

# ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК БССР

---

АВТОРСКИЙ ОТТИСК



29-Й ГОД ИЗДАНИЯ  
Том XXIX, № 11  
1985

УДК 547.442

В. А. МЕЖЕНЦЕВ, член-корреспондент АН БССР И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. НОВИКОВ

СИНТЕЗ  $\beta$ ,  $\gamma$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ 1,5-ДИКЕТОНОВ  
КОНДЕНСАЦИЕЙ МИХАЭЛЯ

Использование  $\beta$ ,  $\gamma$ -енонов, имеющих подвижные атомы водорода, в качестве доноров в конденсации Михаэля имеет существенные ограничения ввиду возможности изомеризации их в присутствии оснований в сопряженные изомеры [1].

В настоящей работе рассмотрен один из методов синтеза  $\beta$ ,  $\gamma$ -непредельных 1,5-дикетонов конденсацией  $\beta$ ,  $\gamma$ -енонов с халконами.

В общем виде образование указанных дикетонов может протекать за счет присоединения к халкону  $\gamma$ -диенолят-аниона, генерируемого действием сильных оснований на  $\beta$ ,  $\gamma$ - или  $\alpha$ ,  $\beta$ -еноны, содержащие подвижные атомы водорода соответственно в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -положениях.

Нами установлено, что в качестве своеобразного эквивалента  $\beta$ ,  $\gamma$ -енонов ряда 4-метил-1-арил-3-пентен-1-она могут быть использованы более доступные и стабильные 2-метил-5-изопропил-4,6-диарил-2-гексены I, II, получаемые с высоким выходом при конденсации арилметилкетон с изомасляным альдегидом [2]. Дикетоны I, II в присутствии избытка трет-бутоксид калия в трет-бутаноле подвергаются распаду, который может быть представлен как результат протекания ретрореакции Михаэля, образуя  $\gamma$ -диенолят-анион A и 4-метил-1-арил-2-пентен-1-он, который в результате депротонирования также превращается в A. Прибавление халкона к диенолят-аниону в условиях его генерирования, как оказалось, сопровождается полимеризацией. Было найдено, что при уменьшении концентрации основания, достигаемом частичной нейтрализацией основания уксусной кислотой и разбавлением реакционной смеси метанолом, взаимодействие  $\gamma$ -диенолят-аниона A с халконами с высоким выходом приводит к соответствующим аддуктам IV—VI, а образования продуктов изомеризации, димеризации и полимеризации не происходит. Разбавление реакционной смеси и добавление кислоты в этом случае сопровождается протонированием диенолят-аниона A в кинетически контролируемых условиях, приводя к 4-метил-1-арил-3-пентен-1-онам, находящимся в равновесии с диенолят-анионом A, который присоединяется по Михаэлю к халконам IIIa—в с образованием дикетонов IV—VI.

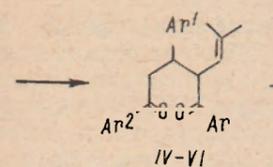
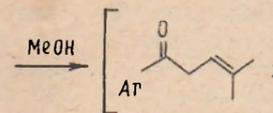
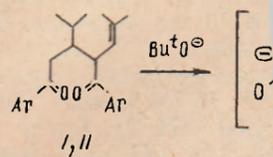
Строение синтезированных дикетонов доказано элементным анализом и превращением соединения VI в пиридин VII, а также подтверждено ИК-, ПМР- и масс-спектрами.

В ИК-спектрах 2-метил-5-арил-4,6-диарил-2-гексенов IV—VI имеются полосы поглощения карбонильных групп в области 1680 и 1670  $\text{см}^{-1}$ .

Масс-спектрометрическое определение молекулярных весов синтезированных дикетонов соответствует вычисленным значениям, а наличие в масс-спектрах осколочных ионов  $M^+ - 15$ ,  $M^+ - 55$ ,  $M^+ - 105$ , а также пиков, соответствующих ионным фрагментам арильных и ароильных групп— $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^{1+}$ ,  $\text{Ar}^{2+}$ ,  $\text{ArCO}^+$ ,  $\text{Ar}^2\text{CO}^+$ , подтверждает структуру полученных соединений.

