

С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетилена

Сообщение XXXVI. Конденсация винилацетилена и изопропенилацетилена с альдегидами и кетонами в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя

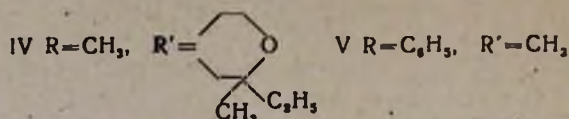
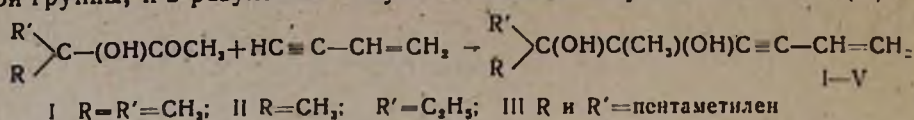
Винилацетиленовые спирты стали хорошими исходными веществами для органического синтеза: на их основе синтезирован ряд ценных продуктов и полупродуктов, нашедших практическое применение [1].

Из всех известных методов синтеза винилацетиленовых спиртов наиболее простым является метод Назарова [2], который однако обладает некоторыми существенными недостатками: он неприменим в синтезе вторичных винилацетиленовых спиртов. Поэтому синтез последних осуществляют или по методу Иоцича [3], или с применением щелочных металлов в жидком аммиаке. Неудобство этих методов заключается в исключительной чувствительности альдегидов к влаге, в присутствии которой резко снижается выход ожидаемых спиртов [4], а также в применении при этих методах больших количеств эфира, аммиака и т. д.

Исследования нашей лаборатории в области превращений винилацетиленовых спиртов вызвали необходимость разработки более простого метода синтеза этих соединений. Недавно в одном из сообщений нашей лаборатории был описан новый метод синтеза винилацетиленовых спиртов путем конденсации винилацетиленовых углеводородов с альдегидами и кетонами под влиянием порошкообразного едкого кали без растворителя [5]. Преимущество этого метода заключается в том, что в отсутствие растворителя сильно повышается скорость реакции, в результате чего становится возможным проведение реакции даже с кетонами, очень чувствительными к щелочам (тетрагидропиран-4-оны и др.). Кроме того, этот метод дает возможность синтезировать недоступные ранее вторичные винилацетиленовые спирты путем конденсации альдегидов с винилацетиленовыми углеводородами.

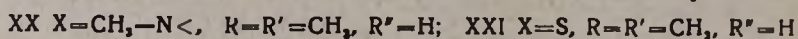
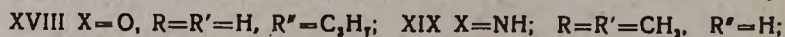
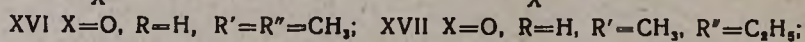
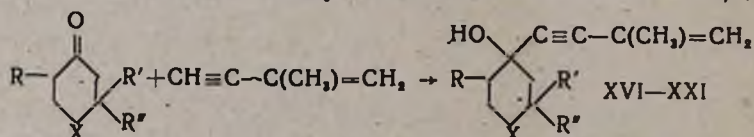
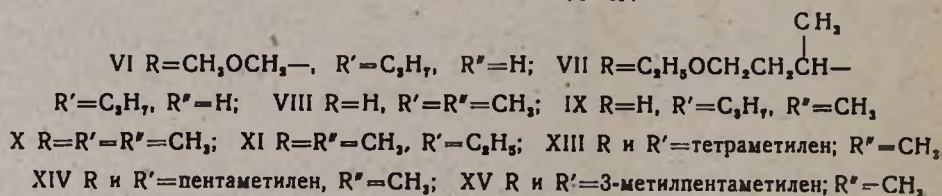
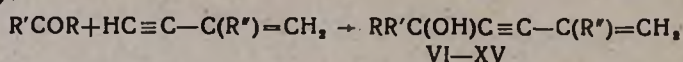
Нам казалось интересным изучить возможность конденсации винилацетилена и изопропенилацетилена с кетонами ароматического, алициклического и гетероциклического рядов, а также с кетонами, содержащими разные функциональные группы (окси-, алкокси-, ацетокси- и т. д.). Оказалось, что по этому методу винилацетилен конденсируется с α -кетонами с образованием ожидаемых гликолей винилацетиленового ряда (I—IV).

