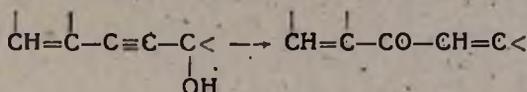


С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и А. С. Норавян

Химия винилацетилена

Сообщение ХLI. Синтез и некоторые превращения замещенных дивинилкетонов

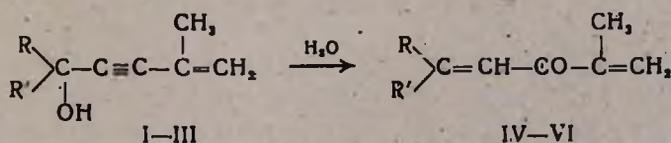
Ранее был описан простой способ получения тетразамещенных дивинилкетонов изомеризацией соответствующих винилацетиленовых спиртов под влиянием сернистой ртути [1—4]:



Эти дивинилкетоны отличаются большой реакционной способностью и легко вступают в разнообразные реакции присоединения, что обусловливается наличием в них карбонильной группы, сопряженной с двумя двойными связями. Как показали работы Назарова, дивинилкетоны легко присоединяют аммиак, амины, водород, сероводород, галоидоводороды, воду, спирты и т. д., что представляет широкие возможности синтеза на базе ацетилена разнообразных гетероциклических соединений, содержащих кислород, азот и серу [5].

В связи с этим интересно было проверить возможность изомеризации полученных ранее изопропенилэтинилкарбинолов [6,7] в соответствующие дивинилкетоны, могущие служить хорошими исходными соединениями для синтеза новых замещенных тетрагидропиран-4-онов и 4-пиперидонов.

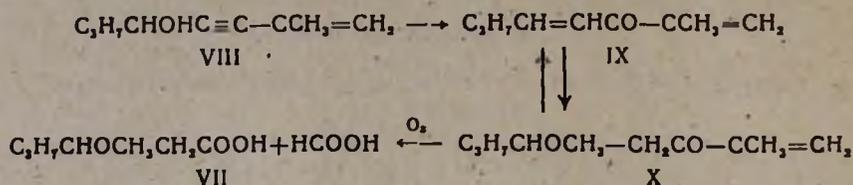
Оказалось, что изопропенилэтинилкарбинолы (I—III) при нагревании (50—55°) в сухом метаноле в присутствии сульфата ртути подвергаются изомеризации с образованием ожидаемых дивинилкетонов (IV—VI). Упомянутые дивинилкетоны получают также при гидратации этих карбинолов в водных растворах метанола (80—90%) в присутствии сернистой ртути:



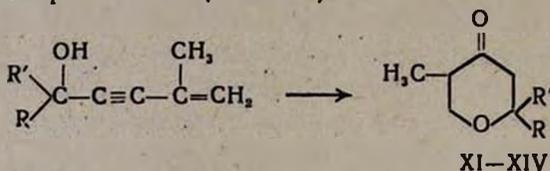
- | | | |
|---|--|--|
| I R=R'=CH ₃ , | III R=R'=C ₂ H ₅ , | V R=CH ₃ ; R'=C ₂ H ₅ , |
| II R=CH ₃ ; R'=C ₂ H ₅ , | IV R=R'=CH ₃ , | VI R=R'=C ₂ H ₅ , |

Надо отметить, что в случае пропилизопропенилэтинилкарбинола (VIII) как при изомеризации, так и при гидратации вместо ожидаемого дивинилкетона (IX) получается продукт присоединения

одной молекулы метанола, к последнему, т. е. соответствующий β -метоксикетон (X). Строение последнего доказано озонированием. При этом выделены β -метоксиапроновая (VII) и муравьиная кислоты. Дивинилкетон (IX) получен отщеплением метанола от метоксикетона (X) перегонкой последнего с *n*-толуолсульфокислотой:



Показано, что как вторичные, так и третичные изопропенилэтилкарбинолы при нагревании в растворе 7%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути аналогично другим винилацетиленовым спиртам [4] подвергаются циклогидратации с образованием замещенных тетрагидропиран-4-онов (XI—XIV):



