

- [2] Cookson R. C., Singh P. // J. Chem. Soc. 1971. C. N 8. P. 1477—1481; Doutheau A., Balme G., Malacria M., Gore J. // Tetrahedron Lett. 1978. N 21. P. 1803—1804; Doutheau A., Balme G., Malacria M., Gore G. // Tetrahedron. 1980. Vol. 36. N 13. P. 1953—1960.
 [3] Merkel D. // Z. Chem. 1969. Bd 9. N 2. S. 63—64.
 [4] Oppolzer W. // Pure Appl. Chem. 1981. Vol. 53. N 6. P. 1181—1201.
 [5] Пат. 2513996 (1976). ФРГ // РЖХим. 1977. 17Н 102П.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
 синтетических и натуральных душистых веществ
 Москва

Поступило 1 II 1989

УДК 547.442+547.384

© Журнал органической химии.
 1990. Т. 26. Вып. 9

РЕТРОРЕАКЦИЯ МИХАЭЛЯ В РЕГИОСЕЛЕКТИВНОМ СИНТЕЗЕ α -АЛКИЛ- β,γ -ЕНОНОВ

В. А. Меженцев, Л. С. Новиков

Предложен способ синтеза α -алкил- β,γ -енонов алкилированием алкилиодидами енонов, получаемых ретрореакцией Михаэля из 1,5-диарил-3-изопропил-2-(2-метил-1-пропенил)пентан-1,5-дионон действием трет.-бутоксид калия.

Прямое алкилирование енонов, содержащих подвижные атомы водорода в α - или γ -положениях, имеет существенные ограничения ввиду возможности протекания побочных процессов α,α -диалкилирования, изомеризации и конденсации Михаэля [1-5].

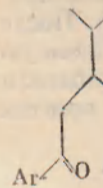
В настоящей работе рассмотрен один из возможных методов региоселективного введения алкильной группы в α -положение енонов. В качестве источника последних нами использованы доступные и стабильные 1,5-диарил-3-изопропил-2-(2-метил-1-пропенил)пентан-1,5-диононы (I, II), получаемые с высокими выходами при конденсации метиларилкетон с изомасляным альдегидом [6-8]. Дикетоны (I, II) при кипячении в течение 10—30 мин в присутствии избытка трет.-бутоксид калия в трет.-бутиловом спирте подвергаются распаду, который может быть представлен как результат протекания ретрореакции Михаэля, образуя γ -диенолят-анион А и 1-арил-4-метил-2-пентен-1-он Б, последний в результате депротонирования также превращается в А. Исследование взаимодействия диенолят-аниона А с алкилгалогенидами (IIIa—д) показало, что алкилирование направляется по α -углеродному атому и дает соответствующие α -алкил- β,γ -еноны (IX—X). С наибольшими (до 98 %) выходами алкилирование протекает при использовании алкилиодидов. Применение алкилбромидов в этой реакции менее эффективно, выходы α -алкил- β,γ -енонов снижаются до 30 %, а в случае алкилхлоридов целевые продукты, по данным ТСХ, образуются лишь в следовых количествах. Во всех проведенных опытах, несмотря на использование в ряде случаев двукратного избытка алкилиодида (табл. 1), образования продуктов α,α -диалкилирования не отмечено. Вероятно, при использовании достаточно реакционноспособных алкилиодидов моноалкилирование протекает со значительно большей скоростью, нежели депротонирование α -алкил- β,γ -енонов, в силу пространственных эффектов, создаваемых алкильным заместителем. В исследуемой реакции использование концентрированных растворов трет.-бутоксид калия и его избытка по отношению к исходным дикетонам (I, II) является фактором, препятствующим протеканию побочных процессов изомеризации и конденсации Михаэля с образованием соответствующих α,β -енонов и 1,5-дикетонов. Отсутствие последних в продуктах реакции

№ соединения	
IV	4-С
V	4-С
VI	4-С
VII	4-С
VIII	4-С
IX	3-1
X	3-1

№ соединения

IV
V
VI
VII
I

связано с алкилиодидом, связь



I, II
 $Ar = C_6H_5, C_6H_4$

Массный анализ: В ИР-спектре обнаружены карбонильные группы в области 1700 см⁻¹ дублета с метильными группами. Положение также

