

С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян и Ш. О. Баданян

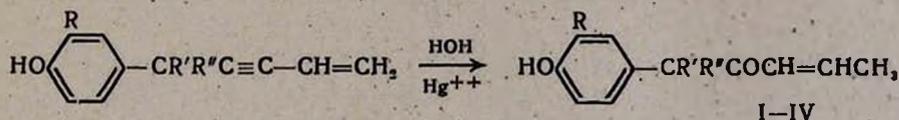
Химия винилацетилена

Сообщение XXXIV. Гидратация винилацетиленовых соединений, содержащих замещенное бензольное ядро

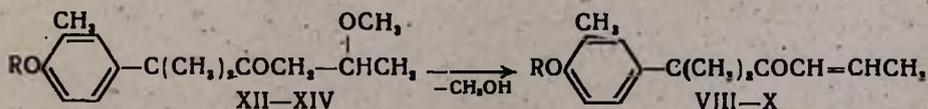
Ранее нами было показано, что гидратация винилацетиленовых фенолов и их эфиров протекает таким образом, что образуются пропенилкетоны или соответствующие им β -метоксикетоны [1].

В настоящей работе мы поставили себе целью уточнить влияние *п*-окси-(алкокси)-*м*-метилфенильных групп на направленность реакции гидратации винилэтинильного радикала в винилацетиленовых крезолах и их эфирах.

Оказалось, что винилацетиленовые крезолы в водных или водно-спиртовых растворах гладко гидратируются в присутствии сернистой ртути и незначительного количества серной кислоты с образованием соответствующих α,β -ненасыщенных кетонов (I—IV):

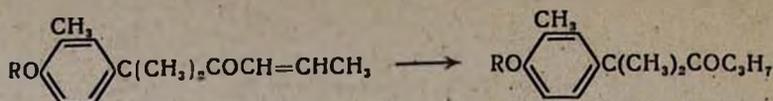


Интересно отметить, что при проведении гидратации в растворе метанола ожидаемые β -метоксикетоны совершенно не получаются. По-видимому, последние в условиях реакции образуются, но затем во время перегонки под влиянием фенольного гидроксила от них отщепляется метанол, в результате чего получают только α,β -непредельные кетоны (I—IV). Такое объяснение нам кажется правильным потому, что в аналогичных условиях гидратация замещенных винилацетиленовых фенолоэфиров и крезолоэфиров приводит к образованию, наряду с ненасыщенными кетонами (V—XI), также отвечающих им метоксикетонов (XII—XVIII). Кроме того, показано, что при нагревании метоксикетонов (XII—XIV) с незначительным количеством *п*-толуолсульфокислоты от них отщепляется метанол и образуются α,β -ненасыщенные кетоны (VIII—X):

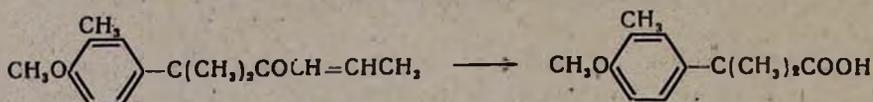


Строение α,β -непредельных кетонов доказано окислением и гидрированием. При гидрировании кетонов (I и VIII) в растворе этилового

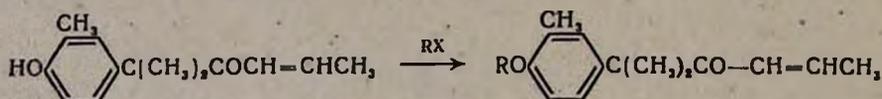
спирта в присутствии платинового катализатора они поглощают по одной молекуле водорода и образуют пропилкетоны соответственно:



Окислением 5-метил-5-(*п*-метокси-*м*-метилфенил)-2-гексен-4-она (VIII) с помощью перманганата калия в растворе ацетона выделена диметил-(*п*-метокси-*м*-метилфенил)-уксусная кислота:



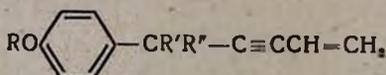
На двух примерах показано, что кетокрезолы алкилируются алкилгалоидами в присутствии едкого натра с образованием соответствующего крезолового кетоэфира:



Экспериментальная часть

Получение винилацетиленовых феноло- и крезолоэфиров. Исходные винилацетиленовые феноло- и крезолоэфиры получены известным способом [2, 3]. Константы некоторых ранее не известных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



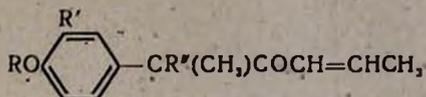
R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ на С, Н в %			
							найдено	вычислено	найдено		вычислено	
									С	Н	С	Н
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	79	145—147/3	1,5190	0,9434	77,64	76,28	84,10	9,65	84,62	9,09
изо-C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	76	140/2	1,5180	0,9385	87,12	85,51	84,67	9,62	84,44	9,63
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	60	116—117/1	1,5311	0,9658	73,03	71,66	84,65	9,46	84,21	8,77
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	71	139/3	1,5250	0,9506	77,98	76,28	84,42	9,07	84,62	9,09
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	80	142—143/2	1,5260	0,9541	82,33	80,90	83,98	9,07	84,37	9,37

Гидратация винилацетиленовых феноло- и крезолоэфиров.

а) *В водном растворе.* В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещено 0,1 г-моля винилацетиленового феноло- или крезолоэфира, 180—200 мл 5%-ной серной кислоты и 2 г сернокислой ртути. Смесь нагревалась при непрерывном перемешивании в течение 6 часов при 65—70°. Полученные кетоны экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и после отгонки эфира разогнаны в вакууме.

Константы полученных α,β -непредельных кетонов приведены в таблице 2.

Таблица 2



№ соединений	R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ на С, Н в %			
								найдено	вычислено	найдено		вычислено	
										С	Н	С	Н
V	CH ₃	H	C ₂ H ₅	53	150/5	1,5260	1,0027	70,99	69,05	77,76	8,82	77,58	8,62
VI	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	46	137—138/1	1,5122	1,0064	73,43	73,67	77,78	8,97	78,04	8,94
VII	C ₂ H ₇	H	C ₂ H ₅	64	151—153/1	1,5055	0,9983	78,75	78,29	77,89	9,66	78,46	9,23
VIII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	76	155—157/2	1,5348	1,0422	69,30	69,05	77,10	8,56	77,50	8,53
IX	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	72	168—170/8	1,5195	1,0067	74,29	73,67	77,86	9,07	78,04	8,94
X	C ₂ H ₇	CH ₃	CH ₃	75	159—161/4	1,5175	1,0115	77,87	78,29	78,58	9,36	78,46	9,23
XI	C ₂ H ₇	CH ₃	C ₂ H ₅	61	160/1	1,5100	1,0027	81,74	82,91	78,34	9,70	78,83	9,49

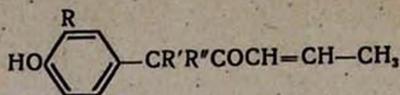
б) *В растворе метанола.* Смесь 0,1 г-моля винилацетиленового крезолоэфира, 200 мл 95%-ного метанола, 3—5 мл серной кислоты и 2—3 г сернокислой ртути нагревалась при непрерывном перемешивании при 65—70° в течение 9—10 часов. После удаления основной части метанола продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получены соответствующие α,β -непредельные кетоны (20—40%) и отвечающие им β -алкокси-кетоны (60—80%), константы которых приведены в таблицах 3 и 4.

Гидратация винилацетиленовых фенолов и крезолов.

а) *В водном растворе.* В реакционную колбу помещено 0,1 г-моля соответствующего винилацетиленового фенола [4] или крезолола [3, 5], 200 мл 5%-ной серной кислоты и 1,5—2 г сульфата ртути. При перемешивании смесь нагревалась в течение 5 часов. Дальнейшая обработка велась так, как описано выше. Константы полученных α,β -ненасыщенных кетонов приведены в таблице 3.

