

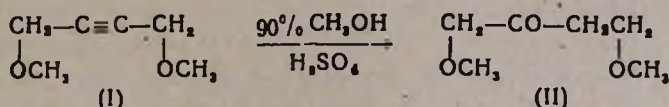
С. Г. Мацюян, Г. А. Чухаджян и С. А. Вартанян

Гидратация метиловых эфиров ацетиленовых γ-гликолей

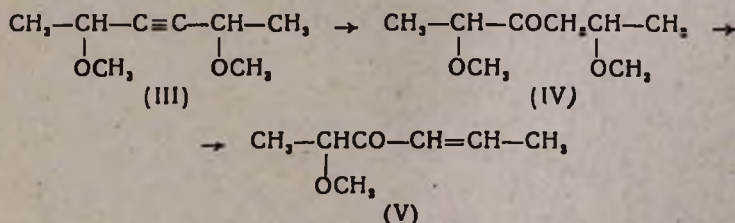
Синтез и превращения непредельных α-метоксикетонов

Ранее нами была изучена гидратация диацетатов ацетиленовых γ-гликолей в растворах уксусной кислоты в присутствии солей ртути. При этом было показано, что в зависимости от характера β-ацетоксильной группы получаются как α,β-диацетоксикетоны, так и непредельные α-ацетоксикетоны [1].

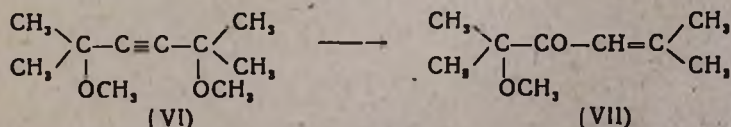
В настоящей работе мы исследовали гидратацию диметиловых эфиров ацетиленовых γ-гликолей в растворах 90%-ного метанола при 50—65° в присутствии сернистой ртути. При гидратации диметилового эфира 2-бутин-1,4-диола (I) в указанных условиях образуется диметоксикетон (II) (выход 83%):



Гидратация диметилового эфира 3-гексин-2,5-диола (III) наряду с образованием диметоксикетона (IV) (выход 12%) приводит, главным образом, к получению непредельного метоксикетона (V) (выход 54%):



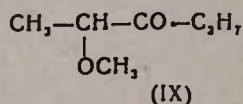
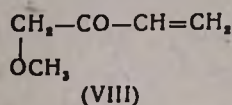
Гидратация диметилового эфира 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола (VI) в аналогичных условиях приводит к образованию только непредельного α-метоксикетона (VII) (выход 92%), а соответствующий диметоксикетон совершенно не получается:



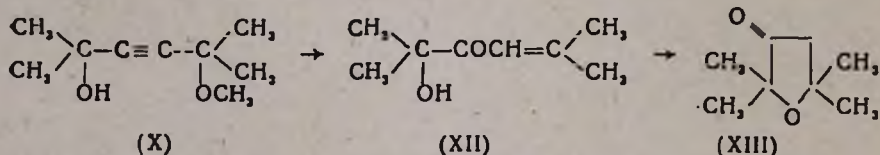
Скорость гидратации сильно падает с увеличением степени замещения ацетиленового γ-гликоля. Так, для полной гидратации диме-

тилового эфира первичного гликоля (I) требуется 2—3 часа, тогда как аналогичная гидратация диметилового эфира двутретичного гликоля (VI) заканчивается в течение 40—45 часов.

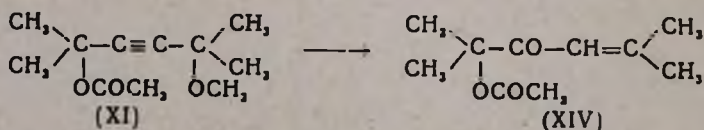
Легкость отщепления метоксильной группы от диметилловых эфиров 2-кето-1,4-диолов зависит от характера β -метоксильной группы. Первичные β -метоксильные группы практически не отщепляются в условиях опыта, отщепление вторичных β -метоксильных групп происходит сравнительно легче, а третичные β -метоксильные группы нацело отщепляются в условиях гидратации. Интересно отметить, что присоединение метанола к α,β -непредельным кетонам в присутствии сервокислой ртути находится в такой же зависимости от степени замещения [2]. При нагревании диметоксикетонв (II) и (IV) в присутствии безводного уксуснокислого натрия или *p*-толуолсульфокислоты происходит отщепление метанола с образованием метоксиметилвинилкетона (VIII) и описанного выше непредельного α -метоксикетона (V), гидрирование которого в присутствии Pt-катализатора дает насыщенный α -метоксикетон (IX):



