

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXVII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПАРАФОРМАЛЬДЕГИДА С ДИВИНИЛ-β-МЕТОКСИПРОПИЛВИНИЛ-, β-ДИМЕТИЛАМИНОПРОПИЛВИНИЛКЕТОНАМИ И ЦИКЛОПЕНТЕНОНАМИ В ПРИСУТСТВИИ 40%-НОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

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

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

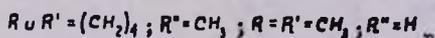
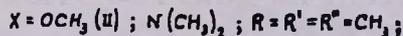
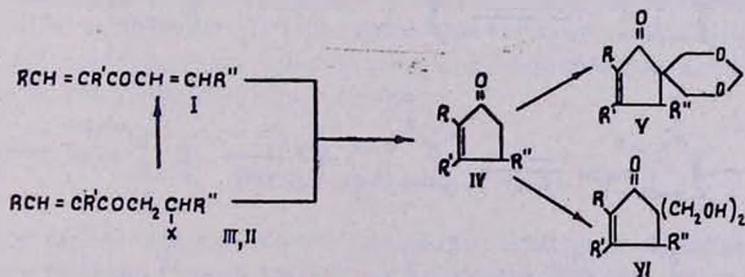
Поступило 3 VI 1970

Дивинилкетоны (I), β-метоксипропилвинилкетоны (II), β-диметиламинопропилвинилкетоны (III) и циклопентеноны (IV) вступают в реакцию конденсации с параформальдегидом в присутствии 40%-ной серной кислоты при 100° с образованием *м*-диоксановых циклопентенонов (V).

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Благодаря способности дивинил-, β-алкоксиэтилвинил-, β,β-диалкоксиэтил- и β-диметиламиноэтилвинилкетонов вступать в конденсацию с формальдегидом в присутствии кислых агентов, нами был синтезирован целый ряд ранее неизвестных и труднодоступных *м*-диоксановых и *бис*-*м*-диоксановых соединений [1—3].

В настоящей работе установлено, что дивинилкетоны (I), β-метокси- (II) и β-диметиламинопропилвинилкетоны (III) вступают в конденсацию с параформальдегидом при нагревании с 40%-ной серной кислотой в течение 6 часов при 100°, образуя смесь *м*-диоксановых соединений (V), диоксиметилциклопентенонов (VI) и циклопентенонов (IV), являющихся продуктами циклизации дивинилкетонов.

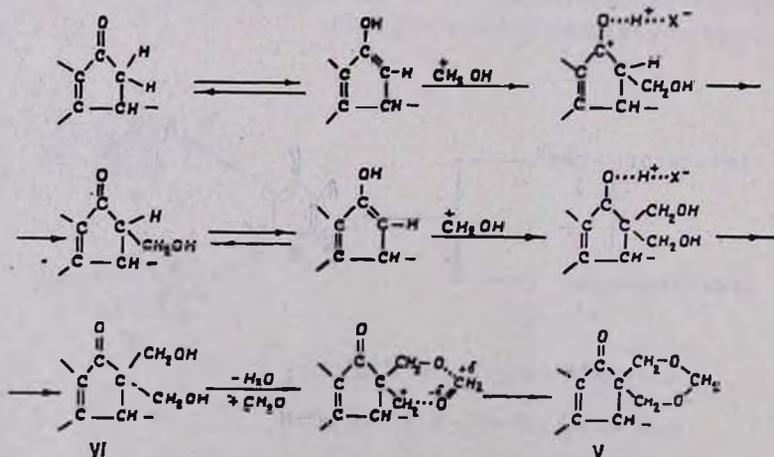


При проведении реакции в течение 12 часов в реакционной смеси циклопентеноны отсутствуют, уменьшаются выходы диоксиметилциклопентенонов и увеличиваются выходы *m*-диоксановых соединений. При проведении реакции в течение 20 часов единственными продуктами реакции являются *m*-диоксановые циклопентеноны (V). Эти факты свидетельствуют о том, что первоначальным актом конденсации является присоединение параформальдегида к IV с образованием циклопентеноновых и диоксиметиленовых соединений. Последние, по-видимому, дальше реагируют с молекулой формальдегида, превращаясь в *m*-диоксаны. Доказательством этого предположения является конденсация параформальдегида с циклопентенонами, полученными по методу Назарова [4—6], а также выделенными нами из реакционной смеси и хроматографически очищенными циклопентенонами. Очищение велось методом тонкослойной хроматографии с использованием Al_2O_3 (фракция 25 меш, II степени активности) в качестве абсорбента и смеси бензол—эфир (3,5 : 1,5) в качестве растворителя; для циклопентенона IV ($R=R'=\text{R}''=\text{CH}_3$) $R_f=0,75$, а для IV [$R''=\text{CH}_3$, R и $R'=(\text{CH}_2)_1$] $R_f=0,62$. Ранее выделенный нами циклопентенон VI [3] имел $R_f=0,77$.



