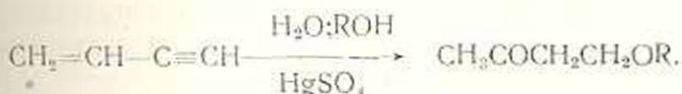


ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Г. Мацюян, С. А. Вартанян

Превращения метил-β-алкоксиэтилкетонов

В одном из предыдущих сообщений [1] нами было установлено, что винилацетилен в спиртовых растворах в присутствии сернокислой ртути и серной кислоты гладко гидратируется с образованием соответствующих метил-β-алкоксиэтилкетонов.



Полученные метил-β-алкоксиэтилкетоны, которые приведены в нижеследующей таблице, представляют собой бесцветные с приятным фруктовым запахом жидкости, перегоняющиеся без разложения и являющиеся превосходными растворителями органических веществ.

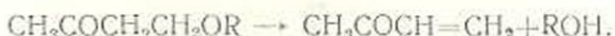
	Ф о р м у л а	Т. кип. при 676 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в %	Т. пл. 2,4-динитро- фенилгид- разонов
I	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	131—135°	1,4048	0,9235	90	85—86°
II	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	147—148°	1,4117	0,9016	81	100—101°
III	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$ -изо	156—157°	1,4092	0,8847	63	220—221°
IV	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	163—164°	1,4145	0,9058	73	87—89°
V	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$	167—168°	1,4300	0,9513	70	212—213,5°
VI	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_{13}$ -изо	172—173°	1,4130	0,8763	61	214—215°
VII	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$	180—181°	1,4218	0,8893	70	211—212°
VIII	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ -изо	190—192°	1,4192	0,8781	60	188—190°
IX	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	224—226°	1,4585	0,9676	55	217—219°
X	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_{16}\text{H}_{33}$	244—246°	1,4325	0,8333	59	217—218°
XI	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$	т. пл. 80—81°	—	—	50	144—145°
XII	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -м	т. пл. 73—74,5°	—	—	35	178—180°

Наличие ряда синтезированных метил-β-алкоксиэтилкетонов и сравнительная простота синтеза давали нам возможность изучить разнообразные превращения этих соединений с использованием обеих функциональных групп (как кетонной, так и алкоксильной). Они легко

конденсируются с магнийбромвинилацетиленом и синильной кислотой, образуя с хорошими выходами соответственно метил- β -алкоксиэтилвинилэтинилкарбинолы [2] и β -алкоксиинитрилы [3].

Настоящая статья посвящена изучению превращений по алкоксильной группе.

При перегонке метил- β -алкоксиэтилкетон в присутствии (около 1%) *p*-толуолсульфокислоты происходит полное отщепление спиртов с образованием высокого выхода метилвинилкетона



При пропускании сухого хлористого водорода в эфирный раствор метил- β -алкоксиэтилкетон происходит замещение алкоксильной группы на хлор с образованием метил- β -хлорэтилкетона



При нагревании метил- β -алкоксиэтилкетон со спиртами, содержащими концентрированную серную кислоту (около 1%) происходит реакция алкоголиза, которая обратима



Алкоголиз протекает до конца, если радикал спирта меньше радикала алкоксильной группы.

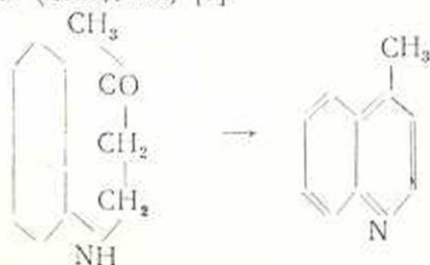
Метил- β -алкоксиэтилкетон легко вступают в реакцию аминолиза с водными растворами первичных и вторичных аминов, давая с хорошими выходами соответственно бис-(ацетилэтил) алкиламины и метил- β -диалкиламиноэтилкетон.



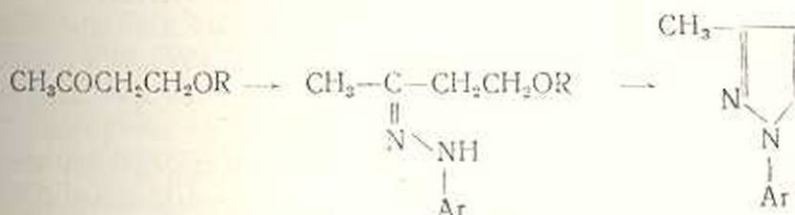
Реакция первичных ароматических аминов с метил- β -алкоксиэтилкетонами в присутствии воды приводит к образованию метил- β -ариламиноэтилкетон



Если эту конденсацию вести в присутствии хлорного железа и хлористого цинка, то полученные β -ариламинокетон циклизуются в хинолиновые основания (депидины) [9]



При действии спиртовых растворов фенилгидразина и 2,4-динитрофенилгидразина на метил-β-алкоксиэтилкетоны получаются фенилгидразоны и 2,4-динитрофенилгидразоны, которые при нагревании с конц. соляной кислотой легко отщепляют алкоксильные группы с образованием 3-метил-1-фенилпиразолина и 3-метил-1-(2,4-динитрофенил)-пиразолина



Таким образом метил-β-алкоксиэтилкетоны, являющиеся легко доступными и неядовитыми соединениями, могут быть с успехом применены в качестве источника метилвинилкетона для реакции ацетилирования и циклизации.