Для подтверждения высказанного ранее нами взгляда о механизме и направленности гидратации эфиров винилэтилкарбинолов и ацетиленовых γ -гликолей [3, 4] в настоящей работе была исследована также гидратация монометилового эфира 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола (X) и его ацетата (XI). Как и следовало ожидать, при гидратации монометилового эфира (X) в растворе 90% метанола в присутствии сернокислой ртути образуется неопределенный α -кетоспирт (XII), который в условиях реакции циклизуется в 2,2,5,5-тетраметил-3-фуранидон (XIII) [3]:

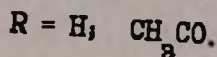
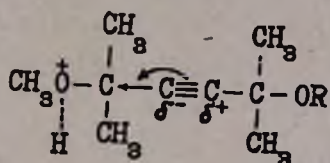


Гидратация смешанного эфира (XI) в растворе 90%-ной уксусной кислоты с помощью сернистой или уксуснокислой ртути приводит к образованию непредельного α -ацетоксикетона (XIV):



Таким образом, гидратация как моноэфира (X), так и его ацетата (XI) протекает однозначно—в сторону образования α -окси- или α -ацетоксикетонов. Это объясняется, по-видимому, односторонней поляри-

зацией ацетиленовой связи вследствие смещения π -электронной пары под влиянием оксониевого иона $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O}^+ \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)$, что отмечалось нами ранее [2]:



Экспериментальная часть

Гидратация диметилового эфира 2-бутин-1,4-диола (I). В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, помещено 35 г 90%-ного метанола, 0,8 г сернокислой ртути и в течение 30 минут при 50° прибавлено 11,5 г диметилового эфира 2-бутин-1,4-диола (т. кип. 56—57° при 15 мм; n_D^{17} 1,4365), полученного взаимодействием диброммагнияацетилена с α -хлорметилowym эфиром [5]. После перемешивания реакционной смеси при 65° в течение 2,5 часов метанол отогнан в вакууме на водяной бане (30—40°), остаток обработан водным раствором поташа, экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. Получено 11 г 1,4-диметокси-2-бутанона (II) с т. кип. 69—70° при 9 мм; $n_D^{14,5}$ 1,4240. По литературным данным, диметоксикетон (II) имеет т. кип. 84—85° при 19 мм; n_D^{25} 1,4201 [6].

Отщепление метанола. Смесь 7 г диметоксикетона (II) и 1 г порошкообразного уксуснокислого натрия нагревалась в колбе Фаворского при 120—150° и в вакууме 100—50 мм. После разгонки в вакууме получено 2,3 г метоксиметилвинилкетона (VIII) в виде бесцветной слезоточивой жидкости с острым запахом; т. кип. 47—50° при 25 мм; n_D^{20} 1,4305.

Найдено %: С 59,78; Н 7,99

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Вычислено %: С 60,00; Н 8,00.

2,4-Динитрофенилгидразон плавился при 132—133° (из метанола).

Найдено %: N 20,18; 19,77

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_4$. Вычислено %: N 20,0.

Винилкетон при стоянии в течение нескольких часов полимеризуется в густую бесцветную массу.

Гидратация диметилового эфира 3-гексин-2,5-диола (III). Смесь 14,5 г диэфира (т. кип. 48—50° при 9 мм; $n_D^{18,5}$ 1,4270), полученного

взаимодействием α -хлорметилэтилового эфира с диброммагнийацетиленом [5], 45 г 90%-ного метанола и 1,3 г сернокислой ртути перемешивалась при 50—65° в течение 8 часов. Дальнейшая обработка — как описано выше. Получено 7 г 2-метокси-4-гексен-3-она (V) с т. кип. 49—50° при 10 мм; n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 0,880. MR_D найдено 35,37, вычислено 35,71.

Найдено %: С 65,36; 65,24; Н 9,34; 9,51
 $C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: С 65,62; Н 9,37.

2,4-Динитрофенилгидразон плавился при 163° (из смеси спирта и этилацетата).

Найдено %: Н 18,32; 18,39
 $C_{13}H_{18}O_5N_4$. Вычислено %: Н 18,18.

В этом опыте получено также 2 г 2,5-диметокси-3-гексанона (IV) с т. кип. 70—71° при 9 мм; n_D^{20} 1,4190; d_4^{20} 0,9540. MR_D найдено 41,92, вычислено 42,45.

Найдено %: С 60,10; 59,75; Н 9,86; 9,92
 $C_8H_{10}O_3$. Вычислено %: С 60,00; Н 10,00.

2,4-Динитрофенилгидразон плавился при 114—115° (из этилацетата и спирта).

