

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955+547.385.2

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

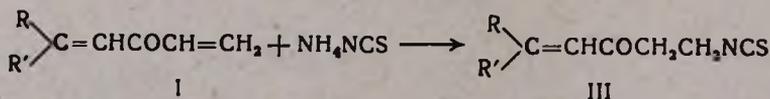
XVIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ РОДАНИСТОГО ВОДОРОДА
 К β,β -ДИАЛКИЛДИВИНИЛ- И β,β -ДИАЛКИЛВИНИЛ- β' -МЕТОКСИЭТИЛКЕТОНАМ
 В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Р. М. ХАЧАТРЯН, С. К. ПИРЕНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Показано, что β,β -диалкилдивинил- I и β,β -диалкилвинил- β' -метоксиэтилкетоны II присоединяют роданистый водород в присутствии серной кислоты с образованием β,β -диалкилвинил- β' -изотиоцианэтилкетонов III и β,β -диалкил- β' -изотиоцианэтил- β' -метоксиэтилкетонов IV, соответственно. Отщеплением метанола от метоксизотиоцианкетонов IV получены соответствующие β,β -диалкил- β' -изотиоцианэтилвинилкетоны V. Гидрированием метоксикетонов II получены соответствующие насыщенные метоксикетоны VI, которые, при взаимодействии с роданистым водородом образуют β,β -диалкилэтил- β' -изотиоцианэтилкетоны VII.

Известно, что дивинилкетоны и отвечающие им β -метоксикетоны присоединяют амины [1], спирты [2], формальдегид [3], мочевины [4] с образованием кетонов с различными функциональными группами. Известно также, что роданистый водород присоединяется к винилкетонам в присутствии серной или соляной кислоты [5].

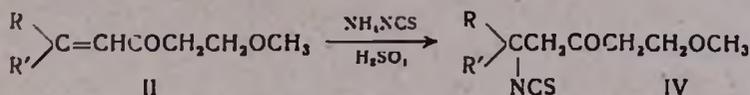
В настоящей статье описываются результаты исследований по изучению порядка и направленности присоединения роданистого водорода к дивинил- I и β -метоксивинилкетонам II. Оказалось, что при комнатной температуре, в присутствии серной кислоты роданистый водород присоединяется исключительно по незамещенной винильной группе дивинилкетона I.



$R=R'=CH_3$; $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$; R и $R'=C_2H_5$, пентаметилен.

Строение β -изотиоцианэтилвинилкетонов III доказано с помощью ИК спектров: обнаружены интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний сопряженной карбонильной группы (1690 см^{-1}) с замещенной двойной связью (1630 см^{-1}), изотиоциановой группы (1210 см^{-1}); не найдены частоты, характерные для незамещенной винильной группы.

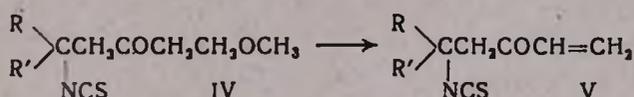
Аналогичным образом протекает реакция присоединения роданистого водорода к β,β -диалкилвинил- β' -метоксиэтилкетонам II. Однако, в данном случае, присоединение роданистого водорода происходит к замещенной винильной группе метоксикетона II с образованием соответствующих β -изотиоцианэтил- β' -метоксиэтилкетонов IV.



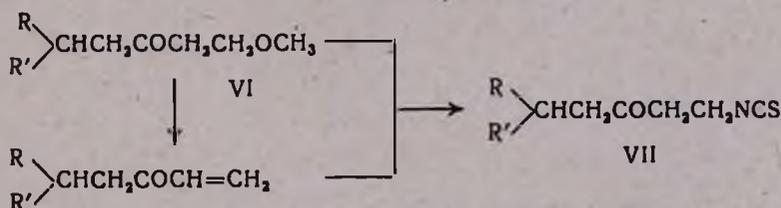
В ИК спектрах кетонов IV обнаружены полосы поглощения карбонильной (1710 см^{-1}), эфирной ($980, 1100, 1200 \text{ см}^{-1}$) и изотиоциановой (2100 см^{-1}) групп.

Наличие изотиоциановой группы в синтезированных кетонах подтверждено также качественной реакцией с аммиачным раствором азотнокислого серебра в спирте (образование сульфида серебра).

При перегонке β -метоксиизотиоцианкетонов IV, в присутствии *п*-толуолсульфокислоты отщепляется одна молекула метанола с образованием ожидаемых β,β -диалкил- β -изотиоцианэтилвинилкетонов V.



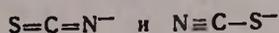
Интересно отметить, что роданистый водород к непредельному изотиоцианкетону V в аналогичных условиях неспособен присоединяться. Нам не удалось получить соответствующие насыщенные изотиоцианкетоны VII гидрированием не насыщенных изотиоцианкетонов III над Pt-катализатором, при нормальных условиях. Синтез кетонов VII осуществлен присоединением роданистого водорода к насыщенным метоксикетонам VI [6]. В вышеописанных условиях эта реакция протекает с осмолением, а в эфирном растворе—успешно.



