

## АЦИЛИРАНЕ НА БУТАДИЕНА С КИСЕЛИННИТЕ ХЛОРИДИ НА ДИКАРБОКСИЛНИ КИСЕЛИНИ

**Карлен Атанесян**

*Варненски свободен университет „Черноризец Храбър”, филиал – Смолян, 4700  
гр.Смолян, България  
karl.52@mail.ru*

## ACYLATION OF BUTADIENE WITH ACIDIC CHLORIDES OF DICARBOXYLIC ACIDS

**Karlen Atanesyan**

*Varna free university “Chernorizets Hrabar”, Smolyan 4700, Bulgaria, karl.52@mail.ru*

### ABSTRACT

Low-temperature acylation of butadiene with acidic chlorides of *dicarboxylic acids* – *adipic, azelaic and sebacic* – has been done. It is shown that the regio- and stereochemistry of the reaction is identical to the regio- and stereochemistry when conducting the reaction with acidic chlorides of monocarboxylic acids. The process is characterized by 1.4-addition of the fragments of the acylating agent with subsequent spontaneous 1.4-*dehydrochlorination* in the reaction conditions and with the obtaining of tetraendiones with 16 to 18 carbon atoms in their molecules. The latter can be used as serviceable synthones for the synthesis of sex pheromones of some insects.

**Key words:** *acylation, addiyion, butadiene, dehydrochlorination, trans-configuration.*

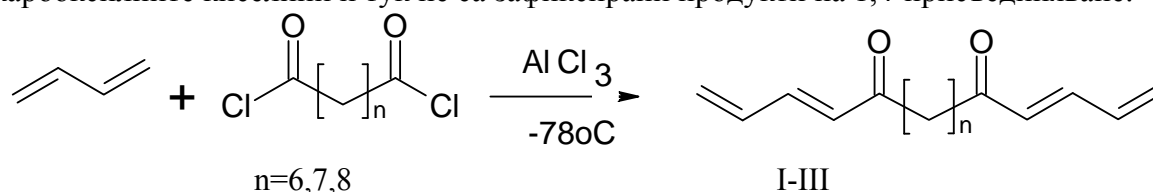
Нискотемпературното ацилиране на бутадиена с киселинните хлориди на монокарбоксилни киселини в условията на реакцията на Фридел-Крафтс е изучено достатъчно подробно [3,5]. В частност установена е регио- и стереохимия на присъединяването на фрагментите на ацилиращ агент. Показано е, че процесът протича с 1,4-присъединяване на фрагментите на киселинни хлориди с последващо самопроизволно 1,4-деhidрохлориране на получен адукт в условия на реакцията. Получените продукти са 1,3-алкадиен-5-они, които представляват особен интерес от гледна точка на синтеза на феромони със спрегната диенова система [1].

С цел да бъдат разширени синтетическите възможности на тази реакция е направено ацилиране на бутадиена с киселинните хлориди на дикарбоксилните киселини. Изучаване на киселинните хлориди на дикарбоксилните киселини в качеството на ацилиращи агенти в реакциите на електрофилното ацилиране на 1,3-алкадиени представлява интерес, изхождайки от следните съображения:

1. В периодичната литература има само единичните случаи на ацилиране на ненаситени системи с киселинните хлориди на дикарбоксилните киселини;
2. Провеждане на това изследване ще даде възможност да бъдат разширени границите на използваемостта на реакциите на нискотемпературното ацилиране на бутадиена [4];
3. Очаква се синтезиране на висши алифатни въглеводороди с 16, 17 и 18 въглеродни атома, съдържащи по две кетонни групи и четири двойни връзки в молекулата си.

Реакцията ацилиране на бутадиена с киселинните хлориди на дикарбоксилните киселини е проведена при  $-78^{\circ}\text{C}$  в присъствие на алуминиев трихлорид в средата на метиленхлорид при молно съотношение бутадиен : ацилиращ агент : алуминиев трихлорид 4 : 1 : 2. Като ацилиращи агенти бяха използвани киселинните хлориди на адипиновата, азелаиновата и себациновата киселини. Посочените киселинни хлориди бяха получени при нагряване на съответните киселини с тионил хлорид с последващо десцилиране.

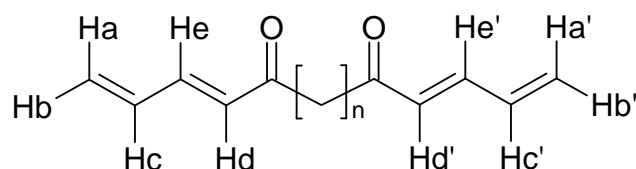
Както и се очакваше, като реакционните продукти бяха получени бис-Е-1,3-алкадиен-5-они /I-III/. Аналогично на ациларане на бутадиена с киселинните хлориди на монокарбоксилните киселини и тук не са зафиксирани продукти на 1,4-присъединяване.