1018

По данным ПМР-спектра преобладающем количестве спиновых взаимодействии 9,5 Гц. В спектрах дикет изобутенильного фрагмента



$\text{Ar} = 3\text{-Br-4-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_3$  (I, IV)  
 $\text{Ar}^1 = 2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ ,  $\text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$  (III)  
 $\text{Ar}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Ar}^2 = 4\text{-C}_2\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_4$

находящегося рядом метил (1H, 2д,  $J_1 = 10$  Гц,  $J_2 = 9,5$  Гц магнитным резонансом. Сигнал сильного протона и фрагмент также согласуются со структурой.

В ИК-спектре пиридина исходного дикетона VI исчезли карбонильные группы. Масс-спектрометрические данные также подтверждают строение.

Индивидуальность соединений доказывались методом ТСХ на пластинах на приборе UR-20 в КВг.  $^1\text{H-NMR}$  PS-100 при рабочей частоте 100 МГц химические сдвиги измерены относительно ТМС. Соединения были получены на масс-спектрометре с ионизирующим излучением 30 и 70 эВ. 2-Метил-5-(2-фурил)-4-гексен IV. К раствору 1,6 г (0,01 г-моль) в метаноле добавляли 5,66 г (0,01 г-моль) халконную смесь охлаждал до  $-78^\circ\text{C}$  и 3,95 г (0,02 г-моль) трет-бутоксид калия в 50 мл метанола. Реакция протекала при температуре в течение 12 ч, разбавленной уксусной кислотой, и экстрагировали из смеси бензол-метанол. Точка плавления 126—127  $^\circ\text{C}$ . Найдено,  $\text{C } 64,9$ ;  $\text{H } 5,2$ . Спектр ПМР: 1

ССР И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. НОВИКОВ  
**НЫХ 1,5-ДИКЕТОНОВ**  
**И МИХАЭЛЯ**

х подвижные атомы водорода, в эля имеет существенные огранич их в присутствии оснований в со-

ин из методов синтеза  $\beta$ ,  $\gamma$ -непре-  
 $\gamma$ -енонов с халконами.

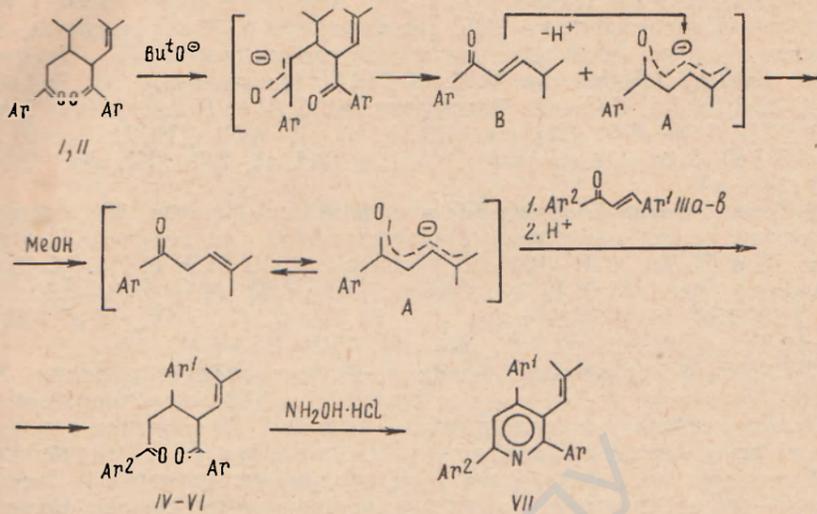
ых дикетонов может протекать за-  
 лят-аниона, генерируемого дейст-  
 з,  $\beta$ -еноны, содержащие подвиж-  
 - или  $\gamma$ -положениях.

