

УДК 542.941 + 547.592.2

ХИМИЯ

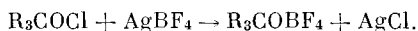
Г. В. РОЙТБУРД, В. А. СМИТ, А. В. СЕМЕНОВСКИЙ,
А. А. ЩЕГОЛЕВ, В. Ф. КУЧЕРОВ

АЦИЛИРОВАНИЕ АЛКИНОВ КАТИОНОИДНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 29 VII 1971)

Ранее мы показали, что ацилборфториды способны ацилировать олефины с образованием β, γ -непредельных кетонов ⁽¹⁾ или продуктов сопряженного присоединения ацил-катиона и какого-либо «внешнего» нуклеофила Z, добавляемого на стадии обработки реакции ⁽²⁾. В настоящей работе изучена возможность использования ацилиевых комплексов для ацилирования алкинов.

Мы нашли, что реакция ацилборфторидов или ацилфторантимонатов с моно- и диалкилацетиленами протекает достаточно легко и гладко с образованием в качестве основных продуктов β -дикетонов (см. табл. 1). Необходимые для реакции ацилиевые комплексы можно либо готовить заранее, либо получать непосредственно в момент реакции путем обменного взаимодействия по уравнению



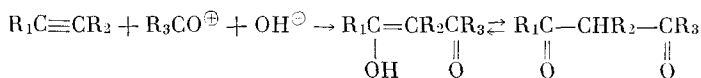
Реакция ацилирования алкинов проводится обычно путем прибавления раствора алкина и R_3COCl в питрометане к раствору $AgBF_4$ или $AgSbF_6$ в том же растворителе в интервале температур от -20 до $-30^\circ C$. После непродолжительной выдержки при той же температуре реакционная смесь

Таблица 1

Исходные вещества		Полученный β -дикетон	
$R_1C \equiv CR_2$	$R_3CO^+Y^-$	$R_1COCH(R_2)COR_3$	выход, %
$n-C_4H_9C \equiv CH$ (I)	CH_3COBF_4	$n-C_4H_9COCH_2COCH_3$ (II)	64
То же	$(CH_3)_3CCOBF_4$	$n-C_4H_9COCH_2COC(CH_3)_3$ (III)	65—70
трет.- $C_4H_9C \equiv CH$ (IV)	$(CH_3)_3CCOBF_4$	трет.- $C_4H_9COCH_2COC(CH_3)_3$ (V)	26
$C_6H_5C \equiv CH$ (IV)	CH_3COBF_4	$C_6H_5COCH_2COCH_3$ (VII)	45
То же	$(CH_3)_3CCOBF_4$	$C_6H_5COCH_2COC(CH_3)_3$ (VIII)	44
$n-C_4H_9C \equiv CC_4H_9$ (IX)	CH_3COBF_4	$n-C_4H_9COCH(n-C_4H_9)COCH_3$ (X)	25—30
То же	CH_3COSbF_6	То же (X)	73

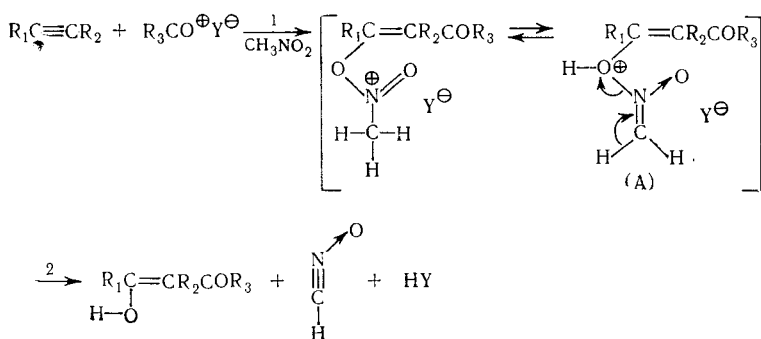
обрабатывается водным раствором бикарбоната натрия, после чего продукт реакции выделяется обычным способом.

