

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИВИНИЛ-, β-АЛКОКСИЭТИЛВИНИЛ- И β,β'-ДИАЛКОКСИКЕТОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

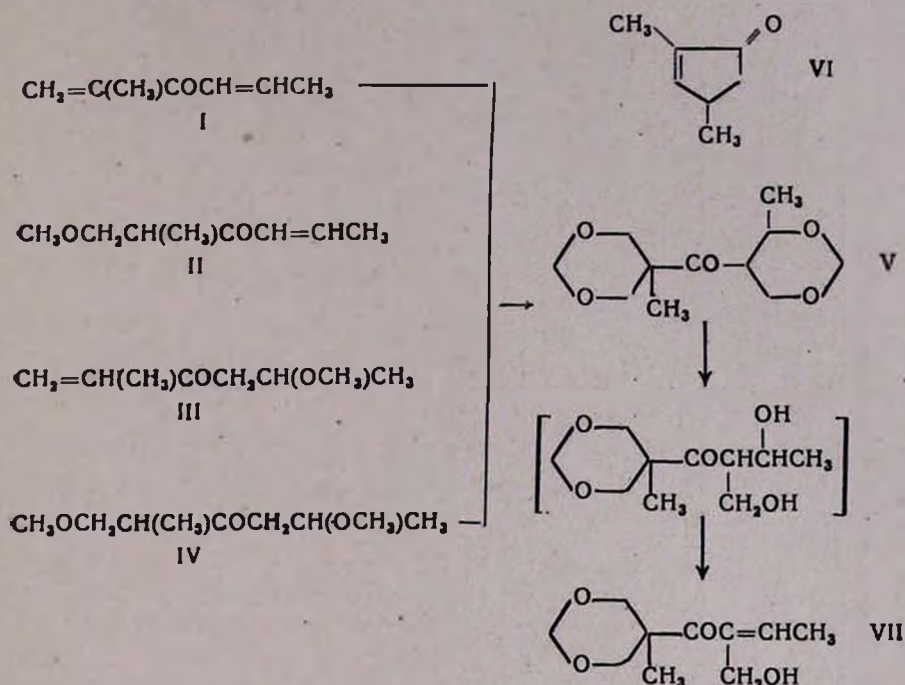
С. А. ВАРТАНЯН, С. К. ПИРЕНЯН и Р. В. ТОКМАДЖЯН

Показано, что дивинилкетон (I), β-метоксиэтилвинилкетон (II), (III) и β,β'-диметоксикетон (IV) вступают в реакцию конденсации с формальдегидом в присутствии 40%-ной серной кислоты при 60°, в течение 6 часов, с образованием *м*-диоксановых кетонов.

Ранее нами было установлено [1], что 5-метилгексадиен-1,4-он-3, 1-алкокси-5-метилгексен-4-он-3 и 1,5-диметокси-5-метилгексанон-3 вступают в реакцию конденсации с параформальдегидом или формалином в присутствии 40%-ной серной кислоты, образуя соответствующие *м*-диоксановые соединения.

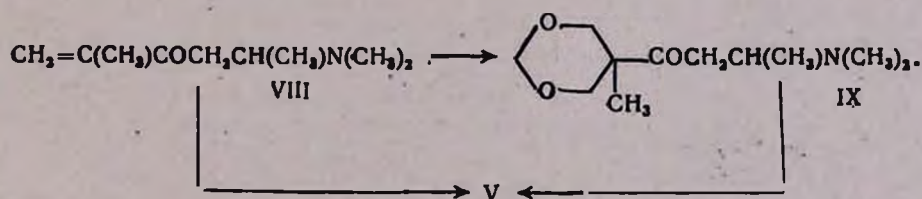
В настоящей работе показано, что дивинилкетон (I), β-метоксиэтилвинилкетон (II), (III) и β,β'-диметоксикетон (IV) также вступают в конденсацию с параформальдегидом при их нагревании с 40%-ной серной кислотой в течение 6 часов, при 60°, с образованием *бис-м*-диоксанового кетона (V). В ходе реакции обнаружены также циклопентенон (VI), который является продуктом циклизации дивинилкетона (I), и в небольшом количестве *м*-диоксанный кетол (VII).

