

С. А. Вартанян и Г. А. Чухаджян

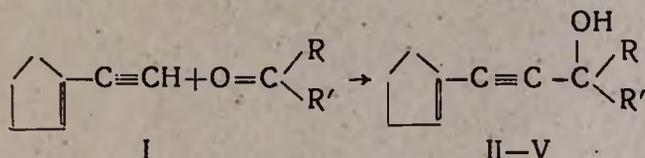
Химия винилацетиленов

Сообщение XXIX. Синтез и превращения диалкил-Δ'-циклопентенил-этинилкарбинолов

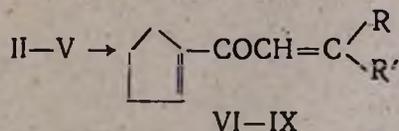
Ранее нами было показано, что винилацетиленовые углеводороды в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя гладко конденсируются с альдегидами и кетонами, давая с хорошими выходами соответствующие винилацетиленовые спирты [1]. Настоящая работа посвящена синтезу новых винилацетиленовых спиртов, винильная группа которых находится в циклопентановом кольце. Превращения этих карбинолов могут открыть возможности для синтеза нового ряда дивинилкетонеров, которые отличаются большой реакционной способностью и дают возможность простым и легким путем получать самые разнообразные соединения.

Исходный Δ'-этинилциклопентен (I) синтезирован путем конденсации ацетиленового спирта с циклопентанолом с последующей дегидратацией [2].

Конденсация Δ'-этинилциклопентена с ацетоном, метилэтилкетонами, метилбутилкетонами и циклогексаноном осуществлена вышеописанным методом [1]. Полученные карбинолы (II-V) (таблица 1):



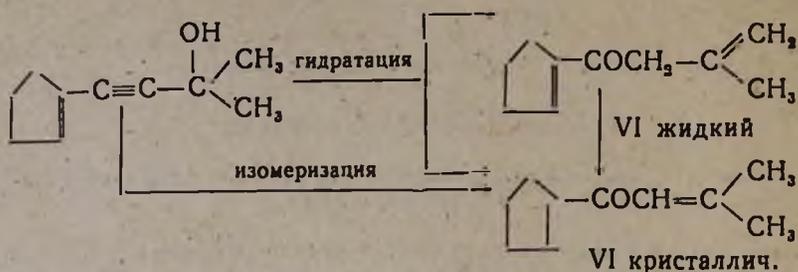
аналогично другим винилацетиленовым спиртам при нагревании в сухом метаноле в присутствии сернистой окисной ртути подвергаются изомеризации с образованием соответствующих дивинилкетонеров (VI-IX) (табл. 2):



Интересно отметить, что при гидратации в водном растворе метанола в присутствии сернистой ртути вода присоединяется по тройной связи таким образом, что получаются те же самые кетоны (VI-IX).

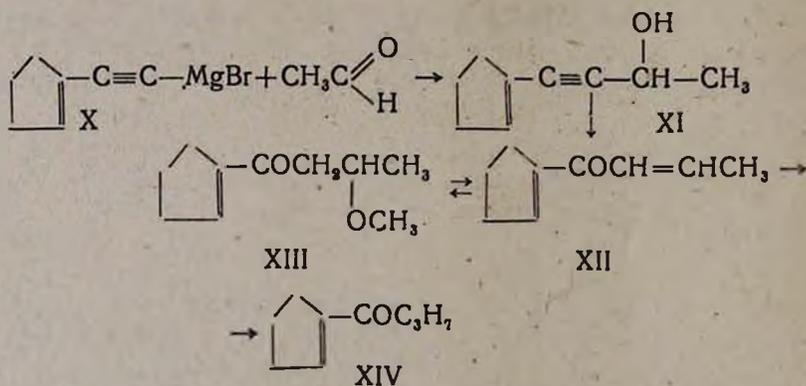
Установлено, что в случае гидратации диметил-(Δ'-циклопентенил)-этинилкарбинола (II) получается смесь двух изомерных, жидкого и кристаллического, кетонов в соотношении 60:40, которые легко разделяются вымораживанием, причем жидкий изомер, возможно ви-

