

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК БССР

Серия
химических наук

№ 4

отдельный оттиск

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА И ТЕХНИКА» 1968г

УДК 547.384

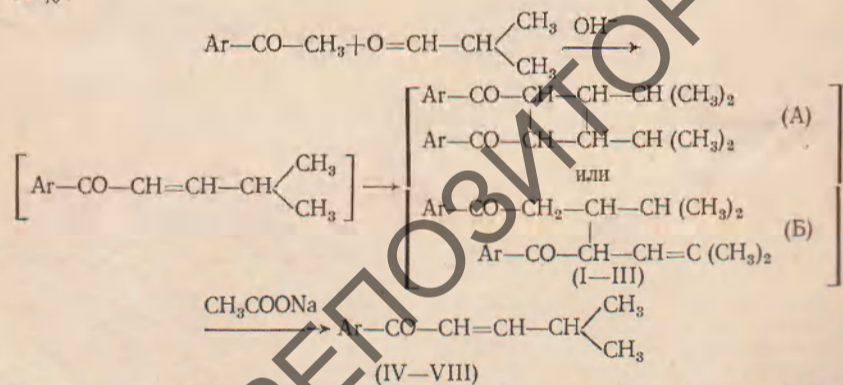
И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. НОВИКОВ, Л. С. СТАНИШЕВСКИЙ

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОБУТИЛИДЕНАЦЕТОФЕНОНА

В предыдущем сообщении [1] было показано, что альдольно-кетоновая конденсация ацетофенона и его гомологов с уксусным альдегидом в щелочной среде при температуре -15 — $+10^\circ$ может быть с успехом использована для синтеза жирно-ароматических α,β -непредельных кетонов. Однако распространить эту реакцию на получение гомологов изобутилиденацетофенона в условиях пониженной температуры оказалось невозможным вследствие малого выхода непредельного кетона. В связи с тем, что гомологи изобутилиденацетофенона в ряде случаев используются в синтетических целях, представлялось интересным подобрать условия получения их альдольно-кетоновой конденсацией соответствующих производных ацетофенона с изомасляным альдегидом.

В настоящей работе показано, что реакция конденсации 4-метил-, 4-этил-, 3,4-диметил-, 2,5-диметил и 2,4-диметилацетофенона с изомасляным альдегидом в щелочной среде в растворе метанола может быть использована в качестве удобного метода синтеза гомологов изобутилиденацетофенона с выходом до 82%.

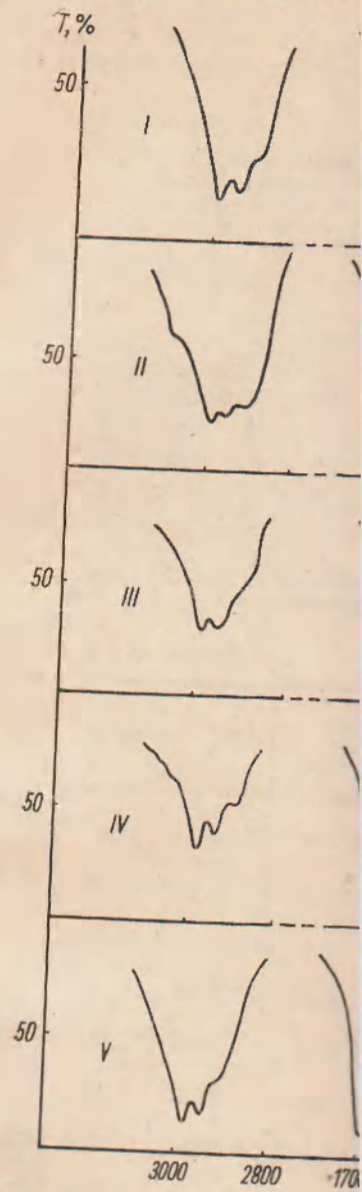
Эта реакция протекает аналогично конденсации самого ацетофенона с изомасляным альдегидом [2] через образование димера циклобутановой структуры (А) или же структуры (Б) [3]. При термическом расщеплении в присутствии безводного ацетата натрия полученные димеры, выход которых в подобранных нами условиях составлял 92—98%, превращаются в соответствующие α,β -непредельные кетоны (IV—VIII) с выходом 65—82%:



(I, IV) Ar=4-CH₃C₆H₄; (II, V) Ar=4-C₂H₅C₆H₄; (III, VI) Ar=3,4-(CH₃)₂C₆H₃;
(VII) Ar=2,5-(CH₃)₂C₆H₃; (VIII) Ar=2,4-(CH₃)₂C₆H₃.

