

С. А. Вартанян и Ш. Л. Шагбатян

Химия винилацетилена

Сообщение XXVIII. Синтез и превращения винилацетиленовых спиртов с двузамещенной винильной группой

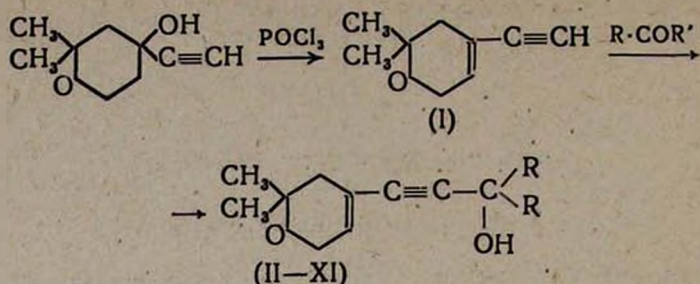
Из всех существующих методов синтеза винилацетиленовых спиртов наиболее простым является метод Назарова, заключающийся в конденсации винилацетилена с кетонами под влиянием порошкообразного едкого кали в растворе сухого эфира [1]. Недостатками этого метода, которые суживают область его применения, являются неприменимость его в синтезе вторичных винилацетиленовых спиртов, а также трудность работы с растворителями.

После детального изучения реакции конденсации винилацетиленовых углеводородов с кетонами в нашей лаборатории было установлено, что вышеуказанная реакция гладко проходит в присутствии порошкообразного едкого кали в отсутствие растворителя [2]. Кроме того, этот метод дает возможность конденсировать винилацетиленовые углеводороды также с альдегидами при низких температурах и получить недоступные ранее вторичные винилацетиленовые спирты [2].

Продолжая наши исследования в данной области, в настоящей работе мы поставили себе целью осуществить синтез таких винилацетиленовых спиртов, в которых винильная группа находилась бы в дигидропирановом кольце. Изомеризация этих карбинолов по методу Назарова [3] может открыть новые возможности для синтеза целого ряда замещенных α, β -непредельных кетонов, которые могут быть использованы для получения новых гетероциклических соединений, пригодных в качестве полупродуктов в синтезе физиологически активных веществ.

Исходное ениновое соединение (I) синтезировано путем конденсации ацетилена с 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном под давлением ацетилена с последующей дегидратацией с помощью хлорокиси фосфора в растворе пиридина [4]. Положение двойной связи в енине установлено по аналогии с 4-винилэтинилтетрагидропиран-4-олом [5], где было показано, что двойная связь в цикле находится в положении 4,5.

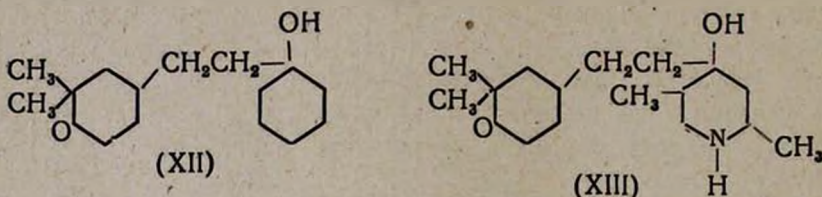
Оказалось, что конденсация енина с кетонами по методу Назарова—Фаворского не идет. Однако эта реакция протекает гладко в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя и приводит к получению ожидаемых карбинолов (II—XII) (см. таблицу):



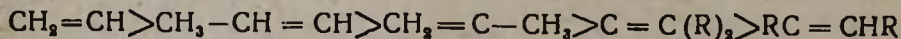
Таким путем енин (I) конденсирован с ацетоном, метилэтилкетон, диэтилкетон, циклогексанон, 2-метилтетрагидропиран-4-он, 2,2-диметилтетрагидропиран-4-он, 1,2,3-триметил-4-пиперидон, 2,5-диметил-4-пиперидон, а также с изомаляльным альдегидом.

Нам не удалось конденсировать уксусный альдегид таким путем и поэтому синтез карбинола (XI) осуществлен по методу Юиича [6].