б) *В растворе метанола.* Смесь 0,1 г-моля винилацетиленового крезолола, 200 мл 95%-ного метанола, 3 мл серной кислоты и 2 г сер-

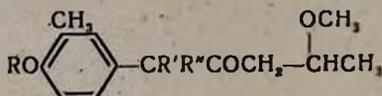
Таблица 3



№ соеди- нений	R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	Анализ на С, Н в %			
							найдено		вычислено	
							С	Н	С	Н
I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	81	*	—	76,87	8,39	77,06	8,25
II	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	69	169—170/3	1,5490	77,87	8,61	77,58	8,62
III	CH ₃	H	изо-C ₂ H ₅	72	175—176/5	—	77,61	8,67	77,58	8,62
IV	H	C ₂ H ₅	CH ₃	43	168—170/5	—	76,83	8,41	77,06	8,25

* Т. пл. 107—108°.

Таблица 4



№ соединений	R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ на С, Н в %			
								найдено	вычислено	найдено		вычислено	
										С	Н	С	Н
XII	CH ₃	CH ₃	CH ₃	58	144—145/3	1,5050	1,0270	76,26	75,78	73,10	8,96	72,72	9,09
XIII	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	49	150—151/1	1,5025	1,0045	79,91	80,40	73,60	9,40	73,38	9,35
XIV	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	60	163/2	1,5042	0,9949	87,36	85,02	74,21	9,76	73,98	9,58
XV	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	64	165/2	1,5141	1,0165	90,69	89,64	74,67	9,78	74,51	9,80
XVI	CH ₃	H	CH ₃	51	133/1	1,5115	1,0395	72,16	71,17	71,77	8,72	72,00	8,80
XVII	C ₂ H ₅	H	изо-C ₂ H ₅	62	157—159/3	1,5042	1,0049	86,08	85,02	73,90	9,46	73,97	9,58
XVIII	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	57	150—152/3	1,5221	1,0161	83,33	80,40	73,46	9,50	73,38	9,35

нокислой ртути нагревалась при 65—70° в течение 7 часов. После обычной обработки выделены α,β-ненасыщенные кетоны, константы которых приведены в таблице 3.

Окисление 5-метил-5-(п-метокси-м-метилфенил)-2-гексен-4-она. В смесь 4,8 г 5-метил-5-(п-метокси-м-метилфенил)-2-гексен-4-она (VIII) и 90 мл ацетона при непрерывном перемешивании добавлялось 8,8 г порошкообразного перманганата калия в течение 2 часов. Затем перемешивание продолжалось еще 2 часа. Реакционная смесь оставлена на ночь. Перекись марганца отфильтрована и несколько раз промыта горячей водой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния, после отгонки эфира выделено 0,1 г непрореагировавшего кетона.

Водный слой, содержащий органические кислоты, выпарен досуха, подкислен концентрированной соляной кислотой, экстрагирован эфиром, раствор высушен сульфатом магния. После удаления эфира выделено около 1 г диметил-(*п*-метокси-*м*-метилфенил)-уксусной кислоты, т. пл. 108° [5].

Найдено %: С 69,10; 68,92; Н 7,64; 7,90
C₁₂H₁₆O₂. Вычислено %: С 69,44; Н 7,69.

Молекулярный вес найден 208,16; вычислен 208.

Уксусную кислоту обнаружить нам не удалось.

Отщепление метанола от метоксикетонов (XII—XIV). 5,6 г соответствующего алкоксикетона нагревалось в присутствии 0,1 г *п*-толуолсульфокислоты при 120—130° в слабом вакууме в течение 20 минут. После двукратной перегонки получены соответствующие α , β -непредельные кетоны (VIII—X), константы которых совпали с константами кетонов, полученных при гидратации винилацетиленовых феноло- и крезолоэфиров в водном растворе.

Алкилирование кетофенолов и кетокрезолов. 0,5 г-моля соответствующего кетофенола или крезола, 0,8 г-моля алкилгалоида, 0,1 г-моля гидроокиси натрия и 30 мл воды нагревались с обратным холодильником в течение 12 часов. После обычной обработки получены соответствующие эфиры.