Съединенията I-III са изолирани в индивидуално състояние с помощта на препаративна тънкослойна хроматография. Структурата им е установена въз основа на данните на ПМР, ИЧ- и мас-спектроскопия /таблицы 1-3/.

Таблица 1

Данните на спектрите ПМР на бис-Е-1,3-алкадиен-5-оните I, II и III



Съединение	n	H <sub>a(a')</sub>	H <sub>b(b')</sub>	H <sub>c(c')</sub>	H <sub>e(e')</sub>	H <sub>d(d')</sub>	Останалите групи
1,3E,13E,15-хексадекатетраен-5,12-дион	6	5.46 разц.д.д	5.56 д.д	6.45 д.д.д	7.09 д.д	6.09 д	1.08-1.75 м/8H, 4CH <sub>2</sub> /, 2.46 т/4H, 6-CH <sub>2</sub> , 11-CH <sub>2</sub> /, J/CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> / =6.6
1,3E,14E,16-хептадекатетраен-5,13-дион	7	5.39 разц.д.д	5.52 разц.д	6.39 д.д.д	6.98 д.д	6.02 д	1.04-1.80 м/10H, 5CH <sub>2</sub> /, 2.41 т/4H, 6-CH <sub>2</sub> , 12-CH <sub>2</sub> /, J/CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> / = 6.6
1,3E,15E,17-октадекатетраен-5,14-дион	8	5.48 разц.д.д	5.60 разц.д.д	6.45 д.д.д	7.08 д.д	6.10 д	1.10-1.80 м/12H, 6CH <sub>2</sub> /, 2.46 т/4H, 6-CH <sub>2</sub> , 13-CH <sub>2</sub> /, J/CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> / =6.7

Таблица 2

Константи на спин-спиновото взаимодействие на винилните протони в съединенията I, II и III

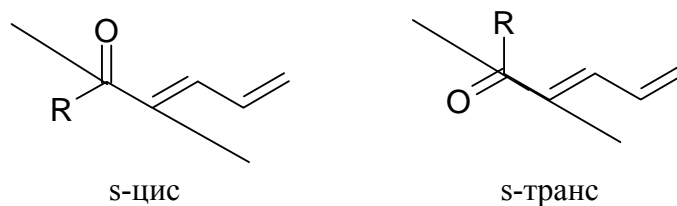
Съедин. №	J <sub>HaHc(Ha'Hc')</sub>	J <sub>HaHb(Ha'Hb')</sub>	J <sub>HbHc(Hb'Hc')</sub>	J <sub>HeHd(He'Hd')</sub>	J <sub>HeHc(He'Hc')</sub>
I	9.5	2.3	16.3	16.0	9.8
II	10.0	2.0	16.6	15.3	9.3
III	9.7	2.0	17.3	15.0	10.0

Таблица 3

## Спектралните характеристики на съединенията I, II и III

Съединение №	ИЧ-спектър		Мас-спектър, M <sup>+</sup>
	C=C-C=C	C=O	
I	1600, 1630	1682, 1700	246
II	1594, 1622	1690(разширен)	260
III	1600, 1630	1700(разширен)	274

В ПМР спектрите на бис-диеноните I – III константа на спин-спиновото взаимодействие на протоните H<sub>E</sub>(E') и H<sub>D</sub>(D') имат стойности 15.0 – 16.0 Хц, което означава, че дизаместените двойни връзки имат транс (E)-конфигурация. Като цяло, ПМР- и ИЧ-спектрите на тези съединения по стойностите на химичните отмествания, по мултиплетност на сигналите, по честотите на поглъщания са аналогични на спектрите на E-1,3-алкадиен-5-они [5,1,2]. В ИЧ-спектрите на съединенията I-III диеновият фрагмент се проявява във вид на две ивици на поглъщане в областта от 1594см<sup>-1</sup> до 1600см<sup>-1</sup> за първата ивица и от 1622см<sup>-1</sup> до 1630см<sup>-1</sup> за втората ивица. Ивицата на карбонилната група е разцепена /1682 и 1700см<sup>-1</sup>/, което се кореспондира с данните по ИЧ-спектрите на E-1,3-алкадиен-5-они, съгласно на които наблюдаваното разцепване свидетелства за наличие на s-цис и s-транс конформациите относно връзката C<sub>(4)</sub>-C<sub>(5)</sub>.