При конденсации ацетата α -кетола (фенилметилацетилкарбинола) с вирилацетиленом в условиях реакции происходит гидролиз ацетатной группы, и в результате получается соответствующий гликоль (V):



Метил- β -алкоксиэтилкетоны оказались совершенно не способными вступать в конденсацию с вирилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя; по-видимому, под влиянием щелочи они уплотняются [6].

Интересно отметить, что, в противоположность β -алкоксикетонам, α - и γ -алкоксикетоны конденсируются с вирилацетиленом в вышеописанных условиях и образуют алкоксивирилацетиленовые спирты (VI, VII). Показано также, что и изопропенилацетилен способен конденсироваться с альдегидами и кетонами вышеописанным методом с образованием ожидаемых вирилацетиленовых спиртов (VIII—XI). Алициклические и гетероциклические кетоны конденсируются с изопропенилацетиленом аналогично, и образуются соответствующие карбинолы (XIII—XX):



Ацетофенон и бензофенон в вышеописанных условиях способны конденсироваться с вирилацетиленом и изопропенилацетиленом, и при этом получают ожидаемые карбинолы (XXII—XXV):

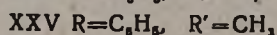
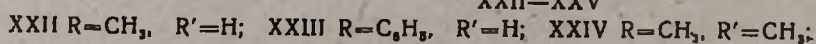
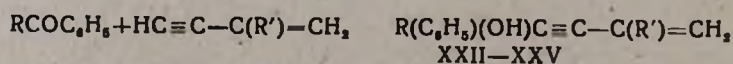
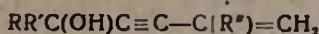
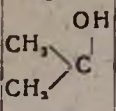


Таблица 1



R	R'	R''	Кол. исх. веществ в г			Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n _D ²⁰	Литературная ссылка
			КОН	углеводород	альдегид или кетон					
CH ₃	H	CH ₃	12	6	10	24	42	68/12	1,4748	[8]
CH ₃	CH ₃	CH ₃	50	33	40	24	82	60/10	1,4738	[2]
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	50	33	40	24	90	60—61/6	1,4742	[2]
CH ₃		H	8	20	4—9	4	59	78—79/2	1,4932	[9]
CH ₃ OCH ₃	C ₂ H ₅	H	6	20	6	4	73	88—89/3	1,4750	[10]
—		CH ₃	40	25	34	4	70	*		[2]
—		CH ₃	40	22	38	24	79	**		[2]
CH ₃	C ₆ H ₅	H	50	50	35	24	62	120/5	1,5570	[11]
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	40	40	35	24	64	168/3	—	[12]

* Т. пл. 58°.

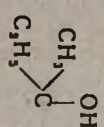
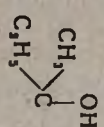
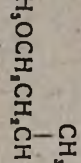
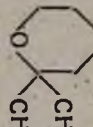
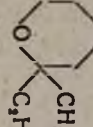
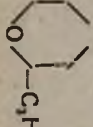
** Т. пл. 50—51°.

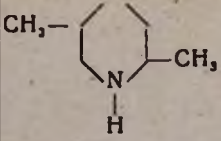
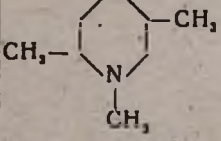
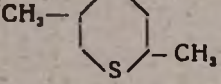
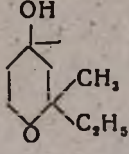
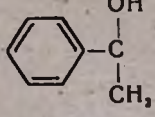
Экспериментальная часть

Исходные оксикетоны синтезированы известным способом [7].

Все опыты проводились в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и термометром. В колбу загружалось необходимое количество порошкообразного едкого кали, и при охлаждении смесью соли и льда вносился углеводород (надо отметить, что увеличение количества углеводорода увеличивает выход карбинола). Затем при энергичном перемешивании в колбу вносился соответствующий альдегид или кетон с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше—5°. Перемешивание продолжалось от 2 до 5 часов. При охлаждении добавлялся эфир, и реакционная смесь обрабатывалась водой в двойном по весу количестве от взятой щелочи, и потом эфирный экстракт нейтрализовался разбавленной соляной кислотой. После высушивания эфирного экстракта и отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Все синтезы осуществлены по методу, описанному нами ранее [5]. Условия реакции и константы полученных винилацетиленовых спиртов, известных в литературе, приведены в таблице 1, а неизвестных спиртов—в таблице 2.