нилаллилкетон, легко превращается в кристаллический дивинилкетон при нагревании с *n*-толуолсульфокислотой:



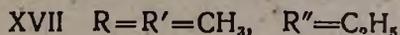
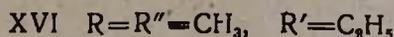
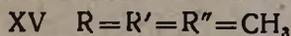
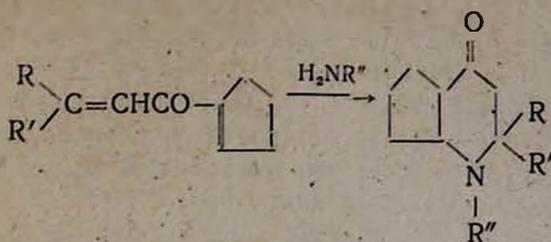
При изомеризации карбинола (II) единственным продуктом реакции является кристаллический изомер кетона (VI). В случае гидратации и изомеризации остальных карбинолов (III—V) нам не удалось выделить изомерных кетонов. Строение полученных кетонов доказано на примере пропенилциклопентенилкетона (XII) следующим образом: из уксусного альдегида и Δ' -этинилциклопентенилмагнийбромида (X) синтезирован карбинол (XI), при изомеризации которого получен ожидаемый дивинил-(XII) и отвечающий ему β -метоксикетон (XIII).

Последний является продуктом присоединения одной молекулы метанола по пропенильной группе дивинилкетона (XII):



При перегонке смеси дивинилкетона (XII) и метоксикетона (XIII) над *n*-толуолсульфокислотой в вакууме получается только известный в литературе кристаллический пропенилциклопентенилкетон (XII), 2,4-динитрофенилгидразон которого оказался идентичным с известным образцом [3]. Кроме того, при гидрировании этого кетона в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора он поглощает две молекулы водорода и получается пропилциклопентенилкетон (XIV) [3].

Вышеописанные дивинилкетоны, кристаллический (VI) и жидкие (VI—VII), при нагревании с водным раствором первичных аминов в закрытом сосуде циклизируются с образованием соответствующих 4-пиперидонов:



Экспериментальная часть

Получение карбинолов (II—V). В трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром помещено соответствующее количество едкого кали, колба охлаждена до 10—15° и туда внесен Δ'-этинилциклопентен. Смесь перемешана 30 минут при 0°, затем в течение 30—45 минут при 0—5° прибавлен кетон. Реакционная масса оставлена на ночь. На следующий день смесь гидролизована водой при охлаждении льдом, образовавшийся масляный слой выделен эфиром. водный слой несколько раз экстрагирован эфиром. Объединенные эфирные экстракты промыты водой, 5% ной соляной кислотой, снова водой и высушены над сернокислым магнием. Константы полученных карбинолов и условия проведения реакции представлены в таблице 1.

Получение дивинилкетонев (VI—IX). а) **Гидратация. Получение изобутенил-Δ'-циклопентенилкетона (VI).** В колбу с обратным холодильником и мешалкой взято 8 г диметил-(Δ'-циклопентенил)-этинилкарбинола (II), 25 г 90%-ного метанола, 1,5 г сернокислой ртути (внесено по порциям в два приема) и 0,3 г серной кислоты. Температура реакции самопроизвольно повысилась до 30°. Содержимое колбы перемешано при продолжавшемся саморазогревании 1 час, затем перемешивание продолжено еще 1,5 часа при 40—45°.

Содержимое колбы оставлено на ночь. На следующий день смесь отфильтрована, основная масса метанола отогнана в небольшом вакууме, остаток разбавлен водой, высален поташом и экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт промыт водой и высушен сернокислым магнием, после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получена смесь двух кетонев в количестве 7,3 г с т. кип. 72—75/1,5 мм. Кетоны легко разделяются вымораживанием льдом с солью. После вымораживания смесь быстро профильтрована. Полученный фильтрат представляет жидкий кетон—4,3 г, после вторичной отгонки т. кип. 73,5—74°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4998; d_4^{20} 0,976.