СИНТЕЗЕ

пхилиодидами
1-2-(2-метил-1-

томы водо-
эния ввиду
вания, изо-

дов регио-
нов. В ка-
стабильные
л (I, II),
рилкетон-
нии в теч-
я в трет-
ь представ-
я γ -диено-
результате
действия
го алкили-
тствующие
и алкили-
ше алкил-
 β, γ -енонов
ы, по дан-
проведен-
ятного из-
килирова-
акционно-
ачительно
ов, в силу
ем. В ис-
ов трет-
зам (I, II)
процессов
тствующих
реакции

Т а б л и ц а 1

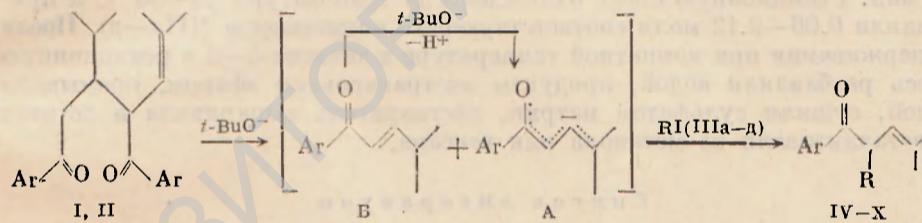
2-Алкил-1-арил-4-метил-3-пентен-1-оны (IV-X)

№ соеди- нения	Ar	R	Соотношение 1,5-ди- кетон : K : RI	Выход, %	Т. пл., °C
IV	4-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	CH ₃	1 : 4.2 : 2.6	66	43
V	4-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	1 : 4.0 : 2.1	93	77-78
VI	4-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	CH(CH ₃) ₂	1 : 4.2 : 3.8	63	64-65
VII	4-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	C ₄ H ₉	1 : 4.2 : 3.2	82	49-50
VIII	4-C ₆ H ₅ C ₆ H ₄	изо-C ₄ H ₉	1 : 4.3 : 3.3	45	57
IX	3-Br-4-CH ₃ OC ₆ H ₃	C ₂ H ₅	1 : 4.0 : 2.8	98	32-33
X	3-Br-4-CH ₃ OC ₆ H ₃	C ₄ H ₉	1 : 4.0 : 2.6	78	51

Т а б л и ц а 1 (продолжение)

№ соеди- нения	Найдено %		Формула	Вычислено %	
	C	H		C	H
IV	86.2	7.6	C ₁₆ H ₂₀ O	86.3	7.6
V	86.2	8.0	C ₂₀ H ₂₂ O	86.3	7.9
VI	86.4	8.2	C ₂₁ H ₂₄ O	86.2	8.3
VII	86.0	8.6	C ₂₂ H ₂₆ O	86.2	8.5
VIII	86.0	8.4	C ₂₂ H ₂₆ O	86.2	8.5
IX	57.8	6.2	C ₁₅ H ₁₉ BrO ₂	57.9	6.1
X	59.8	6.8	C ₁₇ H ₂₃ BrO ₂	60.2	6.8

связано с тем, что генерирование γ -диенолят-аниона А и алкилирование алкилиодидами осуществляется в условиях, когда роль равновесных реакций, связанных с переносом протона, невелика.



Ar=C₆H₅C₆H₄ (I, IV-VIII), 3-Br-4-CH₃OC₆H₃ (II, IX, X); R=CH₃ (IIIa, IV), C₂H₅ (IIIb, V, IX), CH(CH₃)₂ (IIIв, VI), C₄H₉ (IIIг, VII, X), изо-C₄H₉ (IIIд, VIII).

Масс-спектрометрическое определение молекулярных масс и элементный анализ соединений (IV-X) показал хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными значениями.

В ИК спектрах синтезированных соединений полоса поглощения карбонильных групп находится в области 1685 см⁻¹. Отсутствие полосы поглощения в области 1630-1645 см⁻¹ указывает на отсутствие сопряжения карбонильной группы с олефиновой связью.

