

<https://doi.org/10.3176/chem.1984.2.08>

УДК 547.385+543.422.25

А. МААСАЛУ, Сигне ТЕНГ,
Т. ВЯЛИМЯЭ, К. ЛЭЭТС

О ЩЕЛОЧНОЙ КОНДЕНСАЦИИ 4-МЕТИЛ-3-ПЕНТЕН-2-ОНА С АЛЬДЕГИДАМИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ^{13}C -ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Известно, что некоторые алифатические ненасыщенные кетоны проявляют биологическую активность или являются промежуточными продуктами при синтезе других групп соединений со сходными свойствами. Например, некоторые метилкетоны с общей формулой $\text{R}=\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ обладают ювенильной активностью [1, 2]. В целях получения кетонов указанной структуры нам представлялось целесообразным изучить реакции щелочной конденсации 4-метил-3-пентен-2-она (окиси мезитила) с алифатическими насыщенными альдегидами. В литературе [3-8] имеются описания аналогичных опытов, проведенных в присутствии щелочи в растворах спиртов. В качестве продуктов определены (методами ИК-спектроскопии [5-8] и встречного синтеза [4]) кетоны с общей формулой $\text{R}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$. Такая молекулярная структура продукта обусловлена протеканием реакции через карбанион 3 (рис. 1). В то же время известно, что СН-кислотность α - и γ -метильных групп молекулы 4-метил-3-пентен-2-она практически одинакова [9]. Наиболее стабильными, по рассчитанным методом CNDO/BW данным [9], являются карбанионы 4 и 5 (рис. 1), а карбанион 6 легко изомеризуется в карбанион 5.

Нами изучена конденсация 4-метил-3-пентен-2-она с 2-метилпропаналем и 3,7-диметилоктаналем. Кетон с 2-метилпропаналем в водном или этаноловом растворе давал смеси, во всей вероятности, различные продукты самоконденсации 2-метилпропаналя [10]. Конденсацию 4-метил-3-пентен-2-она с 2-метилпропаналем проводили в отсутствие полярных протонных растворителей с использованием твердого катализатора — измельченной порошкообразной NaOH . Установили, что ход реакции и состав продукта зависят от количества прибавляемой щелочи, что, по-видимому, обусловлено изменением поверхности контакта гетерогенного катализатора с реакционной средой. Так, в присутствии примерно 2/3 от эквимолярного по отношению к альдегиду количества щелочи получали в качестве главного продукта 6-гидрокси-4,7-диметил-3-октен-2-он (I), а в случае ее эквимолярного количества — 4,7-диметил-3,5-октадиен-2-он (II) — продукт дегидратации гидроксикетона (I). Дальнейшее увеличение количества щелочи, повышение температуры и удлинение времени реакции приводили к повышенному образованию побочных продуктов.

Реакцию конденсации 4-метил-3-пентен-2-она с 3,7-диметилоктаналем проводили в растворе гидроксида натрия в этаноле. Полученный продукт состоял из 4,8,12-триметил-3,5-тридекадиен-2-она (III) (более 50%) и примесей, которые выделить и определить не удалось.

