

С. А. Вартанян, Г. А. Чухаджян и В. Н. Жамагорцян

## Химия винилацетилена

Сообщение XVI. Конденсация  $\Delta'$ -этинилциклогексена с альдегидами и кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителей и механизм этой реакции

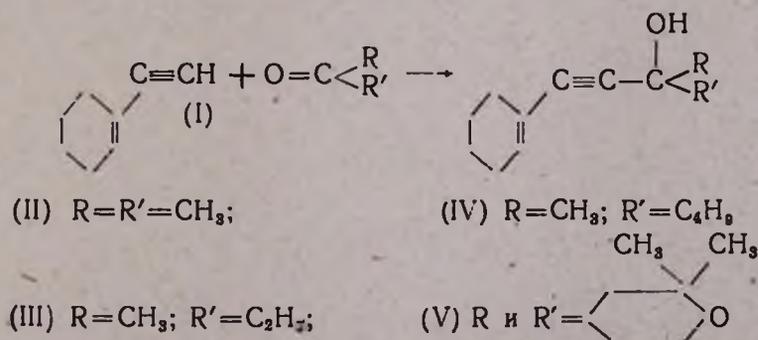
Химия винилацетиленовых спиртов с незамещенными винильными группами широко исследована школой академика Назарова [1], а синтез и превращения винилацетиленовых спиртов с замещенными винильными группами до настоящего времени не изучались.

Мы поставили себе целью разработать метод синтеза винилацетиленовых спиртов с замещенными винильными группами. Превращения этих карбинолов могут открыть новые возможности синтеза целого ряда замещенных  $\alpha, \beta$ -непредельных кетонов, могущих быть использованными для получения гетероциклических соединений, пригодных в качестве полупродуктов в синтезе физиологически активных веществ.

Исходный  $\Delta'$ -этинилциклогексен (I) синтезировался путем конденсации ацетилена с циклогексаноном с последующей дегидратацией [2].

Оказалось, что конденсация  $\Delta'$ -этинилциклогексена с кетонами по методу Фаворского-Назарова [3] протекает лишь при температуре 30—35° в течение 48 часов, тогда как другие ацетиленовые и винилацетиленовые углеводороды конденсируются с кетонами при минусовых температурах в течение нескольких часов.

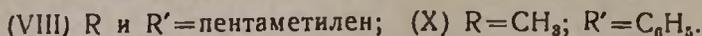
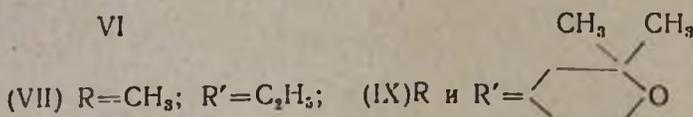
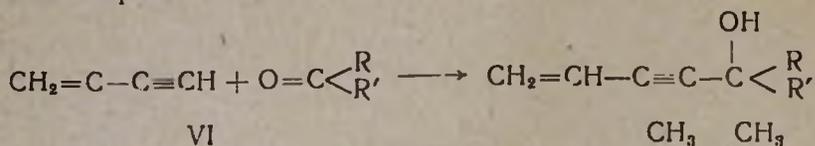
Для ускорения этой реакции мы решили провести конденсацию  $\Delta'$ -этинилциклогексена с кетонами в растворе сухого бензола в присутствии порошкообразного едкого кали при 60°. Выяснилось, что реакция протекает гладко в течение 6 часов и приводит к получению соответствующего винилацетиленового спирта:



Учитывая такую устойчивость  $\Delta'$ -этинилциклогексена, мы попытались провести эти конденсации без растворителя. Оказалось, что реакция идет очень быстро и, в зависимости от строения кетона, заканчивается в течение нескольких часов при  $0-5^\circ$  (но практически целесообразно оставлять опыт на ночь).

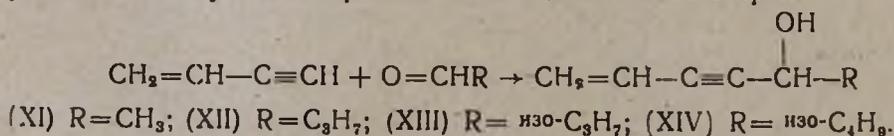
Строение полученных карбинолов подтверждено гидрированием. При гидрировании карбинолов (II) и (III) в растворе спирта в присутствии платинового катализатора поглощаются три молекулы водорода и получаются известные предельные карбинолы.