По-видимому, и в этом случае первоначальным актом реакции является отщепление метанола от метоксикетонов (II), (III) и (IV) с образованием дивинилкетона (I). Последний вступает в реакцию с формальдегидом, образуя *бис-м*-диоксанный кетон (V) и частично циклизуется в циклопентенон (VI). При проведении конденсации в течение 12 часов содержание кетола (VII) в реакционной смеси увеличивается, а кетона (V) — уменьшается. Образование кетола (VII), по всей вероятности, происходит через гидролиз *бис-м*-диоксанового кетона (V), с последующим отщеплением одной молекулы воды от промежуточно образовавшегося кетодиола, что нами доказано отдельным экспериментом:



В соединении (VII) обнаружена одна гидроксильная группа (по Церевитину). В нем найдены частоты сопряженной с карбонильной группой двойной связи (1650 см^{-1}), карбонильной группы (1700 см^{-1}) гидроксильной группы (в пределах $3350\text{—}3540 \text{ см}^{-1}$) и *м*-диоксанового кольца ($1070, 1090, 1170 \text{ см}^{-1}$).

β -Диметиламиноэтилвинилкетон (VIII), полученный при взаимодействии дивинилкетона (I) и метоксикетонов (II и III) с водным раствором диметиламина, также конденсируется с формальдегидом, образуя *м*-диоксанный аминокетон (IX) и бис-*м*-диоксанный кетон (V). *м*-Диоксанный аминокетон (IX), в свою очередь, в тех же условиях также конденсируется с формальдегидом, образуя бис-*м*-диоксанный кетон (V):



В этом случае цикlopентенон не получается и основным продуктом реакции является *м*-диоксанный аминокетон (IX).

При проведении конденсации в формалине метоксивинилкетоны (II) и (III), наряду с цикlopентенонем, бис-*м*-диоксанным кетоном (V) и *м*-диоксанным кетоном (VII), образуют метокси-*м*-диоксанные соединения (X) и (XI). Образование значительного количества цикlopентено-

Таблица

Результаты опытов, полученные при проведении конденсации с параформальдегидом при 60°C

Исходное вещество, г	Кол-во па- раформа, г	Кол-во 40% H ₂ SO ₄ , г	Продолжи- тельность реакции, часы	Кол-во по- лученного в-ва, г	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	n _D ²⁰	Выход, %	А н а л и з, %					
									н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
									С	Н	Н	С	Н	Н
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(I) 15	15	15	6	2,7 (VI)*	60/10	—	1,4670	18	—	—	—	—	—	—
				9,1 (V)**	121/2	99 (из эта- нола)	—	28,9	57,56	7,95	—	57,39	7,82	—
				1,6 (VII)***	132/2	—	1,4895	5,8	59,85	8,15	—	60,00	8,00	—
(II) 15	15	15	6	2,4 (VI)	—	—	—	20,7	—	—	—	—	—	—
				8,9 (V)				36,6						
				1,9 (VII)				9,0						
(II) 15	15	15	12	2,7 (VI)	—	—	—	23,3	—	—	—	—	—	—
				3,4 (V)				14,0						
				8,4 (VII)				39,8						
(III) 15	15	15	6	2,7 (VI)	—	—	—	23,3	—	—	—	—	—	—
				9,3 (V)				38,2						
				1,6 (VII)				7,6						
(III) 15	15	15	12	3,4 (VI)	—	—	—	29,3	—	—	—	—	—	—
				3,2 (V)				13,1						
				7,1 (VII)				33,6						
(IV) 15	15	15	6	1,8 (VI)	—	—	—	19,0	—	—	—	—	—	—
				8,9 (V)				44,8						
				2,4 (VII)				13,8						
(V) 15	15	15	6	5,3 (VII)	—	—	—	40,7	—	—	—	—	—	—

Продолжение таблицы I

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
(VIII) 15	15	15+10 з 100%-ной	4	1,4 (V) 16,8 (XII) 10,1 (IX)***	—	291 (из этанола)	—	6,3 — 48,5	— 40,18	— 6,49	— 3,85	— 40,33	— 6,72	— 3,92
(IX) 8	8	10+5 з 100%-ной	6	4,2 (V)	—	—	—	49	—	—	—	—	—	—
(X) 5	2,5	5	6	3,4 (V)	—	—	—	59,6	—	—	—	—	—	—
(XI) 5	2,5	5	6	3,1 (V)	—	—	—	54,5	—	—	—	—	—	—
(X) 5	—	15 мл 30%-ной NH(CH ₃) ₂	1	6,8 (XII) 4,1 (XIIa)****	—	305 (из этанола)	—	— 77	40,00 —	6,42 —	3,95 —	40,33 —	6,72 —	3,92 —
(XI) 3,8	—	10 мл 30%-ной HN(CH ₃) ₂	1	4,2 (XIII) 2,6 (IX)****	—	—	—	64,3	—	—	—	—	—	—

* Семикарбазон плавится при 168° [2].