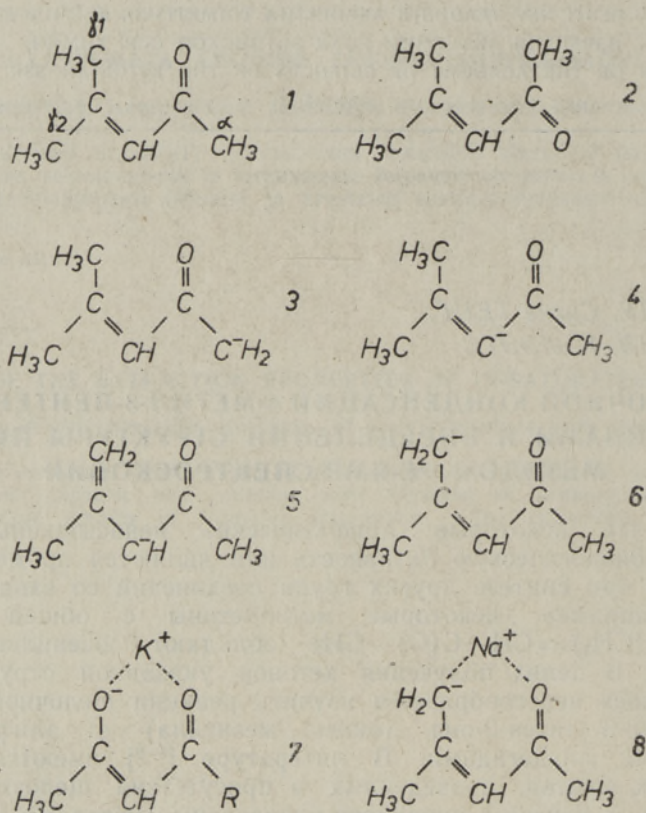


Рис. 1. Конформации молекулы 4-метил-3-пентен-2-она: *s*-цис (1), *s*-транс (2), структуры возможных карбанионов (3—6), хелатобразные комплексы (7, 8).

Химическое строение продуктов конденсации 4-метил-3-пентен-2-она с 2-метилпропаналем (I и II) и с 3,7-диметиллоктаналем (III) установили методом ^{13}C -ЯМР-спектроскопии. Очищенные препаративной ГЖХ соединения II и III обладали чистотой 94 и 70% соответственно. Соединение I идентифицировали из смеси, содержащей 63% продукта I и 24% продукта II. Критерием определения структуры и конфигурации соединений I—III методом ^{13}C -ЯМР-спектроскопии служило сравнение экспериментальных химических сдвигов ядер ^{13}C с рассчитанными. Последние получены на базе принципа структурной аддитивности из химических сдвигов модельных алкенов [11], алкадиенов [12, 13] и ненасыщенных альдегидов [14]. Химические сдвиги ядер ^{13}C чувствительны к изменениям стерических 1,4-взаимодействий. Известно [12—14], что изменение конфигурации двойной связи от *E* до *Z* сопровождается сильнополольным смещением (на ~ 5 —8 м. д.) сигнала от метиленового углерода и слабополольным смещением (на ~ 7 —8 м. д.) сигнала от метильного углерода при двойной связи. Учитывая эти эффекты, а также уже известные химические сдвиги модельных соединений [11, 12, 14], линии при ~ 21 м. д. в ^{13}C -ЯМР-спектрах соединений I—III можно приписать метильным группам при двойной связи с *Z*-конфигурацией.

Таким образом, всем трем соединениям можно приписать 3*Z*-конфигурацию. Линии при 31,2 м. д. в спектре соединения II и при 32,8 м. д. в спектре соединения III принадлежат метиновым C_7 и C_8 соответственно. Двойные связи этих соединений имеют, по данным ^{13}C -ЯМР-спектроскопии, 3*Z*- и 5*E*-конфигурацию (рис. 2).

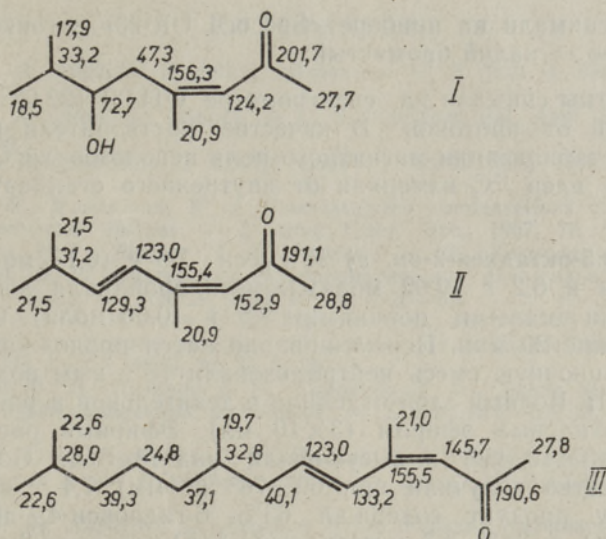


Рис. 2. Химические сдвиги ядер ^{13}C кетонов: I — 6-гидрокси-4,7-диметил-3(Z)-октен-2-он, II — 4,7-диметил-3(Z),5(E)-октадиен-2-он, III — 4,8,12-триметил-3(Z),5(E)-тридекадиен-2-он.