Кристаллический кетон после перекристаллизации из изооктана плавился при 51—51,5° (в запаянном капилляре).

Аналогично были гидратированы остальные карбинолы (III—V); при этом не удалось получить смеси кетонов. Константы полученных кетонов приведены в таблице 2.

б) *Изомеризация*. Смесь 4,7 г диметил-(Δ' -циклопентенил)-этинилкарбинола (II), 15 г сухого метанола и 1 г сернокислой ртути перемешана 20 минут; при этом температура повысилась до 28°; перемешивание продолжено еще 40 минут при 35°.

Смесь обработана как описано выше. Получено 4 г только кристаллического изомера с т. кип. 79,5—80°/3 мм; n_D^{20} 1,5132; т. пл. 50—51,5° (из изооктана).

Аналогично изомеризованы и остальные карбинолы (III—IV).

Изомеризация жидкого кетона в кристаллический (VI). 1,6 г жидкого кетона нагрето в колбе Клайзена с крупинкой *p*-толуолсульфофокислоты в вакууме при 110—120°/80 мм в течение 20 минут.

При перегонке получено 1,3 г кристаллического кетона с т. пл. 50°, не давшего депрессии с вышеописанным образцом.

Получение метил-(Δ' -циклопентенил)-этинилкарбинола (XI). Известным способом из 3,2 г магния и 14 г бромистого этила в 80 мл эфира приготовлен этилмагнийбромид. К смеси по каплям в течение 2 часов прибавлено 12 г этинилциклопентена в 30 мл эфира. Смесь перемешивалась в течение 7 часов при 20° до практического прекращения выделения этана. К охлажденному до 5° раствору в течение 30 минут прибавлено 8 г уксусного альдегида.

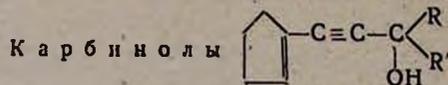
Перемешивание при 5° продолжено еще 2 часа и смесь оставлена на ночь. На следующий день реакционная масса перемешивалась 5 часов, обрабатывалась насыщенным раствором хлористого аммония.

Выделившийся эфирный слой отделен, водный экстрагирован несколько раз эфиром и объединенные эфирные экстракты высушены над сернокислым магнием.

Получено 11,6 г карбинола (XI), константы приведены в таблице 1.

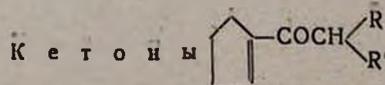
Получение пропенил-(Δ' -циклопентенил)-кетона (XII). а) *Изомеризация карбинола (XI)*. В трехгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой помещены 5,1 г метил-(Δ' -циклопентенил)-этинилкарбинола (XI), 0,5 г сернокислой ртути и 0,2 г серной кислоты в 16 г сухого метанола. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 1 час. Температура самопроизвольно повысилась до 50°; при этой температуре перемешивание продолжено еще 1 час (прибавлено еще 0,2 г сернокислой ртути). Дальнейшая обработка как описано выше. Получено 4,3 г продукта с т. кип. 72—75/1 мм, n_D^{20} 1,474—смесь не-предельного (XII) и метокси- (XIII) кетонов. 3 г смеси кетонов нагрето до 110—115° в течение 10 минут в присутствии крупинки *p*-толуолсульфофокислоты в вакууме 80 мм. При 32—33° отогнан метанол, остаток перегнан в вакууме.

