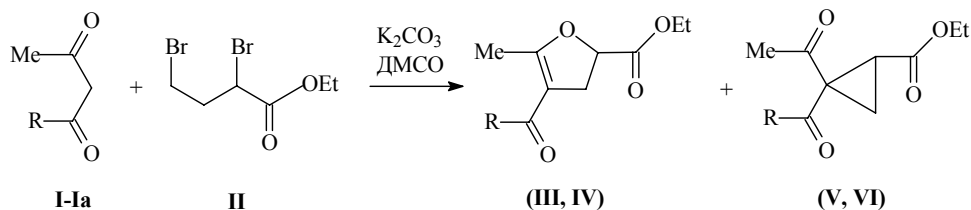


β-ДИКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИИ С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2,4-ДИБРОММАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ**Н.Д.САДЫХОВА***Бакинский Государственный Университет*

Исследованы реакции некоторых представителей β-дикарбонильных соединений с этиловым эфиром 2,4-диброммасляной кислоты и изучено влияние природы β-дикарбонильного соединения и алкилирующего агента на направление реакции.

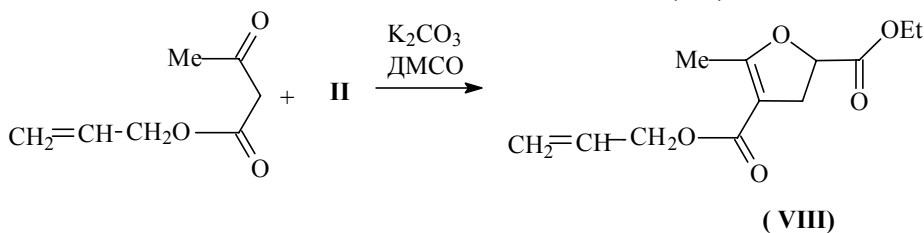
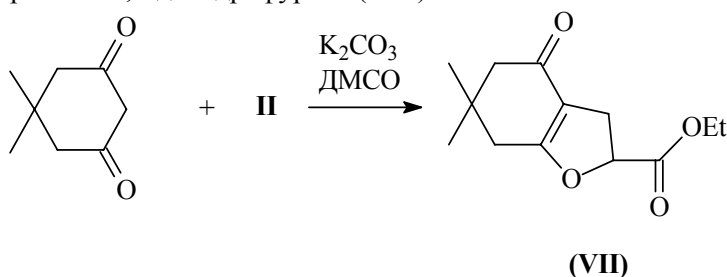
β-дикарбонильные соединения являются универсальными и удобными синтонами для «конструирования» фуранов и родственных им гетероциклов (фураноидов), типа дигидрофуранов, тетрагидрофуранов, фуранонов, δ-лактонов и производных циклопропанового кольца. В последние годы [1-4] опубликован ряд обзоров, посвященных многочисленным методам синтеза фуранов из β-дикарбонильных соединений. В целом, все эти методы для гетероаннелирования можно отнести к двум основным типам в соответствии с направлением реакции и ее механизмом. Методы основываются на получении производных в результате направленного присоединения электрофильной группы, с дальнейшей циклизацией в пятичленное кольцо, благодаря нуклеофильной атаке кислородом. Единственным различием между двумя подходами является положение электрофила, присоединенного в α- или γ-положение 1,3-дикетона. Выделение промежуточного соединения, содержащего присоединенный электрофил, не является обязательным условием, поскольку выделенные промежуточные соединения, обычно, нестабильны. Главным недостатком данного подхода, является получение смеси изомерных продуктов, в том случае, если исходный 1,3-дикетон - несимметричен [5-6]. Таким образом, метод эффективен только для симметричного 1,3-дикетона, за редким исключением тех случаев, когда дикетон содержит карбонильные группы, кардинально отличающиеся своей электрофильностью и стереоспецифичностью.

