

С. А. Вартанян и Г. А. Чухаджян

Химия винилацетилена

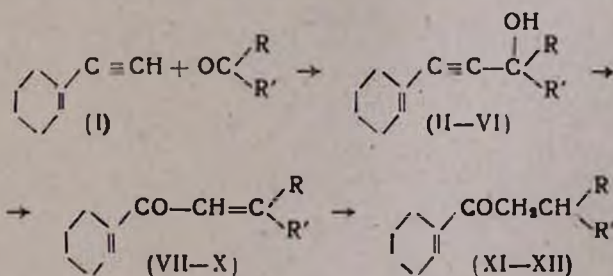
Сообщение XVII. Синтез и превращения замещенных дивинилкетонов

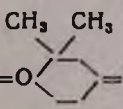
Дивинилкетоны отличаются большой реакционной способностью и легко вступают в разнообразные реакции присоединения, что обуславливается наличием в них сопряжения карбонильной группы с двумя двойными связями. Они легко присоединяют аммиак, амины, водород, сероводород, галоидоводороды, воду и т. д., представляя широкие возможности синтезировать простым и легким путем разнообразные соединения карбоциклического и гетероциклического рядов.

Изомеризация винилацетиленовых спиртов является удобным методом синтеза алифатических дивинилкетонов [1].

Интересно было проверить возможность изомеризации полученных ранее нами циклогексенилэтинилкарбинолов [2] в соответствующие алициклические дивинилкетоны, могущие служить хорошими исходными соединениями для синтеза новых алициклических и гетероциклических соединений.

Оказалось, что циклогексенилэтинилкарбинолы (II—IV, VI) при нагревании (30—50°) в абсолютном метаноле в присутствии сернокислой ртути подвергаются изомеризации с образованием соответствующих дивинилкетонов (VII—X). Упомянутые дивинилкетоны получают также при гидратации этих карбинолов в водных растворах метанола (80—90%) в присутствии сернокислой ртути:

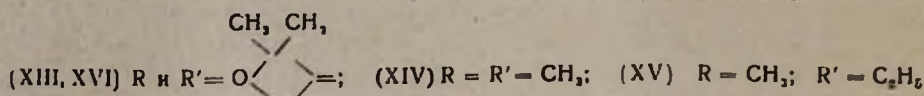
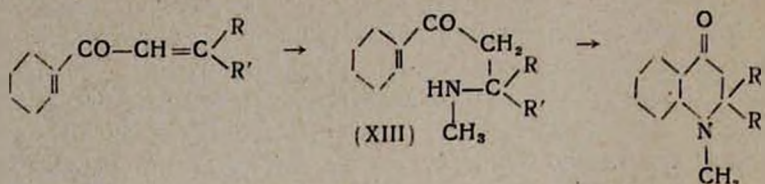


(II, VII, XI) $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$; (III, VIII, XII) $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; (IV, IX) R и $\text{R}'=\text{O}$ 

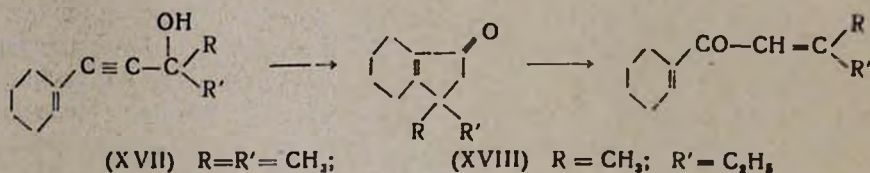
(V) $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$; (VI, X) $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$

Строение дивинилкетонов на примере VII и VIII доказано их гидрированием. Последние гидрируются в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора, превращаясь в известные пре-

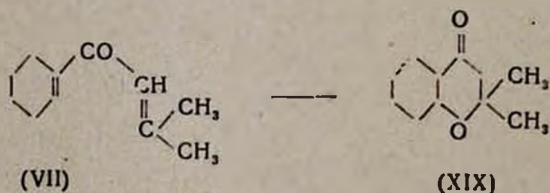
дельные кетоны. Точки плавления семикарбазонов совпали с литературными данными [3]. Вышеупомянутые дивинилкетоны, подобно другим дивинилкетонам [4], при нагревании с первичными аминами легко циклизируются в производные 4-кетодакагидрохинолина. При этом на примере кетона (IX) показано, что циклизация протекает в две стадии: сначала амин присоединяется по винильной группе дивинилкетона с образованием β -аминокетона (XIII), который при дальнейшем нагревании циклизуется в соответствующее производное 4-кетодакагидрохинолина:



Дивинилкетоны (II) и (III) по способу Назарова [5] под влиянием фосфорной кислоты циклизируются в производные тетрагидроинданона. Последние получают также при циклогидратации соответствующих карбинолов:



При нагревании изобутирил- Δ' -циклогексенилкетона (VII) с 5%-ной серной кислотой, в присутствии сернокислой ртуты, получается 2,2-диметилпентагидро-4-хромон (XIX):



Экспериментальная часть

Карбинолы (II—IV) получены по ранее описанному нами методу [2].

Метилфенил-(Δ' -циклогексенил)этинилкарбинол (V). Из 0,3 г-ат. магния и 0,3 моля бромистого этила обычным способом приготовлен этилмагнийбромид, затем в течение 2-х часов при 30°

внесено 0,3 моля Δ' -этинилциклогексена в 100 мл сухого эфира. Реакционная масса оставлена на ночь. На следующий день при непрерывном перемешивании в течение одного часа внесено 0,3 моля ацетофенона в 100 мл сухого эфира, и масса оставлена на ночь. На следующий день перемешивание продолжалось 6 часов при 28°. Затем реакционная смесь была охлаждена ледяной водой и гидролизована 7%-ной соляной кислотой. Водный слой экстрагирован, эфирные экстракты объединены и высушены сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Выход метилфенил-(Δ' -циклогексенил)этинилкарбинола составляет 80%; т. кип. 150—150,5° при 1 мм.

Найдено %: С 85,0; 84,74; Н 8,12; 8,16

$C_{16}H_{18}O$. Вычислено %: С 84,95; Н 8,18.

Аналогично был получен метил-(β -бутокс)-этил-(Δ' -циклогексенил)этинилкарбинол с т. кип. 135—136° при 1 мм (с разложением); n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 0,976. M_{RD} найдено 74,28; вычислено 73,68.

Найдено %: С 75,60; Н 10,70

$C_{16}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 76,27; Н 10,40.

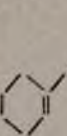
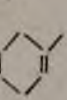
Гидрирование. 3 г карбинола гидрировались в присутствии Pt-катализатора. Гидрирование остановилось после поглощения одной молекулы водорода. Дальнейшее гидрирование продолжалось в присутствии Ni-Ренея. Получено 2 г метилфенил-(Δ' -циклогексил)этилкарбинола с т. кип. 126—127° при 1 мм; n_D^{20} 1,4340; d_4^{20} 0,996.

Найдено %: С 84,09; 83,94; Н 9,90, 9,99

$C_{16}H_{20}O$. Вычислено %: С 84,16; Н 10,00.

Получение дивинилкетонов. а) *Гидратация карбинолов.* В трехгорлую колбу с обратным холодильником и механической мешалкой помещены 8 г этинил-(Δ' -циклогексенил)-2,2-диметилтетрагидро-4-пиранола (IV), 30 г водного раствора метанола (90%), 0,5 г серной кислоты и 1,5 г сернокислой ртути. Содержимое колбы перемешивалось при 30—35° в течение 1,5 часов. Под конец было внесено еще 0,5 г сернокислой ртути. Раствор был профильтрован, основная часть метанола отогнана в небольшом вакууме, остаток разбавлен водой, высален поташем и экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт промыт водой и высушен сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Аналогично гидратированы и остальные карбинолы. Условия реакции и константы полученных соединений приведены в таблице.