В случаите на съединенията II и III обаче ивицата на поглъщане на карбонилната група е разширена и не се наблюдава подобно разцепване [4].

В мас-спектрите на съединенията I-III съответните молекулни йони (M<sup>+</sup>) се проявяват във вид на малкоинтензивни пикове.

Въз основа на получените резултати може да се каже, че реакцията на нискотемпературно ацилиране на бутадиена с киселинните хлориди на дикарбоксилните киселини протича стереоселективно с образуване на бис-E-1,3-алкадиен-5-они. Синтезираните съединения представляват интерес като полифункционални съединения, които биха могли да се използват като синтони в целевите синтези.

**Експериментална част**

ПМР-спектри са получени на спектрометър „Perkin Elmer R-12B” с работна честота 60 МХц в средата на CCl<sub>4</sub>. Химическите премествания са дадени в м.д. относно ТМС, КССВ – в Хц. ИЧ-спектри измерени за чисти вещества в тънък слой на „UR-20”, стойностите на ивиците на поглъщане са приведени в см<sup>-1</sup>. Мас-спектрите са получени на спектрометър „MX-1303” с енергия на йонизиращите електрони 30ев. Препаративна тънкослойна хроматография е направена с използването на стъклени пластинки с размер 20см x 20см, сорбент – силикагел, проявяването – с УВ-облъчване. Физико-химичните константи на получените съединения са приведени в таблица 4.

**1,3E,13E,15-Хексадекатетраен-5,12-дион (I).** Към разтвора на 2.1 гр./0.01 мол/ киселинен хлорид на адипиновата киселина в 20 мл метиленхлорида в атмосферата на аргона при -10<sup>0</sup>С с порциите добавено 2.7 гр (0.02 мол) алуминиев трихлорид. След това

температурата на реакционната смес се понижава до  $-78^{\circ}\text{C}$  и пропускат 2.2 гр(0.04 мол) бутадиена. След 1 час съдържимото в реакционната колба се налива на смес лед-диетилов етер, етерен слой се отделят, воден слой няколко пъти екстрахират с етер. Обединените етерни екстракти промиват с 15%-ен разтвор на калиев карбонат, след това с вода и сушат над безводен магнезиев сулфат. След изпаряване на етера под вакуум 14 мм.ж.ст. получават 3.4 гр онечистен продукт I. Индивидуалното съединение I в количество 0.68гр е и изолирано с помоща на препаративна тънкослойна хроматография (силикагел, 40-100 мкм, елуент пентан:етер 2 : 1).

**1,3E,14E,16-Хептадекатетраен-5,13-дион (II).** Експериментът се проведе в условията на предходен със следните количества на веществата: 6.8 гр (0.03 мол) киселинен хлорид на азелаиновата киселина, 8.0 гр (0.06 мол) алуминиев трихлорид, 6.5 гр(0.12 мол) бутадиена в 50 мл метиленхлорида. Чрез препаративна тънкослойна хроматография е изолирано 2.5 гр веществото II.

**1,3E,15E,17-Октадекатетраен-5,14-дион (III).** Аналогично от 2.4 гр (0.01 мол) киселинния хлорида на себациновата киселина, 2.7 гр (0.02 мол) алуминиев трихлорид, 2.2 гр (0.04 мол) бутадиена в 20 мл метилен хлорид чрез препаративна ТСХ е изолирано 0.78 гр веществото III.

*Таблица 4*

**Физико-химичните константи на съединенията I-III**

Съединение №	Т.топ., $^{\circ}\text{C}$	$R_f^a$	Добив, %
I	40-43	0.35 <sup>б</sup>	27.6
II	47-50	0.66	32.0
III	41-44	0.73	28.4

а/ Елуент пентан : диетилов етер 1 : 1, проявяване на петната чрез УВ-лъчи;

б/ Елуент пентан : диетилов етер 2 : 1

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Меликян Г.Г., Атанесян К.А., Симонян С.О., Баданян Ш.О. Стереоселективное ацилирование бутадиена. Синтез транс-1,3-алкадиен-5-онов. ЖОрХ, 1983, т.19, вып.6, с.1158-1161.
2. Erskine R.L., Waight E.S. Stereochemistry and Infrared spectra of alpha,beta-unsaturated ketones. J.Chem.Soc.q 1960, No9, p.3425-3431.
3. Friedel-Crafts and Related Reactions. Wiley-Interscience, N.Y.-London, 1963-1965, v.1-4.
4. Groves J.K. The Friedel-Crafts acylation of alkenes. Chem. Soc. Rev., 1972, v.1, No1, p. 73-87.
5. Organic Syntheses. N.Y.-London, 1971, v.51, p.115.