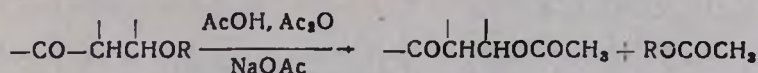


С. Г. Мацюян, Г. А. Мусаханян и С. А. Вартамян

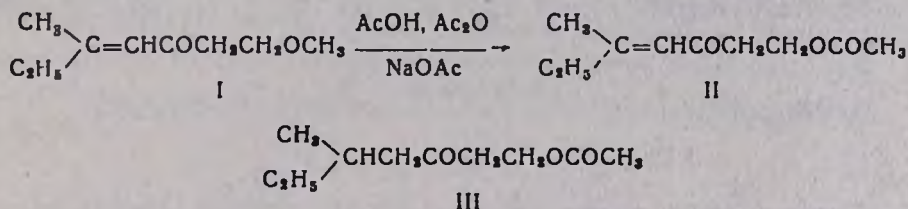
Синтез и превращения β-ацетоксикетонов

Ранее нами был описан способ получения ацетатов β-кетоспиртов путем ацетолиза β-алкоксикетонов смесью уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия [1].

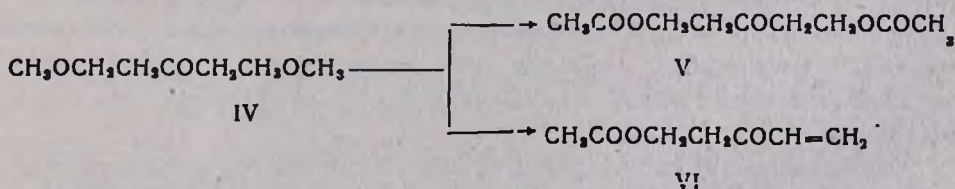


С целью дальнейшего расширения этой реакции и изучения превращений β-ацетоксикетонов в настоящей работе приведены ацетолиз и формолиз ряда β-метоксикетонов.

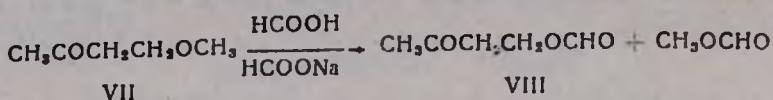
Как и следовало ожидать, при нагревании неопределенного метоксикетона (I) с уксусной кислотой и уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия образуется β-ацетоксикетон (II), который гладко гидрируется в присутствии Pt-катализатора в насыщенный β-ацетоксикетон (III).



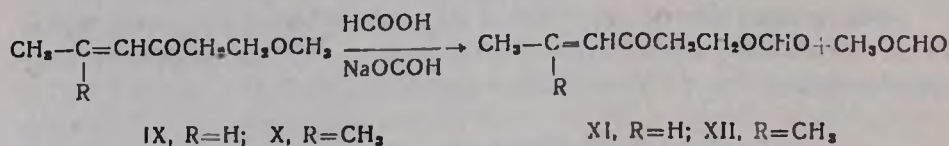
Ацетолиз диметоксикетона (IV) в аналогичных условиях приводит к образованию как диацетоксикетона (V), так и неопределенного β-ацетоксикетона (VI).



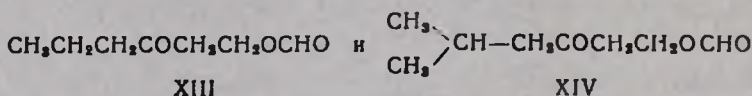
Реакцию формолиза мы осуществили нагреванием β-метоксикетонов в растворе муравьиной кислоты (95%-ного) в присутствии формата натрия. В этих условиях формолиз метил-β-метокси-этилкетона (VII) дает метил-β-формоксиэтилкетон (VIII), наряду с эквивалентным количеством метилформиата.



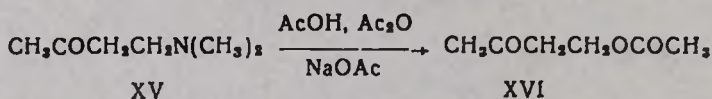
Аналогично происходит формолиз и других, более сложных β-метоксикетонов, содержащих, в частности, двойные связи. При нагревании непредельных β-метоксикетонов (IX) и (X) с муравьиной кислотой в присутствии формиата натрия образуются отвечающие им β-формоксикетоны (XI) и (XII).