R	R'	R''	Кол. исх. веществ в 2			Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MIR		Анализ в %			
			кон	углеводород	альдегид или кетон						найденно	вычислено	с	н	с	н
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H		CH ₃	20	11	13	24	44	98/12	1,4780	0,8910	43,86	40,81	72,04	10,21	71,42	9,52
CH ₃		H	7	20	5	4	69	90—91*/4	—	—	—	—	71,80	9,28	71,42	9,52
C ₂ H ₅		H	3	8	1	4	38,5	115/4	1,4750	0,9224	68,35	67,55	74,84	10,84	75,00	10,71
—		CH ₃	30	22	30	24	80	105/4	1,5114	0,9866	—	—	79,86	9,92	80,00	9,33
CH ₃		H	5	15	5	4	87,8	**	—	—	—	—	74,35	9,15	74,22	9,27
—		CH ₃	40	22	40	24	65	122/5	1,4952	0,9952	56,85	56,11	74,12	9,40	74,22	9,26
—		CH ₃	40	22	40	24	71	131—132/4	1,4972	0,9907	61,44	60,73	76,33	10,0	75,96	9,61
—		CH ₃	20	11	20	24	67	118/2	1,4922	0,9914	60,87	60,73	76,10	9,89	75,96	9,61

1	2	3	4	5	6	7	8
—		CH ₃	20	11	21	24	68
—		CH ₃	20	11	23	24	65
—		CH ₃	20	7	15	24	60
CH ₃		H	3	15	2,7	4	43,5
CH ₃		H	5	20	4,8	4	60
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	15	5	12	24	57
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	15	5	12	24	55

* Т. пл. 25—26°.

** Т. пл. 94—95°.

9	10	11	12	13	14	15	16	17
135/6	1,5105	—	—	—	74,52	9,93	74,61	9,84
129/5	1,5020	—	—	—	75,46	10,16	75,36	10,14
140—111/3	1,5238	—	—	—	68,57	9,18	69,22	8,57
130	—	—	—	—	70,53	9,25	70,59	9,24
140/3	—	—	—	—	77,61	7,51	77,77	7,40
108—9/3	1,5520	—	—	—	83,84	7,41	83,87	7,50
162/1	1,5920	—	—	—	86,45	6,78	86,85	6,22

В ы в о д ы

Проведено дальнейшее изучение нового метода синтеза винил-ацетиленовых спиртов конденсацией альдегидов и алифатических, алициклических, ароматических и гетероциклических кетонов с винил-ацетиленом и изопропенилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 VIII 1962

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամագործյան և Շ. Օ. Բադանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXVI՝ Վինիլացետիլենի և իզոպրոպենիլացետիլենի կոնդենացումը կետոնների ու ալդեհիդների հետ առանց լուծիչի փաշիացրած կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ

Ա մ փ ո լ լ

Շարունակված է մեր մշակված մեթոդի ուսումնասիրությունը Փոշիացրած կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ առանց լուծիչի վինիլացետիլենը կոնդենացում է մի շարք ալդեհիդների ու կետոնների հետ, որոնք պարունակում են օքսի-և ացետօքսի խմբեր, նույն պայմաններում վինիլացետիլենը և իզոպրոպենիլացետիլենը կոնդենավել են ալիֆատիկ, արոմատիկ և հետերոցիկլիկ կետոնների ու ալդեհիդների հետ: Ուսումնասիրության արդյունքները բերված են 1-ին և 2-րդ աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Несмьянов, Вестник АН СССР 22, 3, 8 (1952); И. Н. Назаров, Труды Всесоюзной инструментальной конференции 3, 22—27, III, 1943.
2. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 3, 683 (1938).
3. Ж. И. Иоцич, ЖРФХО 34, 239 (1902); Bull. Soc. Chim. France [3] 30, 208 (1913).
4. C. Furd, W. McPhee, J. Am. Chem. Soc. 69, 239 (1947).
5. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 108 (1959); С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатьян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 577 (1961).
6. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ 20, 1582, 1829 (1950); И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 24, 1953 (1954); 25, 109 (1955).
7. С. Г. Мацоян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартамян, ЖОХ 30, 1202 (1960).
8. И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 189.
9. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 129.
10. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 45 (1959).
11. H. Carothers, A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. 55, 1097 (1933).
12. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 347 (1957).