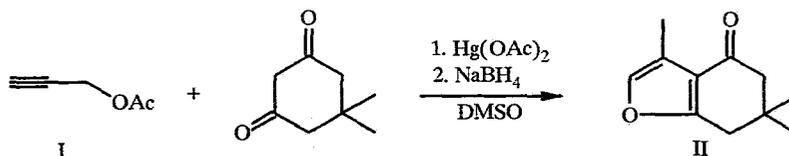


Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, М. Р. Тиракян,
А. О. Даниелян

ПРОПАРГИЛАЦЕТАТ В РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИИ С β -ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

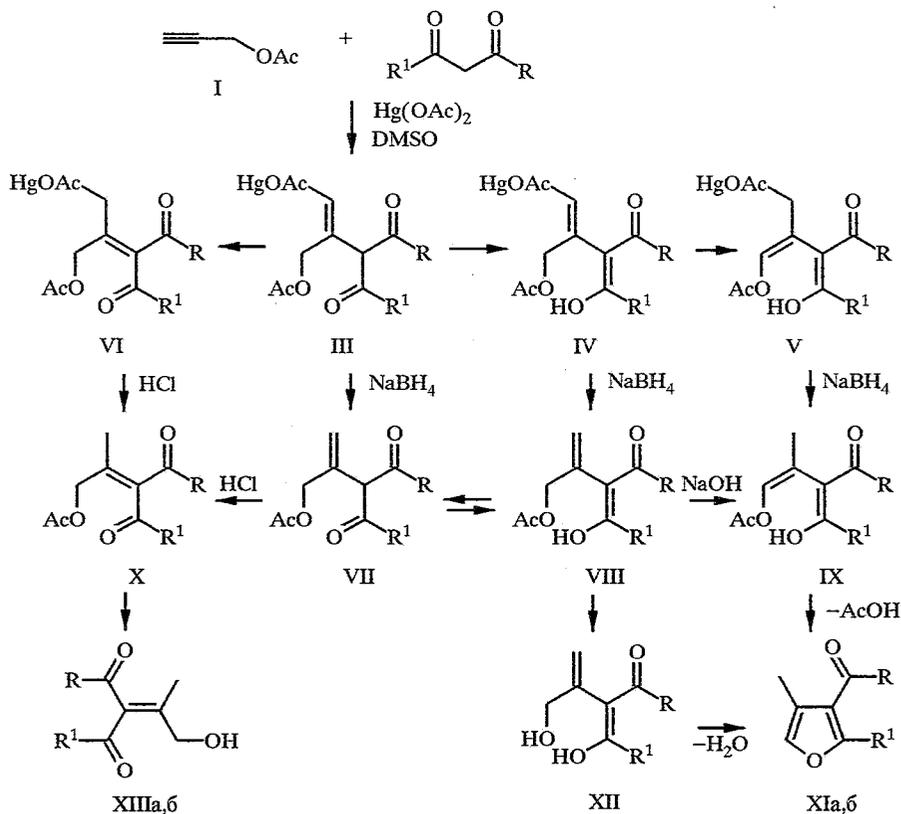
Исследована региохимия взаимодействия пропаргилацетата с СН-кислотами в присутствии ацетата ртути в диметилсульфоксиде. В зависимости от природы 1,3-дикарбонильного реагента и способа восстановления промежуточных ртутьорганических соединений выделяются производные фурана либо непредельные diketоны.

На основе реакций аддитивного сопряженного меркурирования-демеркурирования разработаны методы одностадийной функционализации непредельных соединений [1—3]. Мы сообщали также о взаимодействии аминов, спиртов, карбоновых и СН-кислот с терминальными ацетиленовыми соединениями в присутствии ацетата ртути [4, 5]. В частности, показано, что присоединение ацетилацетона и ацетоуксусного эфира к пропаргилацетату (I), при электрофильном содействии ацетата ртути, в неполярных растворителях приводит к образованию линейных продуктов винилирования [5]. Однако все наши попытки в описанных выше условиях вовлечь в эту реакцию димедон не увенчались успехом. В противоположность этому взаимодействие имеет место в полярном растворителе (ДМСО) при 65 °С — после демеркурирования промежуточного ртутьорганического соединения боргидридом натрия выделен 3,6,6-триметил-4-оксо-4,5,6,7-тетрагидробензофуран (II).



В продолжение исследований в этой области нам казалось целесообразным изучить взаимодействие пропаргилацетата с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром в полярном растворителе. Выяснилось, что при применении диметилсульфоксида в качестве среды и восстановлении промежуточных ртутьорганических соединений боргидридом натрия реакция (схема) однозначно приводит к циклическим продуктам — 3-ацетил-2,4-диметил- и 3-карбэтокси-2,4-диметилфуранам (XIa, б).