своеобразного эквивалента  $\beta$ ,  $\gamma$ -  
 она могут быть использованы  
 л-5-изопропил-4, 6-диарил-2-гек-  
 дом при конденсации арилметил-  
 Дикетоны I, II в присутствии из-  
 аноле подвергаются распаду, ко-  
 ультат протекания ретрореакции  
 4-метил-1-арил-2-пенте-1-он, ко-  
 акже превращается в A. Прибав-  
 словиях его генерирования, как  
 зацией. Было найдено, что при  
 достигаемом частичной нейтрали-  
 разбавлением реакционной сме-  
 т-аниона A с халконами с вы-  
 ющим аддуктам IV—VI, а обра-  
 меризации и полимеризации не  
 смеси и добавление кислоты в  
 ванием диенолят-аниона A в ки-  
 приводя к 4-метил-1-арил-3-пен-  
 с диенолят-анионом A, который  
 IIIa—в с образованием дикето-

ов доказано элементарным анали-  
 пиридин VII, а также подтвержд-  
 диарил-2-гексенов IV—VI име-  
 ых групп в области 1680 и

е молекулярных весов синтези-  
 ленным значениям, а наличие в  
 ,  $M^+—55$ ,  $M^+—105$ , а также пи-  
 нентам арильных и ароильных  
 , подтверждает структуру полу-

По данным ПМР-спектров во всех случаях выделен образующийся в преобладающем количестве один диастереоизомер с константой спин-спинового взаимодействия протонов асимметрических атомов углерода 9,5 Гц. В спектрах дикетонов IV—VI имеются также сигналы протонов изобутильного фрагмента (1,60 м. д., 6H и 5, 10 м. д., 1H, д,  $J=10$  Гц) и



$Ar=3\text{-Br-}4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_3$  (I, IV);  $Ar=C_6H_5$  (II, V, VI, VII);

$Ar^1=2\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$ ,  $Ar^2=C_6H_5$  (IIIa, IV);  $Ar^1=C_6H_5$ ,  $Ar^2=4\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$  (IIIb, V);

$Ar^1=C_6H_5$ ,  $Ar^2=4\text{-C}_2\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_4$  (IIIв, VI, VII).

находящегося рядом метинового протона в области около 4,60 м. д. (1H, 2д,  $J_1=10$  Гц,  $J_2=9,5$  Гц), что однозначно подтверждается двойным магнитным резонансом. Сигналы протонов  $\alpha$ -метиленовой группы, бензильного протона и фрагментов арильных и ароильных заместителей также согласуются со структурой этих соединений.

В ИК-спектре пиридина VII наблюдается по сравнению со спектром исходного дикетона VI исчезновение полос поглощения карбонильных групп. Масс-спектрометрические данные и параметры спектров ПМР также подтверждают строение пиридина VII.

Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в КВг. Спектры ПМР записаны на спектрометре INM PS-100 при рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт—ТМС, химические сдвиги измерены в  $\delta$ -шкале. Масс-спектрометрические данные получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующего излучения 30 и 70 эВ.

**2-Метил-5-(2-фурил)-4-(3-бром-4-метоксибензоил)-6-бензоил-2-гексен IV.** К раствору 1,6 г (0,04 г-мол) калия в 45 мл трет-бутанола прибавляли 5,66 г (0,01 г-мол) дикетона I и кипятили в течение 20 мин. реакционную смесь охлаждали, добавляли 1,4 мл ледяной уксусной слоты и 3,95 г (0,02 г-мол) фурфурилиденацетофенона IIIa, растворенного в 50 мл метанола. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 12 ч, разбавляли водой, нейтрализовывали разведенной уксусной кислотой, продукт отфильтровывали и кристаллизовали из смеси бензол—метанол. Получено 6,2 г (64,1%) 1,5-дикетона. Т. пл. 126—127 °С. Найдено, %: С 64,5; Н 5,2.  $C_{26}H_{25}BrO_4$ . Вычислено, С 64,9; Н 5,2. Спектр ПМР: 1,60 (6H, 2с), 3,20—3,60 (2H, м), 4,16 (1H,