Элементарный состав образующихся β -дикетонов отвечал присоединению к молекуле исходного алкина ацил-катиона и гидроксиланиона, т. е. его образование происходило в соответствии с уравнением:



Поскольку взаимодействие алкина с ацил-катионом проводится в совершенно безводных условиях, то естественно было считать, что присоединение гидроксил-аниона осуществляется на второй стадии реакции, а именно, при обработке реакционного комплекса водным раствором бикарбоната

натрия. Если бы это было так, то замена воды на этой стадии на какой-либо иной нуклеофил Z должна была приводить к образованию не β-дикетонов, а иных продуктов, отвечающих присоединению к алкину ацил-катиона и остатка Z (по аналогии с реакцией сопряженного ацилирования олефинов ⁽²⁾). Однако оказалось, что при замене воды на другие нуклеофилы, например CH₃OH (абс.) или C₂H₅OH (абс.), продуктом реакции I с CH₃COBF₄ или с (CH₃)₃CCOBF₄ является по-прежнему β-дикетон II (или III), и в продукте реакции отсутствует даже примесь ожидавшегося енольного эфира. Более того, оказалось, что образование дикетонов вообще не связано с характером нуклеофила, применяемого на стадии обработки. Даже если обрабатывать реакционную смесь триэтиламином (абс.) в нитрометане (с тщательным исключением влаги на всех стадиях проведения и обработки опытов и выделения конечного продукта) — продуктом реакции является тот же β-дикетон. Этот результат однозначно указывает на то, что источником OH-группы, входящей в состав β-дикетона по приведенному выше уравнению, является нитрометан. Ниже показана схема механизма, позволяющая представить себе, каким образом нитрометан может принимать участие в этой реакции.



Согласно этой схеме, при взаимодействии ацил-катиона R₃CO[⊕] с алкином в среде нитрометана образуется продукт присоединения ацил-катиона и нитрометана по тройной связи (типа нитронового эфира в протонированной форме A), который далее распадается, возможно при участии основания B[⊖](Z), с образованием β-дикетона (в виде енола) и простейшего представителя оксидов нитрилов — фульминовой кислоты. Хотя представленная схема и не является доказанной, однако ряд косвенных данных подтверждает ее. Так, схема предполагает, что в реакции принимают участие два α-водородных атома нитрометана и, следовательно, она возможна лишь для случая первичных нитроалканов. Мы показали, что действительно в нитроэтано реакция протекает так же, как в нитрометане, тогда как в растворе 2-нитропропана совершенно не образуется β-дикетон, а получается азотсодержащий продукт, строение которого в настоящее время выясняется. Имеются также некоторые данные ^(26, 3), показывающие, что как образование нитроновых эфиров (стадия 1), так и их распад с выделением нитрилоксидов (стадия 2) являются вполне возможными реакциями. К сожалению, нам пока не удалось обнаружить среди продуктов каких-либо веществ, отвечающих образованию в ходе реакции HCNO или CH₃C≡N → O (для C₂H₅NO₂), но это, возможно, связано с хорошо известной способностью соединений такого типа давать в кислой среде продукты уплотнения ⁽⁴⁾.

Вне зависимости от механизма, описываемая реакция ацилирования ацетиленов ацил-катионами интересна прежде всего как первый пример, показывающий возможность использования сильнополяризованных катионоидных комплексов в реакциях электрофильного присоединения по тройной связи. Она также представляет интерес для синтеза β-дикетонов.

особенно несимметричных. Следует отметить, что имеющиеся в литературе методы по электрофильному ацилированию алкинов пригодны лишь для синтеза β -хлорвинилкетон ов и их производных⁽⁵⁾. Образование при этом β -дикетон $ов$ зафиксировано лишь в единичных случаях^(6, 7), причем невысокие выходы (20—40%) и малая степень чистоты продуктов не позволяли широко использовать эту реакцию в препаративных целях.

