

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944.92 + 547.38

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХІХ. ПРИСОЕДИНЕНИЕ РОДАНИСТОГО ВОДОРОДА К ДИВИНИЛКЕТОНАМ И МЕТОКСИВИНИЛКЕТОНАМ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

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

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

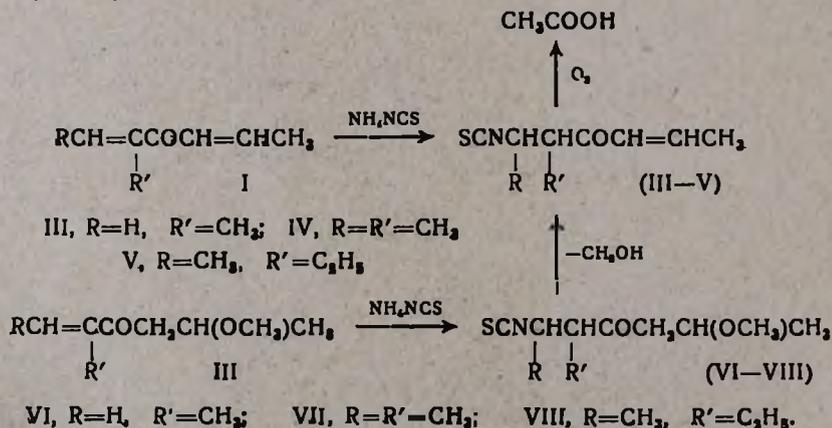
Исследована реакция присоединения роданистого водорода к дивинилкетонам и метоксивинилкетонам различного строения и установлена структура продуктов присоединения.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами было показано, что роданистый водород в присутствии серной кислоты присоединяется к β,β -диалкилдивинил- и β,β -диалкилвинил- β' -метоксиэтилкетонам, образуя соответствующие β -изотиоцианэтилвинилкетоны и β -изотиоцианэтил- β' -метоксиэтилкетоны, соответственно [1].

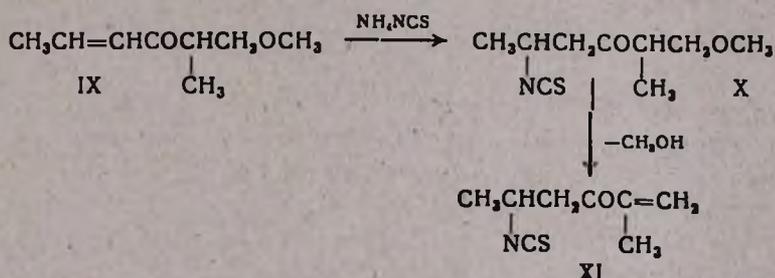
Настоящее сообщение посвящено изучению реакции присоединения роданистого водорода к другим, более замещенным дивинилкетонам (I), и отвечающим им метоксивинилкетонам (II), полученным известным путем [2].

Установлено, что в случае тризамещенных дивинилкетонов роданистый водород присоединяется, в основном, по наиболее замещенной винильной группе с образованием соответствующих изотиоцианкетонов (III—V).

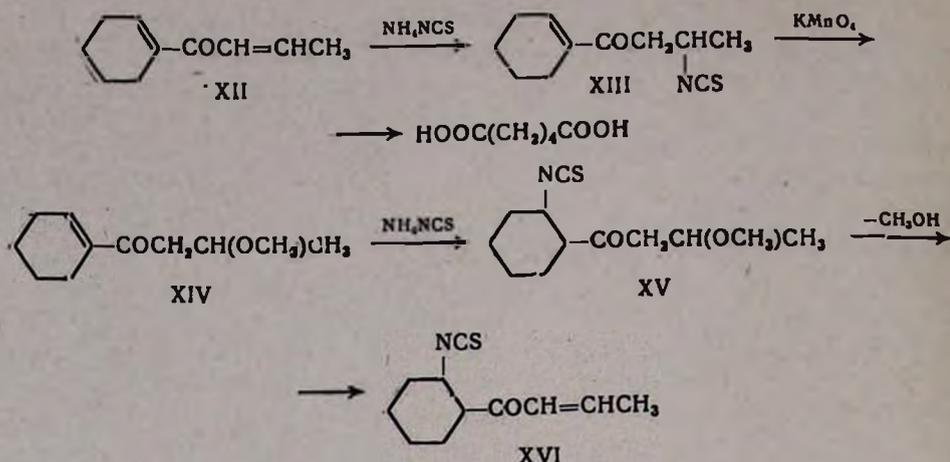


Порядок присоединения роданистого водорода к дивинилкетонам и строение полученных соединений доказаны с помощью ИК спектров и некоторых химических превращений. В ИК спектрах соединений (III—V) обнаружены интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний карбонильной группы (1670 см^{-1}), сопряженной с замещенной двойной связью (1630 см^{-1}), и изотиоциангруппы ($2100—2200\text{ см}^{-1}$). Не обнаружены частоты, характерные для изопропенильной группы в случае изотиоцианкетона (III).

