

УДК 547.316.4

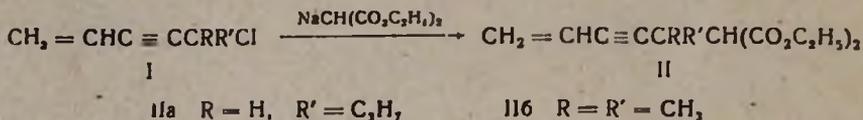
С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян и М. Г. Айвазян

Химия винилацетилена

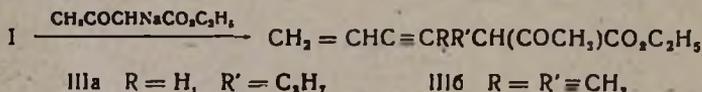
ЛХ. Синтез и превращения эфиров винилацетиленовых кето- и дикарбоновых кислот

Известно, что при взаимодействии пропаргилхлорида [1] и 2-хлор-3-бутина [2] с натриевым производным ацетоуксусного эфира образуются соответствующие ацетиленовые производные.

Представлялось интересным изучить малоновые и ацетоуксусные синтезы на базе винилацетиленовых хлоридов (I). Оказалось, что при взаимодействии пропил- и диметилвинилэтинилхлорметана с натрий-малоновым эфиром образуются соответствующие эфиры дикарбоновой кислоты по схеме:

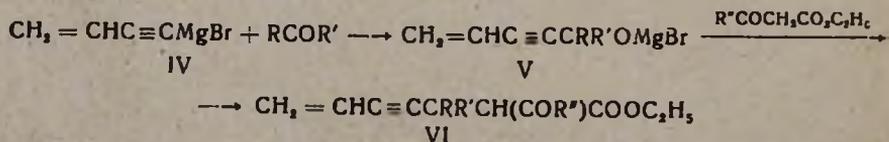


Аналогично взаимодействуют пропил- или диметилвинилэтинилхлорметаны с натрийацетоуксусным эфиром, образуя эфиры винилацетиленовых кето кислот (III):



В ИК-спектрах* этих соединений найдена характеристическая частота ацетиленовой связи при 2210 см⁻¹, частота незамещенной винильной группы при 3080—3100 см⁻¹ и сопряженной двойной связи при 1610—1630 см⁻¹.

Винилацетиленовые соединения того же строения (VI) получены также при взаимодействии комплекса (V) с малоновым или ацетоуксусным эфирами:

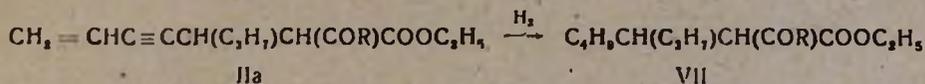


VIa R = H, R' = C₂H₅, R'' = OC₂H₅, VIб R = H, R' = изо-C₂H₅, R'' = OC₂H₅,
 VIв R = H, R' = C₂H₅, R'' = CH₃, VIг R = R' = R'' = CH₃

* Спектры сняты на приборе ИКС-14 Ф. С. Киноян в лаборатории спектрального анализа Института орг. химии АН АрмССР.

Надо отметить, что в некоторых случаях были выделены в незначительном количестве высококипящие фракции, которые ближе не изучены. Наблюдалось также образование смолы.

При гидрировании эфира замещенной малоновой кислоты IIa в автоклаве в присутствии никеля Ренея выделен эфир насыщенной карбоновой кислоты (VII, R=OC₂H₅):



Экспериментальная часть

Пропилвинилэтинилхлорметан. В реакционную колбу помещено 124 г пропилвинилэтинилкарбинола и при охлаждении пропущен ток хлористого водорода в течение 6 часов. Поглощено почти 40 г хлористого водорода. Смесь оставлена на ночь, затем образовавшийся водный слой отделен, остаток высушен хлористым кальцием. После многократной перегонки выделено 58 г пропилвинилэтинилхлорметана, т. кип. 60—63°/10 мм; n_D^{20} 1,4857; d_4^{20} 0,9384. M_{RD} найдено 43,57; вычислено 41,43. Найдено %: Cl 24,67. C₈H₁₁Cl. Вычислено %: Cl 25,08.

Взаимодействие пропилвинилэтинилхлорметана с а. натрий-малоновым эфиром. В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, в 100 мл спирта приготовлен натриймалоновый эфир из 32 г малонового эфира и 4,6 г натрия. Затем в течение 2 часов при нагревании (70°) было внесено 28,5 г пропилвинилэтинилхлорметана. Реакционная смесь нагревалась при этой температуре в течение 23 часов. После обычной обработки выделено 15,4 г этилового эфира 2-карбоксокси-3-пропил-6-гептен-4-иновой кислоты (IIa), т. кип. 133—134°/5 мм; n_D^{20} 1,4687; d_4^{20} 1,0270. M_{RD} найдено 72,09; вычислено 72,30. Найдено %: C 68,39; H 8,52. C₁₃H₂₂O₄. Вычислено %: C 67,75; H 8,23.

Аналогичные выходы получаются при проведении реакции в метаноле или бензоле.

б. Натрийацетоуксусным эфиром. Аналогично описанному в 100 мл этанола из 26 г ацетоуксусного эфира и 4,6 г натрия приготовлен натрийацетоуксусный эфир, затем внесено 28,5 г пропилвинилэтинилхлорметана. Смесь нагревалась при 70° в течение 28 часов. Выделено 14,5 г этилового эфира 2-ацетил-3-пропил-6-гептен-4-иновой кислоты (IIIa), т. кип. 121—125°/5 мм; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,0056. M_{RD} найдено 67,42; вычислено 66,04. Найдено %: C 70,95; H 8,10. C₁₄H₂₀O₃. Вычислено %: C 71,18; H 8,43.

Взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана с а. натрий-малоновым эфиром. В описанных условиях из 32 г малонового эфира, 4,6 г натрия и 25,7 г диметилвинилэтинилхлорметана при на-

гревания (40°) в течение 30 часов выделено 4,3 г винилизопропенилацетилена, т. кип. $32^{\circ}/30$ мм; n_D^{20} 1,4970 [3], 10 г малонового эфира, т. кип. $70^{\circ}/5$ мм; n_D^{20} 1,4150 [4] и 4,5 г этилового эфира 2-карбэтоксид-3,3-диметил-6-гептен-4-иновой кислоты (IIб), т. кип. $114-117^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 1,0253. MR_D найдено 68,22; вычислено 67,69. Найдено %: С 66,19; Н 7,66. $C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 66,56; Н 7,93.

Аналогично протекает реакция в бензоле.

б. Натрийацетоуксусным эфиром. Из 26 г ацетоуксусного эфира, 4,6 г натрия и 25,6 г диметилвинилэтинилхлорметана в аналогичных условиях получено 3,7 г винилизопропенилацетилена, т. кип. $38^{\circ}/35$ мм; n_D^{20} 1,4995 [3], 9 г ацетоуксусного эфира с т. кип. $76^{\circ}/1,6$ мм; n_D^{20} 1,4205 [5] и 4,5 г этилового эфира 2-ацетил-3,3-диметил-6-гептен-4-иновой кислоты (IIIб), т. кип. $114-116^{\circ}/6$ мм; n_D^{20} 1,4940; d_4^{20} 1,0097. MR_D найдено 64,09; вычислено 61,43. Найдено %: С 70,20; Н 8,07. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 70,27; Н 8,10.

Взаимодействие малонового эфира с комплексами, полученными из а. винилацетилена и масляного альдегида. По известной прописи [6] в 100 мл абсолютного эфира приготовлен комплекс (V, $R=H$, $R=C_2H_5$) из 2,4 г магния, 14 мл винилацетилена и 7,2 г масляного альдегида. Затем при охлаждении внесено 16 г малонового эфира, после чего реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 часов. После обычной обработки и вторичной перегонки выделено 5 г пропилвинилэтинилкарбинола, т. кип. $47^{\circ}/11$ мм; n_D^{20} 1,4810 [6] и 5,6 г этилового эфира 2-карбэтоксид-3-пропил-6-гептен-4-иновой кислоты (VIa), т. кип. $120^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4643. Найдено %: С 67,92; Н 8,68. $C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 67,75; Н 8,23.

б. Винилацетилена и изомаляного альдегида. К комплексу (V, $R=H$, $R'=iso-C_3H_7$) из 2,4 г магния, 15 мл винилацетилена и 7,2 г изомаляного альдегида в 100 мл абсолютного эфира прибавлено 16 г малонового эфира. Смесь перемешивалась в течение 8 часов. Выделено 5,6 г изопропилвинилэтинилкарбинола, т. кип. $70^{\circ}/10$ мм; n_D^{20} 1,4790 [6] и 5,1 г этилового эфира 2-карбэтоксид-3-изопропил-6-гептен-4-иновой кислоты (VIб), т. кип. $123^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4625; d_4^{20} 1,0215. MR_D найдено 71,69; вычислено 72,30. Найдено %: С 67,18; Н 8,58. $C_{15}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 66,75; Н 8,23.

Взаимодействие ацетоуксусного эфира с комплексами, полученными из а. винилацетилена и масляного альдегида. К комплексу (V, $R=H$, $R'=C_2H_5$) из 2,4 г магния, 15 мл винилацетилена и 7,2 г масляного альдегида в 100 мл эфира при охлаждении прибавлено 12 г ацетоуксусного эфира. Смесь перемешивалась при кипении эфира в течение 6 часов. Выделено 6,3 г пропилвинилэтинилкарбинола, т. кип. $76^{\circ}/10$ мм; n_D^{20} 1,4794 [6] и 5 г этилового эфира 2-ацетил-3-пропил-6-гептен-4-иновой кислоты (VIв), т. кип. $121-126^{\circ}/5$ мм; n_D^{20} 1,4890. Найдено %: С 70,79; Н 8,69. $C_{14}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 71,18; Н 8,43.

б. Ацетона и винилацетилена. К комплексу (V, $R=R'=CH_3$) из 2,4 г магния, 5,8 г ацетона и 15 мл винилацетилена в 100 мл эфира прибавлено 12 г ацетоуксусного эфира. Смесь перемешивалась при кипении эфира в течение 6 часов. Выделено 6 г диметилвинилэтинилкарбинола, т. кип. $50^{\circ}/9$ мм; n_D^{20} 1,4789 [6] и 5 г этилового эфира 2-ацетил-3,3-диметил-6-гексен-4-иновой кислоты (VIг), т. кип. $105^{\circ}/4$ мм; n_D^{20} 1,4971. Найдено %: С 70,49; Н 7,99. $C_{13}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 70,27; Н 8,10.

Гидрирование эфира 2-карбэтокси-3-пропил-6-гептен-4-иновой кислоты. Раствор 5 г указанного эфира в 15 мл этанола гидрировался в присутствии никеля Ренея под давлением водорода в 17 атм. Получено 2,8 г этилового эфира 2-карбэтокси-3-пропилгексановой кислоты (VII, $R=H$, $R'=C_3H_7$, $R''=OC_2H_5$), т. кип. $115-118^{\circ}/4$ мм; n_D^{20} 1,4490; d_4^{25} 0,9858. M_{RD} найдено 74,01; вычислено 74,78. Найдено %: С 65,90; Н 9,99. $C_{15}H_{28}O_4$. Вычислено %: С 66,17; Н 10,51.

В ы в о д ы

Пропил- и диметилвинилэтинилхлорметаны вступают в реакцию малонового (ацетоуксусного) синтеза, образуя эфиры винилацетиленовых дикарбоновых (кето) кислот соответственно.

При взаимодействии комплексов, образующихся из альдегидов (кетонов) и винилэтинилмагнийбромида, с малоновым (ацетоуксусным) эфиром образуются соответствующие эфиры винилацетиленовых дикарбоновых (кето) кислот, которые оказались идентичными упомянутым эфирам.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 4 VI 1964

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդասյան և Մ. Գ. Սյվազյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LX. Վինիլուցետիլենային կետո- և դիկարբոնաթթուների էսթերների սինթեզ և նրանց փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Վինիլացետիլենային թթուները և նրանց ածանցյալները գրեթե չեն ուսումնասիրված: Նրանց սինթեզի մեթոդների մշակումը այդ կարգի ուսումնասիրություններ նախաձեռնելու կարևոր խթան կհանդիսանար: Մենք ուսումնասիրեցինք վինիլացետիլենային քլորիդների հիման վրա մալոնա- և ացետաքացախաթթվական մի քանի սինթեզներ: Պարզվեց, որ ինչպես վինիլացետիլենային երրորդային, այնպես էլ երկրորդային քլորիդները նշված սինթեզի պայմաններում առաջացնում են համապատասխան կետո- կամ դիկարբոնաթթուների էսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. Gandemar*, *Ann. Chim.* 1, 161 (1956).
2. *L. Crombie, K. Mackenzie*, *J. Chem. Soc.* 1958, 4417.
3. *И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая*, *Изв. АН СССР, ОХН* 1941, 211.
4. *Словарь орг. соединений* 1. ИЛ, Москва, 1949, 796.
5. *Словарь орг. соединений* 1. ИЛ, Москва, 1949, 15.
6. *И. Н. Назаров, А. Н. Елизарова*, *Изв. АН СССР, ОХН* 1940, 189.