б) *Изомеризация.* 5—8 г соответствующего карбинола в 20 мл абсолютного метанола и 1 г сернокислой ртути (внесенной маленькими порциями) перемешивались в течение 2,5 часов при 45—50°. Дальнейшая обработка—как описано выше. Получаемые дивинилкетоны оказались идентичными с кетонами, которые получают при гидратации

К е т о н ы	Условия реакции	Температура в °С	Время в часах
	5 г карбинола, 15 г 90% (H ₂ OH, 1 г HgSO ₄ (по порциям) и 0,2 г H ₂ SO ₄	45	2
	8 г карбинола, 20 г 90% CH ₃ OH, 2 г HgSO ₄ (по порциям) и 0,3 г H ₂ SO ₄	30—35	1,5
	30 г карбинола, 90 г абс. CH ₃ OH и 2 г HgSO ₄ (по порциям)	40—45	5
	12 г карбинола, 30 г 90% CH ₃ OH, 0,9 г HgSO ₄ (по порциям)	35—38	2

того же карбинола. Пробы смешения их 2,4-динитрофенилгидразонов депрессии не дают.

Гидрирование изобутенил-Δ'-циклогексенилкетона (VII). 2 г кетона гидрировались в спиртовом растворе над Pt-катализатором. Гидрирование идет гладко. Получено 1,7 г β,β-(диметил)-этилциклогексенилкетона с т. кип. 96—98° при 8 мм p_D^{20} 1,4545 (XI). Семикарбазон плавился при 171,5—172° [3].

Гидрирование (β-метил-β-этил)винил-Δ'-циклогексенилкетона (VIII). 2 г кетона гидрировались аналогично вышеописанному. Получено 1,8 г (β-метил)бутилциклогексенилкетона (XII) с т. кип. 103—105° при 9 мм; p_D^{20} 1,4570. Семикарбазон плавился при 156° [3].

1-Метил-1-этилгидроиндан-3-он (XVIII). а) **Циклогидратация карбинола (III).** Смесь 5 г карбинола и 5 мл фосфорной кислоты ($d=1,75$) перемешивалась в течение одного часа при комнатной температуре, а затем при 60—65° в течение 5 часов. Реакционная смесь охлаждена, нейтрализована поташем, экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,7 г 1-метил-1-этилгидроиндан-3-она с т. кип. 86° при 0,5 мм; p_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 0,9540. M_{RD} найдено 54,11, вычислено 52,95.

Найдено %: С 80,48; 80,42; Н 10,99; 10,75
 C₁₂H₁₈O. Вычислено %: С 80,89; Н 10,71.

Таблица 1

Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ				2,4-динитро- фенилгидразон	Анализ	
			найде- но	вычис- лено	найде- но		вычис- лено			найде- но	вычис- лено
					С	Н	С	Н			
91—93/ 3 м.м	1,5130	0,9695	50,984	49,976	79,85 80,10	9,65 9,61	80,49	9,76	128°, из спирта	16,36 16,38	16,27
128—130/ 2 м.м	1,5128	1,015	69,167	68,190	77,25 77,40	9,40 9,41	76,97	9,40	—	—	—
119—120/ 9 м.м	1,4983	0,952	54,968	54,696	80,59 80,75	10,21 10,43	80,89	10,11	124°, из спирта	15,83 16,00	15,65
135—36/ 1 м.м	1,4968	0,984	73,678	73,690	75,55 75,39	10,55 10,55	76,8	10,40	—	—	—

Семикарбазон с т. пл. 189—190° (из абсолютного спирта).

Найдено %: N 18,16; 18,04

$C_{13}H_{21}O_2N_3$. Вычислено %: N 17,88.

б) Циклизация (β -метил- β -этил)- Δ' -циклогексенилкетона (VIII). Смесь 6 г кетона и 6 мл фосфорной кислоты перемешивалась 30 минут при 30°, затем в течение 5 часов при температуре 60°. Обработка—как описано выше. Выход 4,1 г. Семикарбазон с т. пл. 189—190° не дает депрессии с предыдущим образцом.

1,1-Диметилгидроиндан-3-он (XVII). а) Циклогидратация. Смесь 5 г диметил-(Δ' -циклогексенилэтинил)карбинола (II) и 5 мл фосфорной кислоты в течение одного часа перемешивалась при комнатной температуре (при этом температура повысилась до 35°), затем 3 часа при 50° и один час при 60—65°. После экстракции эфиром кислота разбавлена водой, осторожно нейтрализована поташем и снова экстрагирована. Эфирные вытяжки высушены над сернокислым магнием. Получено 4 г 1,1-диметил-4,5,6,7-тетрагидроиндан-3-она (XVII) с т. кип. 102° при 4 мм; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 0,9968. MRD найдено 47,712, вычислено 48,342.

