

Химия винилацетилена

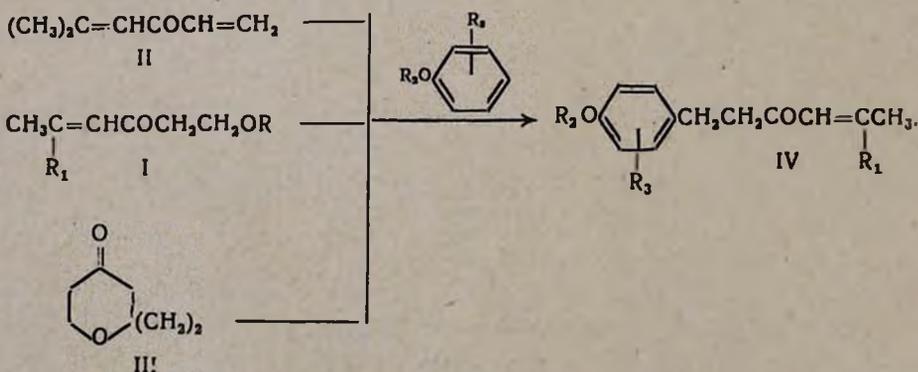
LXIV. Алкилирование ароматического ядра алкоксивинил- и дивинилкетонами

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

Алкилированием феноло- и крезолоэфиров β, β -диметилдивинилкетона, β -алкоксиэтил- β', β' -диалкилвинилкетонами, дихлоркетонам и 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном получены α, β -ненасыщенные ароматические кетоны. Реакция алкилирования протекает с промежуточным образованием β -хлоркетонов. Предложен механизм алкилирования.

Ранее при алкилировании ароматического ядра непредельными дихлоридами $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCCl}=\text{CHCH}_2\text{X}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CXCH}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$ и соответствующими спиртами ($\text{X}=\text{OH}$) нами были получены одни и те же замещенные фенолоэфиры $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCCl}=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OR}$ [1].

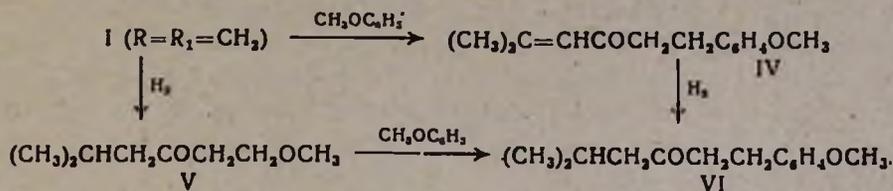
Продолжая наши исследования в данной области, мы поставили себе целью осуществить алкилирование ароматического ядра β -алкоксивинил- и дивинилкетонами. Оказалось, что при алкилировании β -алкоксиэтил- β', β' -диалкилвинилкетонами (I) феноло- и крезолоэфиров в присутствии хлористого водорода и хлористого алюминия образуются α, β -ненасыщенные ароматические кетоны (IV). Интересно отметить, что при алкилировании анизола 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном (III) в описанных выше условиях также получается непредельный кетон (IV):



Указанная реакция не протекает в отсутствие хлористого водорода. Для получения более высокого выхода необходимо брать на моль β -алкоксивинилкетона (I) два моля сухого хлористого водорода.

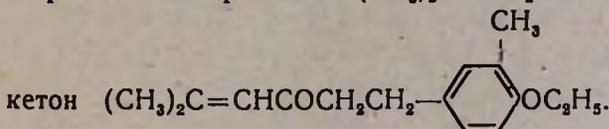
В противоположность описанному выше, алкилирование ароматического ядра β,β -диалкилдивинилкетонам (II) протекает как в присутствии хлористого водорода, так и в его отсутствие. Однако в последнем случае выход продукта реакции небольшой.

Строение полученных соединений доказано встречным синтезом. Так, гидрированием кетона (IV, $R_1=R_2=CH_3$, $R_3=H$) получен насыщенный кетон (VI), который оказался идентичным с кетоном, полученным алкилированием анизола 1-метокси-5-метилгексан-3-оном (V):



Механизм алкилирования с помощью β -алкоксикетонов (I), дивинилкетона (II) и 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (III), по-видимому, надо представить следующим образом: в условиях реакции из вышеупомянутых кетонов (I, II, III) под влиянием хлористого водорода образуются β -хлорэтил- β',β' -диалкилдивинилкетоны (VII, $\text{CH}_3\text{CR}_1=\text{CHCOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$). Последние и являются алкилирующими агентами. Действительно, показано, что при взаимодействии β -алкоксиэтил- β',β' -диметилвинилкетона с хлористым водородом образуются одни и те же β -хлоркетоны (VII). Строение последних доказано с помощью ИК спектров. В ИК спектрах обнаружена характеристическая частота сопряженной двойной связи (1614 см^{-1} , 1662 см^{-1}) с карбонильной группой (1702 см^{-1} , 1690 см^{-1}), а частота незамещенной винильной группы отсутствовала.

Не исключена возможность, что реакция алкилирования может протекать также через образование дихлоркетона (VIII), так как отдельным опытом установлено, что при алкилировании этилового эфира *o*-крезола дихлоркетонам $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (VIII) получается



В литературе указано, что хлористый водород присоединяется к дивинилкетону (II) по замещенной винильной группе [2], однако специальным опытом нами показано, что как путем присоединения одной молекулы хлористого водорода к дивинилкетону (II), так и при действии хлористого водорода на β -алкоксиэтил- β',β' -диалкилдивинилкетоны получается один и тот же β -хлоркетон (VII, $R_1=CH_3$).

Экспериментальная часть

Все опыты проведены в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и трубкой для пропускания хлористого водорода.

Константы полученных соединений приведены после вторичной перегонки.

Алкилирование феноло- и крезолоэфиров β -алкоксиэтил- β' , β' -диалкилвинилкетонами (I). В колбу помещалось 0,1 моля феноло- или крезолоэфира, 0,1 моля хлористого алюминия и при охлаждении льдом с солью из капельной воронки в течение 0,5—1 часа по каплям подавалось 0,1 моля β -алкоксиэтил- β' , β' -диалкилвинилкетона с 0,2 моля хлористого водорода. Затем реакционная смесь перемешивалась при 20° в течение 1,5—2,5 часов, после чего содержимое колбы выливалось на ледяной раствор соляной кислоты. Выделившийся органический слой отделялся, экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался поташом, водой, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

Алкилирование анизола β , β -диметилдивинилкетонам (II). Из 7,5 г (0,07 моля) анизола, 7,7 г (0,07 моля) β , β -диметилдивинилкетона и 10,7 г (0,07 моля) хлористого алюминия в течение 2 часов получено 3,5 г (выход 22,1%) 2-метил-6-(*n*-метоксифенил)гексен-2-она-4 (IV), т. кип. 148—150° при 4 мм; n_D^{20} 1,5326.

При повторении опыта в присутствии двух моль-эквивалентов хлористого водорода выход составляет 48,5%.

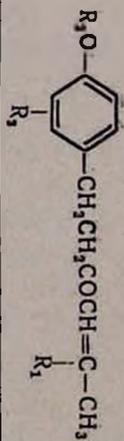
Динитрофенилгидразон плавится при 154—155° и не дает депрессии с динитрофенилгидразоном из предыдущего образца.

Алкилирование анизола 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном (III). Из 6,15 г (0,057 моля) анизола и 7,3 г (0,057 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она в присутствии 4,16 г (0,114 моля) хлористого водорода и 7,3 г (0,057 моля) хлористого алюминия получено 4,3 г (выход 34,6%) 2-метил-6-(*n*-метоксифенил)-гексен-2-она-4, т. кип. 145—147° при 3 мм; n_D^{20} 1,5340.

Динитрофенилгидразон плавится при 154—155° и не дает депрессии с динитрофенилгидразоном предыдущего образца.

Действие хлористого водорода на 1-алкокси-5-метил-4-гексен-3-оны (I). 0,1 моля 1-метокси-5-метил-4-гексен-3-она (I , $R=R_1=CH_3$), насыщенного хлористым водородом, оставлено в течение 1—3 часов. Затем реакционная смесь экстрагирована эфиром, промыта водой, высушена сульфатом магния и разогнана в вакууме. Получено 73 г (выход 50%) 1-хлор-5-метил-4-гексен-3-она, т. кип. 62—65° при 3 мм; n_D^{20} 1,4712; d_4^{20} 1,0340; MR_D найдено 39,62, вычислено 38,94. Найдено %: Cl 24,41. $C_7H_{11}OCl$. Вычислено %: Cl 24,23.

Взаимодействие хлористого водорода с другими β -алкоксикетонами протекает аналогичным образом и приводит к получению одного и того же β -хлорвинилкетона (VII). Условия опыта и выходы приведены в таблице 2.



Алккоксигруппа в исходном кетоне I	R ₁	R ₂	R ₃	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _R D		Анализ в %		Т. пл. гипотро- физна- тидра- зона в °С	Анализ N в %			
									найдено	вычислено	С	Н		найдено	вычислено		
СН ₃	СН ₃	СН ₃	Н	40,8	140—143/2	С ₁₄ Н ₁₈ О ₂	1,5334	1,0391	65,18	64,44	77,10	77,06	8,31	8,25	154—155	14,51	14,07
С ₂ Н ₅	СН ₃	СН ₃	Н	62,0													
С ₄ Н ₉	СН ₃	СН ₃	Н	64,2													
СН ₃	С ₂ Н ₅	СН ₃	Н	41,3	159—161/4	С ₁₈ Н ₂₀ О ₂	1,5265	1,0213	70,13	69,05	76,85	77,58	8,52	8,62	76—77	13,27	13,59
СН ₃	СН ₃	С ₂ Н ₅	Н	36,0	158—161/3	С ₁₂ Н ₂₀ О ₂	1,5284	1,0058	70,91	69,05	76,84	77,58	8,56	8,62	120—122	13,75	13,59
СН ₃	СН ₃	С ₂ Н ₅	Н	34,5	156—158/1	С ₁₈ Н ₂₂ О ₂	1,5288	1,0219	74,20	73,67	77,91	78,04	8,70	8,99	115—117	13,05	13,14
СН ₃	СН ₃	С ₂ Н ₅	СН ₃ (о)	40,2	168—170/2	С ₁₈ Н ₂₂ О ₂	1,5280	0,9996	75,75	73,67	78,03	78,04	9,23	8,94	98—100	13,18	13,14
СН ₃	СН ₃	С ₂ Н ₅	СН ₃ (м)	39,0	154—156/4	С ₁₆ Н ₂₂ О ₂	1,5272	0,9995	75,67	73,67	77,83	78,04	9,25	8,94	78—79	13,05	13,14
СН ₃	С ₂ Н ₅	С ₂ Н ₅	СН ₃ (м)	46,1	162—165/3	С ₁₇ Н ₂₄ О ₂	1,5208	0,9999	79,12	78,29	78,32	78,46	9,36	9,23	83—85	12,94	12,72
СН ₃	СН ₃	С ₂ Н ₅	СН ₃ (ж)	46,2													
С ₂ Н ₅	СН ₃	С ₂ Н ₅	СН ₃ (ж)	54,6	167—168/2	С ₁₇ Н ₂₂ О ₂	1,5302	1,0264	78,30	78,29	78,18	78,46	9,38	9,23	96—97	12,63	12,72
С ₄ Н ₉	СН ₃	С ₂ Н ₅	СН ₃ (ж)	58,4													

Таблица 2

1-Хлор-5-метил-4-гексен-3-он

Кол-во исходных веществ в молях		Продолжительность в часах	Выход в %
алкоксикетон I, R ₁ =CH ₃	хлористый водород		
R=CH ₃	0,1	1	50
R=C ₂ H ₅	0,1	2	41,3
R=C ₂ H ₅	0,1	1	48,1
R=C ₄ H ₉	0,1	4	44,2

Присоединение хлористого водорода к 5-метил-1,4-гексадиен-3-ону. Смесь 5,5 г (0,05 моля) дивинилкетона (II) и 1,87 г (0,05 моля) хлористого водорода оставлена в течение 20 часов и обработана аналогично вышеописанному. Получено 1,7 г (выход 23,2%) 1-хлор-5-метил-4-гексен-3-она, т. кип. 58—61° при 2 мм; n_D^{20} 1,4712. В литературе указаны т. кип. 57—60° при 8 мм, n_D^{20} 1,4789 [2].

Алкилирование этилового эфира о-крезола 1,5-дихлор-5-метилгексан-3-оном. Из 8 г (0,06 моля) этилового эфира о-крезола и 11,2 г (0,06 моля) дихлоркетона (VIII), полученного по прописи [2], в присутствии 8 г (0,06 моля) хлористого алюминия получено 5 г (выход 40,6%) 2-метил-6(м-метил-п-этоксифенил)-гексен-2-она-4, т. кип. 148—152° при 3 мм; n_D^{20} 1,5276.

Динитрофенилгидразон плавится при 79—80° и не дает депрессии с известным образцом.

2-Метил-6-(п-метоксифенил)гексан-4-он (VI). Из 4,18 г (0,035 моля) анизолы и 5,1 г (0,03 моля) β-метоксиэтил-β',β'-диметилэтилкетона (V) в присутствии 2,5 г (0,07 моля) хлористого водорода и 4,67 г (0,035 моля) хлористого алюминия получено 3,5 г (выход 45,4%) 2-метил-6-(п-метоксифенил)гексен-4-она (VI), т. кип. 146—147° при 4 мм; n_D^{20} 1,5112, d_4^{20} 0,9999, M_{RD} найдено 65,91; вычислено 64,90. Найдено %: С 76,32; Н 9,05. C₁₄H₂₀O₂. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 114—116° (из смеси спирт, бензол).

б) 8 г 2-метил-6(п-метоксифенил)гексен-2-она-4 (IV) гидрировалось в 15 мл абсолютного спирта в присутствии платинового катализатора. Поглотилось рассчитанное количество водорода. Получено 5,1 г (выход 63,1%) 2-метил-6-(п-метоксифенил)гексан-4-она, т. кип. 147—150° при 4 мм; n_D^{20} 1,5108; d_4^{20} 0,9989.

Динитрофенилгидразон плавится при 116—117° (спирт, бензол) и не дает депрессии с предыдущим образцом.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXIV. Արամաթիկ կորիզի ալկիլումը ալկոքսիվինիլ- և դիվինիլկետոնցերով

Ս. Հ. Վարդաբյան, Ս. Կ. Վարդապետյան և Շ. Հ. Բաղդասյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Աշխատանքում քննարկվում է ֆենոլա- և կրեզոլա-եթերների ալկիլումը β,β -դիմեթիլդիվինիլկետոնով, β -ալկոքսիէթիլ- β' -դիալկիլդիվինիլկետոնով, ինչպես նաև α,α -դիմեթիլտետրահիդրոպիրանոն-4-ով: Նշված ռեակցիայի համար որպես կատալիզատոր օգտագործվել է ալյումինիումի տրիքլորիդը: Ճուլց է տրվել, որ ռեակցիայի ընթանալու համար անհրաժեշտ է քլորաչրածնի առկայությունը: Պարզվել է, որ ալկիլման ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ β -քլորկետոնների առաջացմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Бадамян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16 507 (1963).
2. И. Н. Назаров, Т. Д. Нагибина, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 206.