В данной работе представлены результаты исследований реакции некоторых представителей β-дикарбонильных соединений с этиловым эфиром 2,4-дибром-масляной кислоты (II) в системе K₂CO₃ – ДМСО. В результате проведенных нами исследований установлено, что в случае ацетилацетона и ацетоуксусного эфира реакция протекает в двух направлениях: C,O- и C,C – циклоалкилирования, с образованием: 2-метил-3,5-диэтоксикарбонил-4,5-дигидрофурана (III), 2-метил-3-ацетил-5-этокси-карбонил-4,5-дигидрофурана (IV), 1-ацетил-1,2-диэтоксикарбонилциклопропана (V) и 1,1-диацетил-2-этоксикарбонилциклопропана (VI), соответственно.

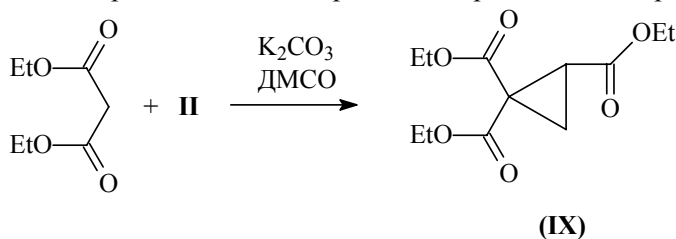


R = OEt (I, III, V), Me (Ia, IV, VI)

В случае димедона и аллилового эфира ацетоуксусной кислоты реакция идет исключительно в направлении С,О-циклоалкилирования с образованием с достаточно высокими выходами 2-этоксикарбонил-2,3-дигидрофуоро-(4,5ab)-7,7-диметилцикло-гексенона-9 (VII) и 2-метил-3-аллилоксикарбонил-5-этоксикарбонил-4,5-дигидрофурана (VIII).



Следует отметить, что в отличие от вышеуказанных соединений, малоновый эфир, взаимодействуя с этиловым эфиром 2,4-диброммасляной кислоты по классической схеме реакции Перкина, приводит к образованию продукта С,С-цикло-алкилирования - 1,1,2-триэтоксикарбонилциклопропана (IX).



Отличительной особенностью указанных реакций от ранее проведенных [9], является то, что в данном случае, при взаимодействии ацетилацетона и ацетоуксусного эфира образуются продукты и С,О- и С,С – циклоалкилирования; а, в том случае, когда в качестве алкилирующего агента был взят 1,4-дибром-2-бутен, реакция протекала в направлении С,О-циклоалкили-

рования для ацетилацетона и С,С-циклоалкилирования - для ацетоуксусного эфира.

Следовательно, направление реакции алкилирования β -дикарбонильных соединений зависит не только от природы β -дикарбонильного соединения, но и от природы алкилирующего агента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР сняты на спектрометре «Bruker - 300» (рабочая частота 300 и 75 МГц, внутренний стандарт ТМС). Был осуществлен кинетический контроль за ходом реакции. Чистота полученных продуктов контролировалась экспресс-методом на пластинках Silufol «UV-254» в системе гексан:изопропиловый спирт (3:1).

Методика реакции алкилирования. Смесь, состоящую из 0,1 моль дикарбонильного соединения, 0,1 моль этилового эфира 2,4-диброммасляной кислоты, 0,3 моль K_2CO_3 в 70мл ДМСО перемешивали при 50⁰С в течение 20 ч. Затем реакционную массу охлаждали, добавляли воду до растворения поташа и экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки промывали водой и сушили над безвод. $MgSO_4$. После отгонки эфира остаток перегоняли под вакуумом.

2-Метил-3,5-диэтоксикарбонил-4,5-дигидрофуран (III). Из смеси 6,5г ацетоуксусного эфира, 13г этилового эфира 2,4-диброммасляной кислоты, 22г K_2CO_3 в 25мл ДМСО получили 7,2г (63%) соединения (III). $T_{кип.} = 114^0C$ (1 мм), $n_{D}^{20} = 1,4770$

¹H ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 1.19 т (3H, CH_3); 1.21 т (3H, CH_3); 2.15 с (3H, CH_3); 2.85 и 3.15 м (2H, CH_2); 4.05 к (2H, CH_2-O); 4.15 к (2H, CH_2-O); 5.15 д-д (1H, $CH-O$).