При гидрировании карбинолов (V и VIII) в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора они поглощают по три молекулы водорода и дают соответствующие предельные спирты (XII и XIII):

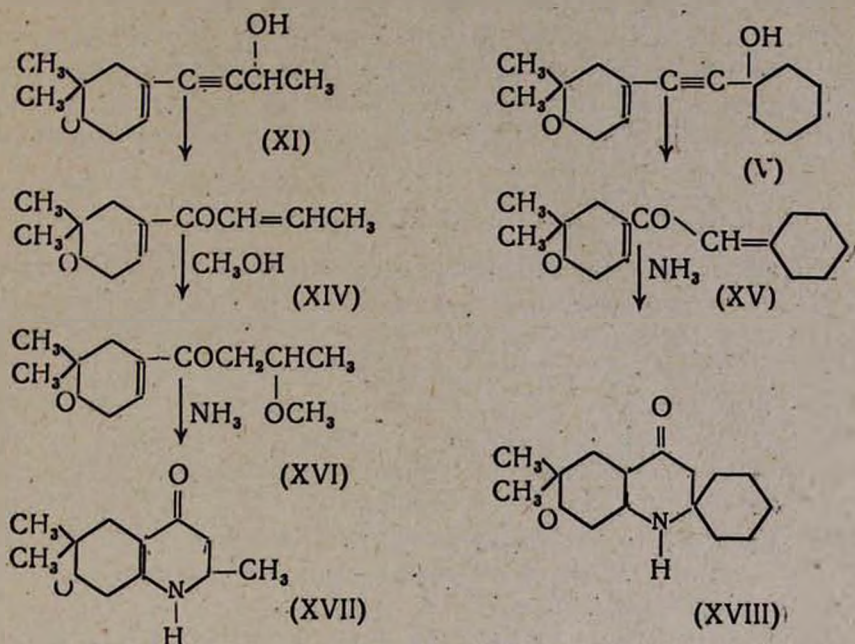


Под влиянием сернистой ртути в растворе метанола карбинолы (V, XI), подобно другим винилэтинилкарбинолам, легко изомеризуются в соответствующие дивинилкетоны (XIV, XV). Интересно отметить, что дивинилкетон (XIV) в условиях опыта присоединяет одну молекулу метанола по пропенильной группе и образует метоксикетон (XVI). В этих же условиях присоединения метанола по дивинилкетону (XV) не наблюдается. Этим самым еще раз подтверждаются прежние наблюдения нашей лаборатории [7], согласно которым по скорости присоединения спиртов (и других соединений) к α, β -непредельным кетонам винильные радикалы располагаются в следующий ряд:

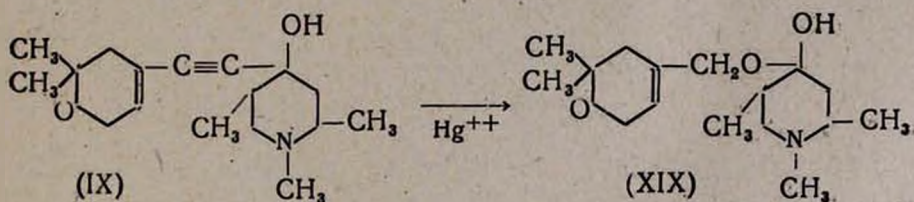


При нагревании метоксикетона (XVI) и дивинилкетона (XV) с водным аммиаком образуются с хорошим выходом соответствующие бициклические 4-пиперидоны, содержащие наряду с пиперидоновым также и тетрагидропирановый цикл. Так, например, под влиянием водного раствора аммиака на метоксикетон (XVI) с хорошим выходом получен синтезированный ранее 2,6,6-триметил-7-окса-4-кетодакагид-

рохинолин (XVII) [8]. Этим самым доказывается строение метоксикетона (XVI). В случае циклизации дивинилкетона (XVI) реакция идет трудно и аналогично приводит к получению 4-пиперидона (XVIII):



При нагревании карбинола (IX) в растворе 10%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути происходит гидратация тройной связи с образованием α -кетола (XIX):



Экспериментальная часть

Все опыты проведены в трехтубусной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром.

