

УДК 542.91+547.362+547.364+547.424.2

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
 И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ГЛИКОЛЕЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ α -МЕТОКСИЛЬНУЮ ГРУППУ

Р. С. ВАРТАНЯН, В. Н. ЖАМАГОРЦЯН и В. Ф. КУЧЕРОВ

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

Поступило 20 IV 73

Изучены реакции этинилирования метоксиацетона по Фаворскому и Иоцичу и дегидратации полученных карбинолов.

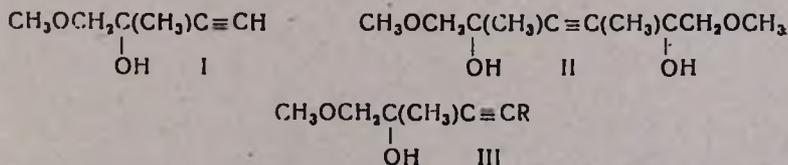
Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Известно, что β -алкоксикетоны не способны вступать в реакцию Фаворского вследствие уплотнения в условиях реакции [1, 2]. В противоположность им α -алкоксикетоны легко конденсируются с ацетиленовыми соединениями в присутствии едкого кали в эфире [3, 4].

В настоящей работе нами изучены реакции этинилирования метоксиацетона по Фаворскому и Иоцичу и дегидратации полученных карбинолов с целью получения из них ацетиленовых альдегидов.

Метоксиацетон гладко конденсируется с ацетиленовыми соединениями в присутствии порошкообразного едкого кали как в эфире, так и без растворителя, с образованием соответствующих спиртов и гликолей. Из ацетилена и метоксиацетона нами были получены ожидаемые спирт I и гликоль II. Последний был синтезирован также конденсацией спирта I с метоксиацетоном в тех же условиях реакции.

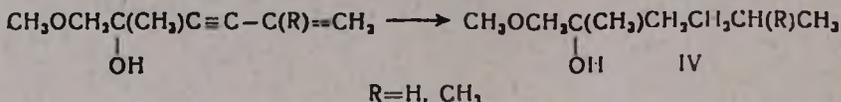
Винилацетилен, изопропенилацетилен, циклогексенилацетилен, 2,2-диметил- $\Delta^{3,4}$ -дегидропиранил-4-ацетилен, фенилацетилен и метиловый эфир пропаргилового спирта также гладко конденсируются с метоксиацетоном с образованием ожидаемых спиртов III с высоким выходом.



R = CH₂=CH, CH₃=C(CH₃), CH₃OCH₂, C₆H₅, циклогексенил,
 2,2-диметил- $\Delta^{3,4}$ -дегидропиранил

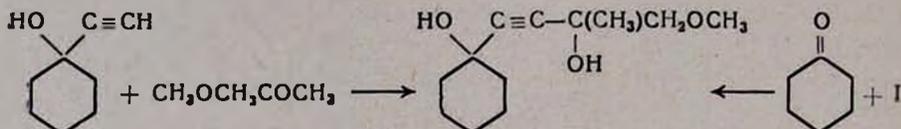
Для всех полученных ацетиленовых карбинолов характерны следующие частоты поглощения в их ИК спектрах: OH в области 3450, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230—40 и CH_2OCH_2 1120 cm^{-1} . Для $1-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2120 cm^{-1} .

Указанные винилацетиленовые спирты гидрируются в присутствии Pt-катализатора с образованием соответствующих предельных спиртов IV с высоким выходом.

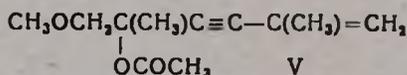


При пропускании ацетилена в эфирный раствор этилмагнийбромида при -20 — -30° и прибавлении метоксиацетона получается только ацетиленовый спирт I.

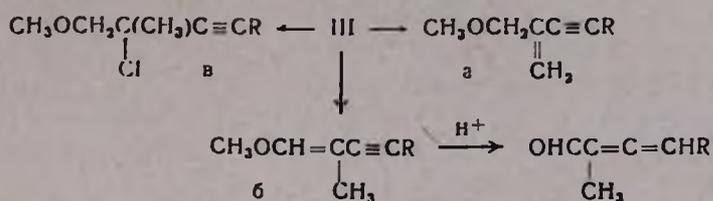
Конденсацией метоксиацетона с этинилциклогексанолом и метилметоксиметилэтинилкарбинола с циклогексанолом образуется один и тот же несимметричный гликоль.



В настоящей работе были сделаны также попытки дегидратации полученных карбинолов различными дегидратирующими агентами: серной кислотой различной концентрации в присутствии растворителей и без них, с варьированием времени и температуры проведения реакции, муравьиной, щавелевой (безводной и водным раствором), *n*-толуолсульфонокислотой, *n*-толуолсульфохлоридом, бисульфатом калия (с растворителем и без него), хлористым тиоилом, пятиокисью фосфора, а также пиролизом ацетата V в силиконовом масле.



Применение хлорокси фосфора в пиридине привело к образованию смеси продуктов, из которой действием 2,4-динитрофенилгидразина удалось выделить динитрофенилгидразоны альдегидов, полученных, очевидно, из образовавшихся виниловых эфиров (б) в результате их гидролиза при обработке реакционной смеси разбавленной кислотой. Смесь продуктов была многократно разогнана в вакууме, в результате чего были выделены в чистом виде небольшие количества наиболее низкокипящего вещества, соответствующего общей формуле (а) и наиболее высококипящего — хлориду (в). Остальные компоненты, присутствующие на хроматограммах, составляли в сумме не более 10% и их выделение и идентификация нами не проводились.