При гидрировании этих непредельных β-формоксикетонов (XI) и (XII) в присутствии Pt-катализатора поглощается 1 моль водорода и получаются предельные β-формоксикетоны (XIII) и (XIV)



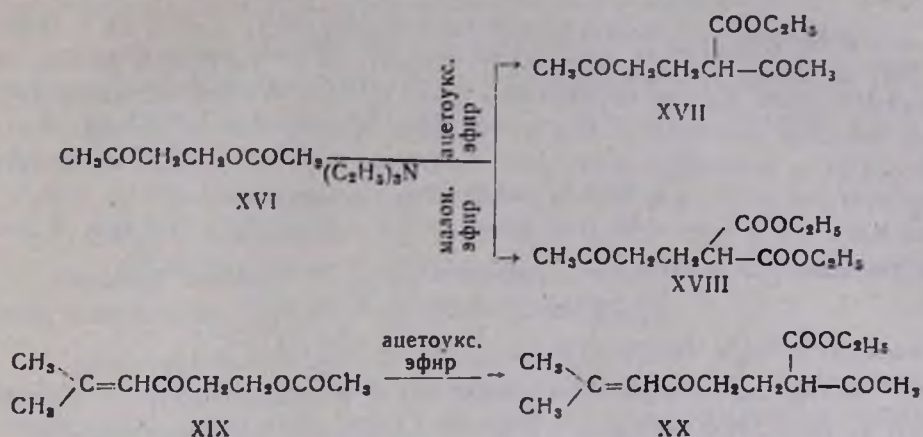
Интересно отметить, что реакции ацидолиза подвергаются также β-аминокетоны. Так, например, при нагревании метил-β-диметиламиноэтилкетона (XV) в растворе уксусной кислоты и уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия был получен метил-β-ацетоксиэтилкетон (XVI).



Таким образом, можно ожидать, что эта реакция дает возможность легко перейти от оснований Манниха к β-ациоксикетонам. β-Формокси группа, подобно β-ацетоксильной группе [1], отличается весьма большой подвижностью и легко вступает в реакции отщепления, гидролиза, —алкоголиза и аминолиза с образованием α,β-непредельных кетонов и β-кетоспиртов, β-алкоксикетонов и β-аминокетонов, соответственно. В частности, с помощью этих реакций нами было доказано строение описанных выше β-ациоксикетонов, полученных реакцией ацидолиза.

Большая подвижность β-ациоксильной группы была использована нами и для реакции алкилирования. Так, при нагревании смеси β-ацетоксикетона (XVI) с ацетоуксусным и малоновым эфирами в присутствии триэтиламина с хорошими выходами образуются соответствующие кетозэфиры (XVII) и (XVIII).

Аналогичная реакция непредельного β-ацетоксикетона (XIX) с ацетоуксусным эфиром приводит к образованию дикетозэфира (XX)



Экспериментальная часть

Ацетоллиз 1-метокси-5-метил-4-гептен-3-она (I). Смесь 26 г β-метоксикетона (I) [2], 50 г уксусной кислоты, 26 г уксуснокислого ангидрида и 2,5 г безводного ацетата натрия нагревалась в колбе Фаворского на металлической бане при 120—135° в течение 8 часов (температура в парах поддерживалась при 55—70°). После повторной перегонки собранного дистиллята получено 10,5 г метилацетата. Из реакционной массы избыток уксусной кислоты отогнан в вакууме на водяной бане (35—45°), остаток обработан водой, нейтрализован двууглекислым натрием, экстрагирован эфиром и высушен сернокислым магнием. Получено 13 г 1-ацетокси-5-метил-4-гептен-3-она (II); т. кип. 108—110° при 4 мм; n_D^{20} 1,4655; d_4^{20} 1,0050; MR_D найдено 50,61; вычислено 49,58.

Найдено %: С 65,34, Н 9,18

$C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 65,22; Н 8,70.