¹³C ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 13.8; 14.0; 14.2; 23.4; 59.9; 62.8; 78.7; 102.9; 164.8; 167.3; 171.2.

2-Метил-3-ацетил-5-этоксикарбонил-4,5-дигидрофуран (IV). Из смеси 5г ацетилацетона, 13г этилового эфира 2,4-диброммасляной кислоты, 22г K_2CO_3 в 25мл ДМСО получили 7г (70,7%) соединения (IV). $T_{кип.} = 112^0C$ (1 мм), $n_{D}^{20} = 1,4655$

¹H ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 1.17 т (3H, CH_3); 2.1 с (3H, CH_3); 2.15 с (3H, CH_3); 2.95 и 3.25 с (2H, CH_2); 4.15 к (2H, CH_2-O); 5.17 д-д (1H, $CH-O$).

¹³C ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 14.8; 27.3; 30.1; 34.9; 61.9; 78.6; 102.3; 167.3; 169.2; 194.8.

1-Ацетил-1,2-диэтоксикарбонилциклопропан (V). Из смеси 6,5г ацетоуксусного эфира, 13г этилового эфира 2,4-диброммасляной кислоты, 22г K_2CO_3 в 25мл ДМСО получили 6г (43,8%) соединения (V). $T_{кип.} = 122^0C$ (1 мм), $n_{D}^{20} = 1,4600$

¹H ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 1.18 т (3H, CH_3); 2.2 т (3H, CH_3); 1.65 и 1.78 м (2H, CH_2); 2.21с (3H, CH_3); 2.57 д-д (1H, CH); 4.1 к (2H, CH_2-O); 4.16 к (2H, CH_2-O).

¹³C ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 13.9; 14.1; 18.7; 20.1; 28.3; 42.7; 59.8; 62.4; 165.2; 168.1; 201.3.

1,1-Диацетил-2-этоксикарбонилциклопропан (VI). Из смеси 5 г ацетилацетона, 13 г этилового эфира 2,4-диброммасляной кислоты, 22 г K_2CO_3 в 25 мл ДМСО получили 4,5 г (45,45%) соединения (VI). $T_{кип.}=120\text{ }^{\circ}C$ (1 мм), $n_D^{20}=1,4635$

1H ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 1.2т (3H, CH_3); 1.73 и 1.82м (2H, CH_2); 2.15с (3H, CH_3); 2.17с (3H, CH_3); 2.61м (1H, CH); 4.05к (2H, CH_2-O).

^{13}C ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 14.9; 19.2; 27.8; 30.1; 30.2; 49.9; 61.8; 170.1; 203.4; 203.5.

2-Этоксикарбонил-2,3-дигидрофуран-(4,5ab)-7,7-

диметилциклогексенон-9 (VII). Из смеси 10г димедона, 13г этилового эфира 2,4-диброммасляной кислоты, 22г K_2CO_3 в 70мл ДМСО получили 10,8г (90 %) соединения (VII). $T_{кип.}=150\text{ }^{\circ}C$ (1 мм), $n_D^{20}=1,5001$

1H ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 1.05 с (6H, $2CH_3$); 1.22 т (3H, CH_3); 2.15 с (2H, CH_2); 2.39 с (2H, CH_2); 2.75 и 3.08 м (2H, CH_2); 4.17 к (2H, CH_2-O); 5.38 д-д (1H, CH-O).

^{13}C ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 14.9; 27.1; 27.2; 30.8; 34.8; 37.7; 41.3; 62.5; 80.1; 101.8; 170.1; 176.3; 194.6.