м), 4,64 (1H, 2д,  $J_1=10$  Гц,  $J_2=9,5$  Гц), 5,10 (1H, д,  $J=10$  Гц), 3,82 (с), 5,88, 6,02 и 7,12 (3H, фурановые), 6,80—8,10 (8H, м, ароматическое).  
**2-Метил-5-фенил-4-бензоил-6-(4-этилбензоил)-2-гексен V.** К раст 1,8 г (0,046 г-мол) калия в 50 мл трет-бутанола прибавляли 0,0225 г дикетона II и кипятили в течение 15 мин. Реакционную смесь охладили, добавляли 1 мл ледяной уксусной кислоты и 10,6 г (0,045 г-мол) бензаль-*n*-этилацетофенона IIIб, растворенного в 70 мл метанола. Деление продукта проводили как и в случае соединения IV. Получили 15,4 г (83,7%) 1,5-дикетона V. Т. пл. 119 °С (бензол-метанол). Найдено, %: С 85,0; Н 7,5.  $C_{29}H_{30}O_2$ . Вычислено, %: С 84,8; Н 7,4. Спектр ПМР: 1,60 (6H), 2,90—3,44 (2H, м), 3,90 (1H, м), 4,50 (1H, 2д,  $J_1=10$  Гц,  $J_2=9,5$  Гц), 5,12 (1H, д,  $J=10$  Гц), 1,16 (3H, т), 2,58 (2H, кв), 6,9—7,80 (14H, м).

**2-Метил-5-фенил-4-бензоил-6-(4-этоксibenzoил)-2-гексен VI** получено аналогично приведенному выше с выходом 85,8% из дикетона II и кетона III в. Т. пл. 138—139 °С. Найдено, %: С 81,7; Н 7,2.  $C_{29}H_{30}O_2$ . Вычислено, %: С 81,6; Н 7,1. Спектр ПМР: 1,60 (6H), 2,84—3,40 (2H, м), 3,90 (1H, м), 4,50 (1H, 2д,  $J_1=10$  Гц,  $J_2=9,5$  Гц), 5,15 (1H, д,  $J=10$  Гц), 1,34 (3H, т), 3,92 (2H, кв), 6,64—7,80 (14H, м).

**3-(2-Метил-1-пропенил)-2,4-дифенил-6-(4-этоксифенил)пиридин VII** Смесь, состоящую из 0,01 г-мол дикетона VI и 0,02 г-мол солянокислого гидроксиламина в растворе диоксан—метанол 1 : 1, кипятили в течение 45 ч до исчезновения исходного дикетона по данным ТСХ. Охлажденную реакцию смесь выливали в воду, продукт экстрагировали смесью бензол—гексан, промывали вытяжки раствором соды, сушили поташом, растворители упаривали в вакууме, а остаток кристаллизовали из гексана. Выход пиридина VII — 81%. Т. пл. 96—97 °С. Найдено, %: С 85,9; Н 6,8; N 3,3.  $C_{29}H_{27}NO$ . Вычислено, %: С 85,9; Н 6,7; N 3,4. Спектр ПМР: 1,02 и 1,50 (6H, 2с), 5,96 (1H, с), 7,50 (1H, с, пиридин), 1,32 (3H, т,  $J=7$  Гц), 3,95 (2H, кв,  $J=7$  Гц), 7,76—8,12 (14H, ароматические).

#### Summary

The reaction of 2-methyl-5-isopropyl-4,6-diaroyl-2-hexenes with potassium tert-butoxide yields dienolate-anions of 4-methyl-1-aryl-3-pentene-1-ones, which react with halogenes giving 2-methyl-5-aryl-4,6-diaroyl-2-hexenes.

#### Литература

1. Уоринг А. Дж.— В кн.: Общая органическая химия. М.: Химия, 1982, т. 5, с. 588.
2. Новиков Л. С., Тищенко И. Г.— Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1978, № 5, с. 79—82.

Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем  
при Белгосуниверситете им. В. И. Ленина

Поступило 04.02