При гидролизе 2,9 г полученного β-ацетоксикетона (II) с помощью 14 г 10%-ной серной кислоты и 0,8 г сернокислой ртути, как описано ранее [1], получено 1,5 г 2-2-метилэтилтетрагидро-4-пирона с т. кип. 82—84° при 9 мм, семикарбазон которого плавился при 168—169° (из спирта) и не дал депрессии с известным образцом [3].

Гидрирование 1-ацетокси-5-метил-4-гептен-3-она (II). 4,2 г вещества гидрировались в растворе 15 мл сухого спирта в присутствии Pt-катализатора. Получено 3,1 г 1-ацетокси-5-метил-4-гептан-3-она (III); т. кип. 92—94° при 4 мм; n_D^{20} 1,4350; d_4^{22} 0,9481; MR_D найдено 51,18; вычислено 51,04.

Найдено %: С 64,34; Н 10,04

$C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 64,56; Н 9,67.

Семикарбазон β-ацетоксикетона (III) плавился при 152—153° (из спирта).

Ацетоллиз 1,5-диметоксипентан-3-она (IV). Смесь 34 г диметоксикетона (IV), 100 г уксусной кислоты, 70 г уксусного ангидрида и 4 г ацетата натрия нагревалась при 125—137° таким образом, чтобы в парах температура поддерживалась при 55—75°, в течение 9 часов. После повторной перегонки собрано 11,4 г метилацетата. В результате обработки остатка аналогично предыдущему опыту, получено 8,8 г 1-ацетокси-4-пентен-3-она (VI); т. кип. 63—64° при 3 мм; n_D^{20} 1,4389; d_4^{20} 1,0164; MR_D найдено 36,37; вычислено 35,72;

Найдено %: С 59,70; Н 7,06

$C_7H_{10}O_3$. Вычислено %: С 59,23; Н 7,04.

В этом опыте получено также 14,9 г 1,5-диацетокси-3-пентанона (V), т. кип. 108—110° при 1 мм; n_D^{20} 1,4445; d_4^{20} 1,1331. MR_D найдено 46,40; вычислено 47,08.

Найдено %: С 53,18; Н 7,05

$C_9H_{14}O_5$. Вычислено %: С 53,46; Н 6,93.

При гидролизе 4 г β-ацетоксикетона (VI) с помощью 15 г 20%-ной серной кислоты получено 2,5 г тетрагидро-4-пирона, т. кип. 60° при 8,5 мм; n_D^{20} 1,4520.

Семикарбазон плавился при 155° [4] (из спирта).

Формолиз метил-β-метоксиэтилкетона (VII). Смесь 25 г метоксикетона (VII) [5], 100 г муравьиной кислоты (95%) и 3 г формиата натрия нагревалась на металлической бане при 130° в течение 4 часов таким образом, чтобы в парах температура поддерживалась при 35—50°. Обработка—аналогично предыдущему. После повторной перегонки собрано 11 г метилформиата. Получено 9,4 г метил-β-формоксиэтил кетона (VIII) в виде бесцветной жидкости с приятным запахом, т. кип. 76—78° при 10 мм; n_D^{20} 1,4240; d_4^{20} 1,0890; MR_D найдено 27,18; вычислено 26,95.

Найдено %: С 51,31; Н 7,38

$C_6H_8O_3$. Вычислено %: С 51,72; Н 6,95.

Семикарбазон плавился при 120—121° (из спирта).

Найдено %: N 24,48

$C_6H_{11}O_3N_3$. Вычислено %: N 24,28.

При аминоллизе 5 г β-формоксикетона (VIII) с помощью 15 мл водного диметиламина (25%) способом, описанным ранее [1], получено 3,1 г метил-β-диметиламиноэтилкетона, т. кип. 66° при 9 мм, пикрат которого плавился при 107—108° и не дал депрессии с известным образцом [6].

Формолиз 1-метокси-4-гексен-3-она (IX). Смесь 14,6 г метоксикетона (X) [7], 44 г муравьиной кислоты (95%) и 1 г формиата натрия нагревалась при 110—125° в течение 3 часов (в парах температу-

ра поддерживалась при 35—40°). В результате обработки остатка аналогично предыдущему, получено 5 г 1-формокси-4-гексен-3-она (XI), т. кип. 81—82° при 3 мм; n_D^{20} 1,4646; d_4^{20} 1,059; MR_D найдено 37,06; вычислено 35,82.