Структура изотиоцианкетонов (III—V) подтверждена также встречным синтезом — присоединением роданистого водорода к соответствующим метоксивинилкетонам (II) и последующим отщеплением метанола от полученных при этом метоксиизотиоцианкетонов (VI—VIII). Полученные обоими путями изотиоцианкетоны (III—V) оказались идентичными. Строение изотиоцианкетона (III) подтверждает и его озонирование. При этом удалось выделить только уксусную кислоту, что подтверждает строение пропенил- α -метил- β -изотиоцианэтилкетона (III). Изотиоцианкетон (XI), полученный присоединением роданистого водорода к метоксикетону (IX) и последующим отщеплением метанола от образовавшегося метоксиизотиоцианкетона (X), не оказался идентичным изотиоцианкетону (III).



В ИК спектре соединения (XI) обнаружены интенсивные полосы поглощения в области валентных колебаний сопряженной карбонильной (1660 см^{-1}), незамещенной винильной (3100 см^{-1}) и изотиоциан ($2100—2200\text{ см}^{-1}$) групп, но не обнаружены частоты, характерные для двузамещенной двойной связи. В случае Δ' -циклогексенилпропенилкетона (XII) роданистый водород присоединяется по месту двойной связи пропенильной группировки и образует изотиоцианкетон (XIII), строение которого доказано окислением его перманганатом калия в адипиновую кислоту. К β -метоксипропенил- Δ' -циклогексенилкетону (XIV) роданистый водород присоединяется по двойной связи циклогексенового кольца, давая соответствующий метоксиизотиоцианкетон (XV). Отщеплением метанола от последнего *p*-толуолсульфокислотой получен изотиоцианкетон (XVI), не идентичный с (XIII), полученным присоединением роданистого водорода к кетону (XII).



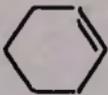
В ИК спектрах β -метоксиизотиоцианкетонов (VI—VIII), (X) и (XV) обнаружены полосы поглощения в области валентных колебаний карбонильной (1710 см^{-1}), эфирной ($1100\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$) и изотиоциан ($2100\text{—}2200 \text{ см}^{-1}$) групп. Все вышеописанные кетоны с 1,4-динитрофенилгидразином и семикарбазидом не образуют кристаллических производных.

Экспериментальная часть

Присоединение роданистого водорода. Смесь 18 г 30%-ного водного раствора серной кислоты, 7,6 г роданистого аммония и 0,1 моля соответствующего кетона перемешивалась при 20° в течение 8—20 часов (в зависимости от строения кетона). Затем органический слой отделялся, водный слой экстрагировался эфиром, нейтрализовывался поташем и высушивался сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

Отщепление метанола из метоксиизотиоцианкетонов (VI—VIII), (X) и (XV) проводилось как описано ранее [1]. Константы полученных изотиоцианкетонов (III—V) хорошо совпадали с константами известных образцов, синтезированных путем присоединения роданистого водорода к дивинилкетонам (I) (см. табл.).

Озонирование 1-изотиоциан-2-метилгексен-4-она-3 (III). В смесь 8,5 г 1-изотиоциан-2-метилгексен-4-она-3 (III) и 45 мл сухого хлороформа, охлажденную до $0\text{—}2^\circ$, в течение 14 часов пропускался озонированный кислород со скоростью 5 л/час. После удаления хлороформа к озониду добавлялось 30 мл воды и 15 мл пергидроля, смесь перемешивалась при $50\text{—}60^\circ$ в течение 4 часов. Затем смесь нейтрализовывалась поташем, водный раствор солей органических кислот выпаривался досуха на водяной бане, подкислялся концентрированной соляной кислотой. Кислоты экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния. После удаления растворителя получено

Вещество	R	R'	R''	Молекулярная формула
III	H	CH ₃	CH ₃ CH=CH	C ₈ H ₁₁ ÖNS
IV	CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH=CH	C ₉ H ₁₃ ONS
V	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ CH=CH	C ₁₀ H ₁₅ ONS
VI	H	CH ₃	CH ₃ CH(OCH ₃)CH ₂	C ₉ H ₁₅ O ₂ NS
VII	CH ₃	CH ₃	CH ₃ CH(OCH ₃)CH ₂	C ₁₀ H ₁₇ O ₂ NS
VIII	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ CH(OCH ₃)CH ₂	C ₁₁ H ₁₉ O ₂ NS
X	CH ₃	H	CH ₃ OCH ₂ CH(CH ₃)	C ₉ H ₁₅ O ₂ NS
XI	CH ₃	H	CH ₂ =C(CH ₃)	C ₈ H ₁₁ ONS
XIII	CH ₃	H		C ₁₁ H ₁₅ ONS
XV	пента- метилен		CH ₃ CH(OCH ₃)CH ₂	C ₁₂ H ₁₉ O ₂ NS
XVI	пента- метилен		CH ₃ CH=CH	C ₁₁ H ₁₃ ONS

