

Химия винилацетилена

LXII. Окисление винилацетиленовых соединений с помощью пергидрола в растворе уксусной кислоты или уксусного ангидрида

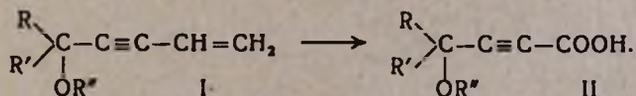
С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян и В. Н. Жамагорцян

Показано, что винилацетиленовые спирты и их простые эфиры под действием пергидрола в растворе уксусной кислоты или уксусного ангидрида подвергаются окислению с образованием соответствующих окси(алкокси)ацетиленовых кислот. Установлено, что в аналогичных условиях при окислении изопропенилацетилена, винилизопропенилацетилена, а также изопропенилэтинилкарбинолов и их простых эфиров образуются ожидаемые кетоны.

Известно, что двойная связь окисляется перкислотами значительно быстрее тройной связи, причем скорость окисления этиленовых соединений увеличивается с увеличением числа заместителей при двойной связи [1].

Известно также, что при взаимодействии перкислот с олефинами последние окисляются с образованием соответствующих окисных соединений или отвечающих им гликолей [2]. В аналогичных условиях окисление винилацетилена и его производных приводит к получению ожидаемых окисей и гликолей ацетиленового ряда [3]. Все приведенные реакции проводились при низких температурах.

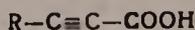
Представляло интерес исследовать реакцию перкислот с различными производными винилацетилена при более высоких температурах. Оказалось, что под влиянием пергидрола в растворе уксусной кислоты или уксусного ангидрида, при температуре 35—45° простые эфиры винилацетиленовых спиртов (I) подвергаются окислению с образованием соответствующих γ -алкоксикислот (II) ацетиленового ряда. Установлено, что с эфирами винилэтинилкарбинолов реакция окисления протекает лучше, чем с соответствующими спиртами [4].



По данным ИК-спектров, эти кислоты (II, R=R'=R''=CH₃) содержат алкоксильную группу (1075, 1245, 1256 см⁻¹), тройную связь (2230 см⁻¹), карбонильную группу (1734 см⁻¹). Кроме того, гидрированием γ -этокситетроловой кислоты получена описанная в литературе

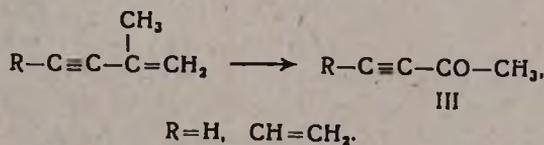
γ -этоксимасляная кислота. Приведенные данные подтверждают структуру кислот (II), константы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

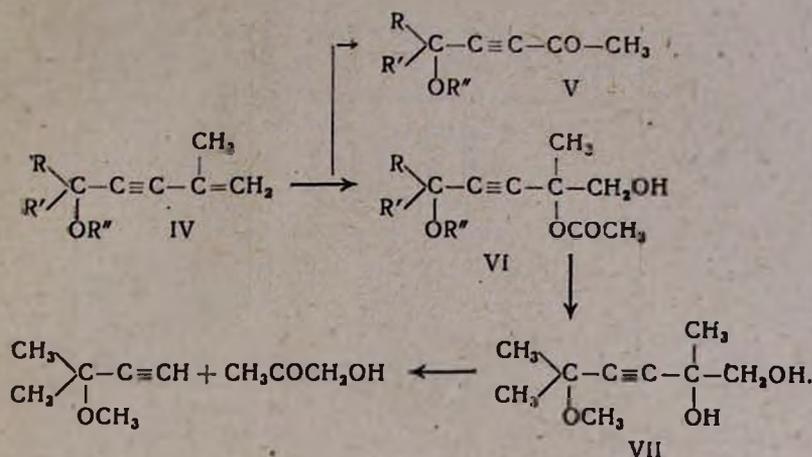


R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	M_{RD}		% C		% H	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
H ⁽⁸⁾	15	98/10	C ₃ H ₂ O ₂	1,4605	1,1312						
C ₂ H ₅ OCH ₂	59,60	117—118/2	C ₆ H ₈ O ₃	1,4680	1,1032	32,26	31,08	56,81	56,25	6,42	6,25
C ₃ H ₇ OCH ₂	16,40	125—126/2	C ₇ H ₁₀ O ₃	1,4720	1,0682	37,23	35,70	58,60	59,15	7,16	7,04
C ₃ H ₇ CH	47,22	123—124/1	C ₈ H ₁₂ O ₃	1,4680	1,0452	41,50	40,32	60,94	61,54	7,92	7,69
CH ₂ O (CH ₂) ₂ C	48,31	115—116/3	C ₇ H ₁₀ O ₃	1,4630	1,0662	36,69	35,70	59,20	59,15	6,82	7,04
CH ₂ O (CH ₂) ₂ C	35,91	112—113/1	C ₈ H ₁₂ O ₃	1,4645	1,0222	42,16	40,32	61,10	61,54	7,80	7,69
C ₂ H ₅ O CH ₂											
C ₂ H ₅ C	34,80	116—117/1,5	C ₈ H ₁₂ O ₃	1,4730	1,0422	42,00	42,74	60,85	61,54	8,09	7,79
CH ₂ O (CH ₂) ₂ C	20	114—116/3	C ₈ H ₁₀ O ₄	1,4645	1,1178	42,00	40,33	55,92	56,47	6,43	5,88
CH ₂ OSO											

В аналогичных условиях окислением изопропенилацетилена и винилизопропенилацетилена получены ожидаемые кетоны (III).



Показано, что изопропенилэтинилкарбинолы и их простые эфиры (IV) окисляются таким образом, что получают окси- и алкоксикетоны (V), соответственно. Кроме того в данном случае, наряду с ожидаемыми кетонами (V), получают также моноацетаты ацетиленовых глицеринов (VI).



Строение ацетата глицерина (VI) доказано путем гидролиза ацетата (VI, $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$) в метоксигликоль (VII) и последующим расщеплением последнего в метиловый эфир диметилэтинилкарбинола. При этом не удалось выделить ожидаемого оксиацетона, по-видимому, вследствие уплотнения последнего в условиях реакции. Константы полученных кетонов приведены в таблице 2, а моноацетатов глициринов — в таблице 3.

Все полученные кетоны идентифицированы в виде 2,4-динитрофенилгидразонов; температуры плавления трех известных образцов совпали с литературными данными.

Экспериментальная часть

Исходные ацетиленовые соединения приготовлены известными методами [5].

2-Метил-5-метокси-1-пентен-3-ин. Из 12 г магния, 60 г этилбромиды и 40 г изопрпенилацетилен был приготовлен реактив Гриньяра в растворе 500 мл абсолютного эфира. Охлаждая содержимое колбы до -10° , через капельную воронку прибавлено 40 г метилхлорметилового эфира, растворенного в 40 мл эфира. На следующий день реакционная масса обработана 80 мл разбавленной соляной кислоты. Продукт реакции экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт нейтрализован раствором соды, промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 27,5 г (50,0%) 2-метил-5-метокси-1-пентен-3-ина (IV, $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}''=\text{CH}_3$), т. кип. 54° при 80 мм; n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 0,8569, M_{RD} найдено 34,50, вычислено 33,70. Найдено %: С 76,83; Н 9,30. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

2-Метил-5-метокси-1-октен-3-ин. Смесь 40 г метанола, 3 мл серной кислоты, 65 г пропилизопропенилэтинилкарбинола при интенсивном перемешивании нагревалась в течение 5 часов при 70° . Вы-

R—C≡C—CO—CH₃

Таблица 2

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	M _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _R D		Т. пл. 2,4-динитро- фенилгидра- зона	N, %		Литература
						найдено	вычис- лено		найдено	вычис- лено	
H	38,72	76—79/670	C ₄ H ₆ O	1,4860	1,0822	181	найдено	найдено	18,98	19,11	[9]
CH ₂ =CH	35,34	62—64/40	C ₆ H ₈ O	1,4618	1,0272	162—163	найдено	найдено	17,23	16,75	[9]
(CH ₂) ₂ CON	36,52	65—67/2	C ₇ H ₁₀ O ₂	1,4470	1,0242	144—145	найдено	найдено	17,44	17,50	[10]
CH ₂ OSCH ₂	20,0	46—47/10	C ₆ H ₈ O ₂	0,9741	0,9755	84	найдено	найдено	18,98	19,11	
C ₂ H ₅ CH(OSCH ₂)	30,10	58—59/10	C ₆ H ₁₀ O ₂	1,4460	1,0242	129—130	найдено	найдено	17,23	16,75	
(CH ₂) ₂ COCH ₂	30,86	53—54/2	C ₈ H ₁₂ O ₂	1,4432	0,9487	128—129	найдено	найдено	17,44	17,50	
(CH ₂) ₂ COCC ₂ H ₅	23,80	61—62/2	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	1,4500	0,9373	151—152	найдено	найдено	15,26	15,47	

R—C≡C(CS(CH₂)(CH₂OH)O)COCH₃

Таблица 3

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	M _D ²⁰	d ₄ ²⁰	M _R D		% C		% H	
						найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
CH ₂ OSCH ₂	22,50	115/5	C ₆ H ₈ O ₄	1,4675	1,0822	47,83	47,17	57,93	58,06	7,90	7,52
C ₂ H ₅ CH(OSCH ₂)	30,80	106—107/4	C ₁₂ H ₂₀ O ₄	1,4645	1,0272	61,31	60,44	63,05	63,17	9,17	8,77
(CH ₂) ₂ COCH ₂	28,22	104—105/4	C ₁₁ H ₁₈ O ₄	1,4695	1,0242	47,95	46,50	61,91	61,68	8,63	8,41
(CH ₂) ₂ COCC ₂ H ₅	19,20	112—113/1	C ₁₄ H ₂₄ O ₄	1,4620	0,9755	70,58	69,67	66,14	65,62	9,54	9,38

делившийся водный слой был отделен. Продукт нейтрализован раствором соды, высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 15 г (21,12%) 2-метил-5-метокси-1-октен-3-ина (IV, $R=H$, $R'=C_3H_7$, $R''=CH_3$); т. кип. 45—46° при 10 мм; n_D^{20} 1,4515; d_4^{20} 0,8346. MR_D найдено 49,08, вычислено 47,55. Найдено %: С 78,31; Н 10,52. $C_{10}H_{16}O$. Вычислено %: С 78,95; Н 10,53.

2,5-Диметил-5-метокси-1-гексен-3-ин. В аналогичных условиях из 50 г диметилизопропенилэтинилкарбинола в растворе 30 мл метанола и 2 мл серной кислоты получено 28 г (50,36%) 2,5-диметил-5-метокси-1-гексен-3-ина (IV, $R=R'=R''=CH_3$); т. кип. 50—51° при 18 мм; n_D^{20} 1,4525; d_4^{20} 0,8343. MR_D найдено 44,67, вычислено 42,94. Найдено %: С 78,59; Н 10,00. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26, Н 10,14.

2,5-Диметил-5-бутокси-1-гексен-3-ин. Смесь 56 г бутилового спирта, 2,5 мл серной кислоты и 50 г диметилизопропенилэтинилкарбинола нагревалась при 100° в течение 5,5 часов. Получено 16 г (22,07%) 2,5-диметил-5-бутокси-1-гексен-3-ина (IV, $R=R'=CH_3$, $R''=C_4H_9$); т. кип. 68—69° при 10 мм; n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,8382. MR_D найдено 58,04, вычислено 56,79. Найдено %: С 79,80; Н 10,90. $C_{15}H_{20}O$. Вычислено %: С 80,00; Н 11,11.

Окисление простых эфиров винилацетиленовых спиртов. К смеси 30 мл уксусной кислоты или уксусного ангидрида и 0,116 моля винилацетиленового эфира (I) в течение 3 часов, при температуре 20° прибавлялось по каплям 30 мл уксусной кислоты (или ангидрида) в смеси с 33,6 г пергидроля. Реакционная смесь перемешивалась в течение 20—25 часов, при температуре 35—45°. Затем отогнан растворитель в небольшом вакууме, остаток перегнан в вакууме. Константы полученных ацетиленовых кислот приведены в таблице 1.

Гидрирование γ -этокситетроловой кислоты. 2 г свежеперегнанной кислоты гидрировалось в растворе 10 мл спирта в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,8 л вместо 0,75. Получено 1,6 г γ -этоксимасляной кислоты, т. кип. 119—120° при 8 мм; d_4^{20} 1,0202; n_D^{20} 1,4410. В литературе указано: т. кип. 125—126° при 10 мм; d_4^{20} 1,0195 [6].

Окисление простых эфиров изопропенилэтинилкарбинолов. К смеси 30 мл уксусной кислоты, 0,116 моля изопропенилацетиленового карбинола или его эфира (IV) и 0,020 г пирагаллола при интенсивном перемешивании в течение 2—3 часов прибавлено по каплям 30 мл уксусной кислоты в смеси 33,6 г (0,246 моля) пергидроля. Реакционная смесь перемешивалась при температуре 35—40° в течение 35—40 часов. После отгонки растворителя остаток перегнан в вакууме. Константы полученных кетонов приведены в таблице 2. При этом в некоторых опытах наряду с кетонами выделены также моноацетаты (VI), константы которых приведены в таблице 3.

Гидролиз 1-окси-5-метокси-2-ацетокси-2,5-диметил-3-гексина. Смесь 5,5 г моноацетата (VI, $R=R'=R''=CH_3$) и 17 мл насыщенного

раствора соды нагревалась в течение 7 часов при температуре 50—60°. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получено 3,8 г 2,5-диметил-1,2-диокси-5-метокси-3-гексина (VII); т. кип. 104° при 4 мм, n_D^{20} 1,4695; d_4^{20} 1,0242. MR_D найдено 46,82, вычислено 46,45. Найдено %: С 62,31; Н 9,63. $C_9H_{10}O_3$. Вычислено %: С 62,79; Н 9,30.

Расщепление 2,5-диметил-1,2-диокси-5-метокси-3-гексина. 2,6 г вещества (VII) и 2,4 г порошкообразного едкого кали осторожно нагревалось до 90° и перегонялось. После высушивания и вторичной перегонки получено 1,3 г 3-метил-3-метокси-1-бутина; т. кип. 75° при 670 мм; n_D^{20} 1,4030. В литературе указано: т. кип. 77—79°; n_D^{20} 1,3970 [7].

Окисление винилизопренилацетилена. Из 10,8 г винилизопренилацетилена в растворе 50 мл уксусной кислоты, 33,6 г пергидроля вышеописанным способом получено 4 г метилвинилэтинилкетона. Константы приведены в таблице 2.

Окисление изопропенилацетилена. Аналогично предыдущему опыту, из 7,6 г изопропенилацетилена в 60 мл уксусной кислоты и 33,6 г пергидроля получено 3 г метилэтинилкетона, константы которого приведены в таблице 2.

Окисление винулацетилена. Окисление 10 г винулацетилена проведено аналогично в 60 мл уксусного ангидрида, в течение 20 часов при комнатной температуре. Получено 2 г ацетиленкарбоновой кислоты (см. табл. 1).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 24 II 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXII. Վինիլացետիլենային միացությունների օքսիդացումը քացախաթթվի կամ քացախաթթվական անհիդրիդի լուծույթում պերհիդրոլի օգնությամբ

Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Գ. Գրիգորյան և Վ. Ն. Ժամազորձյան

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ցույց է տրված, որ քացախաթթվի կամ քացախաթթվական անհիդրիդի լուծույթում, 35—45°-ում պերհիդրոլի փոխազդումից վինիլացետիլենային սպիրտների եթերները (I) ենթարկվում են օքսիդացման, առաջացնելով ացետիլենային շարքի γ -ալկոքսիթթուներ (II): γ -էթօքսիտետրոլաթթվի հիդրոլիզ ստացված է գրականության մեջ նկարագրված γ -էթօքսիկարագաթթուն: Նման պայմաններում օքսիդացնելով իզոպրոպենիլային միացությունները, ստացվում են համապատասխան ացետիլենային կետոններ (III): Այս դեպքում իզոպրոպենիլացետիլենային սպիրտների եթերները կետոնների հետ միասին առաջացնում են նաև ացետիլենային գլիցերինների մոնոացետատ-

ներ (VI): Կերտինների կառուցվածքը ապացուցված է հիդրոլիզիով ացետատը (VI, $R=R'=R''=CH_3$), ապա՝ ստացված մեթոքսիդիկոլը (VII) ճեղքելով հիմնային ազնոտով, ստացվել է դիմեթիլթիմիլկարբինոլի մեթիլթերը:

Ստացված կետոնների մի մասը նույնականացված է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնների ձևով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Raphael, Acetylenic Compounds in Organic Synthesis, London, 1955, 33.
2. Н. Прилежаев, Бер., 42, 4811 (1909); ЖРФХО 42, 1387 (1910); D. Swern, Орг. реакции, т. 7, 477, ИЛ, Москва, 1956.
3. V. A. Engelhardt, J. E. Castle, J. Am. Chem. Soc., 75, 1734 (1953).
4. С. А. Вартамян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 348 (1964).
5. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОМОН 1938, 707, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 125 (1957).
6. Bellst., 3, 311 (118).
7. G. F. Hennlon, A. P. Boisselle, J. Org. Chem., 26, 2677 (1961).
8. A. W. Johnson, The Chemistry of Acetylenic Compounds, v. 2, 283, London, 1950.
9. K. Bowden, J. M. Hellbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. 1946, 39.
10. N. A. Milas, J. T. Nolan, J. Am. Chem. Soc., 80, 5826 (1958).