В случае 4-метил-, 4-этил- и 3,4-диметилацетофенона были выделены димеры (I—III). Для 2,5-диметил- и 2,4-диметилацетофенона продукты димеризации в чистом виде не выделялись, а непосредственно после удаления щелочи и непрореагировавшего кетона термически деполимеризовались в α,β -непредельные кетоны.

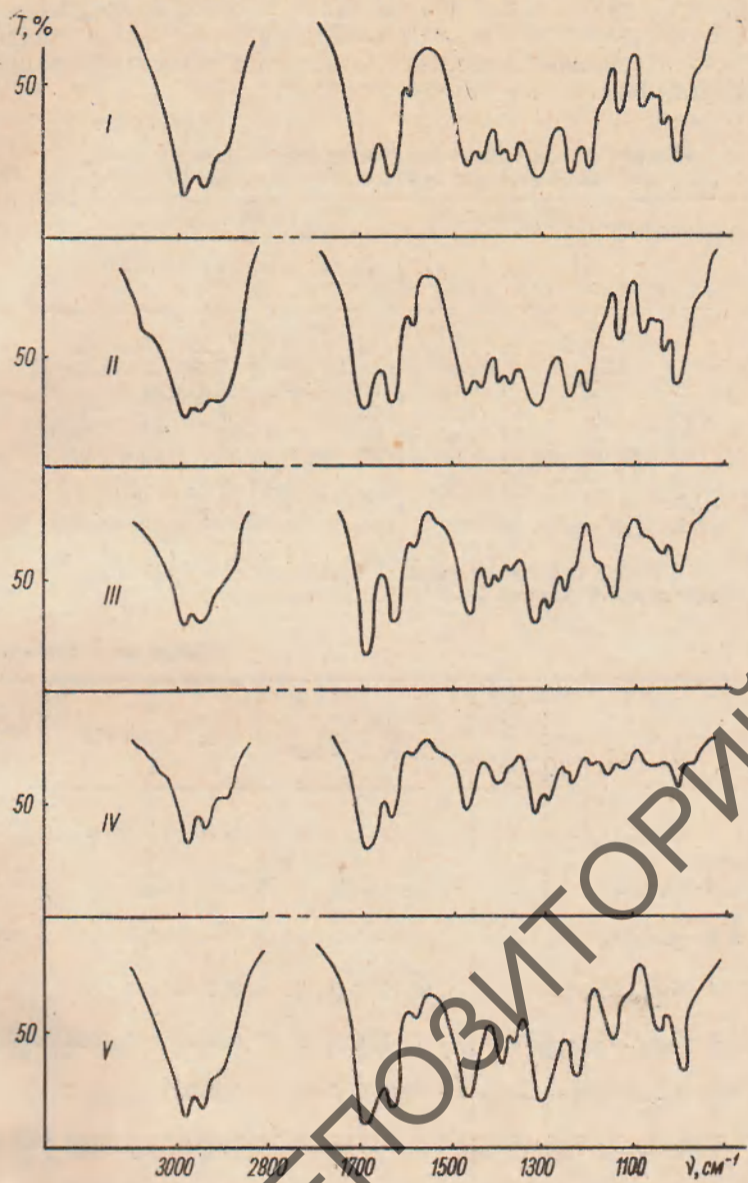
В работе приведены оптимальные условия синтеза, полученные из ряда опытов. Выход



ИК-спектры
I — изобутилен-4-метилацетофенон;
II — изобутилен-4-этилацетофенон;
III — изобутилен-3,4-диметилацетофенон;
IV — изобутилен-2,5-диметилацетофенон;
V — изобутилен-2,4-диметилацетофенон

на и их димеров (табл. 1) сильно зависят от природы заместителя, в котором проводится реакция. Введение в реакцию большего количества димера, а следовательно и его димеров, существенно не сказывается на выходе димера, а следовательно и его димеров.