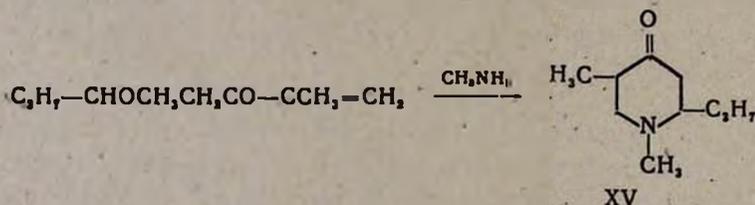
XI R=R'=CH₃,

XIII R=R'=C₂H₅,

XII R=CH₃; R'=C₂H₅,

XIV R=H; R'=C₂H₅,

При нагревании метоксикетона (X) с водным раствором метиламина образуется 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидон (XV):



Экспериментальная часть

2,5-Диметил-1,4-гексадиен-3-он (IV). а) В трехгорлую круглодонную колбу с обратным холодильником и механической мешалкой помещены 30 г перегнанного метанола, 1 г сернокислой ртути и 10 г 2,5-диметил-1-гексен-3-ин-5-ола (I). Смесь нагревалась на водяной бане при 50—55° в течение 6 часов. При этом прибавлено еще 0,5 г сернокислой ртути. Раствор отфильтрован, основная часть метанола отогнана в небольшом вакууме при температуре бани 40°. Продукт реакции экстрагирован эфиром, эфирный экстракт нейтрализован раствором соды, промыт водой и высушен сульфатом магния. После

удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 8 г (80%) 2,5-диметил-1,4-гексадиен-3-она; т. кип. 52—54° при 10 мм, n_D^{20} 1,4720, что совпадает с литературными данными [8]. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 130—131° (из спирта).

б) 10 г 2,5-диметил-1-гексен-3-ин-5-ола (I) в растворе 40 г 90%-ного метанола, 1 г сернокислой ртути и 0,5 мл серной кислоты гидратировались в течение 6 часов при 50—55°. Смесь далее обрабатывалась, как описано в предыдущем опыте. Получено 7 г (70%) 2,5-диметил-1,4-гексадиен-3-она с т. кип. 52—54° при 10 мм, n_D^{20} 1,4720. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 130—131°. Температура плавления смешанной пробы с предыдущим образцом не дала депрессии.

2,5-Диметил-1,4-гептадиен-3-он (V) получен аналогичным образом из смеси 10 г 2,5-диметил-1-гептан-3-ин-5-ола (II) в 40 г сухого метанола, 1,5 г сернокислой ртути и 0,5 мл серной кислоты. Выход 7 г (70%). Т. кип. 62—64° при 10 мм, n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,9033. MR_D найдено 42,96, вычислено 42,83.

Найдено %: С 78,90; Н 9,65

$C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 74—75° (из спирта).

Найдено %: N 17,86

$C_{15}H_{18}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,61.

2-Метил-5-этил-1,4-гептадиен-3-он (VI). Из 15 г 2-метил-5-этил-1-гептен-3-ин-5-ола (III) в 48 г сухого метанола, 1,5 г сернокислой ртути и 0,5 мл серной кислоты вышеописанным способом получено 12,5 г (83,4%) кетона, т. кип. 74—75° при 10 мм, n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,8745. MR_D найдено 48,58, вычислено 47,45.

Найдено %: С 78,43; Н 10,77

$C_{10}H_{18}O$. Вычислено %: С 78,94; Н 10,53.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 101—101,5° (из спирта).

Найдено %: N 16,85

$C_{16}H_{20}N_4O_4$. Вычислено %: N 16,86.

2-Метил-5-метоксиоктен-1-он-3 (X). а) К раствору 1 г сернокислой ртути в 10 г сухого метанола при интенсивном перемешивании в течение 40 минут через капельную воронку прибавлено 10 г 2-метил-1-октен-3-ин-5-ола (VIII). Температура реакции поддерживалась в пределах 25—30°. Затем смесь нагревалась при 40° в течение 3 часов; далее обрабатывалась, как описано выше. Получено 8 г (66,61%) кетона. Т. кип. 85—87° при 10 мм, n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,9216. MR_D найдено 49,84, вычислено 49,56.

Найдено %: С 71,10; Н 10,62

$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 70,58; Н 10,58.

Семикарбазон этого кетона выпадает в виде масла и не кристаллизуется.

б) Смесь 41 г 90%-ного метанола, 1 г сернокислой ртути, 0,5 мл серной кислоты и 10 г 2-метил-1-октен-3-ин-5-ола (VIII) нагревалась при 60—65° в течение 5,5 часов, далее обрабатывалась как обычно. Получено 9 г (75%) метоксикетона (X). Т. кип. 82° при 8 мм, n_D^{20} 1,4560.