Экспериментальная часть

Отщепление спирта от метил-β-алкоксиэтилкетонов. Смесь 5 г метоксикетона (I), 5 г бутоксикетона (VII) и 4 г циклогексоксикетона (IX) нагревалась в присутствии 0,1 г п-толуолсульфокислоты при 100° в течение 30 минут. К концу перегонки температура бани доведена до 120°. Собрано 11 г продукта расщепления с т. кип. 65–95°. После повторной перегонки получено 7 г метилвинилкетона [4] с т. кип. 77–80°, семикарбазон которого плавился при 140° и не дал депрессии с известным образцом.

Действие хлористого водорода на метил-β-алкоксиэтилкетоны. В смесь 8 г бутоксикетона (VII), 7 г циклогексоксикетона (IX) и 50 мл абс. эфира пропускался сухой хлористый водород до привеса 7 г. Реакционная смесь оставлена на ночь. После отгонки эфира продукт перегнан в вакууме. Получено 8 г метил-β-хлорэтилкетона (5) с т. кип. 52–54° при 16 мм, дающего положительную реакцию на Бальштейн. 1-фенил-3-метилпиразолин, полученный путем нагревания смеси 2 г хлоркетона с 2 г фенилгидразина в присутствии 0,5 г едкого натра, плавился при 76° и не дал депрессии с известным образцом.

Метанолиз метил-β-алкоксиэтилкетонов. Смесь 10 г пропoxикетона (IV), 10 г циклогексоксикетона (IX) и 40 г метанола, содержащего 1 мл конц. серной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 10 часов. Остаток после отгонки избытка метанола на кипящей водяной бане был насыщен поташем, экстрагирован эфиром, высушен хлористым кальцием и разогнан при атмосферном давлении. Получено 12 г метил-β-метоксиэтилкетона (1) с т. кип. 133–136°, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавился при 85–86° и не дал депрессии с известным образцом.

Пропанолиз метил-β-этоксизтилкетона. Смесь 14 г этоксикетона (II) и 23 г пропилового спирта, содержащего 0,5 мл конц. серной кислоты, нагревалась на кипящей водяной бане в течение 9 часов. Продукт после нейтрализации и высушивания тщательно разогнан при атмосферном давлении. Собрано 6 г в реакцию не вошедшего метил-β-этоксизтилкетона (II) с т. кип. 147—149°, $n_D^{20}=1,4118$ и 5 г метил-β-пропоксизтилкетона (IV) с т. кип. 163—165°, $n_D^{20}=1,4145$.

Аминолиз метил-β-алкоксикетонс с помощью метиламина. Смесь 5 г метоксикетона (I), 8 г бутоксикетона (VII), 5 г изомоксикетона (VIII) и 40 мл водного метиламина (252/100 мм) нагревалась в запаянной ампуле на кипящей водяной бане до исчезновения маслянистого слоя. Продукт аминотлиза нейтрализован соляной кислотой (1:1), насыщен поваренной солью, после чего нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Из водного раствора свободное основание выделено поташем, извлечено эфиром, высушено сульфатом натрия и перегнано в вакууме. Получено 8,5 г бис-(ацетилаэтил)-метиламина (6) с т. кип. 107—109 при 15 мм, который при стоянии закристаллизовывался. После перекристаллизации из абсолютного бензола продукт плавился при 130—131° (по литературным данным т. пл. 132°).

Аминолиз метил-β-алкоксизтилкетонс с помощью диметиламина. Смесь 10 г изобутоксикетона (VI), 5 г циклогексоксикетона (IX) и 28 мл водного диметиламина (30^в/₁₀₀) нагревалась в запаянной ампуле на кипящей водяной бане до исчезновения маслянистого слоя, на что требуется 3,5 часа. Продукт реакции обработан аналогично предыдущему опыту. Получено 8 г метил-β-диметиламиноэтилкетона (7) с т. кип. 65—67° при 22 мм, $n_D^{20}=1,4320$. Пикрат плавился при 107° (из воды) и не дал депрессии с известным образцом.