Таблица 1



№№	R	R'	Этилил-циклопентен в г	Кетон в г	КОН в г	Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %			
											найдено	вычислено	найдено		вычислено	
													С	Н	С	Н
XI	H	CH ₃	—	—	—	68,2	85 85,5	3	1,5210	0,978	42,32	40,56	79,61	8,70	79,41	8,89
II	CH ₃	CH ₃	14	ацетон 14,2	14	83,2	68	1	1,510	0,967	46,376	46,236	79,81	9,60	80,00	9,33
III	CH ₃	C ₂ H ₅	5	метил-этилкетон 5	5	89,7	78,5 79	1	1,5090	0,951	51,180	51,054	80,36	9,93	80,48	9,76
IV	CH ₃	C ₄ H ₉	10	метилбутилкетон 13	10	66	96,6	3	1,4998	0,932	60,577	60,090	81,50	10,41	81,25	10,41
V	пентаметилен (-CH ₂) ₅		5	циклогексанон 5,5	5	73	122 123 т. пл. 47—48 из изооктана	2	—	—	—	—	81,95	9,81	82,01	9,47

Таблица 2



№№	R	R'	Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _R D		Анализ в %			
								найде- но	вычис- лено	найде- но		вычислено	
										С	Н	С	Н
VI	CH ₃	CH ₃ жидкий	60	73,5—74	1,5	1,4998	0,976	42,510	43,524	79,79	9,61	80,00	9,33
VI	CH ₃	CH ₃ (кристаллич.)	40	т. пл. 51—51,5	—	1,5132	—	—	—	80,22 80,12	10,19 10,30	80,00	9,33
VII	CH ₃	C ₂ H ₅ *	83,2	75—76	1	1,5020	0,966	49,490	49,142	80,00	10,00	80,48	9,76
VIII	CH ₃	C ₄ H ₉	76,5	81—83	1	1,4900	0,950	59,310	60,020	81,32' 81,28	10,26 10,60	81,25	10,41
IX		пентаметилен (—CH ₂ —) ₅	64,9	98—99	1	1,5160	1,006	56,00	56,91	81,87	9,90	82,01	9,47

* 2,4-динитрофенилгидразон плавился при 117—118° (из метанола).
найде-но %: N 16,28, вычислено %: N 16,27.

Получено 1,8 г известного в литературе [3] кристаллического кетона (XII), который при перегонке закристаллизовался—т. кип. $72-73^{\circ}/1$ мм; d_4^{20} 1,5080; т. пл. 31° , что соответствует литературным данным [3].

2,4-Динитрофенилгидразон полученного кетона плавился при $147,5^{\circ}$ (из метанола).

2,4-Динитрофенилгидразон кристаллического пропенилциклопентенилкетона, полученного по известной методике [3], плавился при 147° и не давал депрессии с вышеописанным образцом.

б) Гидратация карбинола (XI). Смесь 8,3 г изопропилового спирта, 1,8 мл воды, 3,3 г карбинола (XI), 2 капль серной кислоты и 0,45 г сернистой ртути перемешивалась при комнатной температуре 30 минут (температура повысилась до 27°), затем при 60° еще 30 минут.

Смесь слита с осадка ртути, высалена водным поташом и экстрагирована несколько раз эфиром. Эфирные экстракты высушены над сернистым магнием.

После отгонки эфира и изопропилового спирта в легком вакууме остаток перегнан в вакууме 2 мм. Получено 2,7 г кристаллического кетона с т. кип. $72-73^{\circ}/2$ мм; d_4^{20} 1,5092. 2,4-Динитрофенилгидразон плавился при $147,5^{\circ}$ и не давал депрессии с вышеописанным образцом.

Гидрирование пропенил-(Δ' циклопентенил)-кетона (XII). 1,43 г кристаллического кетона (XII) гидрировались в присутствии Pt-катализатора в 10 мл этанола. Поглотилось теоретическое количество водорода. Получен 1 г пропилциклопентилкетона с т. кип. $193-194^{\circ}$, d_4^{20} 1,4470. Семикарбазон плавился при 124° (из водного этанола), что соответствует литературным данным [3].

