикетоны. Предлагая для образующихся соединений структуру 1,5-дикетонов, авторы основывались на данных элементарного анализа и аналогиях по взаимодействию жирноароматических кетонов с другими альдегидами, изученных ими ранее.

Изучая реакцию конденсации ацетофенона и его гомологов с изомасляным альдегидом [3], мы имели возможность, однако, убедиться, что данная реакция приводит к образованию не 1,5-дикетонов, а близких к ним по строению димеров изобутилиден-ацетофенона и его гомологов, которые при термическом расщеплении в присутствии ацетата натрия образуют в качестве единственных продуктов деполимеризации соответствующие α, β -непредельные кетоны с выходом до 90%. Ариллалифатические кетоны, которые должны были выделяться при разложении 1,5-дикетонов, среди продуктов распада ни в одном случае нами не наблюдались. Полученные α, β -непредельные кетоны в щелочной среде снова димеризуются в первоначальные продукты. Строение димера, образующегося при конденсации ацетофенона с изомасляным альдегидом, достаточно убедительно аргументировано в работах [4, 5].

Литература

- [1] М. Н. Тищенко, ЖОХ, 25, 2503 (1955). — [2] М. Н. Тищенко, В. Г. Харченко, ЖОХ, 32, 1492 (1962). — [3] И. Г. Тищенко, Л. С. Новиков, Л. С. Станишевский, Изв. АН БССР, сер. хим., 1968, № 4, 90. — [4] K. Kulka, R. J. Eislerle, J. A. Rogers, F. W. Richter, J. Org. Chem., 25, 270 (1960). — [5] R. A. net, J. Org. Chem., 26, 246 (1961).

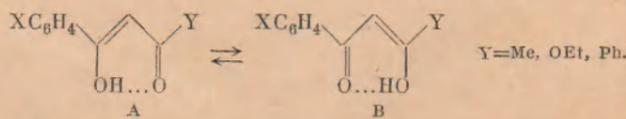
Поступило 31.III.1969 г.

Белорусский государственный университет
имени В. И. Ленина

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА ЕНОЛ-ЕНОЛЬНОЕ РАВНОВЕСИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ ЕНОЛЬНОГО ПРОТОНА В НЕКОТОРЫХ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

В. А. Гиндин, Е. Е. Емелина, Б. А. Ершов, Г. Клозе,
А. И. Кольцов, Н. Н. Шапетько

До сих пор при рассмотрении влияния заместителя на химический сдвиг енольного протона и прочность внутримолекулярной водородной связи в β -дикарбонильных соединениях не принималось во внимание енол-енольное равновесие $A \rightleftharpoons B$.



Ввиду быстрого обмена между цис-енольными формами А и В наблюдаемый химический сдвиг енольного протона $\delta = \delta_a p_a + \delta_b p_b$, где δ_a и δ_b — химические сдвиги протонов в формах А и В, а p_a и p_b — доли этих форм. Влияние характера заместителя в общем случае обусловлено как изменением химических сдвигов (δ_a и δ_b), так и изменением содержания форм А и В. Следовательно, существует возможность получения