Найдено %: Н 16,42; 16,51
 $C_{14}H_{20}O_6N_4$. Вычислено %: Н 16,47.

Присоединение метанола к 2-метокси-4-гексен-3-ону. Смесь 6 г метоксикетона и 20 мл метанола, содержащего 2 капли концентрированной серной кислоты, кипятилась с обратным холодильником в течение 10 часов. Метанол отогнан в вакууме, остаток обработан водным раствором поташа, экстрагирован эфиром и разогнан в вакууме. Получено 6,5 г описанного выше диметоксикетона (IV) с т. кип. 71—73° при 10 мм; n_D^{20} 1,4180. 2,4-Динитрофенилгидразон плавился при 114—115° и не дал депрессии с заведомым образцом.

Гидрирование 2-метокси-4-гексен-3-она (V). 1,3 г вещества гидрировались в растворе 10 мл спирта в присутствии Pt-катализатора. Поглотилось теоретическое количество водорода, требуемое для одной двойной связи. Получен 1 г 2-метокси-3-гексанона (IX) с т. кип. 54—55° при 12 мм; n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 0,9280. MR_D найдено 36,35, вычислено 36,70. 2,4-Динитрофенилгидразон метоксикетона плавился при 199—201° (из спирта).

Найдено %: Н 17,90
 $C_{13}H_{18}O_5N_4$. Вычислено %: Н 18,06.

Гидратация диметилового эфира 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола (VI). а) Смесь 7 г диэфира (т. кип. 58—60° при 11 мм; n_D^{20} 1,4255), полученного по известной прописи [7], 30 г 90%-ного метанола, 2 г

сернистой ртути (внесено по порциям) кипятилась с обратным холодильником в течение 40 часов. Метанол отогнан в вакууме, остаток обработан водным раствором поташа, экстрагирован эфиром и после высушивания разогнан в вакууме. Получено 5,9 г 2,5-диметил-2-метокси-4-гексен-3-она (VII) с т. кип. 59—60° при 10 мм; n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 0,9042. M_{RD} найдено 44,77, вычислено 44,93.

Найдено %: С 69,08; 69,65; Н 10,47; 10,64

$C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,23; Н 10,25.

2,4-Динитрофенилгидразон метоксикетона плавился при 147—148° (из смеси спирта и этилацетата).

Найдено %: N 16,84; 16,64

$C_{15}H_{20}O_5N_4$. Вычислено %: N 16,66.

б) Смесь 38 г диэфира, 120 г 90%-ного метанола, 10 г сернистой ртути и 5 г серной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 22 часов. Опыт обработан аналогично предыдущему. Получено 27,5 г смеси исходного эфира и метоксикетона (VII) с т. кип. 57—61° при 10 мм; n_D^{20} 1,4355.

Гидратация 2,5-диметил-2-метокси-3-гексин-5-ола (X). Смесь 6 г монометилового эфира (т. кип. 78—80° при 10 мм; n_D^{20} 1,4430), полученного по известной прописи [7, 8], 25 г 90%-ного метанола и 1,5 г сернистой ртути кипятилась с обратным холодильником в течение 15 часов. Часть метанола отогнана на водяной бане при атмосферном давлении, остаток обработан как описано выше. Получено 3,8 г 2,2,5,5-тетраметил-3-фуранидона (XIII) с т. кип. 42—43° при 11 мм; n_D^{20} 1,4285. Семикарбазон плавился при 188—190° и не дал депрессии с заведомым образцом [3].

Получение ацетата 2,5-диметил-2-метокси-3-гексин-5-ола (XI). Смесь 7 г монометилового эфира (X), 20 г уксусного ангидрида и 1 г безводного уксуснокислого натрия кипятилась с обратным холодильником в течение 10 часов. Уксусная кислота и избыток уксусного ангидрида отогнаны в вакууме на водяной бане, остаток обработан водным раствором поташа, экстрагирован эфиром, и экстракт высушен сульфатом магния. Получено 6,5 г ацетата 2,5-диметил-2-метокси-3-гексин-5-ола с т. кип. 80—82° при 10 мм; n_D^{20} 1,4335; d_4^{20} 0,9410. M_{RD} найдено 54,70, вычислено 54,30.

Найдено %: С 66,58; 66,50; Н 9,24; 9,07

$C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 66,65; Н 9,15.

Гидратация: а) Смесь 14 г эфира (XI), 45 г 95%-ной уксусной кислоты и 0,5 г сернистой ртути перемешивалась при 40—45° в течение 4 часов. Уксусная кислота отогнана в вакууме (на водяной бане при 40°), остаток экстрагирован эфиром. Эфирная вытяжка промыта 10%-ным раствором поташа и высушена сульфатом магния. Получено 10,5 г ацетата 2,5-диметил-4-гексен-2-ола (XIV) с т. кип.