После осуществления этой реакции стало интересным по этому методу конденсировать с кетонами также винилацетилен. Выяснилось, что в тех же условиях винилацетилен легко конденсируется с метилэтилкетонам, циклогексанонам, ацетофеноном и 2,2-диметилтетрагидро-4-пироном, давая с хорошим выходом ожидаемые винилацетиленовые спирты:

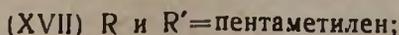
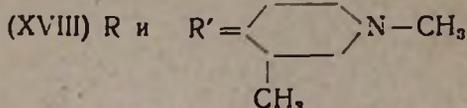
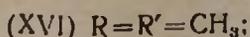
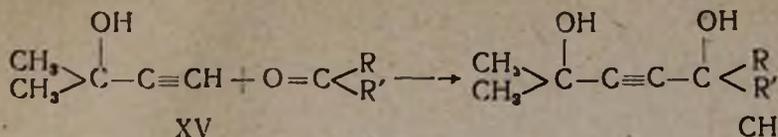


На примере метилэтилкетона и винилацетилена показано, что для реакции конденсации без растворителя можно применять также порошкообразный едкий натр, хотя, по утверждению некоторых авторов [3-5], эта реакция в эфире не протекает. Надо указать, что в данном случае требуется более продолжительное время.

В литературе имеются указания, что альдегиды не способны конденсироваться с винилацетиленом, так как в условиях реакции Фаворского-Назарова они уплотняются. Ввиду того, что конденсация винилацетилена и  $\Delta'$ -этинилциклогексена с кетонами в случае отсутствия эфира идет очень быстро, можно было ожидать, что в вышеуказанных условиях альдегиды должны конденсироваться быстрее, чем успеют уплотниться. Действительно, ацетальдегид, масляный, изомасляный и изовалериановые альдегиды вступают в конденсацию с винилацетиленом, и при этом с удовлетворительными выходами получают ранее малодоступные вторичные винилацетиленовые спирты:

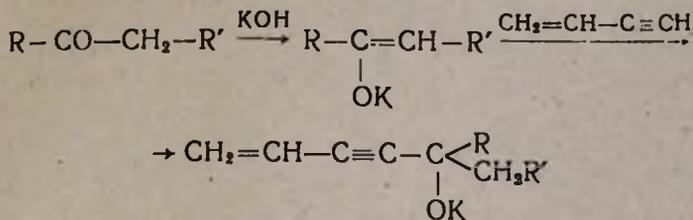


Аналогично винилацетиленовым углеводородам ацетиленовые спирты также конденсируются с кетонами с образованием соответствующих 1,4-гликолей:

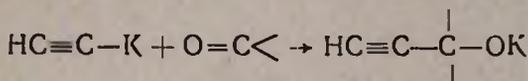
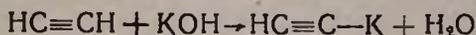


Показано, что фенилацетилен в условиях отсутствия растворителя тоже вступает в конденсацию с метилэтилкетонам, образуя с хорошим выходом соответствующий карбинол [4]

Механизм реакции конденсации винилацетилена с кетонами, по Назарову [3], следующий: вначале кетон энолизируется, а затем винилацетилен присоединяется к энолу по схеме:



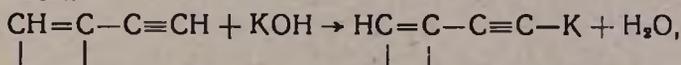
В последние годы доказано [5], что при конденсации ацетилена с кетонами по методу Фаворского сначала образуется ацетиленид калия, а затем идет присоединение последнего к карбонильной группе:



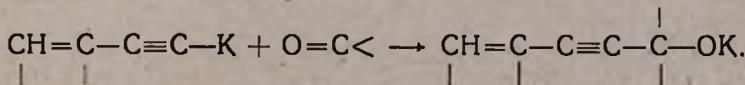
В связи с этим интересно было выяснить механизм конденсации винилацетиленовых углеводородов с альдегидами и кетонами.

На примере Δ'-этинилциклогексена показано, что при смешивании в условиях опыта одного моля Δ'-этинилциклогексена (1) и 2-3 молей едкого кали через 2 часа 30% углеводорода (1) связывается с едким кали, а при стоянии в течение 15-18 часов углеводород (1) полностью реагирует с ним, и образуется твердая масса.