Анализ продуктов реакции проводился с помощью метода г.ж.х. на приборе ЛХС-3 (колонка $l = 200$ мм, $d = 3,5$ мм, апиезон М на хромосорбе (10%), газ-носитель — N_2 , 70 мл/мин) температуры анализа и времена удерживания приведены далее. И.-к. спектры снимались на приборе UR-10, масс-спектры — на приборе СН6 «Varian», спектры я.м.р. — на приборе DA — GOIL (рабочая частота 60 Мгц, все химические сдвиги (δ) даны в миллионных долях относительно ГМДС как внутреннего стандарта).

Ацилирование бутилацетилена (I). а) С помощью CH_3COBF_4 . К раствору AgBF_4 (2,9 г) в 7 мл сухого CH_3NO_2 добавляли в интервале от -30 до -25° , при сильном перемешивании за 2 мин. раствор CH_3COOCl (1,17 г) и $\text{C}_4\text{H}_9\equiv\text{CH}$ (0,82 г) в 5 мл CH_3NO_2 . Образующуюся смесь сразу разлагали добавлением смеси водного раствора NaHCO_3 и эфира. После обычной обработки и удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получено 0,9 г (выход 64%), валероилацетона (II), т. кип. $43-44^\circ$ при 1 мм, n_D^{19} 1,4525, индивидуального по данным г.ж.х. (120° , 5 мин.). Си-хелат (получен с выходом 80%), т. пл. 143° . Лит. данные⁽⁸⁾: т. кип. $50-55^\circ$ при 3,5 мм, n_D^{25} 1,4471, Си-хелат, т. пл. $143,5-144,5^\circ$.

Тот же продукт II был получен при аналогичном проведении опыта в токе сухого азота с безводной обработкой реакционной смеси — абс. $\text{CH}_3\text{NO}_2 - (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ или только $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

б) С помощью $(\text{CH}_3)_3\text{CCOBF}_4$. Реакция проводилась в тех же условиях, что описаны при получении II и с тем же соотношением реагентов. При этом из 0,82 г I получено 1,5 г продукта, содержащего по данным г.ж.х. 85% III и 15% вещества неустановленного строения (120° , времена удерживания 16 и 17 мин. соответственно). Продукт III выделен в чистом виде путем фракционной перегонки (выход 65—70%), т. кип. $66-68^\circ$ при 22 мм, n_D^{20} 1,4642.

Найдено %: С 71,70; Н 10,69
 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Вычислено %: С 71,69; Н 10,94

И.-к. спектр: 1710 ($\text{C}=\text{O}$); $1610-1630$ cm^{-1} (интенсивная широкая полоса системы $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}$). Кетон III был идентифицирован как валероилпivaloилметан путем сравнения (г.ж.х., и.-к. и спектры я.м.р.) с известным образцом, полученным известным методом⁽⁹⁾. III дает Си-хелат, т. пл. $49,5-50^\circ$ (из гексана), гидролиз которого дает неизменный III.

Ацилирование трет.-бутилацетилена (IV). Реакция проводилась в условиях, аналогичных описанным. При этом из 0,65 г IV и 1,44 г $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCl}$ получено 1,26 г продукта с т. кип. $102-108^\circ$ при 8 мм, который по данным г.ж.х. представляет собой сложную смесь, содержащую не менее 3—4 продуктов. Дипивалоилметан (V) был идентифицирован в смеси путем сравнения с известным образцом (г.ж.х., 120° , 7 мин.) и был выделен через Си-хелат (т. пл. 198°) с последующим его гидролизом. Получено 0,29 г V (выход 26%), n_D^{20} 1,4573. Лит. данные⁽⁹⁾: Си-хелат т. пл. $197-198^\circ$.

Ацилирование фенилацетилена. а) С помощью CH_3COBF_4 . К раствору AgBF_4 (0,73) в 7 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ при энергичном перемешивании и охлаждении до -40° в течение 3 мин. прибавляли раствор 0,25 г VI и 0,295 г CH_3COCl в 3 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Смесь перемешивали 5 мин. при этой температуре и разлагали обычным способом. После удаления растворителя получили 0,36 г остатка в виде масла, которое растворяли в эфире и обрабатывали водным раствором $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$. Получено 0,22 г Си-хелата бен-

зоилацетона, т. пл. 196—197°. После гидролиза хелата был получен индивидуальный бензоилацетон (VII) (0,18 г, выход 45%), т. пл. 55—57° (г.ж.х., 160°, 10 мин.). Лит. данные ⁽¹⁰⁾: т. пл. 58°; Cu-хелат, т. пл. 199°.

