ЖУРНАЛ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, Том 55, № 1, с. 145–148

УДК 547.914.47

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИ- И ТРИХЛОРЦИКЛОПЕНТЕНОНОВ

© 2019 г. В. А. Егоров, Л. С. Хасанова, Ф. А. Гималова*, И. А. Загреева, М. С. Мифтахов

ФГБУН Уфимский Институт химии РАН (УфИХ РАН), 450054, Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71
**e-mail: bioreg@anrb.ru*

Поступила в редакцию 25 июля 2018 г.
После доработки 9 августа 2018 г.
Принята к публикации 22 августа 2018 г.

При гидрировании 5-аллил- и 5-(1,1-диметил-2-пропенил)-2,3,5-трихлорциклопентенонов в метаноле в присутствии 10% Pd/C получены продукты гидрирования и исчерпывающего дехлорирования – 3-пропил- и 3-(1,1-диметилпропил)циклопентан-1,2,4-трионы.

Ключевые слова: ди- и трихлорциклопентеноны, гидрирование, дехлорирование, гидролиз, циклопентан-1,2,4-трионы.

DOI: 10.1134/S0514749219010142

В продолжение работ по исследованию химических свойств ранее полученных ди- и трихлорциклопентенонов **1–3** [1, 2] в данной работе нами изучены их восстановительные превращения. Так, восстановление соединений **1** и **2** в метаноле с использованием 10% Pd/C и перемешиванием в атмосфере водорода в течение 30–36 ч протекало необычно: кроме ожидаемого гидрирования двойной связи наблюдалось исчерпывающее дехлорирование и гидролиз ацетальной защитной группы с образованием трионов **4** и **5.**

Соединения **4** и **5** существуют частично в енольной форме, о чем свидетельствуют наличие уширенных полос поглощения ОН-групп в ИК-спектре в области ~3430–3200 см$^{-1}$. Синтез триона **4** ранее был описан в статье И.В. Торгова с сотр. [3].

Восстановление соединения **1** боридом никеля, in situ генерируемым в системе $NiCl_2$–$NaBH_4$, привело к ожидаемому насыщенному спирту **6** (схема 1). Следует отметить, что частичное или полное восстановительное дехлорирование этих соединений ранее наблюдалось в более жестких условиях действием системы Zn–NH_4Cl–MeOH или Zn–AcOH и при нагревании [4, 5].

В отличие от соединений **1** и **2** для дихлорциклопентенона **3** в аналогичных условиях (H_2, 10% Pd/C) наблюдалось восстановительное дехлорирование с раскрытием диоксаланового цикла и образованием полуацеталя **7** (схема 2). В данном случае диоксолановая защитная группа **3,** видимо, более устойчива в условиях реакции, чем аналогичные легкогидролизуемые интермедиаты **8** из соединений **1** и **2** [6].

Работа выполнена по теме АААА-А17-117011910032-4 госзадания. Анализы выполнены на оборудовании ЦКП “Химия” УфИХ УФИЦ РАН.

3-Пропилциклопентан-1,2,4-трион (4). К раствору 0.1 г (0.35 ммоль) соединения **1** в 5 мл MeOH добавляли 0.1 г 10% Pd/C и перемешивали в среде H_2 до израсходования **1** (контроль методом ТСХ, 30–36 ч). Реакционную массу отфильтровали, метанол упаривали, остаток очищали колоночной

Схема 1.

