

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК БССР

АВТОРСКИЙ ОТТИСК



34-Й ГОД ИЗДАНИЯ
Том XXXIV, № 11

1990

UDC 547.442+547.384

В. А. МЕЖЕНЦЕВ, П. У. ПОСАС, Л. С. НОВИКОВ

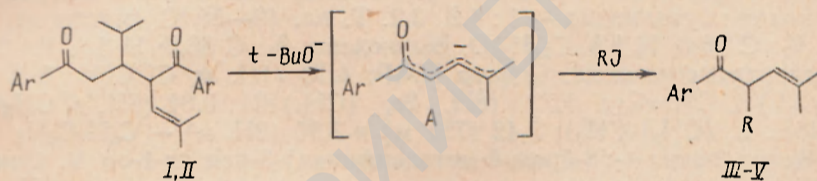
СИНТЕЗ α -АЛКИЛ- β,γ -ЕНОНОВ

(Представлено академиком АН БССР Н. И. Мицкевичем.)

Известно, что прямое алкилирование β,γ -енонов сопровождается образованием побочных продуктов α - и γ -алкилирования, α,α -диалкилирования, изомеризации и самоконденсации.

В настоящей работе описан препаративный метод получения α -алкил- β,γ -енонов с использованием в качестве реагента 2-метил-5-изопропил-4,6-диароил-2-гексенов, эквивалентных нуклеофильному синтону А. Высокая селективность образования последнего из 1,5-дикетонов I, II в условиях пер:реакции Михаэля позволяет использовать их для последнего алкилирования без выделения промежуточных β,γ -енонов.

Установлено, что алкилирование 1,3-диенолят-аниона А, генерируемого с количественным выходом из дикетонов I, II при действии на них трет-бутоксид калия в трет-бутаноле, этил- и бутилиодидами при 30 °C протекает региоселективно в α -положение к карбонильной группе, приводя к соответствующим α -алкил- β,γ -енонам III-V с выходом 82-98%.



Ar = 4-C₆H₅-C₆H₄ (I, III, IV), 3-Br-4-CH₃O-C₆H₃ (II, V);

R = C₂H₅ (I, III, V), C₄H₉ (IV).

Применение в исследуемой реакции концентрированных растворов трет-бутоксид калия и его избытка по отношению к исходным дикетонам, а также умеренные (до 35 °C) температуры являются основными факторами, препятствующими протеканию обычных в иных условиях процессов изомеризации и конденсации с образованием соответственно α,β -енонов и β,γ -непредельных 1,5-дикетонов [1]. Использование в качестве алкилирующих агентов алкилбромидов приводит к целевым продуктам с выходом не более 30%, а в случае алкилхлоридов кетоны III-V образуются, по данным ТСХ, лишь в следовых количествах.

Масс-спектрометрическое определение молекулярных масс и элементный анализ соединений III-V показал хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными значениями.

В ИК спектрах синтезированных соединений III-V полосы поглощения карбонильных групп находятся в области 1685 см⁻¹. Отсутствие полосы поглощения в области 1630-1645 см⁻¹ указывает на то, что карбонильная группа не сопряжена с двойной связью.

В спектрах ПМР енонов III-V 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. и имеет константу спин-спинового взаимодействия, равную

10 Гц, с метиновым протоном, наблюдаемым в виде мультиплета при 4,0 м. д. Сигналы протонов алкильной группы и арильного фрагмента также соответствуют структуре полученных соединений.

Индивидуальность полученных соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. ИК-спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках КВг. Спектры ПМР записаны в CDCl_3 на спектрометре Varian HA-100 при рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт — ТМС, химические сдвиги измерены в δ -шкале. Масс-спектрометрические данные получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующего излучения 70 эВ.

Исходные 1,5-дикетоны I, II получены по ранее описанной методике [2].

4-Метил-2-этил-1-бифенилил-3-пентен-1-он III. К раствору 4,68 г (0,12 моль) калия в 120 мл трет-бутанола прибавляли 15,0 г (0,03 моль) 1,5-дикетона I и кипятили в течение 30 мин. Реакционную смесь охлаждали до 30 °С и прибавляли 16,1 г (0,63 моль) этилиодида (соотношение дикетон I : трет-бутоксид калия : этилиодид — 1 : 4 : 2,1). После выдерживания при комнатной температуре в течение 4 ч реакционную смесь разбавляли водой, продукты экстрагировали эфиром, промывали водой, сушили сульфатом натрия, растворитель упаривали в вакууме и остаток кристаллизовали из метанола. Получено 15,5 г (93%) β , γ -енона III. Т. пл. 77–78 °С. Найдено, %: С 86,2; Н 8,0. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}$. Вычислено, %: С 86,1; Н 7,9. M^+ 278 — масс-спектрометрически. Спектр ПМР: 4,03 (1H, м, СОСН); 5,14 (1H, д, $J=10$ Гц, $\text{CH}=\text{C}$); 1,75 (6H, 2с, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 0,85 (3H, т, CH_2CH_3); 1,75 (2H, м, CH_2CH_3); 7,46 (5H, м), 7,56 (2H, д) и 7,94 (2H, д) — C_6H_5 — C_6H_4 .

4-Метил-2-бутил-1-бифенилил-3-пентен-1-он IV. Получен с выходом 82% по аналогичной методике при соотношении дикетон I : трет-бутоксид калия : бутилиодид — 1 : 4,2 : 3,2. Т. пл. 49–50 °С (метанол). Найдено, %: С 86,0; Н 8,6. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}$. Вычислено, %: С 86,2; Н 8,5. M^+ 306 — масс-спектрометрически. Спектр ПМР: 4,13 (1H, м, СОСН); 5,12 (1H, д, $J=10$ Гц, $\text{CH}=\text{C}$); 1,72 (6H, 2с, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 0,84 (3H, т, CH_2CH_3); 1,30 (6H, м, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 7,42 (7H, м) и 7,90 (2H, м) — C_6H_5 — C_6H_4 .

4-Метил-2-этил-1-(3-бром-4-метоксифенил)-3-пентен-1-он V. Синтезирован аналогично вышеприведенному при соотношении дикетон II : трет-бутоксид калия : этилиодид — 1 : 4 : 2,8. Выход 98%. Т. пл. 32–33 °С (гексан). Найдено, %: С 57,8; Н 6,2. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BrO}_2$. Вычислено, %: С 57,9; Н 6,1. M^+ 311 — масс-спектрометрически. Спектр ПМР: 3,86 (1H, м, СОСН); 4,96 (1H, д, $J=10$ Гц, $\text{CH}=\text{C}$); 1,68 (6H, 2с, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 0,84 (3H, т, CH_2CH_3); 1,63 (2H, м, CH_2CH_3); 3,80 (3H, с, CH_3O); 6,80 (1H, д) 7,76 (1H, 2д) и 8,00 (1H, д) — C_6H_3 .

Summary

The article describes synthesis of α -alkyl- β , γ -enones by regioselective alkylation of 1,3-dienolate-anions, generated from 2-methyl-5-isopropyl-4,6-diaroyl-2-hexenes and potassium tert-butoxide.

Литература

1. Меженцев В. А., Тищенко И. Г., Новиков Л. С. // Докл. АН БССР 1985. Т. 29, № 11. С. 1018–1020.
2. Тищенко И. Г., Меженцев В. А., Новиков Л. С. // Вестн. БГУ. Сер. II. 1985. № 1. С. 21–25.

Минский педагогический институт
им. А. М. Горького

Поступило 31.05.9