95—98° при 10 мм; n_D^{20} 1,4585; т. пл. 32° (из бензола). 2,4-Динитрофенилгидразон плавился при 104,5—105,5° и не дал депрессии с заведомым образцом [1].

б) Смесь 8 г эфира и 27 г 75%-ной уксусной кислоты, содержащая 1 г уксуснокислой ртути, кипятилась с обратным холодильником в течение 10 часов, затем разогнана в вакууме. Получено 6,5 г α -ацетоксикетона (XIV) с т. кип. 92—96° при 10 мм; n_D^{20} 1,4565; т. пл. 32° (из бензола).

В ы в о д ы

1. При гидратации диметилowych эфиров ацетиленовых γ -гликолей в растворе 90%-ного метилового спирта в присутствии сернокислой ртути образуются α, β' -диметоксикетоны, которые в зависимости от характера β' -метоксильной группы в условиях реакции отщепляют метанол с образованием непредельных α -метоксикетонов. Установлено, что первичные β -метоксильные группы практически не отщепляются в условиях гидратации, отщепление вторичных β' -метоксильных групп происходит сравнительно легче, а третичные β' -метоксильные группы отщепляются нацело.

2. Показано, что при гидратации монометилового эфира тетраметилбутиндиола в растворе 90%-ного метанола в присутствии сернокислой ртути образуется 2,5-диметил-4-гексен-2-ол-3-он, который в условиях реакции циклизуется в 2,2,5,5-тетраметил-3-фуранидон.

3. При гидратации ацетата монометилового эфира тетраметилбутиндиола в растворе 90%-ной уксусной кислоты в присутствии сернокислой ртути образуется ацетат 2,5-диметил-4-гексен-2-ол-3-она.

4. Изучены некоторые превращения полученных непредельных α -метокси- и диметоксикетонов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 III 1959

Ս. Գ. Մացոյան, Գ. Ա. Չուխաճյան եւ Ս. Ա. Վարդանյան

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ γ -ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍԵՔԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑՈՒՄԸ

Զնագեցած α -մեթօքսիկետոնների սինթեզը և փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա հոդվածում ցույց է տրված, որ 90%-ոց մեթանոլում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ ացետիլենային γ -գլիկոլների հիդրատացումը բերում է α, β' -դիմեթօքսիկետոնների գոյացման: Վերջիններից, կախված β' -մեթօքսի խմբի բնույթից, ռեակցիայի պայմաններում պոկվում է մեթանոլ և ստացվում են համապատասխան չհագեցած α -մեթօքսիկետոններ: Փորձի պայմաններում առաջնային β' -մեթօքսի խմբերը գործնականորեն չեն պոկվում, երկ-

րորդալինները պոկվում են համեմատաբար հեշտ, իսկ երրորդալին մեթոքսի-
խմբերը պոկվում են լրիվ կերպով:

Տետրամեթիլբուտինդիոլի մոնոմեթիլեթերի հիդրատացման ժամանակ
(90°/0-ոց մեթանոլ, սնդիկի սուլֆատ) առաջանում է 2,5-դիմեթիլ-4-հեք-
սեն-2-օլ-3-ոն. վերջինս փորձի պայմաններում ցիկլիզացիայի է ենթարկվում,
տալով 2,2,5,5-տետրամեթիլ-3-ֆուրանիդոն:

Տետրամեթիլբուտինդիոլի մոնոմեթիլեթերի ացետատի հիդրատացման
ժամանակ (90°/0-ոց քացախաթթու և սնդիկի սուլֆատ) առաջանում է 2,5-
դիմեթիլ-4-հեքսեն-2-օլ-3-ոնի ացետատը:

Ուսումնասիրվել են չհագեցած α -մեթոքսի- և դիմեթոքսիկետոնների մի-
ջանի փոխարկությունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, ЖОХ 27, 2629 (1957).
2. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, С. А. Вартамян, ЖОХ 27, 1818 (1957).
3. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, ЖОХ 27, 2951 (1957).
4. С. Г. Мацюян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартамян, ЖОХ 29, 451 (1959).
5. M. D. Gauthier, Ann. Chim. (8) 16, 336, 342 (1909).
6. G. F. Hennion, F. P. Kupleski, J. Org. Chem. 18, 1601 (1953).
7. Ю. С. Залькинд, Н. П. Хазова, ЖОХ 18, 2135 (1948).
8. Ю. С. Залькинд, Л. П. Чигогидзе-Чантуришвили, ЖОХ 20, 719 (1950).