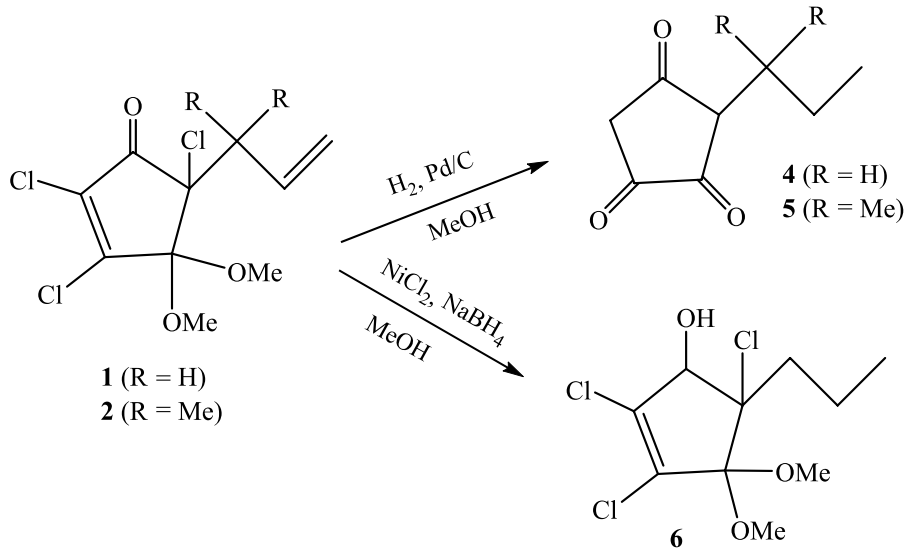
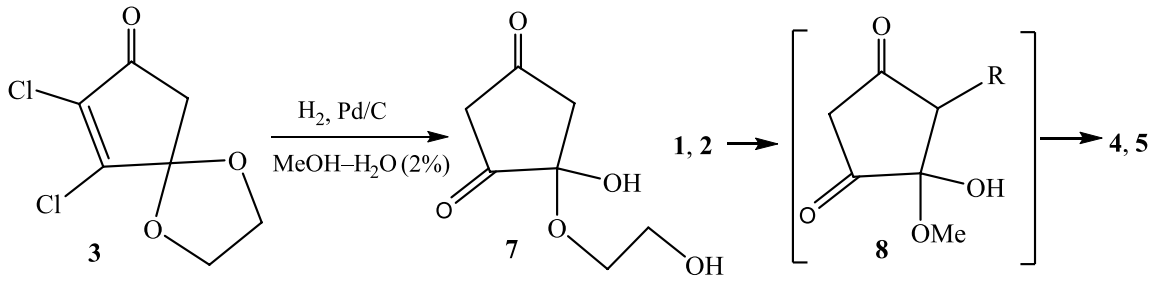


Схема 2.



хроматографией на SiO_2 (этилацетат–петролейный эфир, 1 : 10). Получали 40 мг (74%) соединения **4** в виде бесцветного масла. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 500 МГц), δ, м.д.: 0.85 т (3H, CH_3, *J* 7.1 Гц), 1.39 м (2H, CH_2), 2.06 м (1H, H^3), 2.46 м (2H, CH_2), 3.33 д (2H, C^{5}H$_2$, *J* 11.3 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц), δ, м.д.: 12.84 (CH_3), 20.79 (CH_2), 22.50 (CH_2), 41.20 (C^5), 33.0 (C^3), 188.46 (C^4), 197.61 (C^1), 207.21 (C^2). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 155 (100) [*M*H]$^+$.

3-(1,1-Диметилпропил)циклопентан-1,2,4-трион (5) получен аналогично **4** из 0.1 г (0.32 ммоль) соединения **2** с использованием 0.1 г 10% Pd/C. Бесцветное масло, выход 45 мг (78%). ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3429, 2964, 2879, 1739, 1729, 1607, 1594, 1456, 1387, 1366, 1280, 1198, 1164, 1150, 1110, 1099, 1076, 1031, 1020, 979, 942, 931, 830. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 300 МГц), δ, м.д.: 0.82 т (3H, CH_3, *J* 7.3 Гц), 0.87 с (3H, CH_3), 0.98 с (3H, CH_3), 1.39 к (2H, CH_2, *J* 7.2 Гц), 1.98 м (2H, C^{5}H$_2$), 2.25 м (1H, H^3). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц), δ, м.д.: 8.25 (CH_3), 20.35 (CH_2), 24.21 (CH_3), 25.99 (CH_3), 35.21 (<u>C</u>Me$_2$), 40.73 (C^5), 55.93 (C^3), 187.47 (C^4), 214.06 и 221.1 (C^1, C^2). Найдено, %: C 65.63, H 7.82. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено, %: C 65.91, H 7.74. Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 183 (100) [*M*H]$^+$, 167 (13) [*M*-CH_3]$^+$, 153 (25) [*M*-2CH_3]$^+$.