Z-конфигурация двойной связи в положении 3 свидетельствует о том, что реакция с образованием продуктов II и III протекает через карбанион 6 (рис. 1). Известно, что молекула 4-метил-3-пентен-2-она имеет преимущественно *s-цис*-конформацию I (рис. 1) [15]. Протекающие реакции именно через γ_1 -метильную группу 4-метил-3-пентен-2-она указывает на участие в реакции карбонильного атома кислорода. В этом плане изучаемый процесс имеет аналогию с реакцией О-фосфорилирования некоторых замещенных енолов в присутствии алкоголята калия [16]. Механизм последней реакции связан с образованием промежуточного хелатобразного комплекса 7 (рис. 1), который обычно возникает в неполярных растворителях и приводит к образованию продуктов с Z-конфигурацией двойной связи. Образование изомеров с 3Z-конфигурацией в нашем случае может быть также связано с возникновением аналогичного хелатобразного комплекса 8 (рис. 1) при воздействии щелочи на молекулу 4-метил-3-пентен-2-она.

Экспериментальная часть

ГЖХ-анализ проводили на приборе «Цвет 6-69» с пламенноионизационным детектором. Условия анализа: стеклянная капиллярная колонка $47000 \times 0,3$ мм, жидкая фаза фенилдиэтанолaminsукцинат, скорость газа-носителя аргона 2,5 мл/мин, температура испарителя и термостата при анализе кетона C_{10} 200 и 110°C , кетона C_{16} — 260 и 150° соответственно.

Препаративную ГЖХ проводили в разреженной атмосфере газа-носителя [17] на приборе «Хром-3» с детектором по теплопроводности. Условия анализа: стеклянная колонка 1000×8 мм, носитель Chromaton N-AW, размер частиц 0,20–0,25 мм, стационарная фаза силикон DC 550 (5% от веса носителя), газ-носитель гелий, давление на выходе 10 мм, температура испарителя и термостата при очистке кетона C_{10} 200 и 150° , при очистке кетона C_{16} — 260 и 220° соответственно.

ИК-спектры снимали на приборе «Spectord UR-20» в тонком слое, материал кюветы — калий бромистый.

¹³С-ЯМР-спектры снимали на спектрометре WH-90 (22,63 МГц) с полной развязкой от протонов. В качестве растворителя и источника сигнала для стабилизации магнитного поля использовали CCl₃. Химические сдвиги ядер ¹³С измеряли от внутреннего стандарта — тетраметилсилана.

4,7-Диметил-3,5-октадиен-2-он. а) К смеси 17,0 г (0,17 моля) 4-метил-3-пентен-2-она и 6,2 г (0,09 моля) 2-метилпропаналя добавляли при перемешивании малыми порциями 2,5 г (0,06 моля) измельченной NaOH в течение 20 мин. Перемешивание смеси продолжали в течение 40 мин. Реакционную смесь нейтрализовали 10%-ным водным раствором CH₃COOH. Водный слой отделили в делительной воронке и экстрагировали диэтиловым эфиром (3×10 мл). Эфирный раствор промывали водой (3×10 мл) и высушивали над MgSO₄. После отгонки эфира из остатка получили при 60—78° (1 мм) 7,4 г вещества. По ГЖХ анализу продукт содержал 63% 6-гидрокси-4,7-диметил-3(Z)-октен-2-она (I) и 24% 4,7-диметил-3(Z),5(E)-октадиен-2-она (II);

