

УДК 547.514.71 + 547.514.472.1

## ПРОДУКТ ДВОЙНОГО АЦИЛИРОВАНИЯ В ПРОМОТИРУЕМОЙ $\text{SnCl}_4$ РЕАКЦИИ 4,5-ДИХЛОРЦИКЛОПЕНТ-4-ЕН-1,3-ДИОНА С 1,3,5-ТРИМЕТОКСИБЕНЗОЛОМ

© 2023 г. В. А. Егоров, Л. С. Хасанова, Ф. А. Гималова\*, М. С. Мифтахов

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение  
ФГБНУ «Уфимского федерального исследовательского центра РАН»,  
\*e-mail: fangim@anrb.ru

Поступила в редакцию 05.07.2022 г.  
После доработки 16.07.2022 г.  
Принята к публикации 17.07.2022 г.

Взаимодействием 4,5-дихлорциклопент-4-ен-1,3-диона с 1,3,5-триметоксибензолом в условиях реакции Фриделя–Крафтса, наряду с ожидаемым 5-(2,4,6-триметоксифенил)-4-хлорциклопент-4-ен-1,3-дионом, получен дизамещенный продукт – 3,4-бис(2,4,6-триметоксифенил)-2-хлорциклопент-2-ен-1-он.

**Ключевые слова:** хлорциклопентеноны, 1,3,5-триметоксибензол, реакция Фриделя–Крафтса, 5-арил-4-хлорциклопентен-1,3-дион, замещение

**DOI:** 10.31857/S0514749223080128, **EDN:** JQXXSN

Ранее реакцией ацилирования 1,3,5-триметоксибензола ди- и трихлорциклопентенонами **1a** и **b** по Фриделю–Крафтсу мы получили замещенные при  $\text{C}^3$  циклопентендионы **2a**, **b** (схема 1) [1–3]. При этом в реакции соединения **1b** с 2-кратным избытком триметоксибензола при длительном кипячении, кроме описанного ранее соединения **4** [2], был выделен продукт двойного замещения **5** (схема 2).

Образование соединения **5** можно объяснить восстановлением одной из кетогрупп промежуточного продукта **4** в ходе реакции и последующего замещения  $\text{OH}$ -группы второй молекулой триметоксибензола по Фриделю–Крафтсу. Для доказательства этого пути в реакции с триметоксибензолом был испытан ранее полученный гидроксикетон **6** [4, 5], который при длительном кипячении привел к смеси соединений **7** и **5** (схема 3). По-