Найдено %: С 80,00; 80,14; Н 9,80; 10,04

$C_{11}H_{16}O$. Вычислено %: С 80,49; Н 9,72.

Гидроинданон—бесцветная подвижная жидкость с камфорным запахом; с хлорным железом дает фиолетовое окрашивание.

б) *Циклизация*. Смесь 7 г изобутенил- Δ' -циклогексенилкетона (VII) и 7 мл фосфорной кислоты перемешивалась при комнатной температуре в течение одного часа (при этом температура повысилась до 45°) и при 55—60° 3 часа. Обработка — как описано выше. Получено 5,3 г вышеописанного гидроидаанона с т. кип. 102—103° при 4 мм; n_D^{20} 1,5018.

1,2,2-Триметил-4-кетодекагидрохиолин (XIV). Смесь 5 г изобутенил- Δ' -циклогексенилкетона (VII), 16 мл 30%-ного водного раствора метиламина и 10 мл метанола нагревалась в запаянной ампуле при 60—65° в течение 3-х часов. Избыток метиламина и метанол отогнаны в небольшом вакууме, остаток подкислен соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, водный раствор органических оснований высален поташем, экстрагирован эфиром, эфирный раствор высушен сернокислым магнием, и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,6 г 1,2,2-триметил-4-кетодегидрохиолина с т. кип. 93—94° при 2 мм; n_D^{20} 1,4958; d_4^{20} 1,0158. MR_D найдено 57,90, вычислено 57,36.

Найдено %: N 6,79; 6,61

$C_{12}H_{21}ON$. Вычислено %: N 7,12.

Пикрат с т. пл. 195—196° (из спирта).

Найдено %: N 13,03; 13,08

$C_{18}H_{24}O_8N_4$. Вычислено %: N 13,2.

1,2-Диметил-2-этил-4-кетодекагидрохиолин (XV). Опыт проводился аналогично вышеописанному: из 5 г (β -метил- β -этил)винил- Δ' -циклогексенилкетона (VIII) и 25 мл метиламина, разбавленного 16 мл метилового спирта, нагреванием в течение 8 часов при 60—65° получено 3,2 г 1,2-диметил-2-этил-4-кетодекагидрохиолина, представляющего собою желтоватую жидкость со специфическим аминным запахом. Т. кип. 128—130° при 9 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 0,9950. MR_D найдено 60,61, вычислено 61,98.

Найдено %: N 6,28; 6,16

$C_{13}H_{23}ON$. Вычислено %: N 6,7.

Пикрат, т. пл. 174—175° (из смеси ацетон-метанол).

Найдено %: N 12,76; 12,80

$C_{18}H_{25}O_8N_4$. Вычислено %: N 12,78.

Спиро (1-метил-4-кетодекагидрохиолин-2',2'-диметил-2,4'-пирон) (XVI). Смесь 3 г кетона (IX), 8 мл метилового спирта, 10 мл водного раствора метиламина (30%) нагревалась в течение трех часов при 60—65°. Дальнейшая обработка — как в предыдущих опытах. Получены две фракции:

I. т. кип. 125—127° при 4 мм; n_D^{20} 1,5025—0,6 г,

II. т. кип. 150—153° при 4 мм; n_D^{20} 1,5177—1,8 г.

I фракция представляет собой спиро(1-метил-4-кетодегидрохиолин-2',2'-диметил-2,4'-пирон) с т. кип. 125—126° при 4 мм; n_D^{20} 1,5020.

Найдено %: N 5,24; 5,66

$C_{16}H_{27}O_2N$. Вычислено %: N 5,28.

Пикрат плавился при 194° (из смеси спирт-ацетон).

Найдено %: N 11,23; 11,19.

$C_{22}H_{30}O_2N_4$. Вычислено %: N 11,21.

II фракция представляет собой β -аминокетон с т. кип. 150—151° при 4,5 мм; n_D^{20} 1,5177.

Найдено %: N 4,95

$C_{16}H_{27}O_2N$. Вычислено %: N 5,28.

Пикрат, т. пл. 161° (из спирта).

Найдено %: N 10,98; 10,96

$C_{22}H_{30}O_2N_4$. Вычислено %: N 11,21.