б) К 4,0 г (0,10 моля) измельченной в 30 г диэтилового эфира NaOH добавили при 10° 12,0 г (0,12 моля) 4-метил-3-пентен-2-она и затем подливали, перемешивая, в течение 20 мин раствор 7,0 г (0,10 моля) 2-метилпропаналя в 10 г диэтилового эфира. Перемешивание продолжали при 20° в течение 60 мин. Продукт выделили, как описано выше. Получили 5,1 г вещества с содержанием 59% основного продукта II. Выход от теоретического 20%. Остаток при дистилляции 5,4 г. Препаративной ГЖХ выделили 4,7-диметил-3(Z),5(E)-октадиен-2-он: чистота 94%, n_D^{20} 1,4660, т. кип. 90—105° (1 мм). ИК-спектр: $\nu(C=O)$ 1718 см⁻¹, $\nu(C=C)_Z$ 1630 см⁻¹, $\nu(C=C)_E$ 987 см⁻¹.

4,8,12-Триметил-3,5-тридекадиен-2-он. 2,0 г (0,05 моля) NaOH растворили в 40 г этанола и охладили до 0°. В течение 30 мин по каплям добавляли смесь 7,4 г (0,05 моля) 3,7-диметиллоктаналя и 8,4 г (0,08 моля) 4-метил-3-пентен-2-она. Перемешивание продолжали без охлаждения в течение 2 ч. Продукт выделили, как описано выше. Перегонкой получили 4,3 г вещества с т. кип. 120—135° (1 мм), содержание основного компонента (III) по ГЖХ 55%. Выход от теоретического 21%. Остаток при дистилляции 2,0 г. Продукт очистили препаративной ГЖХ до 70%. ИК-спектр: $\nu(C=O)$ 1665, 1685 см⁻¹, $\nu(C=C)_Z$ 1620, 1640 см⁻¹, $\nu(C=C)_E$ 988 см⁻¹.

Выводы

1. При конденсации 4-метил-3-пентен-2-она с 2-метилпропаналем и с 3,7-диметиллоктаналем в присутствии эквимолярного количества NaOH образуются ненасыщенные метилкетоны: 4,7-диметил-3(Z),5(E)-октадиен-2-он (II) и 4,8,12-триметил-3(Z),5(E)-тридекадиен-2-он (III) соответственно, выход около 20%.

2. При использовании в качестве конденсирующего агента твердой NaOH в количестве, меньшем эквимолярного, и 2-метилпропаналя образуется продукт, содержащий преимущественно 6-гидрокси-4,7-диметил-3(Z)-октен-2-он (I).