На наш взгляд, в условиях опыта винилацетиленовый углеводород реагирует с едким кали с образованием соответствующего ацетиленида калия



который реагирует с карбонильными соединениями по типу металлоорганического синтеза:



### Экспериментальная часть

*Конденсация кетонов с  $\Delta'$ -этинилциклогексеном.* К 2—3 молям едкого кали при непрерывном перемешивании и охлаждении льдом прибавлен 1 моль  $\Delta'$ -этинилциклогексена. Перемешивание продолжалось еще 20—30 минут при комнатной температуре. Затем в течение 1—2 часов при 0—5° по каплям внесено соответствующее количество кетона (1—1,2 моля). По мере внесения кетона реакционная масса становится все гуще и затем затвердевает. Содержимое колбы оставлено на ночь. Гидролиз производится водой при охлаждении; если гидролиз проходит трудно, можно прибавить эфир. Эфирные вытяжки присоединены, промыты водой, разбавленной соляной кислотой (1:2) и снова водой, высушены сернокислым магнием и после отгонки растворителя разогнаны в вакууме. Константы и режим реакции получения соответствующих карбинолов приведены в таблице 1.

Этим способом сконденсированы ацетон, метилэтилкетон, метилбутилкетон, 2,2-диметилтетрагидро-4-пирон.

*Гидрирование диметил-( $\Delta'$ -циклогексенилэтинил)карбинола.* 42 г диметил-( $\Delta'$ -циклогексенилэтинил)карбинола(II) гидрировалось в присутствии Pt-катализатора в 10 мл абсолютного спирта. Получено 1,6 г диметил-( $\beta$ -циклогексил)этилкарбинола с т. кип. 96—98° при 8 мм;  $n_D^{20}$  1,4665. Эти данные совпадают с литературными [6].

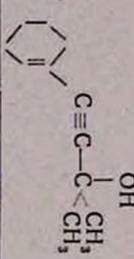
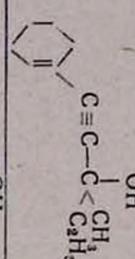
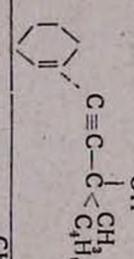
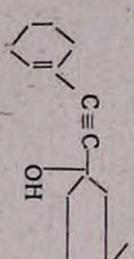
Таким же путем гидрировался метилэтил-( $\Delta'$ -циклогексенилэтинил)карбинол (III). Получен метилэтил-( $\beta$ -циклогексил)этилкарбинол; т. кип. 105—107° при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4660. По литературным данным, т. кип. 131—132° при 25 мм и  $n_D^{20}$  1,4680 [6].

*Конденсация  $\Delta'$ -этинилциклогексена с метилэтилкетонами в бензоле.* К нагретой до 60° смеси 32 г порошкообразного едкого кали и 43 мл сухого бензола по каплям прибавлено 7—8 г  $\Delta'$ -этинилциклогексена (всего взято 17 г в 28 мл бензола), затем из двух капельных воронок одновременно внесены остаток  $\Delta'$ -этинилциклогексена и 30 г метилэтилкетона в 16 мл бензола. Скорость подачи регулировалась так, чтобы температура была в пределах 60°.

Затем реакционная масса перемешана до понижения температуры до 18—20°, на что потребовалось 5—6 часов, охлаждена ледяной водой, гидролизована водой, водный слой экстрагирован бензолом, бензольные вытяжки присоединены к бензольному слою. Обработка — как описано выше. Получено 24 г карбинола (III) (85%) с т. кип. 121—122°/9 мм;  $n_D^{20}$  1,500.

*Конденсация винилацетилена с кетонами.* К 1,5 моля порошкообразного едкого кали, охлажденного до —15°, в течение 45 минут прибавлено 1,5 моля винилацетилена. Образуется студнеобразная масса. При —10,—5° смесь перемешана в течение 15—20 минут, затем при —5,—3° внесен 1 моль кетона, после чего в течение 2 часов температура реакционной массы повышена до +10°. Смесь охлаждена и гидролизована водой, добавлено определенное количество эфира,