Получение пиперидонов (XV—XVII). а) 1,2,2,-Триметил-4-кето-5,6-циклопентанопергидропиридин (XV). 3,4 г кристаллического кетона (VI) нагрето в запаянной ампуле с 15 мл 25%-ного метиламина и 15 г метанола при 65° 1 час. Смесь охлаждена и прибавлено еще 5 г водного метиламина, нагревание продолжено еще 3 часа, избыток метанола и амина удален в легком вакууме, остаток нейтрализован соляной кислотой (1:1) до кислой реакции на конго и нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Водный раствор хлоргидрата (органическое основание) оставлен на ночь (для гидролиза частично получающегося имида). На следующий день органическое основание высалено поташом, несколько раз экстрагировано эфиром, высушено сернистым магнием и отогнано (выход 70%). Т. кип. $83-84^{\circ}/1,5$ мм; d_4^{20} 1,4932; d_4^{20} 1,003. M_{RD} найдено 52,47, вычислено 52,54.

Пикрат—т. пл. 176° (из смеси метанол—ацетон).

Найдено %: N 14,09, 14,09

$C_{14}H_{22}O_6N_4$. Вычислено %: N 14,00.

б) 1,2-Диметил-2-этил-4-кето-5,6-циклопентанопергидропиридин (XVI). Смесь 4,3 г кетона (VII), 16 мл метиламина (25%) и 10 г метанола нагревалась на водяной бане 6 часов при 70—75°. Обработка—как описано выше. Получено 3,9 г пиперидона (XVI) с т. кип. 99—100°/4 мм; n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 0,998. M_{RD} найдено 57,267, вычислено 56,250.

Пикрат—т. пл. 148—149° (в запаянном капилляре), из смеси метанол—ацетон.

Найдено %: N 13,55, 13,58

$C_{10}H_{22}O_2N_4$. Вычислено %: N 13,52.

с) 1-Этил-2,2-диметил-4-кетопергидропиридин (XVII). Из 2,6 г смеси жидкого и кристаллического кетонов (VI), 10 г этиламина (25%) и 10 г метанола в течение 6 часов при 60—65° вышеописанным способом получено 1,8 г пиперидона с т. кип. 93—94°/2 мм; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 0,968. M_{RD} найдено 58,410, вычислено 57,167

Найдено %: N 7,57, 7,31

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

Пикрат—т. пл. 147—148° (из смеси метанол—ацетон).

Найдено %: N 12,90, 13,02

$C_{10}H_{24}O_2N_4$. Вычислено %: N 13,52.

В ы в о д ы

1. Путем конденсации Δ' -этинилциклопентена (I) с различными кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителей получены карбинолы (II—V).

2. Показано, что при изомеризации этих карбинолов в сухом метаноле в присутствии сернокислой ртути и при их гидратации в водном метаноле получают те же самые кетоны (VI—X).

3. Установлено, что при нагревании кетонов (VI) или (VII) с водными растворами первичных аминов в закрытом сосуде получают соответствующие 4-пиперидоны (XV—XVII).

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 12 IX 1961

Ս. Հ. Վարդանյան և Գ. Ա. Չուխաճյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXIX: Դիակիլ- Δ' -ցիկլոպենտանիլէթիլկարբիլուցների սինթեզը և փոխարկումները

Ա մ ֆ ո ֆ ու մ

Δ' -էթինիլցիկլոպենտանը կալիումի հիդրօքսիդի ներկայութեամբ և լուծիչի բացակայութեամբ տարբեր կետոնների հետ կոնդենսելով ստացել ենք (II—V) կարբիւնոլներ:

Ցույց է տրված, որ ինչպես ալի կարբինոլների իզոմերացմամբ (չոր մեթանոլում), այնպես էլ նրանց հիդրատացմամբ (սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ) ստացվում են միևնույն կետոնները (VI—X):

Գտնված է, որ VI կամ VII կետոնները առաջնային ամինների հետ փակ անոթում տաքացնելիս ստացվում են համապատասխան 4-պիպերիդոններ (XV—XVII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Г. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 107 (1959).
2. И. Л. Фаворская, Л. В. Федорова, ЖОХ 21, 635 (1951); 24, 242 (1954).
3. И. Н. Назаров, М. С. Бурмистрова, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 51.