Найдено %: С 59,54; Н 7,33

$C_7H_{10}O_3$. Вычислено %: С 59,15; Н 7,04.

Серниокислотный (15%) гидролиз формоксикетона (XI) приводит к ранее описанному 1-метил-тетрагидро-4-пирону [7].

Гидрирование 1-формокси-4-гексен-3-она (XI). При гидрировании 2,4 г β -формоксикетона в растворе 10 мл спирта в присутствии Pt-катализатора получено 1,5 г пропил- β -формоксизтилкетона (XIII), т. кип. 70—71° при 4 мм; n_D^{20} 1,4234; d_4^{20} 0,9826; MR_D найдено 37,23; вычислено 37,23.

Найдено %: С 58,72; Н 8,10

$C_7H_{12}O_3$. Вычислено %: С 58,29; Н 8,33.

Формолиз 1-метокси-5-метил-4-гексен-3-она (X). Смесь 56 г метоксикетона (X) [8], 150 г муравьиной кислоты (96%) и 10 г формината натрия нагревалась аналогично предыдущему в течение 10 часов. После обычной обработки продукта формолиза получено 19 г 1-формокси-5-метил-4-гексен-3-она (XII), т. кип. 104—105° при 10 мм. n_D^{20} 1,4669, d_4^{20} 1,0350; MR_D найдено 41,62; вычислено 40,34.

Найдено %: С 61,42; Н 7,58

$C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: С 61,54; Н 7,70.

При гидролизе 3 г полученного формоксикетона (XII) с помощью 15 г 10%-ной серной кислоты получено 1,3 г 2,2-диметилтетрагидро-4-пирона с т. кип. 64—65° при 12 мм, семикарбазон которого плавился при 163—164° и не дал депрессии с известным образцом [3].

Гидрирование 1-формокси-5-метил-4-гексен-3-она (XII). 5,2 г β -формоксикетона (XII) в растворе 20 мл сухого спирта гидрировались в присутствии Pt-катализатора. Получено 2,7 г 1-формокси-5-метилгексен-3-она (XIV), т. кип. 85—87° при 5 мм; n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 0,9793. MR_D найдено 41,95; вычислено 40,81.

Найдено %: С 60,41; Н 9,56

$C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: С 60,76; Н 8,86.

Ацетолиз метил- β -диметиламиноэтилкетона (XV). Смесь 50 г β -аминокетона (XV), 100 г уксусной кислоты, 50 г уксусного ангидрида и 5 г уксуснокислого натрия кипятилась с обратным холодильником на металлической бане (135—140°). После отгонки избытка уксусной кислоты в вакууме при 35° остаток насыщен поваренной солью и тщательно экстрагирован эфиром. Получено 30 г метил- β -ацетоксиэтилкетона, т. кип. 77—80° при 9—10 мм; n_D^{20} 1,4229. Семикарбазон Известия XI, 6—4

плавился при 134° (из спирта) и не дал депрессии с заведомым образцом [1].

Конденсация метил- β -ацетоксиэтилкетона с ацетоуксусным эфиром (XVI). Смесь 10 г β -ацетоксикетона (XVI), 16 г ацетоуксусного эфира, 3 г триэтиламина и 40 г *о*-ксилола кипятится с обратным холодильником в течение 10 часов. Реакционная смесь перегнана в вакууме. Получено 9,5 г 3-карбэтоксигептан-2,6-диона (XVII), т. кип. $140\text{--}141^{\circ}$ при 3 мм; n_D^{18} 1,4715; по литературным данным т. кип. $167\text{--}168^{\circ}$ при 9 мм; n_D^{20} 1,4710 [9].

При кипячении с обратным холодильником смеси 5 г дикетозэфира (XVII) и 20%-ной серной кислоты получено 2 г 1-метил-1-циклогексен-3-она с т. кип. $75\text{--}78^{\circ}$ при 10 мм; n_D^{19} 1,4940. Семикарбазон плавился при $194\text{--}196^{\circ}$ [10].