Строение кетонов VII доказано спектральным методом. В ИК спектрах обнаружены частоты, характерные для карбонильной (1715 см^{-1}) и изотиоциановой (2100 см^{-1}) групп.

Реакция присоединения роданистого водорода к приведенным кетонам, по-видимому, происходит путем нуклеофильной атаки β -углеродного атома α,β -непредельного кетона отрицательно заряженным концом диполя аниона $S=C=N^-$. В результате этого, в качестве продуктов реакции получают соответствующие изотиоцианкетоны, а не изомерные им тиоцианкетоны, образование которых можно было бы

ожидать, исходя из возможности существования двух изомерных форм роданистого водорода.



Не исключена также возможность образования сначала тиоцианкетон, которые в дальнейшем изомеризуются в соответствующие изотиоцианкетон. Эта изомеризация, по-видимому, облегчается наличием в β -положении сильно поляризованной карбонильной группы. Такой изомеризации может способствовать и высокая температура перегонки.

Экспериментальная часть

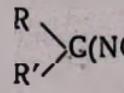
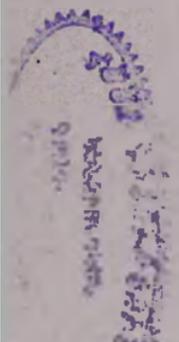
Присоединение роданистого водорода. Смесь 30%-ной серной кислоты, соответствующего кетона и роданистого аммония перемешивалась при 20° в течение требуемого времени. Затем органический слой отделялся, экстрагировался эфиром, нейтрализовался поташом и высушивался сульфатом магния. При перегонке эфирного экстракта получался соответствующий изотиоцианкетон. Условия опытов и количества исходных кетон, роданистого аммония, серной кислоты, а также выходы полученных веществ приведены в таблице 1. Некоторые константы полученных β, β -диалкилвинил- β' -изотиоцианэтил — III, β, β -диалкилизотиоцианэтил- β' -метоксиэтил — IV и β, β -диалкилэтил- β' -изотиоцианэтилкетон VII приведены в таблицах 2, 3 и 4 соответственно.

Таблица I

Исходный кетон	Количество исходного кетона, моли	Количество NH_4NCS , моли	Количество 30%-ной H_2SO_4 , г	Растворитель (эфир), мл	Продолжительность реакции, часы	Выход полученного вещества.	
						г	%
I R=R'=CH ₃	0,15	0,15	26	—	6,5	13,5	53,25
R=CH ₃ , R'=C ₂ H ₅	0,032	0,05	5	—	6	2,4	40,00
R=R'=C ₂ H ₅	0,029	0,058	6	—	14	3,5	61,30
R и R'=(CH ₂) ₅ —	0,18	0,25	30	—	18	13,0	34,55
R и R'=(CH ₂) ₅ —	0,19	0,27	30	—	35	20,0	49,50
II R=R'=CH ₃	0,16	0,06	10	—	5	6,4	53,87
R=CH ₃ , R'=C ₂ H ₅	0,11	0,15	25	—	11	14,2	60,60
R=R'=C ₂ H ₅	0,072	0,10	10	—	8	7,7	46,46
R и R'=(CH ₂) ₅ —	0,033	0,04	4	—	20	4,5	56,67
VI R=R'=CH ₃	0,023	0,06	8	20	27	3,6	61,85
R=CH ₃ , R'=C ₂ H ₅	0,054	0,11	10	20	21	4,5	45,22
R=R'=C ₂ H ₅	0,034	0,07	9	20	14	3,1	44,66
R и R'=(CH ₂) ₅ —	0,037	0,075	10	20	33	4,0	50,63



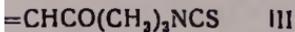
R	R'	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}
CH ₃	CH ₃	128 - 130/2	C ₈ H ₁₁ NOS	1,0920
CH ₃	C ₂ H ₅	118-119/1	C ₉ H ₁₃ NOS	1,0748
C ₂ H ₅	C ₃ H ₅	125-126/1	C ₁₀ H ₁₅ NOS	1,0712
Пентаметилен		138-140/1	C ₁₁ H ₁₅ NOS	1,1098



CH ₃	CH ₃	125-127/3	C ₉ H ₁₅ NO ₂ S	1,1053
CH ₃	C ₂ H ₅	134-136/4	C ₁₀ H ₁₇ NO ₂ S	1,0894
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	124 - 125/1.5	C ₉ H ₁₅ NO ₂ S	1,0526

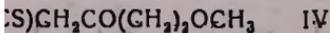
DA-10964.