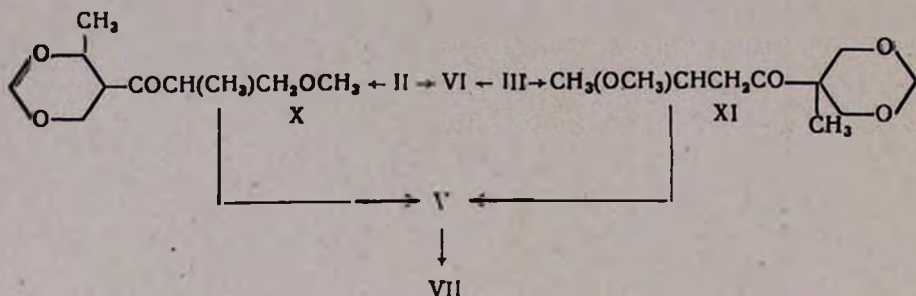
** 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 201° (из этанола). Найдено %: С 50,00; Н 5,30; N 13,83. C₁₇H₂₂N₄O₆. Вычислено %: С 49,75; Н 5,36; N 13,66.

*** Одна гидроксильная группа (по Церевитинову); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 148° (из этанола). Найдено %: С 50,15; Н 5,08; N 14,65. C₁₈H₂₀N₄O₇. Вычислено %: С 50,52; Н 5,26; N 14,73.

**** Выходы вычислены, исходя из йодметилатов.

на и сравнительно низкий выход метокси-*м*-диоксанов (X) и (XI) свидетельствуют о том, что и в этом случае имеет место отщепление метанола и образование дивинилкетона (I), часть которого циклизуется, а часть превращается в соединения (V) и (VII).

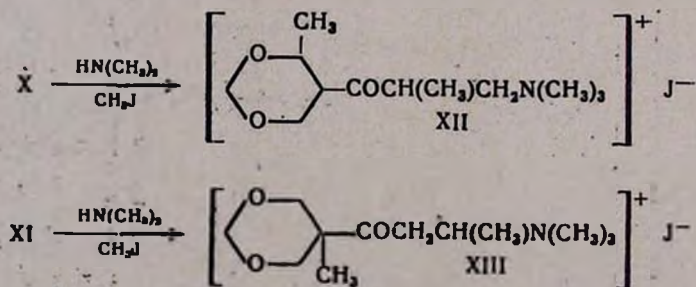
При более длительном времени реакции (12 часов) выход алкокситонов (X) и (XI) и *бис-м*-диоксанового кетона (V) уменьшается, а выход кетола (VII) увеличивается:



Образование метокси-*м*-диоксановых кетонов (X) и (XI) объясняется тем, что в слабнокислом растворе отщепление метанола от метоксикетонов (II) и (III) и от метокси-*м*-диоксановых кетонов (X) и (XI) происходит труднее, чем в сильнокислой среде. При более длительном нагревании метанол уже отщепляется от соединений (X) и (XI), и образовавшиеся промежуточные *м*-диоксановые винилкетоны реагируют с формальдегидом, образуя *бис-м*-диоксановый кетон (V). Отдельными опытами показано, что метокси-*м*-диоксановые соединения (X) и (XI) в тех же условиях конденсируются с формальдегидом, образуя кетон (V).

При проведении конденсации аминокетона (VIII) в формалине также происходит частичное отщепление диметиламина и образуется дивинилкетон (V), так как в продуктах реакции обнаружено значительное количество циклопентенона (VI) (см. табл. 2).