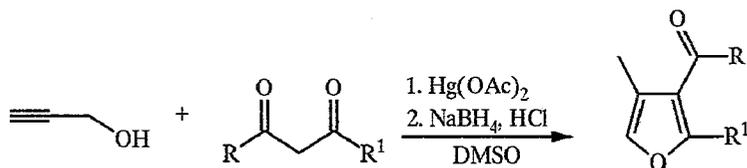
Получение производных фурана XI в ДМСО и их отсутствие при проведении реакции в диоксане, по всей вероятности, свидетельствует о промежуточном образовании соединений III, IV или V, демеркурирование которых боргидридом натрия в водно-щелочной среде приводит к diketонам VII и кетоенолам VIII, IX соответственно. Последние в условиях процесса отщепляют уксусную кислоту и превращаются в фуран XI или гидролизуются в производные 1,4-диолов XII. Соединение XII, в свою очередь, может подвергнуться внутримолекулярной циклизации с отщеплением воды и образованием производных фурана. Следует отметить, что если при восстановлении промежуточных ртутьорганических соединений боргидридом натрия единственным продуктом реакции является производное фурана, то при протолитической связи С—Hg соляной кислотой наблюдается изменение прототропного равновесия, вследствие чего возникают ацетокси-



a R¹ = Me, R = Me;

б R¹ = Me, R = OEt

замещенные ненасыщенные β-дикетоны X, гидролиз которых приводит к непредельным дикетоспиртам XIII. Присутствие циклических продуктов при обработке смеси соляной кислотой объясняется тем, что часть промежуточных соединений IV и V, которые находятся в енольной форме, независимо от природы агента — хлористого водорода или боргидрида натрия — в условиях реакции подвергаются внутримолекулярной циклизации. Действительно, доказано, что линейный продукт экзометиленовой структуры, полученный реакцией пропаргилацетата с ацетилацетоном в диоксане [5], при применении ацетата ртути в качестве меркурирующего агента в диметилсульфоксиде посредством внутримолекулярной циклизации в условиях, описанных в работе [6], превращается в фуран XI. Выделение фуранов в процессе реакции из 1,4-диолов является подтверждением предположения о необходимости реализации в системе енольной формы для осуществления внутримолекулярной циклизации. В пользу этого свидетельствуют и данные, полученные при реакции пропаргилового спирта. Показано, что взаимодействие пропаргилового спирта с СН-кислотами приводит к образованию с низкими выходами (10...15%) фурановых производных II, XI.



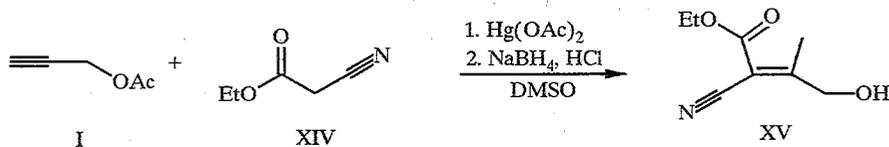
II R + R¹ = CH₂CMe₂CH₂

Физико-химические характеристики производных фурана II, XIa,б и кетоспиртов XIIIa,б, XIV

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Время, ч	T _{кип.} °C (мм рт. ст.)	ИК спектр (ν, см ⁻¹)	Спектр ПМР (CCl ₄), δ, м. д. (J, Гц)	Выход, %
		C	H	N					
II	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	$\frac{75,1}{74,2}$	$\frac{7,8}{7,3}$	—	24	110(5)	1560, 1600, 1680	1,09 с (6H, CH ₃), 2,13 с (2H, CH ₂), 2,24 с (3H, =CCH ₃), 2,67 с (2H, CH ₂), 7,07 с (1H, CH)	28,1
XIa*	C ₈ H ₁₀ O ₂	$\frac{70,2}{69,6}$	$\frac{7,4}{7,2}$	—	48	83(11)	1560, 1590, 1660	2,11 с (3H, =CCH ₃), 2,29 с (3H, COCH ₃), 2,49 с (3H, CH ₃), 6,93 с (1H, CH)	43,5
XIб*	C ₉ H ₁₂ O ₃	$\frac{64,6}{64,3}$	$\frac{7,8}{7,1}$	—	48	85(15)	1580, 1620, 1720	1,31 т (3H, OCH ₂ CH ₃), 2,07 с (3H, COCH ₃), 2,47 с (3H, CH ₃), 4,22 к (4H, OCH ₂ CH ₃), 7,02 с (1H, CH)	36,9
XIIIa	C ₈ H ₁₂ O ₃	$\frac{61,9}{61,5}$	$\frac{7,5}{7,7}$	—	48	88(12)	1665, 1720, 3610	2,0 с (3H, =CCH ₃), 2,09 с (6H, COCH ₃), 3,46 с (2H, CH ₃), 7,91 с (1H, OH)	22,1
XIIIб	C ₉ H ₁₄ O ₄	$\frac{59,9}{58,1}$	$\frac{8,8}{7,5}$	—	48	93(16)	1650, 1720, 3610, 1740	1,3 т (3H, OCH ₂ CH ₃), 1,95 с (3H, =CCH ₃), 2,09 с (3H, COCH ₃), 3,29 с (2H, CH ₂ OH), 4,09 к (2H, OCH ₂ CH ₃), 7,81 с (1H, OH)	10,5
XV	C ₈ H ₁₁ O ₃ N	$\frac{57,4}{56,8}$	$\frac{7,3}{6,5}$	$\frac{8,5}{8,3}$	48	106(25)	1680, 1750, 2280, 3560	1,3 т (3H, OCH ₂ CH ₃), 1,82 с (3H, =CCH ₃), 3,6 с (2H, CH ₂ OH), 4,26 к (2H, OCH ₂ CH ₃), 7,78 с (1H, OH)	72