Схема 1

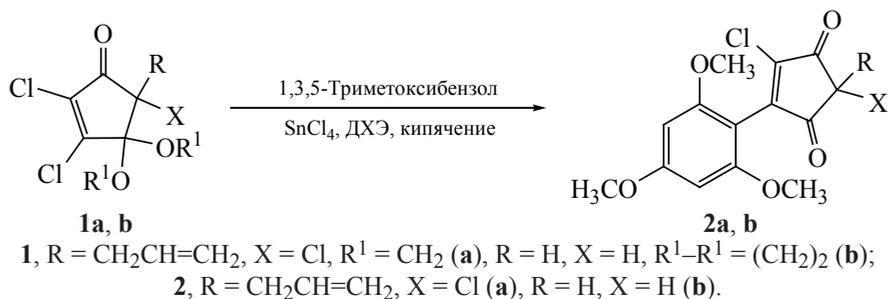


Схема 2

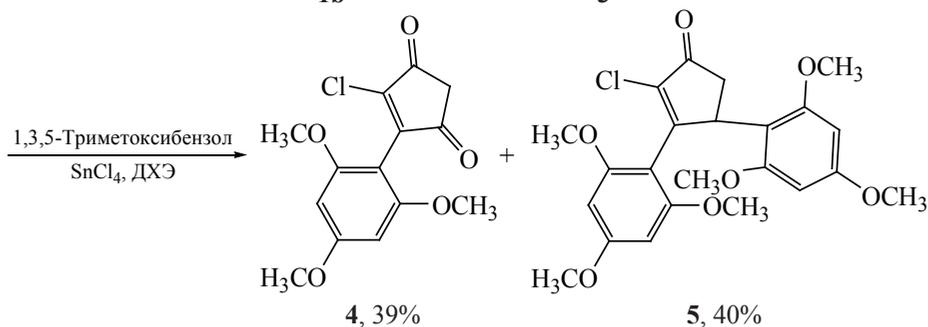
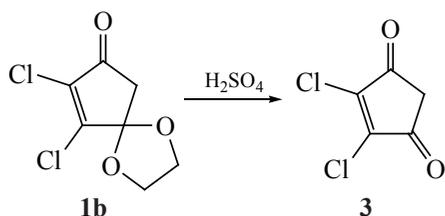
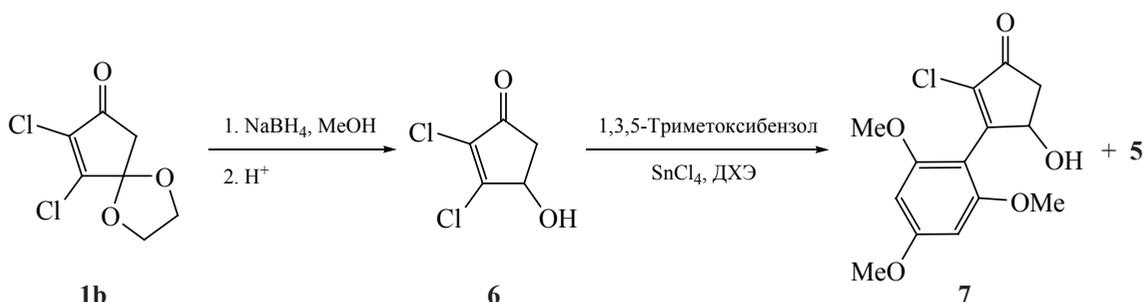


Схема 3

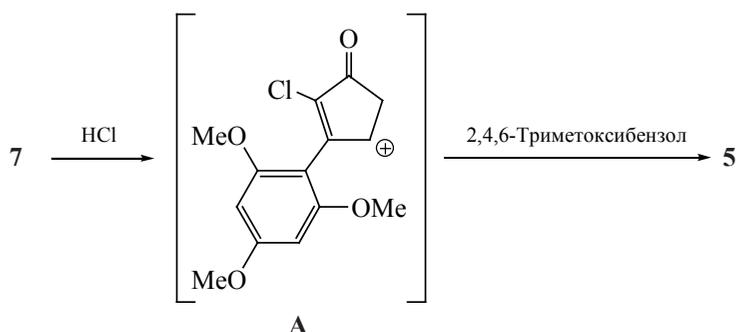


видимому, в кислых условиях реакции из спирта **7** образуется карбокатион **A**, который далее атакует ароматический субстрат (схема 4).

**Взаимодействие соединения 3 с 1,3,5-триметоксибензолом.** К раствору 0.36 г (2.18 ммоль) соединения **3** в 40 мл дихлорэтана при перемешивании прибавляли 0.77 г (4.60 ммоль) 1,3,5-триметоксибензола в 10 мл дихлорэтана и затем 0.51 мл хлорида олова(IV). Реакционную массу кипятили

с обратным холодильником 36 ч (до полного исчезновения исходных соединений, контроль по ТСХ). Затем массу охлаждали до комнатной температуры, прибавляли 20 мл дистиллированной воды и разбавляли 30 мл  $\text{CHCl}_3$ . Органический слой отделяли, промывали насыщенным раствором  $\text{NaHCO}_3$  ( $2 \times 15$  мл), сушили  $\text{MgSO}_4$ . Растворитель упаривали, остаток очищали колоночной хроматографией на колонке  $\text{SiO}_2$  (элюент – петролейный эфир– $\text{EtOAc}$ , 10:1). Выход 0.39 г (40%) соединения **5**

Схема 4



и 0.251 г (39%) ранее описанного соединения **4** [2].