Исходный карбинол синтезирован известным способом под давлением ацетилена [4] с 80%-ным выходом; константы совпали с литературными данными [9].

Дегидратация 2,2-диметил-4-этинитетрагидро-4-пиранола. В круглодонную колбу помещено 154 г (1 моль) карбинола, растворенного в 180 мл пиридина. Затем через капельную воронку добавлен раствор 65 мл POCl₃ в 65 мл пиридина с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 105—110°. Реакционная

смесь нагревалась на кипящей водяной бане при интенсивном перемешивании в течение 40 минут, затем охлаждалась до комнатной температуры, после чего в нее погружались куски льда и пиридин нейтрализовался 17%-ной (850 мл) серной кислотой.

Реакционная смесь экстрагирована эфиром, экстракт нейтрализован содой и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 55 г (выход 70%) енина (I), т. кип. 70° при 15 мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9353. M_{RD} найдено 41,4, вычислено 40,74.

Найдено %: С 79,39; Н 9,18

$C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 79,41; Н 8,82.

Синтез винилацетиленовых спиртов (II). В колбу помещено 7 г КОН и при 0°, —2° и интенсивном перемешивании добавлено по каплям 10 г енина (I). При комнатной температуре смесь перемешивалась 1,5 часа, в результате чего реакционная масса стала густой. После этого при —3°, —5° по каплям добавлено 7 г ацетона. Реакционная смесь оставлена на ночь, затем гидролизована водой как обычно. Смесь экстрагирована эфиром, экстракт нейтрализован разбавленной серной кислотой и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 5 г карбинола.

Остальные карбинолы получены тем же способом; константы приведены в таблице.

Синтез карбинола (XI). Из 4 г Mg и 20 г бромистого этила обычным способом приготовлен этилмагнийбромид. К нему при —5°, —6° добавлен 21 г енина (I), смесь при комнатной температуре перемешана 2 часа. Затем при 0°, —5° добавлено 11 г уксусного альдегида. На следующий день реакционная смесь была обработана 8%-ной соляной кислотой до слабокислой реакции. Смесь экстрагирована эфиром, экстракт нейтрализован раствором соды и высушен сульфатом магния. Получено 13,5 г карбинола (выход 51,9%); константы приведены в таблице.

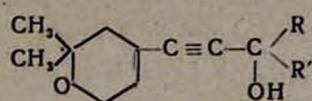
Изомеризация карбинола. В колбу помещено 11 г карбинола (XI), 50 мл метилового спирта, 0,3 г сульфата ртути и при 45—47° смесь перемешивалась в течение 6 часов, при этом наблюдалось незначительное повышение температуры реакционной массы. За час до окончания реакции добавлено еще 0,1—0,2 г сульфата ртути. Основная часть метилового спирта перегнана, добавлено немного воды. Смесь экстрагирована эфиром, экстракт нейтрализован поташом и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 8 г метоксикетона (XVI) (выход 60%). Т. кип. 95° при 1 мм; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,0208. M_{RD} найдено 58,9, вычислено 58,24.

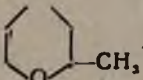
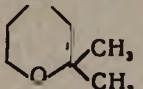
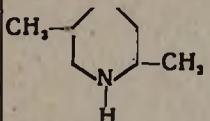
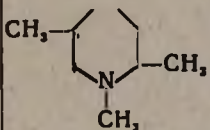
Найдено %: С 68,02; Н 9,69

$C_{12}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 67,88; Н 9,94.

Изомеризация карбинола (V) проведена вышеуказанным способом.