Гидрирование 5-метил-5-(п-окси-м-метилфенил)-2-гексен-4-она. 0,6 г 5-метил-5-(*п*-окси-*м*-метилфенил)-2-гексен-4-она гидрировались в среде этилового спирта в присутствии платинового катализатора. Поглощено рассчитанное количество водорода. Получено 0,5 г 5-метил-5-(*п*-окси-*м*-метилфенил)-гексана-4. Т. кип. 150—151° при 1 мм; n_D^{20} 1,5235; d_4^{20} 1,0320. MR_D найдено 65,07, вычислено 64,78.

Найдено %: С 76,87; Н 9,47
C₁₄H₂₀O₂. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

Гидрирование 5-метил-5-(п-метокси-м-метилфенил)-2-гексен-4-она. 1,9 г 5-метил-5-(*п*-метокси-*м*-метилфенил)-2-гексен-4-она гидрировались аналогично вышеописанному. Получено 1,2 г 5-метил-5-(*п*-метокси-*м*-метилфенил)-гексана-4. Т. кип. 133° при 3 мм; n_D^{20} 1,5089; d_4^{20} 1,0031. MR_D найдено 69,81, вычислено 69,40.

Найдено %: С 76,61; Н 9,67
C₁₅H₂₂O₂. Вычислено %: С 76,92; Н 9,40.

В ы в о д ы

1. Показано, что при нагревании винилацетиленовых крезолов в водном или воднометаноловом растворе в присутствии серной кислоты и сернистой ртути вода присоединяется к винилэтинильному радикалу таким образом, что всегда получают соответствующие пропе-

нилкетоны (I—IV). Это установлено окислением кетона (VIII) в диметил-(*n*-метокси-*m*-метилфенил)-уксусную кислоту.

2. При гидратации винилацетиленовых крезолоэфиров в растворе метанола в присутствии серноокислой ртути и серной кислоты происходит присоединение метанола к получающимся α,β -непредельным кетонам (V—XI) с образованием соответствующих β -метоксикетонов (XII—XVIII).

3. На двух примерах показано, что вышеописанные пропенилкетоны гладко гидрируются в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора и при этом образуются ожидаемые насыщенные кетоны.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 VI 1962

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Կ. Վարդապետյան և Շ. Օ. Բազանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXIV: Տեղակալված բենզոլի օդակ պարունակող վինիլացետիլենային միացությունների հիդրատացումը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նրակի կապի հիդրատացման ուղղութիւնն վրա ալ-օքսի-մ-մեթիլֆենիլ և ալ-ալիօքսի-մ-մեթիլֆենիլ խմբերի ազդեցութիւնը պարզելու նպատակով ուսումնասիրվել են վինիլացետիլենային կրեզոլների և նրանց եթերների հիդրատացումը սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ: Պարզվել է, որ նշված տիպի վինիլացետիլենային միացութիւնների հիդրատացմամբ ստացվում են համապատասխան պրոպենիլկետոններ:

Հիդրատացումը մեթանոլում կատարելիս միջանկյալ պրոպենիլկետոնները ռեակցիայի պայմաններում միացնում են մեթանոլ և վեր են ածվում ալիօքսիկետոնների: Վերջիններս ալ-տոլուոլսուլֆոթթվի ներկայութեամբ տաքացվելիս ճեղքվում են մեթանոլի ու համապատասխան պրոպենիլկետոնների:

Վինիլացետիլենային կրեզոլների և նրանց եթերների հիդրատացմամբ ստացված պրոպենիլկետոնները կատալիզատորի ներկայութեամբ հեշտութեամբ հիդրվում են, առաջացնելով համապատասխան հազնցած կետոններ:

Ստացված միացութիւնների կառուցվածքն ապացուցվել է օքսիդացմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 477 (1961).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 419 (1960).
3. С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, ЖОХ 1962, 32.
4. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 392.
5. И. Н. Назаров, Ф. И. Готман, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 545.