В работе приведены оптимальные условия проведения конденсации, полученные из ряда опытов. Выход производных изобутилиденацетофено-



ИК-спектры пропускания:

I — изобутилиден-4-метилацетофенон; II — изобутилиден-4-этилацетофенон;
 III — изобутилиден-3,4-диметилацетофенон; IV — изобутилиден-2,5-диметилацетофенон;
 V — изобутилиден-2,4-диметилацетофенон

на и их димеров (табл. 1) сильно зависит от концентрации щелочи и растворителя, в котором проводится реакция конденсации. Установлено, что на моль замещенного ацетофенона, вводимого в реакцию конденсации с изомасляным альдегидом, требуется 0,85—1,2 моль щелочи. Снижение количества последней ниже приведенного, как правило, сказывается на понижении выхода димера, а следовательно, и α , β -непредельного кетона. Введение в реакцию большего количества щелочи по сравнению с приведенным существенно не сказывается на выходе димера, но способствует

более быстрому образованию его. Наиболее подходящим растворителем для проведения реакции конденсации оказался метанол.

Строение полученных α, β -непредельных кетонов было доказано избирательным гидрированием их над палладиевой чернью в циклогексене [4] до соответствующих предельных кетонов, а также при помощи ИК-спектров (рисунок).

Таблица 1
Влияние концентрации щелочи на выход димеров (I—III) и α, β -непредельных кетонов (IV—VIII) при 50—52 °С

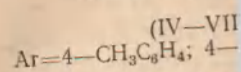
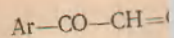
A	Выход димеров, %			Выход кетонов, %				
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
8	74,5	—	64	52	—	41,5	73,5	62
10	84	—	85	58,5	—	55,5	77	65
12	86	46	89,5	60	35	58,5	78,5	67,5
14	90	53	92	63	40	60	79	72
16	92	66	93,5	65	49,5	61	82	80,5
18	92	70	96,5	65	52,5	63	82	80,5
20	—	79	97	—	59,5	63,5	—	—
22	—	93	97	—	69,5	63,5	—	—
24	—	98	—	—	73,5	—	—	—

Примечание. В графе A приведено $\text{KOH}/0,3$ моль замещенного ацетофенона + 100 мл метанола.

Свойства и данные анализов

№ соединения	Ar	выход, %	Т. пл. (бензол-метанол) Т. кип. (P в мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		MR. вычис.
I	<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ —	92	129,5—130	—	—	—	—	—
II	<i>n</i> -C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ —	98	108—108,5	—	—	—	—	—
III	3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	97	127—127,5	—	—	—	—	—
IV	4-CH ₃ C ₆ H ₄ —	65	110—112 (0,5)	0,9709	1,5395	60,16	58,18	—
V	4-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ —	73,5	117—118 (0,5)	0,9672	1,5346	64,97	62,79	—
VI	3,4-(CH ₂) ₂ C ₆ H ₃ —	63,5	127—129 (0,6)	0,9759	1,5434	65,26	62,79	—
VII	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	82	112—114 (0,5)	0,9599	1,5330	65,29	62,79	—
VIII	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	80,5	115—116 (0,5)	0,9654	1,5342	65,00	62,79	—
IX	4-CH ₃ C ₆ H ₄ —*	84	85—86 (0,3)	0,9475	1,5105	60,20	58,73	—
X	4-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ —	86	95—96 (0,3)	0,9412	1,5095	64,75	63,35	—
XI	3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	80,5	88—89 (0,3)	0,9511	1,5180	64,99	63,35	—
XII	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	69	105—106 (0,6)	0,9471	1,5140	64,72	63,35	—
XIII	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ —	79	82—84 (0,3)	0,9486	1,5120	64,52	63,35	—

* По данным [6] т. кип. 156—157° (14 мм); семикарбазон — т. пл. 178—179°.