3. Обсужден механизм реакции, который приводит к образованию продуктов с 3Z-конфигурацией двойной связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Henrick, C. A.* Aliphatic di-olefinic nitriles. — U. S. Pat. 3, 752, 843 (Aug. 14, 1973).
2. *Henrick, C. A.* Di-olefinic ketones. — U. S. Published Pat. Appl. B, 468, 350 (Jan. 13, 1976).
3. *Hauser, M.* The reactions of mesityl oxide. — Chem. Rev., 1963, 63, N 3, 311—324.
4. *Powell, S. G., Wasserman, W. J.* Base-catalyzed condensations of aldehydes with α,β -unsaturated ketones. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, N 8, 1934—1938.
5. *Сулейманова Э. Т., Мусаев М. Р., Мехтиев С. Д., Касумов Л. И., Миргасанова М. И.* О конденсации гидроароматических альдегидов с окисью мезитила. — Докл. АН АЗССР, 1971, 27, № 7, 26—30.
6. *Сулейманова Э. Т., Мехтиев С. Д., Мусаев М. Р., Касумов Л. И.* О конденсации некоторых гидроароматических альдегидов с алифатическими кетонами. — Докл. АН АЗССР, 1976, 32, № 6, 28—31.
7. *Мовсумзаде М. М., Кязимов А. С., Сафарова З. А., Сеидов М. А.* Эпоксидирование α,β -ненасыщенных кетоокисей. — Докл. АН АЗССР, 1977, 33, № 3, 32—34.
8. *Садых-Заде С. И., Курбанов С. Б., Пашаев З. М., Абдуллаева Л. С.* Синтез непредельных моно- и диэпоксикетонов. — Докл. АН АЗССР, 1977, 33, № 6, 19—22.
9. *Фаустов В. И., Юфит С. С., Есикова И. А.* Реакции карбонильных соединений в присутствии катализаторов фазового переноса. 2. Исследование СН-кислотности монокарбонильных соединений квантовохимическим методом CNDO/BW. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 7, 1474—1479.
10. *Grignard, V., Ilesco, T. N.* Sur la condensation de l'isobutanol. — C. r. Acad. Sci., 1930, 190, 556—559.
11. *Couperus, P. A., Clague, A. D. H., van Dongen, J. P. C. M.* ^{13}C chemical shifts of some model olefins. — Org. Magn. Reson., 1976, 8, N 8, 426—431.
12. *Rossi, R., Carpita, A., Quirici, M. G., Veracini, C. A.* Insect pheromone components. Use of ^{13}C NMR spectroscopy for assigning the configuration of C=C double bonds of monoenic or dienic pheromone components and for quantitative determination of Z/E mixtures. — Tetrahedron, 1982, 38, N 5, 639—644.
13. *Hasegawa, K., Asami, R., Takahashi, K.* ^{13}C NMR chemical shifts and cationic reactivity of linear conjugated dienes. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, 51, N 3, 916—920.
14. *Сийрде К. Э., Вялимяэ Т. К., Пехк Т. И., Эрм А. Ю., Ранг Х. А., Лээтс К. В.* К изучению ионно-каталитической теломеризации. XVIII. О составе синтетического 6-метилдитраля. — Ж. орг. хим., 1979, 15, № 10, 2028—2034.
15. *Liljefors, T., Allinger, N. L.* Conformational analysis. CXII. Conformations, energies and electronic absorption spectra of α,β -unsaturated aldehydes and ketones. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 10, 2745—2749.
16. *Miller, B., Margulies, H., Drabb, T. Jr., Wayne, R.* Structures of carbanions. 1. Solvent control of product geometries from O-phosphorylation of enolate anions. — Tetrahedron Lett., 1970, N 43, 3801—3804.
17. *Сакс Т., Иванов А., Самель Н.* Разделение метиловых эфиров высших жирных кислот методом препаративной газовой хроматографии. I. Предварительные опыты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, 27, № 3, 208—210.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/V 1983

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

A. MAASALU, Signe TENG,
T. VALIMAE, K. LAATS

4-METÜÜL-3-PENTEEN-2-OONI LEELISKATALÜÜTILINE KONDENSATSIOON ALDEHÜÜDIDEGA NING PRODUKTIDE STRUKTUURI MÄÄRAMINE ^{13}C TMR-SPEKTROSKOPIA MEETODIL

4-metüül-3-penteen-2-ooni kondensatsioonil 2-metüülpropanaali ja 3,7-dimetüüloktanaaliga NaOH juuresolekul tekivad vastavad küllastumata metüülketoonid 4,7-dimetüül-3(Z),5(E)-oktadien-2-oon ning 4,8,12-trimetüül-3(Z),5(E)-tridekadien-2-oon. Reaktsioonil 2-metüülpropanaaliga on vaheprodukt 6-hüdrosü-4,7-dimetüül-3(Z)-okteen-2-oon.

A. MAASALU, *Signe* TENG,
T. VALIMÄE, K. LAATS

THE BASE-CATALYZED CONDENSATION
OF 4-METHYL-3-PENTENE-2-ONE WITH ALDEHYDES
AND THE DETERMINATION OF PRODUCTS' STRUCTURES
BY ^{13}C NMR SPECTROSCOPY

It is shown that the condensation of 4-methyl-3-pentene-2-one with 2-methylpropanal or 3,7-dimethyloctanal in the presence of NaOH gives corresponding unsaturated methylketones 4,7-dimethyl-3(*Z*),5(*E*)-octadiene-2-one and 4,8,12-trimethyl-3(*Z*),5(*E*)-tridecadiene-2-one. An intermediate product of the reaction of 4-methyl-3-pentene-2-one with 2-methylpropanal — 6-hydroxy-4,7-dimethyl-3(*Z*)-octene-2-one is determined. Results of the analysis of carbon-13 chemical shifts of the products are given.