При нагревании второй фракции она нацело циклизуется в соответствующий пиперидон (XVI): так, например, 1 г из второй фракции нагревался в запаянной ампуле при 80° в течение 8 часов. Получено вещество с т. кип. 119—120° при 2 мм; n_D^{20} 1,5023. Пикрат плавился при 194—195° и не дал депрессии с пикратом первой фракции.

2,2-Диметилоктагидро-4-хромон (XIX). В трехгорлой колбе с обратным холодильником и мешалкой взято 7,5 г изобутенил- Δ' -циклогексенилкетона (VII), 30 мл 5%-ной серной кислоты и 16 г ацетона. Смесь нагревалась на водяной бане при 60—65° в течение 18 часов (при этом по порциям внесено 4 г серноокислой ртути) и 6 часов при кипении воды, осторожно профильтрована, нейтрализована поташем, экстрагирована эфиром и высушена серноокислым магнием. Получена смесь 2,2-диметилоктагидро-4-хромона и исходного кетона. Многократной разгонкой удалось выделить 1,3 г 2,2-диметилоктагидро-4-хромона с т. кип. 102—103° при 8,5 мм; n_D^{25} 1,4812; d_4^{25} 0,9887. M_{RD} найдено 50,22, вычислено 50,45.

Найдено %: C 72,72; 72,45; H 9,52; 9,40

$C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 72,52; H 9,89.

Семикарбазон плавился при 211°.

Найдено %: N 17,72

Вычислено %: N 17,58.

Выводы

1. Установлено, что как при гидратации, так и при изомеризации винилацетиленовых спиртов с замещенной винильной группой получаются одни и те же дивинилкетоны.

2. При нагревании карбинола (II) или дивинилкетона (VIII) с фосфорной кислотой они циклизуются с образованием 1,1-диалкил-4,5,6,7-тетрагидроиндан-3-она.

3. Показано, что при нагревании дивинилкетонов (VII, VIII, IX) с водными растворами метиламина получают производные 1-метил-2,2-диалкил-4-кетодакагидрохинолина (XIV, XV, XVI).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 III 1959

Ս. Հ. Վարդապետյան, Գ. Ա. Չուխադժյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XVII. Տեղակալված վինիլ խմբերով դիվինիլկետոնների օինքեզը եվ փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Ալիֆատիկ դիվինիլկետոնները շատ ունակցիոնընդունակ նյութեր են: Փոխազդեցության մեջ մտնելով զանազան միացությունների հետ, նրանք առաջացնում են բազմապիսի ալիցիկլիկ, ալիֆատիկ և հետերոցիկլիկ միացություններ:

Ներկա աշխատանքում նկարագրում ենք տեղակալված վինիլ խմբերով միջարք դիվինիլկետոններ և նրանց փոխարկումների ուսումնասիրությունները: Դիվինիլկետոններն ստացել ենք համապատասխան սպիրտներից՝ նրանց իզոմերացման և հիդրատացման ճանապարհով:

Ցույց է տրված, որ երկտեղակալված վինիլ խմբերով վինիլացետիլենալին սպիրտների իզոմերացման և հիդրատացման հետևանքով ստացվում են միևնույն կառուցվածքով տեղակալված դիվինիլկետոններ:

Ինչպես նկարագրված դիվինիլկետոնները, այնպես էլ նրանց համապատասխան տեղակալված վինիլ խմբերով վինիլացետիլենալին սպիրտները ֆոսֆորական թթվի հետ տաքացնելիս ենթարկվում են ցիկլիզացիայի, առաջացնելով 1,1-դիալկիլ-4,5,6,7-տետրահիդրոինդան-3-ոններ:

Վերը նշված տեղակալված դիվինիլկետոնները, մեթիլամինի ջրալին լուծույթի հետ տաքացնելիս չտեղակալված վինիլ խմբերով դիվինիլկետոնների նման, առաջացնում են համապատասխան 1-մեթիլ-2, 3-դիալկիլ-4 կետո-դեկահիդրոինոլիններ:

Նկարագրված չհագեցած միացությունները ենթարկվել են հիդրման. ստացվել են համապատասխան հիդրված միացություններ:

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Усп. хим. 14, 1 (1945).
2. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 107 (1959).
3. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 91.
4. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 610.
5. И. Н. Назаров, Усп. хим. 20, 71 (1951).