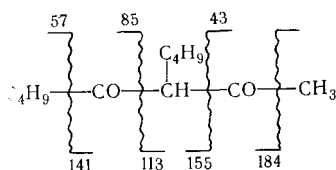
б) При помощи $(\text{CH}_3)_3\text{CSbF}_6$. Опыт проводился аналогично предыдущему, но в растворе CH_3NO_2 при -28° . Из 0,25 г VI получено 0,57 г. вещества, давшего 0,27 г Cu-хелата с т. пл. 203,5—204°. Гидролизом последнего получен индивидуальный VIII, 0,23 г, выход 44%, n_D^{20} 1,5643 (г.ж.х. 160°, 24 мин.). Лит. данные ⁽¹⁰⁾: n_D^{25} 1,5650, Cu-хелат, т. пл. 205°.

Ацилирование дибутилацетилен (IX). Растворяли 2,7 г сухого $\text{CH}_3\text{COSbF}_6$ в 12 мл сухого $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ и после охлаждения раствора до -65° прибавляли к нему за 30 мин. раствор 1,24 г IX в 2 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Реакционную массу выдерживали еще 1 час при этой температуре и обрабатывали обычным образом. Получено 1,31 г (выход 73%) * продукта X, т. кип. 100—104° при 1 мм, n_D^{21} 1,4190, индивидуального по данным г.ж.х. (120°, 36 мин.).

Найдено %: C 74,63; H 11,37
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено %: C 72,08; H 11,18

И.к. спектр: 1705 cm^{-1} (C=O), широкая полоса 1565—1635 cm^{-1} (—C(OH)=C—CO). Спектр я.м.р. X указывает на полную его енолиза-

цию: 16,62 (1H, синглет, —HO—C=C—CO), 2,30 (2H, триплет с $J=7$ гц, —CH₂—CH₂—CO—), 2,0 (3H, синглет, CH₃CO—), 0,8—1,5 (16 H, набор сигналов CH₃—CH₂—групп). Масс-спектр: $(M+1)^+ 199$ и интенсивные осколочные ионы, соответствующие распаду по схеме:



В условиях кетонного расщепления X (обработка 10% раствором КОН в смеси $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$, 1:1) образуются *n*-бутил-*n*-амилкетон и метил-*n*-амилкетон (в соотношении 5:1), идентифицированные методом г.ж.х. путем сравнения с заведомыми образцами.

Поступило
 28 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Смит, А. В. Семеновский и др., ДАН, 203, № 2 (1971). ² а) О. В. Любинская, В. А. Смит и др., ДАН, 203, № 4 (1971); б) В. А. Смит, Г. В. Ройтбурд и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2356. ³ N. Kornblum, A. Brown, J. Am. Chem. Soc., 87, 1742 (1965). ⁴ A. Quilico, Experientia, 26, 1169 (1970). ⁵ H. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Ch. 4, N. Y., 1969. ⁶ A. Henne, J. Tedder, J. Chem. Soc., 1953, 3628. ⁷ В. Е. Сибирцева, В. Н. Белов, Тр. Всесоюз. н.-и. инст. синтетич. и душистых веществ, 5, 42 (1961). ⁸ С. Hurd, C. Kelso, J. Am. Chem. Soc., 62, 2184 (1940). ⁹ J. Adams, C. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 66, 1221 (1944). ¹⁰ M. Muir, P. Ritchie, D. Zuman, J. Org. Chem., 31, 3790 (1966).

* Продукт X может быть также получен с несколько меньшим выходом при использовании в реакции системы $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AgSbF}_6$. Применение в указанной реакции CH_3COBF_4 позволяет получить X лишь с выходом 25—30%.