В спектрах ПМР соединений (IV-X) (табл. 2) имеются сигналы в области 1.68 м. д., характерные для протонов метильных групп, присоединенных к олефиновой связи, единственный протон которой виден в виде дублета при 5.0 м. д. с константой спин-спинового взаимодействия 10 Гц с метиновым протоном, наблюдаемы в виде мультиплета при 4.0 м. д. Положения сигналов протонов алкильной группы и арильного фрагмента также соответствуют структуре полученных соединений.

Т а б л и ц а 2
П а р а м е т р ы с п е к т р о в П М Р α -алкил- β,γ -енонов (IV—X) ^a (3, м. д.)

№ соеди- нения	COCH	CN=C	(CH ₂) ₂ C	R	Ar
IV	4.40 м	5.10 д	1.68 2с	1.15 д (3H)	7.42 м (5H), 7.52 д (2H), 7.90 д (2H)
V	4.03 м	5.14 д	1.75 2с	0.85 т (3H), 1.75 м (2H)	7.46 м (5H), 7.56 д (2H), 7.94 д (2H)
VI	3.84 м	5.12 д	1.68 2с	0.90 2д (6H)	7.35 и 7.50 м (5H), 7.56 д (2H), 7.95 д (2H)
VII	4.13 м	5.12 д	1.72 2с	0.84 т (3H), 1.30 м (6H)	7.42 м (7H), 7.90 м (2H)
VIII	4.16 м	5.02 д	1.68 2с	0.88 д (6H), 1.56 м (3H)	7.40 м (5H), 7.50 д (2H), 7.88 д (2H)
IX	3.86 м	4.96 д	1.68 2с	0.84 т (3H), 1.63 м (2H)	3.80 с (3H), 6.80 д (1H), 7.76 3д (1H), 8.00 д (1H)
X	3.84 м	4.96 д	1.68 2с	0.84 т (3H), 1.22 м (6H)	3.84 с (3H), 6.78 д (1H), 7.14 м (1H), 8.00 д (1H)

Примечание. ^a Константа спин-спинового взаимодействия J (COCHCN=C) = 10 Гц, J (COCHR) = 7 Гц.

Э К С П Е Р И М Е Н Т А Л Ь Н А Я Ч А С Т Ь

Спектры ПМР синтезированных соединений получены на приборах Varian HA-100 и JNMRS-100 (рабочая частота 100 МГц), внутренний стандарт — TMS, растворитель — CCl₄. ИК спектры растворов веществ в CCl₄ сняты на спектрофотометре Spesord 75-IR. Масс-спектры получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующего излучения 70 эВ. Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

2-Алкил-1-арил-4-метил-3-пентен-1-оны (IV—X). К раствору 0.12 моля калия в 120 мл трет.-бутилового спирта прибавляли 0.03 моля 1,5-дикетона (I, II) и кипятили в течение 10—30 мин. Реакционную смесь охлаждали до температуры 25—35 °С и прибавляли 0.06—0.12 моля соответствующего алкилиодида (IIIa—д). После выдерживания при комнатной температуре в течение 4—5 ч реакционную смесь разбавляли водой, продукты экстрагировали эфиром, промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель выпаривали и остаток кристаллизовали из метанола или гексана.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Уоринг А. Дж. // Общая органическая химия. Т. 2. М.: Химия, 1982. С. 588—595.
- [2] House H. O. // Modern Synthetic Reactions / Ed. W. A. Benjamin. Menlo Park. С. А. 1972. P. 502—506.
- [3] Theobald D. W. // Tetrahedron. 1967. Vol. 23. P. 2767—2774.
- [4] Anton J. A., van der Weert, Cerfontain H. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1977. N 10. P. 1357—1361.
- [5] Yanagita M., Hirakura M., Seki F. // J. Org. Chem. 1958. Vol. 23. P. 841—843.
- [6] Новиков Л. С., Тищенко И. Г., Меженцев В. А. // ЖОрХ. 1975. Т. 11. Вып. 11. С. 2266—2270.
- [7] Новиков Л. С., Тищенко И. Г. // Изв. АН БССР. Сер. хим. н. 1970. № 5. С. 79—82.
- [8] Новиков Л. С. // Вестн. БГУ. Сер. II. 1970. № 2. С. 87—88.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного университета
имени В. И. Ленина
Минск

Поступило 2 III 1989