Конденсация метил- β -ацетоксиэтилкетона (XVI) с малоновым эфиром. Смесь 10 г метил- β -ацетоксиэтилкетона (XVI), 17 г малонового эфира, 3 г триэтиламина и 40 г *о*-ксилола кипятится с обратным холодильником в течение 12 часов, затем разогнана в вакууме. Получено 6,2 г 1,1-дикарбэтоксипентан-4-она (XVIII), т. кип. $126\text{--}127^{\circ}$ при 3 мм; n_D^{18} 1,4401. Семикарбазон плавился при $117\text{--}118^{\circ}$ (из спирта). По литературным данным т. кип. кетодиэфира (XVIII) $157\text{--}158^{\circ}$ при 22 мм; семикарбазон его плавится при 118° [11].

Конденсация 1-ацетокси-5-метил-4-гексан-3-она (XIX) с ацетоуксусным эфиром. Смесь 10 г β -ацетоксикетона (XIX), 16 г ацетоуксусного эфира, 3 г триэтиламина и 40 г *о*-ксилола кипятится с обратным холодильником в течение 10 часов. При разгонке реакционной смеси в вакууме получено 5,2 г 3-карбэтокси-7-нонен-2,6-диона (XX), т. кип. $140\text{--}141^{\circ}$ при 3 мм; n_D^{18} 1,4715. (По литературным данным т. кип. $167\text{--}168^{\circ}$ при 9 мм; n_D^{20} 1,4710 [12]).

В ы в о д ы

1. Показано, что при нагревании β -метоксикетонов в растворе муравьиной кислоты в присутствии формиата натрия, в результате реакции формолиза образуются соответствующие β -формоксикетоны.

2. На примере метил- β -диметиламиноэтилкетона найдено, что β -аминокетоны могут подвергаться ацидолизу с образованием β -ацетоксикетонов.

3. Показано, что β -ациоксикетоны отличаются большой реакционной способностью и могут быть применены, в частности, для реакции алкилирования.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 IX 1958

Ս. Գ. Մացոյան, Գ. Ա. Մուսախանյան և Ս. Հ. Վարդանյան

Յ-ԱՅԻՕԲՍԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջներում մենք նկարագրել ենք Յ-ալկոքսիկետոնների տաքացմամբ քացախաթթվի և քացախանհիդրիդի խառնուրդում, քացախաթթվական նատրումի ներկալուծվամբ, Յ-ացիօքսիկետոնների ստացման եղանակ: Այս ռեակցիայի հետագա տարածման և Յ-ացիօքսիկետոնների փոխարկումների ուսումնասիրման նպատակով կատարված են մի շարք Յ-մեթօքսիկետոնների ինչպես ացետոլիզը, այնպես էլ ֆորմոլիզը:

Ներկա հոդվածամ ցույց է տրված, որ Յ-ալկոքսիկետոններն ընդունակ են նաև ֆորմոլիզի ռեակցիային: Յ-Մեթօքսիկետոնները մրջնաթթվական նատրումի ներկալուծվամբ մշնաթթվի լուծույթում տաքացնելիս առաջանում են համապատասխան Յ-ֆորմօքսիկետոններ:

Մեթիլ-Յ-դիմիթիլամինաէթիլկետոնի օրինակի վրա գտնված է, որ Յ-ամիտիկետոնները ենթարկվում են ացիդոլիզի, առաջացնելով Յ-ացիօքսի կետոններ:

Ցույց է տրված, որ Յ-ացիօքսիկետոններն աչքի են ընկնում մեծ ռեակցիոնունակությամբ և կարող են կիրառվել, մասնավորապես, ակիրման ռեակցիաների համար:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, С. А. Вартамян, ЖОХ 27, 1816 (1957).
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 545.
3. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Л. И. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 50.
4. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 495.
5. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацюян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 23, 1936 (1953).
6. А. Т. Бабаян, А. Г. Терзян, ДАН. АН АрмССР, 9, 105 (1943).
7. И. Н. Назаров, И. И. Зарвцкая, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 201.
8. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 453.
9. Cardwell, Mc Quilpin, J. Chem. Soc. 1949, 709.
10. Словарь орг. соединений, т. II, стр. 662, Москва, 1949.
11. L. Hatredence, Lion, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales 72, 233 (1939) [С. А. 33, 5855 (1939)].
12. И. Н. Назаров, И. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 201.