**3,4-Бис(2,4,6-триметоксифенил)-2-хлорциклопент-2-ен-1-он (5).** Желтые кристаллы, т.пл. 223–225°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2925, 2854, 1701, 1607, 1594, 1496, 1462, 1457, 1377, 1341, 1230, 1207, 1188, 1156, 1145, 1126, 1059, 1033, 951, 822, 808, 791. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.81 д.д. (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  2.9, 18.0 Гц), 2.95 д.д. (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  7.2, 18.1 Гц), 3.70 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.75 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.77 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.82 с (6H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.85 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.87 д.д. (1H,  $\text{C}^4\text{-H}$ ,  $J$  2.9, 7.2 Гц), 6.11 с (1H<sub>аром</sub>), 6.12 с (1H<sub>аром</sub>), 6.18 с (1H<sub>аром</sub>), 6.19 с (1H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 39.48 ( $\text{CH}_2$ ), 41.69 ( $\text{C}^4$ ), 55.14 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.32 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.38 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.83 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.91 ( $\text{OCH}_3$ ), 56.17 ( $\text{OCH}_3$ ), 90.58, 90.88, 91.00 и 91.08 ( $\text{C}^3_{\text{аром}}$ ,  $\text{C}^5_{\text{аром}}$ ), 104.15 и 107.37 ( $\text{C}^1_{\text{аром}}$ ), 135.18 ( $\text{C}^2$ ), 158.93, 159.25, 160.05, 160.69, 161.85 ( $\text{C}^2_{\text{аром}}$ ,  $\text{C}^6_{\text{аром}}$ ,  $\text{C}^4_{\text{аром}}$ ), 170.29 ( $\text{C}^3$ ), 203.80 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Масс-спектр (EI),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 449 (450, 451) (100) [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 61.88; H 5.39; Cl 8.19.  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClO}_7$ . Вычислено, %: C 61.54; H 5.61; Cl 7.90.

**Взаимодействие соединения 6 с 1,3,5-триметоксибензолом.** Проводили в условиях, описанных выше для соединения **3**, вводя в реакцию 0.1 г (0.59 ммоль) кетоспирта **6** и 0.2 г (1.2 ммоль) 1,3,5-триметоксибензола в присутствии 0.14 мл (1.2 ммоль)  $\text{SnCl}_4$ . После аналогичной предыдущему опыту обработки реакционной массы и разделения продуктов реакции на колонке с  $\text{SiO}_2$  (элюент – петролейный эфир–EtOAc, 10:1) получили 61 мг (23%) соединения **5** и 53 мг (30%) соединения **7**.

**4-Гидрокси-3-(2,4,6-триметоксифенил)-2-хлорциклопент-2-ен-1-он (7).** Бесцветные кристаллы, т.пл. 181–182°C. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3389, 2926, 2853, 1703, 1607, 1584, 1495, 1454, 1435, 1418, 1377, 1344, 1335, 1281, 1285, 1225, 1204, 1155, 1132, 1121, 1072, 1042, 968, 961, 806. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.48 д.д. (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  2.1, 18.3 Гц), 2.62 уш.с (1H, OH), 2.94–2.99 м (1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.79 с (3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.84 с (6H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.31 д.д. (1H,  $\text{C}^4\text{-H}$ ,  $J$  2.0, 6.3 Гц), 6.18 с (2H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 43.33 ( $\text{CH}_2$ ), 55.50 ( $\text{OCH}_3$ ), 55.90 ( $\text{OCH}_3$ ), 69.88 ( $\text{C}^4$ ), 90.99 ( $\text{C}^3_{\text{аром}}$ ,  $\text{C}^5_{\text{аром}}$ ), 101.78 ( $\text{C}^1_{\text{аром}}$ ), 135.33 ( $\text{C}^2$ ), 163.06, 163.26 ( $\text{C}^2_{\text{аром}}$ ,  $\text{C}^4_{\text{аром}}$ ,  $\text{C}^6_{\text{аром}}$ ), 163.89 ( $\text{C}^3$ ), 197.81 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Масс спектр (EI),  $m/z$

( $I_{\text{отн}}$ , %): 299 (300, 301) (100) [ $M + \text{H}$ ] $^+$ . Найдено, %: C 56.58; H 5.29; Cl 11.49.  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClO}_5$ . Вычислено, %: C 56.29; H 5.06; Cl 11.87.