* Физико-химические характеристики идентичны литературным данным [7].

Взаимодействие пропаргилацетата с циануксусным эфиром XIV при использовании в качестве среды диоксана не имеет места, однако применение ДМСО в качестве среды позволило осуществить реакцию аддитивного присоединения, приводящую к непредельным кетоспиртам XV независимо от условий восстановления, что является косвенным подтверждением необходимости наличия в системе енольной формы для осуществления внутримолекулярной циклизации.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20. Спектры ЯМР получены на спектрометре Perkin-Elmer R-12B (60 МГц, CCl_4), ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности. Колонка 2000 \times 3 мм, неподвижная фаза 5% SE-30, Chromaton N-AWDMCS (0,16...0,2 мм), температура 150...180 $^\circ\text{C}$, скорость газа-носителя (He) 40 мл/мин.

Взаимодействие пропаргилацетата с СН-кислотами. Ацетат ртути (0,025 моль) растворяют в 50 мл ДМСО, медленно добавляют пропаргилацетат (0,05 моль), перемешивают 1 ч, после чего добавляют 0,05 моль натриевой соли соответствующей СН-кислоты в 100 мл ДМСО и нагревают до 65 $^\circ\text{C}$ (длительность нагревания указана в таблице). Расщепление ртутьорганического соединения проводят двумя способами.

А. Порциями добавляют порошкообразный боргидрид натрия (0,04 моль), перемешивают 2 ч и приливают смесь эфир—вода, 1 : 2. Органические вещества экстрагируют эфиром. Продукт перегоняют в вакууме. Выходы фуранов XIa 85%, XIб 78%.

Б. К реакционной смеси добавляют соляную кислоту (60 мл), перемешивают 2 ч, экстрагируют эфиром. Продукт реакции перегоняют в вакууме. Выходы продуктов и физико-химические параметры приведены в таблице.

Взаимодействие пропаргилового спирта с СН-кислотами. Ацетат ртути (0,025 моль) растворяют в 50 мл ДМСО, медленно добавляют пропаргиловый спирт (0,05 моль), перемешивают 1 ч, после чего добавляют 0,05 моль натриевой соли соответствующей СН-кислоты в 80 мл ДМСО и нагревают до 65 $^\circ\text{C}$ (время нагрева указано в таблице). К реакционной смеси добавляют соляную кислоту (60 мл), перемешивают 2 ч, экстрагируют эфиром. Продукт реакции перегоняют в вакууме.

Работа проводилась при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант RYF 000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seyfert D. M. // J. Organomet. Chem. — 1977. — Vol. 143. — P. 153.
2. Larock R. C. // Tetrahedron. — 1982. — Vol. 35. — P. 1713.
3. Barlengua Y., Aznar F. // Tetrah. Lett. — 1988. — Vol. 29. — P. 5029.
4. Баданян Ш. О., Давтян С. Ж., Чобанян Ж. А., Вардапетян С. К. // Арм. хим. журн. — 1984. — Т. 37. — С. 407.
5. Давтян С. Ж., Алексанян М. Ж., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. // Арм. хим. журн. — 1988. — Т. 41. — С. 208.
6. Баданян Ш. О., Чобанян Ж. А., Тиракян М. Р., Даниелян А. О. // ЖОрХ. — 1997. — Т. 33. — С. 27.
7. Batty Y. W., Howes P. D., Stirling C. Y. M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1973. — N 1. — P. 65.