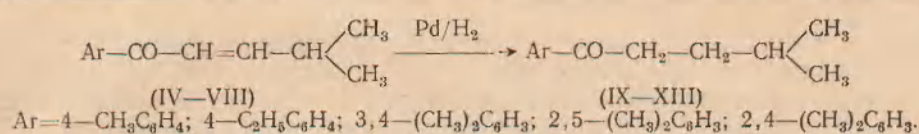


Интенсивные по
кетонов (IV—VII
пряженной карбон
(IX—XIII), получе
са поглощения C=
дельных кетонов по
=C— с карбониль
Характеристики:

Исходные кето
вующих алкилбен
станты: 4-метила
тофенон: т. кип. 1
124° (20 мм), n_D^{20} 1
1,5328, 2,4-димет
Конденсация
тил- и 2,4-дим

синтезированных со

Найдено, %	Формула	
	C	H
82,64	8,62	C ₂₆ F
82,76	8,75	C ₂₆ F
83,10	9,07	C ₂₈ F
83,27	9,13	C ₂₈ F
82,89	9,00	C ₂₈ F
83,05	9,11	C ₂₈ F
82,77	8,65	C ₁₈
82,95	8,52	C ₁₈
83,16	9,01	C ₁₄
82,91	8,97	C ₁₄
82,90	8,85	C ₁₄
83,01	8,70	C ₁₄
83,28	8,69	C ₁₄
83,36	8,78	C ₁₄
83,36	9,04	C ₁₄
82,90	9,11	C ₁₄
—	—	—
82,42	9,75	C ₁₄
82,55	9,60	C ₁₄
82,16	10,01	C ₁₄
82,40	9,95	C ₁₄
82,50	9,70	C ₁₄
82,29	9,61	C ₁₄
82,10	9,59	C ₁₄
82,24	9,71	C ₁₄



Интенсивные полосы в области 1680 см⁻¹ и 1630 см⁻¹ в непредельных кетонах (IV-VIII) отвечают соответственно валентным колебаниям сопряженной карбонильной группы и двойной связи. В предельных кетонах (IX-XIII), полученных гидрированием α, β-непредельных кетонов, полоса поглощения С=О группы находится в области 1690-1695 см⁻¹. Смещение полосы поглощения в сторону более низких частот в α, β-непредельных кетонах (IV-VIII) объясняется наличием сопряжения —С=О с карбонильной группой [5].

Характеристика полученных соединений приведена в табл. 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные кетоны получались по Фриделю — Крафтсу из соответствующих алкилбензолов и хлористого ацетила и имели следующие константы: 4-метилацетофенон: т. кип. 110° (14 мм), n_D^{20} 1,5335; 4-этилацетофенон: т. кип. 112° (15 мм), n_D^{20} 1,5295; 3,4-диметилацетофенон: т. кип. 124° (20 мм), n_D^{20} 1,5390; 2,5-диметилацетофенон: т. кип. 106° (12 мм), n_D^{20} 1,5328; 2,4-диметилацетофенон: т. кип. 108° (12 мм), n_D^{20} 1,5340.

Конденсация 4-метил-, 4-этил-, 3,4-диметил-, 2,5-диметил- и 2,4-диметилацетофенона с изомасляным альде-

Таблица 2

синтезированных соединений

Найдено, %		Формула	Вычислено, %		2,4-Динитрофенилгидразон-семикарбазон			
С	Н		С	Н	т. пл.	найдено, % N	формула	вычислено, % N
82,64	8,62	C ₂₀ H ₂₂ O ₂	82,95	8,51	—	—	—	—
82,76	8,75				—	—	—	—
83,10	9,07	C ₂₈ H ₃₆ O ₂	83,16	8,91	—	—	—	—
83,27	9,13				—	—	—	—
82,89	9,00	C ₂₈ H ₃₀ O ₂	83,16	8,91	—	—	—	—
83,05	9,11				—	—	—	—
82,77	8,65	C ₁₃ H ₁₆ O	82,95	8,51	131,5—	15,32	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₄	15,21
82,95	8,52				133—	15,20		
83,16	9,01	C ₁₄ H ₁₈ O	83,16	8,91	133,5—	14,41	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄	14,65
82,91	8,97				135—	14,75		
82,90	8,85	C ₁₄ H ₁₈ O	83,16	8,91	131,5—	14,50	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄	14,65
83,01	8,70				132—	14,44		
83,28	8,69	C ₁₄ H ₁₈ O	83,16	8,91	130—	14,88	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄	14,65
83,36	8,78				130,5—	14,92		
83,36	9,04	C ₁₄ H ₁₈ O	83,16	8,91	142,5—	14,68	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₄	14,65
82,90	9,11				143—	14,81		
—	—	—	—	—	178—	16,71	C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O	17,10
—	—	—	—	—	178,5*	16,84		
82,42	9,75	C ₁₄ H ₂₀ O	82,35	9,80	168—	15,86	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O	16,09
82,55	9,60				168,5—	15,97		
82,16	10,01	C ₁₄ H ₂₀ O	82,35	9,80	155—	16,31	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O	16,09
82,40	9,95				155,5—	16,22		
82,50	9,70	C ₁₄ H ₂₀ O	82,35	9,80	142—	15,88	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O	16,09
82,29	9,61				142,5—	15,97		
82,10	9,59	C ₁₄ H ₂₀ O	82,35	9,80	148—	16,27	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O	16,09
82,24	9,71				148,5—	15,90		