Аминолиз метил-β-алкоксизтилкетонс с помощью анилина. Смесь 6 г пропоксикетона (III), 6 г метоксикетона (I), 10 г анилина и 5 мл воды кипятилась с обратным холодильником в течение 6 часов. Реакционная смесь разогнана в вакууме. Собрано 8 г метил-β-фениламиноэтилкетона (8) с т. кип. 143—148° при 11 мм, семикарбазон которого плавился при 164—166° (по литературным данным т. пл. 166—167°).

Циклизация метил-β-фениламиноэтилкетона в лепидин. Смесь 8 г хлоргидрата анилина, 1 г безводного хлористого цинка, 27 г хлорного железа (гексагидрата) и 45 мл спирта помещалась в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане при 60—65° и по порциям добавлялась к ней смесь 4 г метоксикетона (I) и 4 г пропоксикетона (IV). Затем реакционная смесь кипятилась в течение 2 часов. После отгонки спирта остаток подщелачивался 50% едким натром, тщательно обрабатывался большим количеством эфира. Эфирная вытяжка сушилась безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира продукт перегнан в вакууме. Получено 4,5 г лепидина (9) с т. кип. 98—100°.

при 3 мм, пикрат которого плавился при 211°. По литературным данным пикрат липидина плавится при 211–212°.

Получение 1-фенил-3-метилпиразолина. Смесь 5 г хлоргидрат а фенилгидразина, 3 г этоксикетона (II), 3 г пропоксикетона (IV), 4 мл конц. соляной кислоты и 20 мл спирта нагревалась на кипящей водяной бане в течение 5 часов. Остаток после отгонки спирта насыщен поташем, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира продукт перегнан при атмосферном давлении. Фракция 265–270° (при 676 мм) при стоянии в присутствии воды закристаллизовалась. После перекристаллизации из 80% спирта получено 3,5 г 1-фенил-3-метилпиразолина (10) с т. пл. 76–77° (по литературным данным т. пл. 76°).

Получение 3-метил-1-(2,4-динитрофенил)-пиразолина. Смесь 8 г 2,4-динитрофенилгидразина, 2,5 г этоксикетона (II), 2 г пропоксикетона (IV), 3,5 г циклогексоксикетона (IX), 10 мл конц. соляной кислоты и 40 мл этилового спирта кипятилась обратным холодильником в течение 11 часов. На следующий день объемистый осадок отжат и перекристаллизован из спирта. Получено 6 г 3-метил-1-(2,4-динитрофенил)-пиразолина с т. пл. 160–161° в виде темножелтых блестящих кристаллов.

0,0937 г вещ.: 19,8 мл азота (672 мм: 17°)

0,0988 г вещ.: 21,0 мл азота (674 мм: 17°)

Найдено %: N — 21,97; 22,19

Вычислено %: N — 22,31

В ы в о д ы

Показано, что метил- β -алкоксиэтилкетоны, легко получаемые гидратацией винилацетилена в спиртовых растворах в присутствии сернистой ртути, могут быть с успехом применены в качестве источника метилвинилкетона для реакции ацетилизации и циклизации.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 12 IX 1953

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Назаров И. И., Вартанян С. С., Мацюян С. Г. и Жамагорцян В. Н. ЖОХ, 1953, 23, 1936.
2. Вартанян С. А. и Жамагорцян В. Н. Сборник статей по общей химии, 1953, 2, 963.
3. Вартанян С. А. и Гюли-Кехвян Г. С. Известия АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), VII, № 5, 43, 1954.
4. Krapivin C. Z 1910, 1, 1336.
5. Schering-Kahlbaum. 1, 737, 203 (С. А. 1930, 24, 626); Maître, Bull., 1908, 3, 268.
6. Mannich A. г. 255, 267.
7. Гер. пат. 233519 (С. 1911, 1, 13333; Fndl 10011).

8. Гер. пат. 266656 (С. 1913, II, 1832), *Бабаян А. Т. и Гамбарян Н. П.*, Известия АН Армянской ССР, III, № 6, 563, 1950.
 9. *Campbell, Shaffner*, J. Am. Ch. Soc. 67, 86 (1945).
 10. *Ach. Ann.* 1889, 253, 56; *Maire, Bull.*, 1908, 3, 272.

Ս. Գ. Մաջույան, Ս. Հ. Վարդանյան

ՄԵԹԻԼ-Բ-ԱԼԿՈԲՍԻԷԹԻԼԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոգիածուծ ցույց է տրված, որ ապիրտային լուծույթներում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ վրնիլացետիլենի հիդրատացիայից հեշտությամբ ստացվող մեթիլ-Բ-ալկոքսիէթիլկետոնները ալկոլիէթիլացման և ցիկլացման ռեակցիաներում կարող են հաջողությամբ վերստինել մեթիլվրնիլ-կետոնին: