

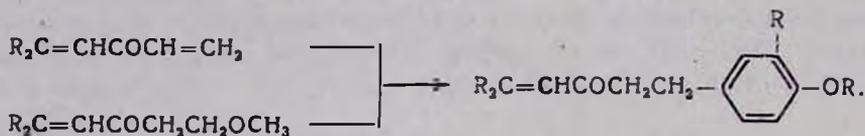
ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

ЛХХІV. АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ЯДРА
 ДИВИНИЛ- И β-МЕТОКСИЭТИЛВИНИЛКЕТОНАМИ

С. А. ВАРТАНЯН, С. К. ВАРДАПЕТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

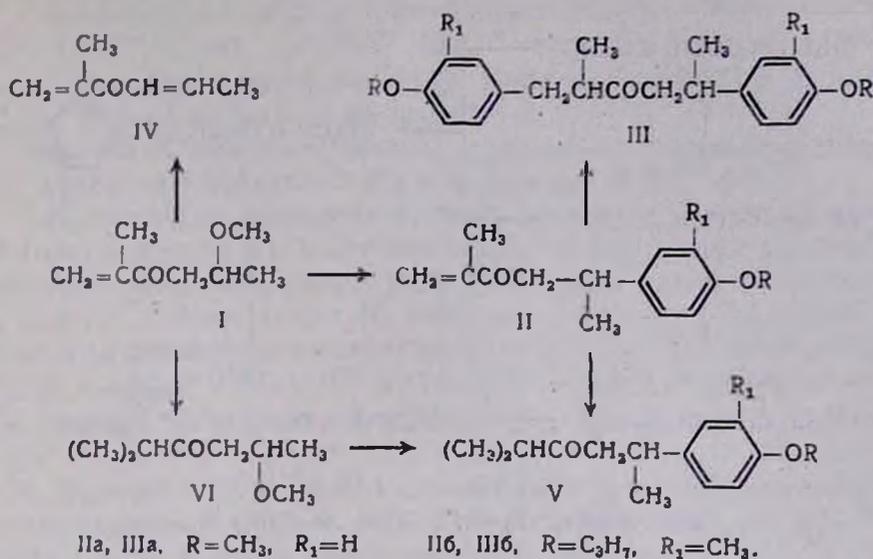
Ароматическое ядро в присутствии хлористого алюминия легко алкилируется как дивинилкетонами, так и соответствующими им β-метоксиэтилвинилкетонами с образованием непредельных кетонов, содержащих различные заместители.

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что при алкилировании ароматического ядра (феноло- и крезолоэфиров) β,β-диалкилдивинил- и β,β-диалкилвинил-β'-алкоксиэтилкетонами получают ароматические β,β-диалкилвинилкетоны, т. е. алкилирование протекает по незамещенной винильной группе:



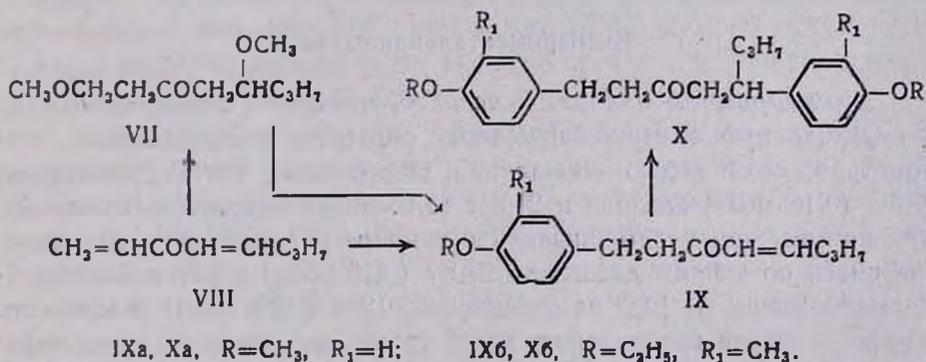
Интересно было изучить зависимость направленности реакции алкилирования от положения и количества метильных групп в винильном радикале дивинилкетонов. С другой стороны, осуществление реакции алкилирования разными кетонами даст возможность синтезировать разнообразные предельные и непредельные ароматические кетоны, синтез которых другими путями труден или невозможен.

Оказалось, что при алкилировании анизола и пропилового эфира *o*-крезола 2-метил-5-метокси-1-гексен-3-оном (I) получаются 2-метил-5-(*p*-метоксифенил)-1-гексен-3-он (IIa) и 2-метил-5-(*m*-метил-*p*-проп-оксифенил)-1-гексен-3-он (IIб), соответственно; при этом выделены также продукты бисалкилирования (IIIa, б). Алкилирование анизола 2-метил-1,4-гексадиен-3-оном (IV) также приводит к образованию смеси кетонов II и III.

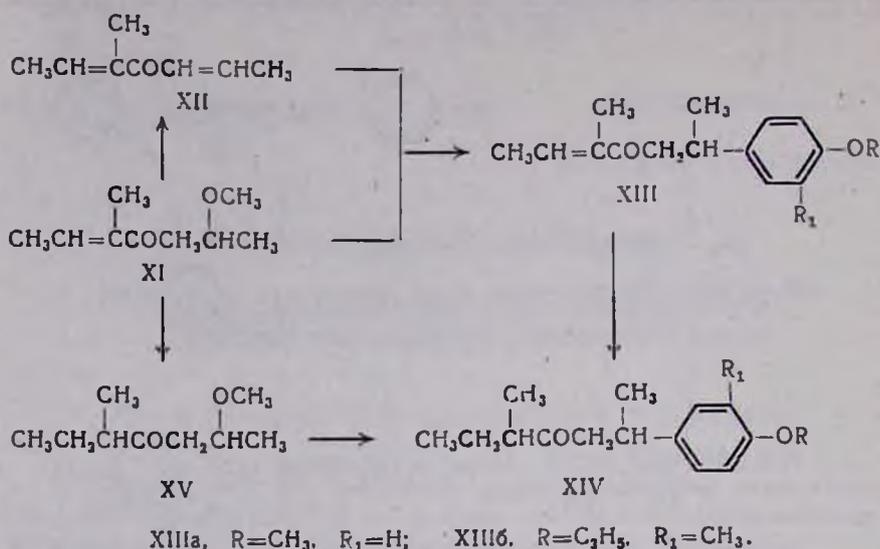


При гидрировании кетона (IIa) в растворе абсолютного спирта в присутствии платинового катализатора получен 2-метил-5-(*p*-метоксифенил)-3-гексанон (V, R₁=H, R=CH₃), который оказался идентичным продукту алкилирования анизола 2-метил-5-метокси-3-гексаноном (VI).

Аналогично вышеописанному протекает реакция алкилирования анизола и этилового эфира *o*-крезола 1,5-диметокси-3-октаноном (VII) и 1,4-октадиен-3-оном (VIII); при этом выделены и охарактеризованы продукты как моно- (IXa, б), так и бисалкилирования (Xa, б):



В противоположность вышеупомянутым β-метоксиэтил- и дивинилкетонам, алкилирование анизола и этилового эфира *o*-крезола 3-метил-6-метокси-2-гептеноном-4 (XI) и 3-метил-2,5-гептадиен-4-оном (XII) привело к образованию только продуктов моноалкилирования (XIII); в условиях реакции α,β-диметилвинильная группа в этих кетонах не алкилирует ароматическое ядро.



При гидрировании 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)-2-гептен-4-она (XIIIa, R=CH₃, R₁=H) в растворе спирта в присутствии платинового катализатора получен 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)-гептанон-4 (XIV), который оказался идентичным продукту алкилирования анизола 3-метил-6-метоксигептаном-4 (XV).

Динитрофенилгидразоны полученных соединений выпадают в виде масел и не кристаллизуются, а семикарбазоны и тиосемикарбазоны не осаждаются.

Экспериментальная часть

Алкилирование анизола 2-метил-5-метокси-1-гексен-3-оном (I).
 В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, механической мешалкой и газоотводной трубкой, помещено 17,3 г (0,16 моля) анизола и 21,3 г (0,16 моля) хлористого алюминия. При интенсивном перемешивании и температуре ниже 0° к реакционной смеси по каплям добавлено 23,8 г (0,16 моля) 2-метил-5-метокси-1-гексен-3-она (I) [2], насыщенного 12 г (0,32 моля) хлористого водорода. После прибавления всего кетона реакционная смесь перемешивалась 3 часа при 20—22°. Затем содержимое колбы слито на ледяной раствор хлористого водорода. Органический слой экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды, промыт водой и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получены: I фракция—9,2 г (25,3%) 2-метил-5-(*n*-метоксифенил)-1-гексен-3-она (IIa), т. кип. 136—140° при 2 мм; n_D^{20} 1,5300; d_4^{20} 1,0274; MR_D найдено 65,58, вычислено 64,43. Найдено %: С 76,82; Н 8,19. C₁₄H₁₈O₂. Вычислено %: С 77,06; Н 8,25.

II фракция — 3 г (8,3%) 1,5-бис-(*n*-метоксифенил)-2-метилгексана-3 (IIIa), т. кип. 208—212° при 2 мм; n_D^{20} 1,5485; d_4^{20} 1,0692; MR_D найдено 96,92, вычислено 95,27. Найдено %: С 77,29; Н 8,14. $C_{21}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 77,30; Н 7,97.

Аналогично протекает реакция с пропенилизопропенилкетонам (IV) с выходами I фракции 24,6% и II фракции — 9,2%.

Алкилирование пропилового эфира *o*-крезола 2-метил-5-метокси-1-гексен-3-оном (I). Вышеописанным способом из 15 г (0,1 моля) пропилового эфира *o*-крезола, 13,36 г (0,1 моля) хлористого алюминия, 14,2 г (0,1 моля) кетона (I) получены: I фракция — 6,4 г (24,6%) 2-метил-5-(*m*-метил-*n*-пропоксифенил)-1-гексен-3-он (IIб), т. кип. 172—174° при 4 мм; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,9999; MR_D найдено 79,68, вычислено 78,29. Найдено %: С 78,80; Н 9,12. $C_{17}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 78,46; Н 9,23.

II фракция — 2,6 г (6,3%) 1,5-бис-(*m*-метил-*n*-пропоксифенил)-2-метилгексана-3 (IIIб), т. кип. 214—218° при 3 мм. Найдено %: С 79,00; Н 8,74. $C_{27}H_{36}O_2$. Вычислено %: С 79,02; Н 9,26.

2-Метил-5-(*n*-метоксифенил)-гексанон-3 (V). а) Аналогичным образом 11,9 г (0,11 моля) анизола алкилировалось 14,8 г (0,11 моля) 2-метил-5-метоксигексана-3 (VI) [2] в присутствии 13,36 г (0,1 моля) хлористого алюминия и 8,03 г (0,22 моля) хлористого водорода. Получено 5,7 г (25,2%) 2-метил-5-(*n*-метоксифенил)гексана-3 (V), т. кип. 122—125° при 3 мм; n_D^{20} 1,5068.

б) 2 г 2-метил-5-(*n*-метоксифенил)-1-гексен-3-она (IIa) гидрировалось в присутствии платинового катализатора в среде абсолютного этанола. Получено 1,2 г (59,4%) 2-метил-5-(*n*-метоксифенил)гексана-3 (V), т. кип. 122—124° при 2 мм; n_D^{20} 1,5068; d_4^{20} 0,9958. MR_D найдено 65,72, вычислено 64,90. Найдено %: С 76,18; Н 9,21. $C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

Алкилирование анизола 1,5-диметоксиоктанона-3 (VII). По описанному выше методу из 10,8 г (0,1 моля) анизола, 13,36 г (0,1 моля) хлористого алюминия, 18,8 г (0,1 моля) 1,5-диметоксиоктанона-3 (VII) [4] и 7,3 г (0,2 моля) хлористого водорода получено: I фракция — 8,7 г (37,5%) 1-(*n*-метоксифенил)октен-4-она-3 (IXa), т. кип. 155—156° при 3 мм; n_D^{20} 1,5252; d_4^{20} 0,9946. MR_D найдено 71,50, вычислено 69,05. Найдено %: С 77,01; Н 8,85. $C_{15}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 77,58; Н 8,62.

II фракция — 3 г (8,8%) 1,5-бис-(*n*-метоксифенил)октанона-3 (Xб), т. кип. 204—205° при 2 мм; n_D^{20} 1,5372; d_4^{20} 1,0512. MR_D найдено 101,0, вычислено 99,89. Найдено %: С 77,28; Н 8,29. $C_{22}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 77,64; Н 8,23.

Алкилирование анизола 1,4-октадиен-3-оном протекает с 13,8%-ным выходом.

Алкилирование этилового эфира *o*-крезола 1,5-диметоксиоктанона-3 (VII). Из 13,6 г (0,1 моля) этилового эфира *o*-крезола,

13,36 г (0,1 моля) хлористого алюминия, 18,8 г (0,1 моля) 1,5-диметоксиктанона-3 (VII) и 7,3 г (0,2 моля) хлористого водорода получено: I фракция — 6,8 г (26,1%) 1-(*n*-этоксид-*m*-метилфенил)октен-4-она-3 (IXa), т. кип. 163—164° при 2 мм; n_D^{20} 1,5245; d_4^{20} 1,0062; M_{RD} найдено 79,16, вычислено 78,29. Найдено %: С 78,14; Н 9,29. $C_{17}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 78,46; Н 9,23.

II фракция — 1,7 г (4,2%) 1,5-бис(*n*-этоксид-*m*-метилфенил)октанона-3 (Xб), т. кип. 183—186° при 2 мм; n_D^{20} 1,5368. Найдено %: С 78,75; Н 9,43. $C_{26}H_{34}O_2$. Вычислено %: С 78,78; Н 9,09.

Алкилирование анизолы 3-метил-6-метокси-2-гептен-4-оном (XI). Из 10,8 г (0,1 моля) анизолы, 13,36 г (0,1 моля) хлористого алюминия, 15,6 г (0,1 моля) 3-метил-6-метокси-2-гептен-4-она (XI) [3] и 7,3 г (0,2 моля) хлористого водорода, аналогично описанному выше, получено 2,4 г (10,3%) 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)гептен-2-она-4 (XIIIa), т. кип. 155° при 5 мм; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 1,0382; M_{RD} найдено 68,53, вычислено 69,05. Найдено %: С 77,43; Н 9,20. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 77,58; Н 9,48.

Алкилирование анизолы 3-метил-2,5-гептадиен-4-оном (XII) протекает с выходом 23,4%.

Алкилирование этилового эфира о-крезола 3-метил-6-метокси-2-гептен-4-оном (XI). Аналогично, из 9,5 г (0,07 моля) этилового эфира о-крезола, 9,3 г (0,07 моля) хлористого алюминия, 11,6 г (0,07 моля) 3-метил-6-метокси-2-гептен-4-она (XI) и 5,1 г (0,14 моля) хлористого водорода получено 4,6 г (28,7%) 3-метил-6-(*n*-этоксид-*m*-метилфенил)гептен-2-она-4 (XIIIб), т. кип. 156—160° при 3 мм, n_D^{20} 1,5390; d_4^{20} 1,0194. Найдено %: С 77,89; Н 9,85. $C_{17}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 78,46; Н 9,23.

Гидрирование 3-метил-6-метокси-2-гептен-4-она (XI). 17,4 г кетона (XI) гидрировалось в течение 20 часов под давлением водорода в 17 атм. в среде абсолютного спирта, в присутствии незначительного количества никелевого катализатора Ренея, протравленного платиновым катализатором. Получено 11,3 г (64,2%) 3-метил-6-метоксигептанона-4 (XV), т. кип. 70—73° при 10 мм; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,9058; M_{RD} найдено 46,15, вычислено 45,41. Найдено %: С 68,40; Н 11,29. $C_9H_{18}O_2$. Вычислено %: С 68,35, Н 11,39.

2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 155—157° (из спирта).

*3-Метил-6-(*n*-метоксифенил)гептанон-4 (XIV)*. а) 3,7 г (0,034 моля) анизолы алкилировалось 5,3 г (0,034 моля) кетона (XV) в присутствии 4,5 г (0,034 моля) хлористого алюминия и 2,5 г (0,07 моля) хлористого водорода в течение 25 часов при 17—20°. Получено 2 г (25,5%) 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)гептанона-4 (XIV), т. кип. 144—146° при 6 мм; n_D^{20} 1,5129.

б) 2 г 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)-гептен-2-она-4 (XIIIa) гидрировалось в присутствии платинового катализатора в среде абсолютного спирта. Получено 0,9 г (44,7%) 3-метил-6-(*n*-метоксифенил)гептанона-4 (XIV), т. кип. 131—132° при 2 мм; n_D^{20} 1,5133, d_4^{20} 1,0111;

MR_D найдено 69,60, вычислено 69,52. Найдено %: С 76,46; Н 9,17.
 C₁₅H₂₂O₂. Вычислено %: С 76,92, Н 9,40.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 21 XII 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXIV. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԿՈՐԹԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ԴԻՎԻՆԻԼ- ԵՎ β-ՄԵԹՕՔՍԻԹԻԼՎԻՆԻԿԵՏՈՆՆԵՐՈՎ

Ս. Չ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Ղ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ և Շ. Չ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է անիզոլի և օ-կրեզոլի պրոպիլային եթերի ալկիլումը մի շարք β-ալիֆատի-α,β-չհագեցած դիվինիլկետոններով, ալլումինումի քլորիդի օգնությամբ: Պարզվել է, որ նայած վինիլ խմբի անդակալիչների թվին, արոմատիկ կորիզի ալկիլման ժամանակ ստացվում են միա- և երկտեղակալված պրոդուկտներ: Մինթեզված միացությունների կառուցվածքն ապացուցված է հանդիպակած սինթեզի օգնությամբ: Մշակվել է արոմատիկ (չհագեցած) կետոնների սինթեզի ընդհանուր եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, С. К. Вардалетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 19, 876 (1966).
2. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 211.
3. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 532.
4. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 545.