2-Метил-3-аллилоксикарбонил-5-этоксикарбонил-4,5-

дигидрофуран (VIII). Из смеси 7,1г аллилового эфира ацетоуксусной кислоты, 13г этилового эфира 2,4-диброммасляной кислоты, 22г K_2CO_3 в 25мл ДМСО получили 9,5г (84,6%) соединения (VIII). $T_{кип.}=116\text{ }^{\circ}C$ (1мм), $n_D^{20}=1,4768$

1H ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 1.2 т (3H, CH_3); 2.2 с (3H, CH_3); 2.9 и 3.2 м (2H, CH_2); 4.18 к (2H, CH_2-O); 4.6 д (2H, CH_2O); 4.62 м (1H, CH-O); 5.25 д-д (2H, $CH_2=$); 5.92 м (1H, CH=).

^{13}C ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 14.4; 14.6; 24.3; 62.2; 63.9; 78.8; 102.7; 117.9; 114.3; 164.9; 168.3; 170.9.

1,1,2-Триэтоксикарбонилциклопропан (IX). Из смеси 10г малонового эфира, 21,3г этилового эфира 2,4-диброммасляной кислоты, 42г K_2CO_3 в 70мл ДМСО получили 12,2г (90,4%) соединения (IX). $T_{кип.}=132\text{ }^{\circ}C$ (1 мм), $n_D^{20}=1,4470$

1H ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 1.18 т (3H, CH_3); 1.19 т (3H, CH_3); 1.65 и 1.78 м (2H, CH_2); 2.45 м (1H, CH); 4.08 к (2H, CH_2-O); 4.1 к (4H, $2CH_2O$).

^{13}C ЯМР спектр (ДМСО, δ , м.д.): 14.7; 14.8; 18.7; 27.5; 37.4; 62.1; 62.2; 63.4; 166.4; 168.7; 168.8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eberbach W. Furan. In *Houben-Weyl*, Thieme: Stuttgart, 1994, E6a, Teil I, 16.
2. Nair V., Mathew J., Prabhakaran, J. *Chem. Soc. Rev.*, 1997, 26, 127.
3. Hou X.L., Cheung H.Y., Hon T.Y., Kwan P.L., Lo T.H., Tong S.Y., Wong H.N.C.
4. *Tetrahedron*, 1998, 54, 1955.
5. Gilchrist, T. L. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1999, 2849.
6. Arcadi A., Cerichelli G., Chiarini M., Giuseppe S., Marinelli F., *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 9195.
7. Ragan J.A., Murry J.A., Castaldi M.J., Conrad, A.K., Jones B P. Li B., Makowski T.W., McDermott R. Sitter B.J., White T.D., Young G. R. *Org. Proc. Res. Dev.*, 2001, 5, 498.

9. Magerramov A.M., Sadikhova N.D., Mamedov I.G., Allakhverdiyev M.A., *Процессы нефтехим. и нефтеперераб.*, 2006, № 4, 35-38.

**β -DİKARBONİL BİRLƏŞMƏLƏRİN 2,4-DİBROMYAĞ TURŞUSUNUN
ETİL EFİRİ İLƏ REAKSİYASI**

N.D.SADIXOVA

XÜLASƏ

β -Dikarbonil birləşmələrinin bəzi nümayəndələrinin 2,4-dibrom yağ turşusunun etil efiri ilə reaksiyası tədqiq edilmiş, β -dikarbonil birləşmələrinin və alkiləşdirici agentin təbiətinin reaksiyanın istiqamətinə təsiri öyrənilmişdir.

**β -DICARBONYL COMPOUNDS IN REACTION WITH ETHYL ETHER
OF 2,4-DIBROMOILY ACID**

N.D.SADIKHOVA

SUMMARY

It was investigated reaction of some representatives of β -dicarbonyl compounds in reaction with ethyl ether of 2,4-dibromoily acid and studied influence of the β -dicarbonyl compounds and alkylating agent to the direction of reaction.