Взаимодействием диметиламина с метокси-*м*-диоксановыми кетонами (X) и (XI) получают соответствующие *м*-диоксановые аминокетоны (IX), (XIIa), которые, вследствие их осмоления при перегонке, были выделены в виде йодметилатов (XII) и (XIII):



Таким путем полученный продукт (XIII) оказался идентичным с йодметилатом соединения (IX), синтезированного из β-диметиламиноэтилви-

Таблица 2

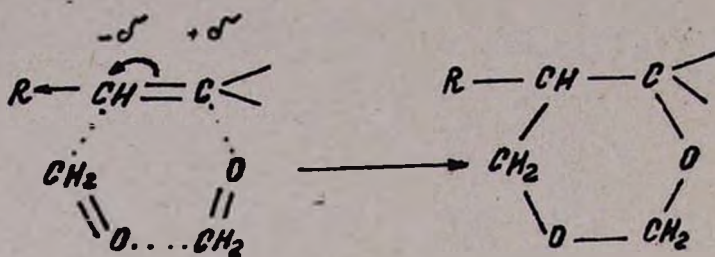
Результаты опытов, полученные при проведении конденсации в 75 мл 24%-ного формалина при 60°C

Исходное вещество, г	Кол-во H_2SO_4 , г	Продолжительность реакции, часы	Кол-во полученного вещества, г	Т. кип. °C/мм	n_D^{20}	Выход, %	А н а л и з, %			
							найдено		вычислено	
							С	Н	С	Н
(I) 15	6	6	5,6 (VI)	—	—	37,33				
			7,9 (V)			25,20				
			0,8 (VII)			2,93				
(I) 15	6	12	5,0 (VI)			33,33				
			5,1 (V)			16,26				
			5,9 (VII)			21,61				
(II) 15	6	6	3,1 (VI)	97/2	1,4650	26,67	60,02	9,06	59,40	8,91
			5,9 (X)*			27,64				
			3,5 (V)			14,40				
			1,4 (VII)			6,63				
(II) 15	6	12	2,7 (VI)			23,23				
			3,5 (V)			14,40				
			8,4 (VII)			39,77				
(III) 15	6	6	2,1 (VI)	93/2	1,4670	18,10	60,00	9,04	59,40	8,91
			5,5 (XI)**			25,77				
			4,7 (V)			19,34				
			1,2 (VII)			5,70				
(III) 15	6	12	3,5 (VI)			30,10				
			3,2 (V)			13,20				
			7,1 (VII)			33,61				
(VIII) 15	14	8	2,7 (VI)			25,40				
			5,2 (V)			23,40				
			1,9 (VII)			9,8				
			6,9 (XIII)			—				
			4,15 (IX)			20,0				

* 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 142° (из этанола). Найдено %: N 14,36.
 $C_{10}H_{11}N_4O_7$. Вычислено %: N 14,65.

** 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 149° (из этанола). Найдено %: N 14,71.
 $C_{10}H_{11}N_4O_7$. Вычислено %: N 14,65.

нилкетона (VIII) при его конденсации с формальдегидом. По всей вероятности, реакция формальдегида с указанными соединениями протекает следующим образом:



где: $R = -COCH_2CH_2OR'$, $-COCH=CH_2$; $-COCH_2CHN<$.

Продукты, полученные разными путями, оказались идентичными. Кристаллические продукты идентифицированы с помощью смешанных проб. Опыты проводились как описано ранее [1].

Результаты опытов, а также анализы полученных соединений и их температуры плавления приведены в таблицах 1 и 2.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 V 1967

ՀԱՊԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

IV. ՊԱՐԱՆՈՐՄԱԴԻԶԻԴԻ ՌԵԱԿՏԻԱՆ ԴԻՎԻՆԻԼ, β -ԱԿՈՔՍԻԹԻԼՎԻՆԻԼ և β,β' -ԴԻԱԿՈՔՍԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ԾՄՄԱԿԱՆ ԲԲՎԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ԹՈՔՄԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նույն է տրված, որ (I) դիվինիլկետոնը, (II, III) β -մեթօքսիկետոնները և (IV) β,β' -դիմեթօքսիկետոնը 60° -ում, 6 ժամվա ընթացքում 40%-անոց ծծմբական թթվի ներկայությամբ ֆորմալդեհիդի հետ տաքացնելիս առաջացնում են բիս-մ-դիօքսանային կետոն (V) և մ-դիօքսանային կետոն (VII), Յորմալինում (II և III) մեթօքսիկետոնները հիմնականում առաջացնում են մեթօքսի-մ-դիօքսանային կետոններ (X և XI): Միևնույն ժամանակ ռեակցիոն խառնուրդում առաջանում է նաև ցիկլոպենտենոն (VI):

Փորձերի պայմաններն ու արդյունքները, ինչպես նաև ստացված միացությունների և նրանց մի քանի բյուրեղական ածանցյալների անալիզն ու որոշ ֆիզիկական հաստատությունները բերված են 1 և 2 աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 21, 401 (1968).
2. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 65.