Таблица 2

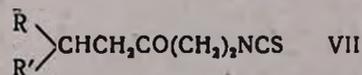


п ²⁰ _D	MR _D		А н а л и з. %					
	найдено	вычислено	най д е н о			в ы ч и с л е н о		
			С	Н	N	С	Н	N
1,5252	47,45	46,64	56,80	6,21	8,03	56,80	6,50	8,28
1,5115	51,05	51,03	58,97	7,44	7,89	59,01	7,10	7,65
1,5100	55,02	55,65	60,84	8,06	7,27	60,91	7,61	7,10
1,5300	58,16	58,07	63,18	7,16	6,82	63,11	7,18	6,70

Таблица 3

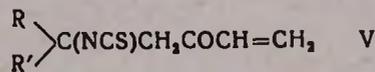


1,5032	53,77	53,36	53,80	7,38	6,82	53,73	7,46	6,96
1,5050	58,54	57,76	55,59	8,26	6,52	55,81	7,90	6,51
1,5022	64,21	62,60	57,40	8,00	6,41	57,64	8,29	6,11
1,5200	64,80	65,26	59,58	7,60	6,08	59,75	7,88	5,81



R	R'	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з, %					
						найде- но	вычис- лено	найде- но			вычис- лено		
								С	Н	Н	С	Н	Н
CH ₃	CH ₃	105—106/2	C ₈ H ₁₃ NOS	1,0442	1,4900	47,35	47,10	56,22	7,89	8,02	56,14	7,60	8,18
CH ₃	C ₂ H ₅	115—117/2	C ₉ H ₁₅ NOS	1,0251	1,4881	52,01	51,72	58,10	8,00	7,88	58,38	8,11	7,57
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	119—120/1,5	C ₁₀ H ₁₇ NOS	1,0350	1,4860	55,20	56,12	60,33	8,28	7,07	60,30	8,54	7,03
Пентаметилен		141—142/2	C ₁₁ H ₁₇ NOS	1,0808	1,5152	58,89	58,76	62,57	8,19	6,62	62,56	8,06	6,03

Таблица 5



R	R'	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	Выход, %	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		А н а л и з, %					
							найде- но	вычис- лено	найде- но			вычис- лено		
									С	Н	Н	С	Н	Н
CH ₃	CH ₃	115—116/2	C ₈ H ₁₁ NOS	66,5	1,0800	1,5251	47,95	46,64	56,49	6,73	8,17	56,80	6,50	8,28
CH ₃	C ₂ H ₅	122—123/2	C ₉ H ₁₃ NOS	58,2	1,0600	1,5161	52,15	51,26	58,95	7,00	7,50	59,01	7,10	7,65
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	125—126/2	C ₁₀ H ₁₅ NOS	54,9	1,0592	1,5137	55,96	55,65	60,57	7,95	7,50	60,91	7,61	7,10
Пентаметилен		142—143/3	C ₁₁ H ₁₅ NOS	67,3	1,1095	1,5300	57,90	58,07	62,88	7,00	6,46	63,11	7,18	6,70

Отщепление метанола от метоксиизотиоцианкетонов. Отщепление метанола проводилось при перегонке в небольшом вакууме метоксиизотиоцианкетонов IV с *n*-толуолсульфокислотой. Некоторые константы полученных β,β -диалкил- β -изотиоцианэтилвинилкетонов V приведены в таблице 5.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 XII 1967

ՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XVIII. ԲՈՂԱՆԱԶՐԱԾԵՒ ՄԻԱՑՈՒՄԸ β,β -ԴԻԱԿԻԼԴԻՎԻՆԻԼ- եվ β,β -ԴԻԱԿԻԼՎԻՆԻԼ-
- β' -ՄԵԹՕՔՍԻԹԻՎԻՆՍՈՆՆԵՐԻՆ ԾՄԲՐԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Բ. Մ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ եվ Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ β,β -դիալկիլդիվինիլ- I, β,β -դիալկիլ-
վինիլ- β' -մեթօքսիկետոնները II, ծծմբական թթվի ներկայությամբ ռոդանա-
չրածին են միացնում, առաջացնելով համապատասխանաբար β,β -դիալկիլ-
վինիլ- β' -իզոթիոցիանէթիլ- III և β,β -դիալկիլ- β' -իզոթիոցիան - β -մեթօք-
սիէթիլկետոններ IV: Վերջիններից մեթանոլ պոկելով ստացվել են համապա-
տասխան β,β -դիալկիլ- β -իզոթիոցիանէթիլվինիլկետոններ V: Մեթօքսիկե-
տոնները II քլ-կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելով ստացվել են հա-
մապատասխան մեթօքսիկետոնները VI: Վերջինները ռոդանաչրածին հետ ա-
ռաջացնում են β,β -դիալկիլէթիլ- β' -իզոթիոցիանէթիլկետոններ VII:

Ռեակցիայի պայմաններն ու ստացված միացությունների որոշ հաստա-
տունները բերված են 1—5 աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 137; И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 314.
2. И. Н. Назаров, В. М. Романов, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 453.
3. С. А. Вартамян, С. К. Пиреян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 19, 643 (1966).
4. С. А. Вартамян, С. К. Пиреян, Р. М. Хачатрян, Арм. хим. ж., 21, 177 (1968).
5. Пат. США 2.395.453 [С. А., 40, 3467 (1946)]: R. A. Mathes, F. D. Stewart, F. Sweedish, Jr, J. Am. Chem. Soc., 70, 1452 (1948); Б. В. Унковский, Л. А. Игнатова, М. М. Донская, М. Г. Зайцева, Проблемы орг. синтеза, Изд. „Наука“, Москва, 1965, стр. 202.
6. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 552.