Продукты конденсации в обоих случаях оказались идентичными.

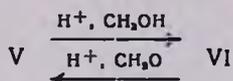
Образование *m*-диоксановых циклопентенонов происходит, по-видимому, через ряд стадий по следующему предполагаемому механизму. Сначала исходные I, II и III (последние после отщепления спирта и амина) в условиях реакции циклизируются в IV. Благодаря наличию карбонильной группы в сильноокислой среде за счет енолизации образуется нуклеофильный центр, способствующий замещению двух атомов водорода у α -углеродного атома в циклопентенонах на метилольные группы с образованием VI. При длительном проведении реакции все соединения VI, постепенно дегидратируясь присоединяют молекулу формальдегида, образуя V по схеме:



Предложенный механизм хорошо согласуется с полученными нами данными. Так, при проведении реакции в течение 1,5—2 часов основными продуктами являются циклопентеноны, а в течение 4—6 часов количество последних резко уменьшается, но с достаточно хорошими выходами образуются диоксиметилциклопентеноны и незначительное количество *m*-диоксановых циклопентенонов. При проведении реакции в течение 20 часов единственными продуктами реакции, как уже отмечалось, являются *m*-диоксановые циклопентеноны.

Выделенные из реакционной смеси диоксиметилциклопентеноны подвергнуты хроматографической очистке по вышеописанному методу (абсорбент Al_2O_3 той же фракции и активности, растворитель бензол—эфир, 1,7 : 1,3); для соединения VI ($R=R'=R''=CH_3$), $R_f = 0,55$, для VI [R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=Cl_2$], $R_f = 0,65$ и IV (R и $R'=CH_3$, $R''=H$), $R_f = 0,72$ и введены в реакцию Принса.

Единственными продуктами конденсации оказались *m*-диоксановые циклопентеноны, идентичные *m*-диоксановым соединениям V. Для подтверждения строения соединений V *m*-диоксановые кольца указанных продуктов были расщеплены по известному методу [7] и выделены с 30—40% выходами диоксиметилциклопентеноны VI. Последние в свою очередь были введены в конденсацию с параформальдегидом и вновь получены соответствующие *m*-диоксановые циклопентеноны.



Строение полученных соединений доказано спектральным анализом и химическим путем. Циклопентеноны IV идентифицированы в виде кристаллических производных [4—6]. В соединениях VI обнаружены две гидроксильные группы (по Цереветинovu). В них найдены частоты сопряженной с карбонильной группой двойной связи (1650 см^{-1}), карбонильной группы (1700 см^{-1}), гидроксильной группы (в пределах $3350\text{—}3540\text{ см}^{-1}$). В *m*-диоксановых циклопентенонах V обнаружены полосы поглощения при частотах сопряженной двойной связи (1650 см^{-1}), карбонильной группы (1700 см^{-1}) и *m*-диоксанового кольца (1070 , 1090 и 1170 см^{-1}). Продукты, полученные различными путями, оказались идентичными. Кристаллические производные идентифицированы с помощью смешанных проб.

Экспериментальная часть

Все опыты конденсации с параформальдегидом проводились следующим образом. Смесь требуемых количеств 40%-ной серной кислоты и параформальдегида при интенсивном перемешивании нагревалась до полного его растворения, и по каплям, в течение 30—60 минут, в зависимости от рассчитанного количества, прибавлялся соответствующий

Таблица

Конденсация параформальдегида с различными дивинилкетонами и соответствующими им метоксикетонами, аминокетонами, циклопентенонами и диоксиметилциклопентенонами при 100°. Количество исходного вещества 0,1 моля, формальдегида 0,4 моля, а количество 40%-ной H_2SO_4 равно числу граммов исходного вещества