Озонирование метоксикетона (X). Через раствор 5 г метоксикетона в 40 мл сухого хлороформа пропускался в течение 22 часов озонированный кислород (концентрация озона 5%). Смесь оставлена на ночь. На следующий день добавлялось 40 мл 5%-ного раствора перекиси водорода, и при перемешивании смесь нагревалась в течение 6 часов при 50°, после чего продукт нейтрализовался раствором соды, трижды экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и разгонялся в вакууме. Получен 1 г непрореагировавшего метоксикетона, т. кип. 84—86° при 10 мм, n_D^{20} 1,4560. Водный раствор солей органических кислот выпарен досуха на водяной бане, подкислен концентрированной соляной кислотой, и кислоты тщательно экстрагированы эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира выделены: а) муравьиная кислота с т. кип. 99—104°, которую определили каломельным способом; б) β-метоксикапроновая кислота (VII) с т. кип. 145—147° при 6 мм, n_D^{20} 1,4500; получена серебряная соль.

Найдено %: Ag 42,95

$C_7H_{13}O_3Ag$. Вычислено %: Ag 42,68.

Отщепление метанола от метоксикетона (X). Смесь 5 г свежеперегнанного метоксикетона (X) и 0,1 г *p*-толуолсульфокислоты нагревалась при 60° и 15 мм в течение 30 минут, затем перегонялась. Получено 3 г (67,72%) 2-метил-1,4-октадиен-3-ола (IX), т. кип. 76—77° при 10 мм, n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 0,8971. M_{RD} найдено 42,47, вычислено 42,84.

Найдено %: C 78,96; H 9,89

$C_9H_{14}O$. Вычислено %: C 78,26; H 10,14.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 142—143° (из спирта).

Найдено %: N 17,42

$C_{15}H_{18}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,61.

2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-он (XI). Смесь 240 г 7%-ной серной кислоты, 6 г сернокислой ртути и 60 г 2,5-диметил-1-гексен-3-ин-5-ола (I) при интенсивном перемешивании нагревалась на водяной бане в течение 16 часов при 80—85°. При этом по порциям прибавлено еще 15 г сернокислой ртути. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт нейтрализован раствором соды, промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 30 г (68%) 2,2,5-триметилтетрагидропиран-4-ола (XI). Т. кип. 63—66° при 10 мм, n_D^{20} 1,4445.

Семикарбазон плавился при 153—154° (из водного метанола) [8].
Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 149—150° (из спирта).

Найдено %: N 17,62

$C_{14}H_{16}N_4O_5$. Вычислено %: N 17,39.

2,5-Диметил-2-этилтетрагидропиран-4-он (XII). Смесь 170 г 7%-ной серной кислоты, 10 г сернокислой ртути и 50 г 2,5-диметил-1-гептан-3-ин-5-ола (II) нагревалась при 80—85° в течение 30 часов. При этом по порциям прибавлено еще 8 г сернокислой ртути. Получено 28 г (50%) 2,5-диметил-2-этилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 70—72° при 10 мм, n_D^{20} 1,4520; d_4^{20} 0,9556. MR_D найдено 44,04, вычислено 43,21.

Найдено %: C 69,42; H 10,20

$C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 69,29; H 10,25.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 140—141° (из спирта).

Найдено %: N 16,72

$C_{15}H_{20}N_4O_5$. Вычислено %: N 16,66.

5-Метил-2,2-диэтилтетрагидропиран-4-он (XIII). Смесь 170 г 7%-ной серной кислоты, 10 г сернокислой ртути и 50 г 2-метил-5-этил-1-гептен-3-ин-5-ола (III) нагревалась при 80—85° в течение 24 часов. За это время прибавлено еще 8 г сернокислой ртути. Получено 23 г (41%) тетрагидропирана, т. кип. 73—75° при 8 мм, n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 0,9385. MR_D найдено 49,46, вычислено 47,83.

Найдено %: C 71,05; H 10,24

$C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 70,58; H 10,58.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 108° (из спирта).

Найдено %: N 15,82

$C_{16}H_{22}N_4O_5$. Вычислено %: N 16,00.

5-Метил-2-пропилтетрагидропиран-4-он (XIV). а) Смесь 35 г 7%-ной серной кислоты, 1,5 г сернокислой ртути и 10 г 2-метил-1-октен-3-ин-5-ола (VIII) нагревалась при 75—76° в течение 14 часов. При этом прибавлен еще 1 г сернокислой ртути. Получено 6,5 г (58%) пирана, т. кип. 80—81° при 10 мм, n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,9379. MR_D найдено 45,21, вычислено 43,21.

Найдено %: C 69,50; H 10,30

$C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 69,29; H 10,25.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 148—149° (из спирта).

Найдено %: N 16,94

$C_{15}H_{20}N_4O_5$. Вычислено %: N 16,96.

б) Смесь 40 г 7%-ной серной кислоты, 1,5 г сернокислой ртути и 10 г метоксикетона (X) нагревалась при 75—80° в течение 14 часов. За это время прибавлен еще 1 г сернокислой ртути. Получено 7 г (62,5%) 5-метил-2-пропилтетрагидропиран-4-она, т. кип. 76—77° при 3 мм, n_D^{20} 1,4568.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 149° (из спирта).

Смешанная проба не дала депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном пирона (XIV), полученного при циклогидратации карбинола (VIII).

1,5-Диметил-2-пропил-4-пиперидон (XV). Смесь 20 г метоксикетона (X), 80 мл 25%-ного раствора метиламина и 10 мл спирта в закрытой ампуле нагревалась при 80—82° в течение 12 часов. Получено 12 г (60%) 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидона, т. кип. 90—91° при 10 мм, n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,9268. M_{RD} найдено 50,23, вычислено 50,13.

Найдено %: N 7,38

$C_{10}H_{19}NO$. Вычислено %: N 8,28.

Пикрат, т. пл. 151° (из спирта).

Найдено %: N 13,81

$C_{16}H_{23}N_4O_5$. Вычислено %: N 14,07.

Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 78—79° (из спирта).

Найдено %: N 20,43

$C_{16}H_{23}N_5O_4$. Вычислено %: N 20,06.

В ы в о д ы

1. Показано, что изопропенилэтинилкарбинолы как при гидратации в водном растворе метанола, так и при изомеризации в сухом метаноле дают одни и те же дивинилкетоны (IV—VI).

2. При гидратации изопропенилэтинилкарбинолов в растворе разбавленной серной кислоты (7%) в присутствии сернокислой ртути аналогично другим винилэтинилкарбинолам образуются замещенные тетрагидропиран-4-оны (XI—XIV).

3. Нагреванием 2-метил-5-метоксиоктен-1-она-3 с водным раствором метиламина получен 1,5-диметил-2-пропил-4-пиперидон (XV).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 III 1963

Ս. Չ. Վարդանյան, Վ. Գ. Ժամազորժյան և Ս. Ս. Կորովյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XL1: Տեղակալված դիվինիլկետոնների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Այս աշխատանքում ցույց է տրված, որ իզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլները (I—III) մեթանոլում սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ տաքացնելիս իզոմերանում են, առաջացնելով դիվինիլկետոններ (IV—VI): Նույն կետոններն ստացվում են նաև (I—III) կարբինոլները մեթանոլի 80—90% ջրալին լուծույթում սնդիկի սուլֆատի և ծծմբական թթվի ներկայութեամբ հիդրատացնելով:

Պրոպիլիզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլի դեպքում, ինչպես իզոմերացմամբ, նույնպես և հիդրատացմամբ ստացվում է դիվինիլկետոնի և մեկ մոլեկուլ մեթանոլի միացման պրոդուկտը՝ 2-մեթիլ-5-մեթօքսի-1-օկտեն-3-ոն (X):

Ցույց է տրված, որ երկրորդային և երրորդային իզոպրոպենիլէթինիլկարբինոլները 70%-ոց ծծմբական թթվի ջրալին լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ տաքացնելիս, վինիլացետիլենային սպիրտների նման, առաջացնում են տետրահիդրոպիրան-4-ոններ (XI—XIV): Մեթօքսիկետոնը (X) մեթիլամինի ջրալին լուծույթում տաքացնելիս ստացվել է 1,5-դիմեթիլ-2-պրոպիլ-4-պիպերիդոն (XV):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 180 (1959).
2. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 53 (1962).
3. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатьян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 577 (1961).
4. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатьян, ЖОХ, в печати.
5. И. Н. Назаров, Усп. химии 18, 377 (1949).
6. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 695.
7. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Бадянян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 449 (1962).
8. И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 205.