Таблица 1

Формулы	Выход в %	Количество в 2		КОН	Температура введения	Продолжительность реакции в часах	Т. к. в °С	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ				Ссылки на литературу		
		ацетиленового соединения	кетона или альдегида							найдено	вычислено	найдено		вычислено				
	80	этинил-пикло-тексен, 4	ацетон, 3	8	0	12—15	102,5 д.м.	1,5090	0,9570	51,391	49,954	80,30	80,29	9,91	80,49	9,76	—	
	94	18	метилэтил-кетон, 16	40	0	12—15	120,5—121,5/8,5 д.м.	1,5000	0,9436	55,432	54,572	80,59	80,20	9,10	80,20	80,89	10,11	—
	95	28	метилбутыл-кетон, 30	60	0	12—15	117—118/1,5 д.м.	1,5010	0,772	58,419	60,92	—	—	—	—	—	—	—
	40	10	пирон, 13	12	-5	12—15	155—157/3 д.м.	—	—	—	—	76,35	76,57	9,5	9,3	76,97	9,40	—

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5}$	97	фенил-ацетилен, 9, 8	метилэтил-кетон, 8	5,5
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5}$	86	винил-ацетилен, 16	метилэтил-кетон 18	15
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_{11}$	92	. 11	циклогексанон, 17	13
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{C}_5}$	81	. 82	ацетофенон, 12	9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5}$	43	. 8	пирон, 15	8
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_3$	24,4	. 38	уксусный альдегид, 38	80
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$	44,2	. 50	маслян. альдегид, 36	50
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{изо C}_2\text{H}_5$	67	. 50	изомас. альдегид, 48	80
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}-\text{изо C}_4\text{H}_9$	56	. 50	изовалер. альдегид, 50	80

0 + 5°	12-15	146-147/ 22 .M.M	—	—	—	—	—	—	—	—	[4]
-5	2-4	77-78 17,5 .M.M	$n_D^{16.5}$ 1,48	—	—	—	—	—	—	—	[3]
-5	4-6	89-90/2 .M.M	1,5160	—	—	—	—	—	—	—	[3]
-5	12-15	112-113/ 5 .M.M т. п.л. 42	1,5580	—	—	—	—	—	—	—	[9]
-5	12-15	115-118/ 5-6 .M.M	1,5050	—	—	—	—	—	—	—	[10]
-18 -15	12-15	87-89/11 .M.M	1,490	—	—	—	—	—	—	—	[11]
-10	12-15	75/10 .M.M	1,4800	—	—	—	—	—	—	—	[11]
-10, -15	12-15	70/8 .M.M	1,4800	—	—	—	—	—	—	—	[12]
-10	12-15	77/3 .M.M	1,4770	0,8759	44,53	42,82	78,32 77,84	10,38 10,28	78,26	10,14	—

эфирные вытяжки соединены, промыты и высушены — как описано выше. Карбинолы получают в чистом состоянии, без всякого смолистого остатка. Этим путем с винилацетиленом конденсированы метилэтилкетон, циклогексанон, 2,2-диметилтетрагидро-4-пирон и ацетофенон (см. табл. 1).

*Конденсация метилэтилкетона с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого натра.* Для проведения конденсации взято 10 г порошкообразного (200 микрон) едкого натра, колба охлаждена до  $-15^{\circ}$ , внесено 15 г винилацетилена, смесь перемешана в течение 30 минут. Затем при  $-5^{\circ}$  внесено 12 г метилэтилкетона, смесь оставлена на 20 часов. Гидролиз и обработка — как описано выше. Получено 17,4 г (84,4 %) метилэтилвинилэтилкарбинола (VII) с т. кип.  $73-74^{\circ}$  при 15 мм;  $n_D^{20}$  1,4800 [3]. Карбинол, как в случае применения едкого кали, перегоняется без всякого остатка.

*Конденсация винилацетилена с альдегидами.* К 0,7 моля едкого кали, охлажденного смесью льда с солью, при  $-15, -10^{\circ}$  внесено 1,2—1,5 моля моновинилацетилена; при этой же температуре перемешивание продолжалось еще 30 минут. Поддерживая температуру в интервале  $-15, -10^{\circ}$ , прибавили 0,6—0,7 моля соответствующего альдегида и содержимое колбы оставили на ночь. На следующий день густая масса, охлаждаемая снегом с солью, гидролизована водой. Обработка проведена как в случае конденсации винилацетилена с кетонами.

Этим путем конденсированы уксусный, масляный, изомаляновый и изовалериановый альдегиды (см. табл. 1).