SCNCHCOR'

$$\begin{array}{c} | \quad | \\ R \quad R' \end{array}$$

Таблица

Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		А н а л и з. %					
				найде- но	вычис- лено	найде- но			вычислено		
						С	Н	Н	С	Н	Н
60,3	101—102/1	1,5170	1,0800	47,56	46,64	56,48	6,81	8,21	56,80	6,50	8,28
61,0	110—111/2	1,5284	1,0845	51,93	51,25	58,66	7,36	7,91	59,02	7,10	7,65
46,7	116—117/2	1,5200	1,0512	56,96	55,87	60,70	7,57	7,20	60,91	7,61	7,10
57,7	114—115/1	1,5085	1,1190	53,60	53,36	53,09	7,44	7,21	53,53	7,46	6,96
41,1	108—109/1	1,5060	1,0789	59,21	57,98	55,92	8,12	6,31	55,81	7,90	6,51
46,8	117—118/1	1,5030	1,0790	62,70	62,60	57,75	8,10	6,30	57,64	8,30	6,11
49,4	122—124/3	1,4978	1,0795	54,56	53,36	53,69	7,78	7,21	53,23	7,46	6,96
70,6	96—98/2	1,5248	1,0982	47,15	46,64	57,00	6,72	8,30	56,80	6,50	8,28
40,5	154—156/3,5	1,5497	1,1232	59,25	58,30	62,91	7,22	6,38	63,16	7,18	6,70
53,4	155—156/3	1,5280	1,1537	64,32	65,02	59,95	7,82	6,30	59,75	7,88	5,81
87,9	134—136/2	1,5377	1,1105	58,07	58,30	63,20	7,29	6,44	63,16	7,18	6,70

1,5 г фракции, кипящей при 110—112°, соответствующей уксусной кислоте; серебряная соль 0,00515 г. Получено 0,00327 г серебра. Найдено %: Ag 63,49. $C_2H_3O_2Ag$. Вычислено %: Ag 64,46.

Окисление β -изотиоцианпропил-1-циклогексеникетона (XIII). Смесь 8,5 г изотиоцианкетона (XIII) и 120 мл воды при интенсивном перемешивании охлаждалась до 5°, затем порциями в течение 4 часов добавлялось 19 г порошкообразного перманганата калия. На следующий день смесь перемешивалась еще 3 часа и была отфильтрована; осадок промывался несколько раз горячей водой и экстрагировался эфиром. Водный раствор солей органических кислот выпаривался на водяной бане досуха, подкислялся концентрированной соляной кислотой и тщательно экстрагировался эфиром. После удаления эфира выпали белые кристаллы адипиновой кислоты; т. пл. 150—151° (из эфира), что совпадает с литературными данными [3].

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XIX. ԲՈՂԱՆԱԶՐԱԾՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ԴԻՎԵՐԿԵՏՈՆԵՐԻՆ ԵՒ ՄԹՕՔՍԻԿԻՆԿԵՏՈՆԵՐԻՆ ՄՏՄՐԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Բ. Մ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐԵՆՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ս մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է ժծմբական թթվի ներկալուծլամբ ոռդանաջրածնի միացման ոեակցիան տեղակալված դիվինիլկետոնների (I) և նրանց համապատասխանող մեթոքսիդինիլկետոնների (II) հետ: Գոլանում են համապատասխան իզոթիոցիանվինիլկետոններ (III—V), (XIII) և մեթոքսիդոթիոցիանկետոններ (VI—VIII), (X), (XV), Վերջիններից ալտոլուլսուլֆոթթվի ներկալուծլամբ մեթանոլ պոկելով ստացվել են իզոթիոցիանվինիլկետոններ՝ (VI—VIII), մեթոքսիդոթիոցիանկետոններից ստացվել են (III—V) իզոթիոցիանվինիլկետոններ, իսկ (X և XV) մեթոքսիդոթիոցիանկետոններից՝ (XI և XVI) իզոթիոցիանվինիլկետոններ:

Ստացված միացութլուճների որոշ հաստատունները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Хачатрян, С. К. Пиренян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 21, 837 (1968).
2. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 532.
3. Краткий справочник химика, изд. третье, ИХЛ, Москва, 1954, стр. 162.