Радикалы исходных веществ	Продолжительность реакции, часы	Выход полученного вещества, г (%)	Радикалы исходных веществ	Продолжительность реакции, часы	Выход полученного вещества, г (%)
I, $R=R'=R''=CH_3$	6	IV, 1,5 (12,1) ^x V, 4,5 (22,9) ^{2x} VI, 5,2 (28,3) ^{3x}	III, R и $R'=(CH_2)_4$ $R''=CH_3$, $X=N(CH_3)_2$	3	V, 8,8 (38,6) VI, 9,0 (41,8)
	12	V, 5,0 (25,5) VI, 5,6 (25,5)		6	V, 3,2 (16,3) VI, 7,6 (11,3)
I, R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=CH_3$	20	V, 11,9 (60,7)	IV, $R=R'=R''=CH_3$	20	V, 10,4 (53,1)
	1,5	IV, 10,5 (70,0) ^{4x}		6	IV, 1,7 (11,3) V, 7,4 (33,3) VI, 8,5 (40,5)
	6	IV, 6,0 (40,0) V, 2,5 (11,2) ^{5x} VI, 4,7 (22,4) ^{6x}		8	IV, 0,5 (3,3) V, 9,4 (42,3) VI, 7,5 (35,7)
	12	IV, 1,7 (11,3) V, 8,5 (38,3) VI, 6,2 (29,5)		12	V, 10,6 (47,7) VI, 6,5 (30,9)
	14	V, 12,7 (57,2) VI, 7,5 (35,7)		[6] 20	V, 16,5 (74,3)
	20	V, 17,5 (78,8)		20	V, 10,5 (57,0)
II, $R=R'=R''=CH_3$, $X=OCH_3$	6	V, 6,9 (35,2) VI, 8,7 (47,2)	IV, $R=R'=R''=CH_3$ [5]	20	V, 10,5 (57,0)
	20	V, 9,8 (50,0)		8	V, 9,2 (50,5) ^{7x} VI, 5,7 (33,5) ^{8x}
II, R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=CH_3$, $X=OCH_3$	6	IV, 4,8 (32,0) V, 2,7 (12,1) VI, 4,5 (21,3)	IV, $R=R'=CH_3$, $R''=H$ [4] [3]	12	V, 9,0 (49,7) VI, 6,5 (38,2)
	12	V, 9,2 (41,4) VI, 8,8 (41,8)		20	V, 10,2 (60,2)
	20	V, 18,7 (83,2)		10	V, 13,6 (61,4)
	6	V, 5,8 (29,6) VI, 6,7 (36,4)		10	V, 12,8 (70,3)
III, $R=R'=R''=CH_3$, $X=N(CH_3)_2$	20	V, 10,7 (54,6)	VI, R и $R'=(CH_2)_4$, $R''=CH_3$		

Циклопентеноны, указанные с ссылками, получены циклизацией соответствующих дивинилкетонов [4—6].

^x Семикарбазон, т. пл. 199° [5].

2^x Т. кип. 119°/2 мм; n_D^{20} 1,4950. Найдено %: С 67,25; Н 8,15.

$C_{11}H_{10}O_3$. Вычислено %: С 67,32; Н 8,21. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 129° (из этанола). Найдено %: С 54,19; Н 5,90; N 15,02.

$C_{10}H_{10}O_3N_4$. Вычислено %: С 54,22; Н 5,35; N 14,88.

3^x Т. кип. 141°/2 мм; n_D^{20} 1,5130. Найдено %: С 65,15; Н 8,97.

$C_{10}H_{10}O_3$. Вычислено %: С 65,19; Н 8,75. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 213° (из этанола). Найдено %: С 53,05; Н 5,70; N 15,25.

$C_{16}H_{20}O_6N_4$. Вычислено %: С 52,74; Н 5,50; N 15,37.

4^x Семикарбазон т. пл. 205° [6].

5^x Т. кип. 137°/2 мм; n_D^{20} 1,5180. Найдено %: С 69,95; Н 7,90.

$C_{13}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 70,24; Н 8,16. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 252° (из этанола). Найдено %: С 56,71; Н 5,47; N 13,93.

$C_{19}H_{22}O_6N_4$. Вычислено %: С 56,70; Н 5,51; N 13,92.

6^x Т. кип. 167°/2 мм; n_D^{20} 1,5380. Найдено %: С 68,80; Н 8,70.

$C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 68,44; Н 8,62. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 183° (из этанола). Найдено %: С 55,38; Н 5,64; N 14,36.

$C_{18}H_{22}O_6N_4$. Вычислено %: С 55,37; Н 5,68; N 14,34.

7^x Т. кип. 102°/2 мм; n_D^{20} 1,4970. Найдено %: С 65,95; Н 7,70.

$C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено %: С 68,89; Н 7,74. 2,4-Динитрофенилгидразон т. пл. 165° (из этанола). Найдено %: С 53,10; Н 5,00; N 15,40.

$C_{16}H_{18}O_6N_4$. Вычислено %: С 53,03; Н 5,00; N 15,46.

8^x Т. кип. 117°/2 мм; n_D^{20} 1,5050. Найдено %: С 63,40; Н 8,35.

$C_9H_{14}O_3$. Вычислено %: С 63,50; Н 8,28. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 134° (из этанола). Найдено %: С 51,45; Н 5,15; N 16,05.