2,3-Дихлор-4,4-диметокси-5-пропилциклопент-2-ен-1-ол (6). К перемешиваемому раствору 0.1 г (0.35 ммоль) соединения **1** в 20 мл MeOH при 0°C добавляли 73 мг (1.93 ммоль) $NaBH_4$ и 45.5 мг (0.35 ммоль) $NiCl_2$, реакционную массу перемешивали до израсходования дихлоркетона **1** (контроль методом ТСХ, 1–1.5 ч). Метанол упари-

вали, остаток растворяли в 20 мл CH_2Cl_2, промывали насыщенным раствором NaCl, органический слой сушили $MgSO_4$, упарили, остаток очищали колоночной хроматографией на SiO_2 (этилацетат – петролейный эфир, 1 : 5). Выход 80 мг (79%). Бесцветное масло. ИК спектр, ν, см$^{-1}$: 3341, 2964, 2936, 2875, 1731, 1711, 1609, 1457, 1381, 1305, 1261, 1229, 1204, 1167, 1133, 1110, 1096, 1069, 1020, 980, 942, 889, 865, 814, 754. Спектр ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, 500 МГц), δ, м.д.: 0.93 т (3H, CH_3, *J* 7.3 Гц), 1.48 м (1H, H$^{1'}$) и 1.63 м (1H, H$^{2'}$), 1.89 д.д.д.д (1H, H$^{1'}$, *J* 4.4, 2.3, 12.6 и 10.4 Гц), 2.16 д.д.д.д (1H, H$^{2'}$, *J* 4.4, 2.4, 12.4 и 10.5 Гц), 2.52 с (1H, OH), 3.42 с (3H, OCH_3), 3.46 с (3H, OCH_3), 4.38 с (1H, H^{1}). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, 125 МГц), δ, м.д.: 14.48 (CH_3), 18.54 (CH_2), 39.15 (CH_2), 50.76 (OCH_3), 52.02 (OCH_3), 77.80 (C^{1}), 84.43 (C^{5}), 104.55 (C^{4}), 131.49 (C^{2}), 136.22 (C^{3}). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 254 (255, 256) (14) [*M*H]$^+$, 223 (224, 225) (100) [*M*H-OCH_3]$^+$.

4-Гидрокси-4-(2-гидроксиэтокси)циклопентан-1,3-дион (7). Получали аналогично **4** из 0.2 г (0.82 ммоль) дихлорциклопентенона **4** с использованием 0.2 г 10% Pd/C. Продукт очищали колоночной хроматографией на SiO_2 (этилацетат-петролейный эфир, 1:4). Бесцветное масло, выход 98 мг (69%). Спектр ЯМР ^{1}H (метанол-d_4, 300 МГц), δ, м.д.: 2.49 с (1H, CH_2), 2.55 с (1H, CH_2), 2.86 с (1H, C^{5}H$_2$), 3.31 д (1H, C^{5}H$_2$, *J* 18.4 Гц), 3.68 м (5H, OCH_2, OH). Спектр ЯМР ^{13}C (метанол-d_4, 125 МГц), δ, м.д.: 24.26 (CH_2), 31.86 (CH_2), 62.66 (OCH_2), 108.04 (C^{4}), 185.60 (C^{1}), 192.28 (C^{3}). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): 174 (4) [*M*]$^+$, 150 (100).