Таблица



№ п/п	R	R'	Т. кип. в °С	Давление в мм	Анализ в %						Выход в %
					найденно			вычислено			
					С	Н	N	С	Н	N	
II	CH ₃	CH ₃	110—111	3	73,44	9,24	—	74,00	9,30	—	37
III	CH ₃	C ₂ H ₅	115—116	2	73,37	9,90	—	73,37	10,10	—	43
IV	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	123—124	3	74,69	9,47	—	75,00	9,87	—	32
V		—	162—163	5	76,83	9,06	—	76,90	9,40	—	65
VI		—	160	3	72,67	9,12	—	72,30	8,82	—	28
VII		—	152—153	1,5	72,38	9,20	—	72,70	9,09	—	32
VIII		—	170	2	—	—	4,94	—	—	5,30	52
IX		—	161—162	1,5	—	—	5,08	—	—	5,10	53
X	изо-C ₂ H ₅	H	120	2	74,35	9,31	—	75,00	9,60	—	22
XI	CH ₃	H	105—106	1	72,90	8,20	—	73,30	8,80	—	52

Из 15 г карбинола в растворе 100 мл метанола в присутствии 0,5 г сульфата ртути в течение 6 часов вышеуказанным способом получено 13 г дивинилкетона (XV) (выход 86,6%). Т. кип. 130—131° при 1 мм; n_D^{20} 1,5135; d_4^{20} 1,0188. M_{RD} найдено 68,4, вычислено 67,78.

Найдено %: С 76,53; Н 9,46

$C_{13}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 76,91; Н 9,40.

Гидратация карбинола (IX). В колбу помещено 4,5 г карбинола, 100 мл 10%-ной серной кислоты, 2 г сульфата ртути, при 65—70° смесь перемешана в течение 4 часов. Затем при 85° перемешивание продолжалось еще 4 часа. После высаливания поташом смесь экстрагирована эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3 г α -кетона (XIX) (выход 66,6%), густой светло-желтой жидкости с аммиачным запахом. Т. кип. 169—170° при 4 мм.

Известия XIV, 6—5

Найдено %: N 3,89

$C_{17}H_{29}O_3N$. Вычислено %: N 4,76.

Гидрирование карбинола (VIII). 2 г карбинола гидрированы в растворе 10 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора. Поглощено 0,7 л водорода вместо требуемых по теории 0,6 л. Получено 1,5 г предельного спирта, который представляет собой густую жидкость с температурой кипения 175° при 6 мм.

Найдено %: N 4,88

$C_{18}H_{31}O_3N$. Вычислено %: N 5,18.

Гидрирование карбинола (V) проводилось вышеуказанным способом. 2,5 г карбинола поглотили 0,8 л водорода вместо требуемых по теории 0,76 л. Т. кип. $135-136^\circ$ при 3 мм.

Найдено %: C 75,34; H 11,55

$C_{15}H_{27}O_2$. Вычислено %: C 75,00; H 11,51.

2,6,6-Триметил-7-окса-4-кетодакагидрохинолин (XVII). К 7 г метоксикетона (XVI) добавлено 50 мл 17% ного водного раствора аммиака и при охлаждении смесь насыщена 5 г аммиака. Колба была герметично закрыта и при 60° нагревалась в течение 8 часов, при этом кетон полностью растворился. Смесь охлаждена до комнатной температуры и подкислена соляной кислотой до кислой реакции. Экстрагирование установило отсутствие нейтральных продуктов. Водный раствор органических оснований высален поташом и экстрагирован эфиром, экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 5 г (выход 66,6%) 2,6,6-триметил-7-окса-4-кетодакагидрохинолина (XVII) [8]. Т. кип. $109-110^\circ$ при 1,5 мм, n_D^{20} 1,4925; динитрофенилгидразон плавился при $213-214^\circ$ (из спирта).

2,2-Пентаметил-6,6-диметил-7-окса-4-кетодакагидрохинолин (XVIII). Реакция аммиака с кетоном (XV) проведена по вышеуказанному способу. Из 9 г кетона 3 г получено обратно без изменения. Получено 3 г (выход 21%) светло-желтой густой жидкости, т. кип. $148-149^\circ$ при 2 мм.

Найдено %: C 71,95, 71,63; H 10,31, 9,89; N 5,6, 5,56

$C_{15}H_{25}O_2N$. Вычислено %: C 71,71; H 10,30; N 5,57.

Динитрофенилгидразон плавился при 252° (из спирта).

Пикрат плавился при 187° (из спирта).

Найдено %: N 11,18, 11,23

$C_{21}H_{29}O_3N_4$. Вычислено %: N 11,6.