### Конденсация ацетиленового спирта 2-метил-3-бутин-2-ола с кетонами

*а) С циклогексаноном.* К 8 г едкого кали при  $0^{\circ}$  прибавлено 10 г 2-метил-3-бутин-2-ола [7]. После перемешивания в течение 45 минут при  $0^{\circ}$  внесено 12 г циклогексанона; перемешивание по возможности продолжалось до затвердения. На следующий день при охлаждении ледяной водой к реакционной массе прибавлено 50 мл эфира с водой. Эфирные вытяжки промыты и высушены — как описано выше. Получено обратно 2,4 г 2-метил-3-бутин-2-ола с т. кип.  $101-103^{\circ}$ ;  $n_D^{20}$  1,4200; 2,2 г циклогексанона с т. кип.  $147-150^{\circ}/680$  мм;  $n_D^{20}$  1,500. Твердый остаток был перекристаллизован из смеси бензин-петролейный эфир; получено 8,6 г ранее известного оксизопропил — оксикиклогексилацетилена с т. пл.  $98^{\circ}$  (XVII) (в литературе т. пл.  $98^{\circ}$  [7]).

*б) С ацетоном* реакция проведена аналогично. Из 10 г едкого кали, 10 г карбинола и 7 г ацетона получено обратно 2,8 г 2-метил-3-бутин-2-ола, 3,9 г 2,5-диметилгексин-3-ола-2,5 (XVI) (после перекристаллизации) с т. пл.  $93-94^{\circ}$  и 2—3 г желтой, высококипящей фракции (по-видимому, продукты уплотнения ацетона).

*в) С 1,2,5-триметил-4-пиперидоном.* Взято 4 г едкого кали, Известия XII, 2—8

6,5 г 2-метил-3-бутин-2-ола и 10 г 1,3,5-триметил-4-пиперидона. Смесь затвердевает. Гидролизована на следующий день. Получено обратно 4,3 г смеси исходных веществ и 7,8 г описанного Назаровым и Ивановой гликоля [8] с т. кип. 150—151° при 2 мм (XVIII).

*Конденсация фенилацетиленом с метилэтилкетонам.* К 5,5 г едкого кали, охлажденного до  $-5^{\circ}$ , при перемешивании прибавлено 9,8 г фенилацетиленом (цвет становится коричневым). Перемешивание продолжалось при  $-5^{\circ}$  еще 20 минут, затем при  $0^{\circ}$  прибавлено 8 г метилэтилкетона. Содержимое колбы оставлено на ночь. Гидролиз проведен как описано выше. Получено 16,2 г (97—98%) метилэтилфенилэтинилкарбинола с т. кип. 146—147° при 22 мм [4].

#### Опыт по выяснению механизма реакции

а) К смеси 2—3 молей едкого кали и 1 моля  $\Delta'$ -этинилциклогексена (I) через 2 часа после перемешивания при  $15^{\circ}$  прибавлено 80 мл эфира, и смесь перемешана в течение 30 минут, эфирный слой слит, промыт водой, высушен сернистым магнием. После отгонки эфира получено обратно 70% исходного углеводорода.

Оставшаяся кашеобразная масса гидролизована водой, и путем экстракции и соответствующей обработки выделено остальное количество  $\Delta'$ -этинилциклогексена.

б) Смешано 5 г  $\Delta'$ -этинилциклогексена и 8 г едкого кали (при  $15^{\circ}$ ). После стояния в течение 16—18 часов путем экстракции эфиром выделено 0,52 г углеводорода (I). Оставшаяся масса гидролизована водой, и после обработки, как описано выше, получено 3,65 г  $\Delta'$ -этинилциклогексена, что свидетельствует о том, что углеводород в основном превратился в ацетиленид калия.

#### Выводы

1. Показано, что винилацетилен,  $\Delta'$ -этинилциклогексен, ацетиленовые спирты и фенилацетилен конденсируются с альдегидами и кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителей.

2. На примере метилэтилкетона и винилацетиленом показано, что для реакции конденсации без растворителя вместо едкого кали можно применять с успехом порошкообразный едкий натр.

3. Предложен механизм этой реакции.

Ա. 2. Վարդանյան, Գ. Ա. Ջուխաջյան և Վ. Ն. Ժամազործյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XVI. Վինիլացետիլենի և Δ-էթիլցիցիկլոհեքսենի կոդեկոնսոմը ալդեհիդների և կետոնների հետ առանց լուծիչի, փոշիացրած կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ և այդ ռեակցիայի մեխանիզմը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ոչ տեղակալված վինիլ խմբերով վինիլացետիլենային սպիրտների քիմիան լայն կերպով ուսումնասիրվել է ակադեմիկոս Նազարովի շկուլյի կողմից: Սակայն, տեղակալված վինիլ խմբերով վինիլացետիլենային սպիրտների ստացումը և փոխարկումները մինչև այժմ ուսումնասիրված չեն:

Ներկա աշխատանքում մենք խնդիր ենք դրել մշակել տեղակալված վինիլ խմբերով վինիլացետիլենային սպիրտների ստացման եղանակ: Այդ հարցը հետաքրքիր էր այն տեսակետից, որ այս կարգի նյութերի փոխարկումների ժամանակ կարող էր մի շարք տեղակալված α,β-չհաղեցած կետոնների սինթեզի նոր հնարավորություն ստեղծվել:

Վերջիններից կարելի էր ստանալ մի շարք հետերոցիկլիկ միացություններ, որոնք կարող են արժեքավոր լինել որպես կիսապրոդուկտներ ֆիզիոլոգիապես ակտիվ նյութերի սինթեզի համար:

Որպես ուսումնասիրված օբյեկտ սկզբում մենք կանգ առանք կետոնների հետ Δ'-էթիլցիցիկլոհեքսենի կոդեկոնսոմացիայի վրա: Պարզվեց, որ այդ ռեակցիան Ծավորակու ռեակցիայի պայմաններում ընթանում է 30—33°-ում, երկու օրվա ընթացքում: Ռեակցիայի արագութունը մեծացնելու նպատակով այն կատարված է 50°-ում չոր բենզոլի միջավայրում: Այս դեպքում ռեակցիայի տևողությունը 6 ժամ է: Ցուլց է տրված, որ վերը նշված ռեակցիան հաջող է ընթանում նաև առանց լուծիչի և որ այդ եղանակով վինիլացետիլենը նույնպես կոդեկոնսոմ է ալդեհիդների և կետոնների հետ, տալով համապատասխան վինիլացետիլենային սպիրտներ:

Ացետիլենային սպիրտներն այս պայմաններում նույնպես կոդեկոնսոմ են կետոնների հետ, տալով համապատասխան գլիկոլներ: Պարզվել է, որ կետոնների հետ ացետիլենային ածխաջրածինների կոդեկոնսոմը կարելի է կատարել նաև փոշիացրած նատրիումի հիդրօքսիդի միջոցով:

Δ'-էթիլցիցիկլոհեքսենի օրինակի վրա պարզված է վինիլացետիլենային ածխաջրածինների և կարբոնիլ խումբ պարունակող միացությունների փոխազդման ռեակցիայի մեխանիզմը:

Ընթացքում է, որ փորձի պայմաններում վինիլացետիլենային ածխաջրածինները ռեակցիայի մեջ են մտնում կալիումի հիդրօքսիդի հետ, առաջացնելով համապատասխան ացետիլենիդներ, որոնք էլ ռեակցիայի մեջ են մտնում կարբոնիլ խումբ պարունակող միացության հետ մետաղօրգանական սինթեզի տիպով:

## ЛИТЕРАТУРА

1. *И. Н. Назаров*, Успехи химии 20, 71 (1951).
2. *J. C. Hamlet, H. B. Henbest, E. R. H. Jones*, J. Chem. Soc. 2652 (1951).
3. *И. Н. Назаров*, Изв. АН СССР, ОХН 3, 683 (1938).
4. *А. Е. Фаворский и И. В. Борка*, ЖРФХО 37, 643 (1905).
5. *И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, В. Ф. Рябченко*, ЖОХ 23, 1200 (1953);  
*А. А. Коротков и Г. Л. Парфенова*, Исследования в области С. К. ВНИСК, 69 (1951); *И. М. Гвердцители и Ш. Г. Микадзе*, ДАН СССР 89, 861 (1953).
6. *И. Н. Назаров, Г. Д. Нагибина*, Изв. АН СССР, ОХН 1, 83 (1946).
7. *А. Е. Фаворский*, Авт. свидетельство №№ 31617, 43420; *А. Т. Бабаян*, Изв. Арм. ФАН СССР 5—6, 121(1941).
8. *И. Н. Назаров и Л. Н. Иванова*, ЖОХ 26, 85 (1956).
9. *W. H. Carothers, G. J. Verchet*, J. Am. Chem. Soc. 55, 1094 (1933).
10. *И. Н. Назаров и И. В. Торгов*, ЖОХ 18, 1339 (1948).
11. *W. H. Carothers, G. J. Verchet*, J. Am. Chem. Soc. 55, 1097 (1933).
12. *И. Н. Назаров и А. Н. Елизарова*, Изв. АН СССР, ОХН 2, 189 (1940).