ИК спектры получены на спектрофотометре “IR Prestige-21 Shimadzu” для образцов в тонком слое. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C записаны на спектрометрах “Bruker AM-300” с рабочими частотами 300.13 и 75.47 МГц и “Bruker AVANCE-500” с рабочими частотами 500.13 и 125.77 МГц соответственно, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры получены на масс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu) (шприцевой ввод, раствор образца в хлороформе/ацетонитриле при расходе 0.1 мл/мин, элюент – ацетонитрил/вода (95/5) в режиме регистрации положительных ионов при потенциале игольчатого ионизирующего электрода 4.5 кВ; температура капилляра интерфейса 250°C, напряжение на капилляре интерфейса 5В). Данные элементного анализа синтезированных соединений получены на CHNS-анализаторе EURO EA-2000. Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках “Сорбфил” (Россия) с обнаружением веществ смачиванием пластинок раствором анисового альдегида и серной кислоты в этаноле с последующим нагреванием при 120–150°C. Продукты синтеза выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (30–60 г адсорбента на 1 г вещества).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме АААА-А17-117011910032-4 госзадания. Анализы выполнены на оборудовании ЦКП “Химия” УфИХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметвалеев Р.Р., Акбутина Ф.А., Иванова Н.А., Мифтахов М.С. *Изв. АН. Сер. хим.*, **2001**, 1417. [Akhmetvaleev R.R., Akbutina F.A., Ivanova N.A., Miftakhov M.S. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.,* **2001**, *50,* 1489.]
2. Исмаилов С.А. Дисс. … докт. хим. наук. Уфа. **1992**.
3. Лагидзе Д.Р., Ананченко С.Н., Торгов И.В. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1965**, 1899. [Lagidze D.R., Ananchenko S.N., Torgov I.V. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.,* **1965**, *14,* 1869.]
4. Толстиков Г.А., Мифтахов М.С., Вельдер Я.Л., Исмаилов С.А. *Ж. Орг. химии,* **1991**, *27*(1), 83. [Tolstikov G.A., Miftakhov M.S., Vel’der Ya.L., and Ismailov S.A., *Zh. Org. Khim.*, **1991**, *27,* 83. [*J. Org. Chem. USSR*, **1991**, 27.]
5. Чертанова Л.Ф., Исмаилов С.А., Халилов Л.М., Мифтахов М.С., Прищепова Е.В., Шитикова О.В., Толстиков Г.А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **1991**, 1794. [Chertanova L.F., Ismailov S.A., Khalilov L.M., Miftakhov M.S., Prishchepova E.V., Shitikova O.V., and Tolstikov G.A., *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.,* **1991**, *40,* 1587.]
6. Гималова Ф.А., Егоров В.А., Валеев Р.Ф., Мифта-хов М.С. *Ж. орг. химии*, **2007**, *43*(2), 312. [Gimalova F.A., Egorov V.A., Valeev R.V., Miftakhov M.S. *Russ. J. Org. Chem.,* **2007**, *43*, 307.]

About Some Features of the Reduction Reaction of Di- and Trichlorocyclopentenone

V. A. Egorov, L. S. Khasanova, F. A. Gimalova*, I.A. Zagreeva, and M. S. Miftakhov

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Researcher Centre, RAS,
450054, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 71
**e-mail: bioreg@anrb.ru*

Received July 25, 2018
Revised August 9, 2018
Accepted August 22, 2018

By hydrogenation of 5-allyl- and 5-(1,1-dimethyl-2-propenyl)-2,3,5-trichlorcyclopentenones in methanol in the presence of 10% Pd/C, 3-propyl- and 3-(1,1-dimethylpropyl)-cyclopentane-1,2,4-trions, the products of reduction and complete dechlorination, were obtained.

Keywords: di- and trichlorocyclopentenones, hydrogenation, dechlorination, hydrolysis, cyclopentane-1,2,4-trions