В ы в о д ы

1. Показано, что енин (I) конденсируется с карбонилсодержащими соединениями в присутствии порошкообразного едкого кали без

растворителя. При этом получают соответствующие винилацетиленовые спирты.

2. При нагревании карбинолов (V и XI) в растворе метанола в присутствии сернистой ртути получены ожидаемые непредельные кетоны (XV и XIV).

3. Гидратацией карбинола (IX) в растворе 10%-ной серной кислоты в присутствии сернистой ртути получен кетол (XIX).

4. При нагревании кетонов (XV и XVI) с водным раствором аммиака получены 4-пиперидоны (XVII, XVIII), содержащие, наряду с пиперидиновым, также тетрагидропирановый цикл.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 VII 1961

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Լ. Շադրաթյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXVIII: Երկաթակալված վինիլային խմբերով վինիլացետիլենային օպիրոնների սինթեզ և փոխարկումներ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վինիլացետիլենային սպիրտների ստացման գոյություն ունեցող բոլոր եղանակներից ամենաաղարզը Նազարովի եղանակն է՝ վինիլացետիլենային ածխաջրածինների կոնդենսումը կետոնների հետ փոշիացրած կալիումի հիդրօքսիդի ներկալությամբ, չոր եթերում:

Մեր լաբորատորիայում ցույց է տրված, որ ալդոսեպտան հարթ է ընթանում նաև առանց լուծիչի օգտագործման: Ալդոսեպտան հնարավորություն է տալիս վինիլացետիլենային ածխաջրածինները կոնդենսել նաև ալդեհիդների հետ՝ ցածր ջերմաստիճաններում և ստանալ մինչ այժմ ոչ մատչելի վինիլացետիլենային երկրորդային սպիրտներ: Շարունակելով հետազոտությունները, ներկա աշխատանքում մենք նպատակ ենք դրել իրականացնել արդիսի վինիլացետիլենային սպիրտների սինթեզը, որոնցում վինիլ խումբը գտնվեր դիհիդրոպիրանային օղակում:

Նազարովի մեթոդով ալդոկարբինոլների իզոմերացմամբ հնարավորություն է ստեղծվում ստանալ մի ամբողջ շարք փոխարինված α, β -չհագեցած կետոններ, որոնք կարող են օգտագործվել նոր հետերոցիկլիկ միացությունների սինթեզի համար: Վերջիններս կարող են հանդիսանալ կիսապրոդուկտներ՝ ֆիզիոլոգիական ակտիվ նյութերի ստացման համար:

Ելանյութ ենինային միացությունը (I) սինթեզված է ացետիլենը կոնդենսելով 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի հետ, ացետիլենի ճնշման տակ: Ացետիլենային սպիրտի դեհիդրատացումը իրականացված է ֆոսֆորօքսիդիդի օդնությամբ, պիրիդինում:

Պարզված է, որ ենինը (I) փոշիացրած կալիումի հիդրօքսիդի ներկալությամբ առանց լուծիչի կոնդենսվում է համապատասխան կետոնների հետ. ընդ որում ստացվում են համապատասխան վինիլացետիլենային սպիրտներ:

(II—XI): Ստացված կարբինոլները ենթարկվելով իզոմերացման, առաջացնում են համապատասխան դիվինիկետոններ (XV, XVI): Այդ կետոնները մոնիակի ջրային լուծույթում փակ անոթում տաքացնելիս ստացված են 4-պիպերիդոններ (XVII, XVIII), որոնք պարունակում են ինչպես պիպերիդոնային, այնպես էլ տետրահիդրոպիրանային օղակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 683.
2. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 107 (1959).
3. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 453.
4. И. Н. Назаров, И. Л. Котляровский, В. Ф. Рябченко, ЖОХ 23, 1900 (1953).
5. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1338 (1948); И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 21, 374 (1951).
6. W. G. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc. 55, 1094 (1933).
7. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацоян, ЖОХ 28, 2757 (1958).
8. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 22, 1412 (1952).
9. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, ЖОХ 18, 1770 (1948).