ИК спектры получены на спектрофотометре «IR Prestige-21 Shimadzu» (Япония) для образцов в тонком слое. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записаны на спектрометре «Bruker Avance-500» (Германия) с рабочими частотами 500.13 и 125.77 МГц соответственно, внутренний стандарт – ТМС. Масс-спектры получены на масс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu, Япония) (шприцевой ввод, раствор образца в хлороформе/ацетонитриле при расходе 0.1 мл/мин, элюент – ацетонитрил–вода, 95:5, режим 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 EuroEA-3000 (Италия). Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках «Сорбфил» (Россия) с обнаружением веществ щелочным раствором перманганата калия. Продукты синтеза выделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле (30–60 г адсорбента на 1 г вещества).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено взаимодействие 4,5-дихлорциклопент-4-ен-1,3-диона и 2,3-дихлор-4-гидроксициклопент-2-ен-1-она с двукратным избытком 1,3,5-триметоксибензола, при этом в отличие от ранее описанной реакции замещения атома хлора у атома  $\text{C}^5$  [1, 2] наблюдается образование продуктов двойного замещения.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по теме № 122031400261-4 госзадания УФИХ УФИЦ РАН.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Егоров Виктор Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9710-265X>

Хасанова Лидия Семеновна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7183-4200>

Гималова Фануза Арслановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5176-1227>

Мифтахов Мансур Сагарьярович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0269-7484>

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Egorov V.A., Gimalova F.A., Zileeva Z.R., Zainullina L.F., Vakhitova Yu.V., Miftakhov M.S. *Mendeleev Commun.* **2019**, *29*, 174–175. doi 10.1016/j.mencom.2019.03.019
2. Egorov V.A., Khasanova L.S., Gimalova F.A., Lobov A.N., Ishmetova D.V., Vakhitov V.A., Miftakhov M.S. *Mendeleev Commun.* **2022**, *32*, 183–185. doi 10.1016/j.mencom.2022.03.010
3. Егоров В.А., Хасанова Л.С., Гималова Ф.А., Мифтахов М.С. *ЖОрХ.* **2019**, *55*, 1877–1882. [Egorov V.A., Khasanova L.S., Gimalova F.A., Miftakhov M.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2019**, *55*, 1869–1873.] doi 10.1134/S1070428019120091
4. Ахметвалеев Р.Р., Шавалеева Г.А., Байбулатова Г.М., Мифтахов М.С. *ЖОрХ.* **2001**, *37*, 1407–1408. [Akhmetvaleev R.R., Shavaleeva G.A., Baibulatova G.M., Miftakhov M.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37*, 1342–1343.] doi 10.1023/A:1013156326836
5. Ахметвалеев Р.Р., Акбутина Ф.А., Иванова Н.А., Мифтахов М.С. *Изв. АН. Сер. хим.* **2001**, *50*, 1417–1435. [Akhmetvaleev R.R., Akbutina F.A., Ivanova N.A., Miftakhov M.S. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, *50*, 1489–1509.] doi 10.1023/A:1013038427455

## Double Acylation Product in the SnCl<sub>4</sub>-Promoted Reaction of 4,5-Dichlorocyclopent-4-en-1,3-dione with 1,3,5-Trimethoxybenzene

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

*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences  
prosp. Oktyabrya, 71, Ufa, 450054 Russia*

*\*e-mail: fangim@anrb.ru*

Received July 5, 2022; revised July 16, 2022; accepted July 17, 2022

The interaction of 4,5-dichlorocyclopent-4-en-1,3-dione with 1,3,5-trimethoxybenzene under Friedel-Crafts reaction conditions along with the expected 5-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-4-chlorocyclopent-4-ene-1,3-dione obtained disubstituted product – 3,4-bis-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-2-chlorocyclopent-2-en-1-one.

**Keywords:** chlorocyclopentenones, 1,3,5-trimethoxybenzene, Friedel–Crafts reaction, 5-aryl-4-chlorocyclopentene-1,3-dione, substitution