гидром. К раствору 0,3 моль кетона и 16—22 г едкого кали в 100 мл метанола в течение 10—15 мин при 50—52° прибавили при интенсивном перемешивании эквимолярное количество альдегида. Затем реакционную смесь перемешивали при этой же температуре до образования осадка (при отсутствии последнего перемешивание продолжали в течение 1 час), охладили до комнатной температуры, разбавили водой и нейтрализовали уксусной кислотой. Осадок отфильтровали, промыли водой и метанолом. После трехкратной перекристаллизации из смеси бензол-метанол получены димеры (I—III). Деполимеризация последних проводится в вакууме 1 мм при температуре бани (сплав Вуда) 200—220° в присутствии безводного ацетата натрия. В случае 2,5-диметил- и 2,4-диметилацетофенона после нейтрализации реакционной смеси органическую часть экстрагировали дихлорэтаном и вытяжки тщательно промывали водой. После отгонки дихлорэтана и непрореагировавшего кетона остаток разогнали в вакууме в присутствии безводного ацетата натрия.

Полученные α , β -непредельные кетоны представляют собой подвижные, почти бесцветные жидкости со слабым запахом, нерастворимы в воде, хорошо растворимы в обычных органических растворителях. 2,4-Динитрофенилгидразоны их — красные игольчатые кристаллы (из смеси хлороформа с метанолом). Гидразон кетона (VII) легко кристаллизуется из этанола.

Избирательное гидрирование гомологов изобутилденацетофенона (IV—VIII), 0,03 моль кетона, растворенного в 80 мл циклогексена, кипятили с обратным холодильником в присутствии 300—350 мг палладиевой черни в течение 30—40 час, после чего палладиевую чернь отфильтровывали, а остаток после удаления избытка циклогексена и образовавшегося бензола разогнали в вакууме. Предельные кетоны (IX—XIII) представляют собой подвижные бесцветные жидкости со слабым запахом, которые хорошо растворяются во всех органических растворителях. Семикарбазоны их — белые игольчатые кристаллы — кристаллизуются из этанола.

ИК-спектры полученных α , β -непредельных кетонов (IV—VIII) сняты на спектрофотометре UR-10 в области пропускания призм CaCl_2 (1800—800 cm^{-1}) и LiF (3600—2800 cm^{-1}). При снятии спектров использовалась жидкая пленка указанных соединений при толщине поглощающего слоя 0,005 мм.

Выводы

Изучена реакция конденсации 4-метил-, 4-этил-, 3,4-диметил-, 2,5-диметил- и 2,4-диметилацетофенона с изомасляным альдегидом в присутствии едкого кали в растворе метанола. Показано, что эта реакция, протекающая через образование димеров как промежуточных продуктов, может быть использована для получения с хорошим выходом соответствующих α , β -непредельных кетонов жирно-ароматического ряда. Сняты ИК-спектры полученных кетонов.

Литература

1. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г. Весті АН БССР, сер. хіміч. навук, № 1, 123, 1967.
2. Kulka K., Eiselle R. S., Rogers S. A., Richter F. W. J. Org. Chem. 25, 270, 1960.
3. Anet R. J. Org. Chem., 26, 246, 1961.
4. Graude E. A., Linstead R. P. J. Chem. Soc., 3578, 1954.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, 1963, стр. 190, 194.
6. Ramart-Lucas M., Guerlain J. P. Bull. Soc. Chim., 49, 1860, 1931; C. A., 26, 2725, 1932.

Белорусский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступило в редакцию
3.1.1968