$C_{15}H_{18}O_6N_4$. Вычислено %: С 51,44; Н 5,15; N 15,99.

кетон. Затем смесь перемешивалась в течение заданного времени при 100°. После окончания реакции смесь экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния, эфир удалялся и остаток перегонялся в вакууме.

Условия опытов и полученные результаты, а также анализы полученных соединений и кристаллических производных приведены в таблице.

Расщепление *m*-диоксанового кольца [7]

а) К смеси 8 г метанола и 0,8 г 98%-ной серной кислоты при интенсивном перемешивании в течение 30—40 минут по каплям прибавлено 9,2 г *m*-диоксана ($V, R=R'=R''=CH_3$), перемешивание продолжалось 8 часов при кипении смеси. Затем из реакционной массы отогнан метанол, остаток тщательно нейтрализован водным раствором поташа, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 4,4 г (47,8%) диоксиметилциклопентенона VI ($R=R'=R''=CH_3$), т. кип. 141°/2 мм;

n_D^{20} 1,5130. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 213° (из этанола). Смешанная проба с известным образцом не дала депрессии точки плавления.

б) Аналогично из 22,2 г *m*-диоксана V [R и R'=(CH₃)₄, R''=CH₃] 20 г метанола и 2 г 98%-ной серной кислоты получено 6,49 г (30,9%) диоксиметилтетрагидроинданона VI [R и R'=(CH₃)₄, R''=CH₃], т. кип. $167^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5380. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 183° (из этанола). Смешанная проба с известным образцом не дала депрессии точки плавления.

в) Из 18,2 г *m*-диоксана V (R=R'=CH₃, R''=H), 20 г метанола и 2 г 98%-ной серной кислоты получено 6,5 г (38,2%) 2,4-диметил-5,5-диоксиметилциклопентен-2-она (VI, R=R'=CH₃, R''=H), т. кип. $117^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5050. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 154° (из этанола). Смешанная проба с известным образцом не дала депрессии точки плавления.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXVII. ՊԱՐԱՆՈՐՄԱԼԴԵԶԻԻ ՓԻԱԶՏԻՄԸ ԴԻՎԻՆԻ-, β-ՄԵԹՔՍԻԱՐՈՊԻՎԻՆԻ- և γ-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱՊՐՈՊԻՎԻՆԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ու ՑԻԿԼՊԵՆՏԵՆՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ, 40%-ԱՆՈՑ ԾԾՄԲԱԿԱՆ ՔՔՎԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

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

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ դիվինիլկետոնները (I), β-մեթօքսիպրոպիլվինիլկետոնները (II), β-դիմեթիլամենապրոպիլվինիլկետոնները (III) և ցիկլոպենտենոնները (IV) 40%-անոց ծծմբական թթվի ներկայությամբ կոնդենսվում են պարաֆորմալդեհիդի հետ, առաջացնելով α-դիօքսանային ցիկլոպենտենոններ (V) և դիօքսիմեթիլցիկլոպենտենոններ (VI):

Նշված նյութերի էլքերը փոխվում են կախված ուսկցիայի տևողությունից: Ռեակցիայի 6 ժամյա տևողության դեպքում ստացվում են հետևյալ երեք նյութերը՝ ցիկլոպենտենոններ, α-դիօքսանային ցիկլոպենտենոններ և դիօքսիմեթիլցիկլոպենտենոններ. 12 ժամյա տևողության դեպքում՝ միայն α-դիօքսանային ցիկլոպենտենոն: Մեթօքսիկետոններն ու ամինակետոնները ռեակցիայի պարամաններում անջատելով համապատասխան սպիրտ և ամիններ, առաջացնում են վերոհիշյալ նյութերը: Ցիկլոպենտենոնների ճեղքմամբ ստացվել են դիօքսիմեթիլցիկլոպենտենոններ: Վերջիններս կոնդենսվելով պարաֆորմալդեհիդի հետ, առաջացնում են նույն α-դիօքսանային ցիկլոպենտենոնները:

Ստացված միացությունների մի քանի ֆիզիկական և քիմիական հատկությունները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 19, 634 (1966).
2. С. А. Варганян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 21, 401 (1968).
3. С. А. Варганян, С. К. Пиренян, Р. В. Токмаджян, Арм. хим. ж., 21, 704 (1968).
4. И. Н. Назаров, Л. А. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН, 1944, 65.
5. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 529.
6. И. Н. Назаров, Л. Н. Пинкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 535; ЖОХ, 18, 675 (1948), ЖОХ, 18, 681 (1948).
7. E. Arundale, L. A. Mikeska, Пат. США, 2,367,324; [С. А., 39, 2765 (1945)].