2,4-Динитрофенилгидразоны представляют собой индивидуальные вещества (ТСХ, система этилацетат-гексан, насыщенный водой 15/100, на пластинках Силуфол «R» 2,5×7,5 см, проявитель—диметиламин). По данным УФ спектров, полученные альдегиды являются α,β -непредельными соединениями с алленовой и винилалленовой структурой [5] либо превращаются в таковые при образовании 2,4-динитрофенилгидразонов (табл. 1).

Таблица 1

ДНФГ	Т. пл., °C	N, %		УФ спектры	
		вычислено	най- дено	λ_{max}	ϵ
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	184—185	21,37	21,32	217	15500
				258	12100
				370	16870
				427	6800
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}::\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	153—154	19,43	19,52	215	18400
				258	18800
				370	27400
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	118—120	18,54	18,83	221	17100
				260	14700
				295	5220
				370	25200
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	179—180	16,56	16,60	227	14000
				265	12000
				296	4980
				378	15700

Экспериментальная часть

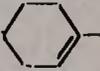
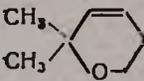
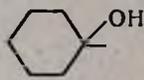
Чистота и индивидуальность всех полученных соединений проверена методом ГЖХ. Колонки набивные, длиной 200 мм, стекло, хроматон N—AW—ДМЦС, 5% силикона ХЕ-60, а также хромосорб W, промытый кислотой, 10% лукопрена Г1000.

Этилирование по Иоцичу. К полученному обычным образом раствору ацетиленмагнийбромида в эфире при $-5-0^\circ$ добавляют эквимольное количество метоксиацетона в равном объеме эфира. Смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем температуру смеси вновь доводят до $-5-0^\circ$ и проводят гидролиз продукта 8—10% раствором соляной кислоты. Продукт экстрагируют эфиром, экстракт промывают

раствором соды, водой и высушивают сульфатом магния, после отгонки растворителя перегоняют в вакууме.

Этилирование по Фаворскому. К суспензии, полученной из эквивалентных количеств КОН и терминального ацетиленового соединения в эфире (или в его отсутствии) при $-5-0^\circ$ медленно, по каплям, добавляют метоксиацетон в равном объеме эфира. Соотношение кетон — комплекс КОН-терминальный ацетилен во всех случаях сохраняют 1:1,25. Смесь оставляют на ночь и далее обрабатывают как в предыдущем случае. Константы и выходы полученных соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %			
						найдено		вычислено	
						С	Н	С	Н
H	60,9	54—56/30	$C_6H_{10}O_2$	0,9470	1,4142	63,20	9,00	63,16	8,77
$CH_3OCH_2(CH_2)C(OH)$	65,2	128/3	$C_{10}H_{18}O_4$	1,0665	1,4660	59,72	8,65	59,40	8,91
$CH_2=CH$	67,3	92/15	$C_8H_{12}O_3$	0,9723	1,4752	68,93	8,80	68,57	8,57
$CH_2=C(CH_3)$	96,2	64/2	$C_8H_{14}O_2$	0,8914	1,4788	69,60	9,26	70,13	9,09
	51,2	126—127/3	$C_{12}H_{18}O_2$	0,9859	1,5072	74,64	9,56	74,22	9,28
	95,2	137/3	$C_{13}H_{20}O_2$	1,0120	1,4968	70,06	9,15	69,64	8,93
C_6H_5	49,8	119/2	$C_{12}H_{14}O_2$	1,0320	1,5411	75,46	7,67	75,78	7,36
CH_3OCH_2-	59,3	72/1	$C_8H_{14}O_3$	1,0090	1,4550	60,96	9,20	60,76	8,86
	65,3	154/3	$C_{12}H_{20}O_3$	1,0520	1,4818	67,84	9,65	68,24	9,48

Дегидратация метилметоксиметилалкинилкарбинолов хлорокисью фосфора в пиридине. К одному молю ацетиленового карбинола в 2 молях пиридина при комнатной температуре медленно добавляют при интенсивном перемешивании 1 моль хлорокиси фосфора. Перемешивание продолжают 5—6 час., температуру смеси доводят до 60° и при этой температуре продолжают еще 1—2 часа, после чего температуру смеси снижают до $-5-0^\circ$ и медленно добавляют рассчитанное количество 17% серной кислоты, смесь перемешивают при 0° в течение 2 час. и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой, сушат сульфатом магния и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получаются продукты, кипящие в пределах $1-2^\circ$, которые 1—2-кратной перегонкой разделить не удается.

Гидрирование метилметоксиметилвинилэтинилкарбинола. 2,6 г карбинола III ($R=CH_2=CH-$) гидрируют в присутствии Pt-катализатора. Получают 2,3 г (85%) спирта IV ($R=H$). Т. кип. $73^\circ/20$ мм; d_4^{20} 0,8520; n_D^{20} 1,4242; MR_D найдено 41,85, вычислено 42,31. Найдено %: С 65,66; Н 12,50. $C_8H_{18}O_2$. Вычислено %: С 65,71; Н 12,40.

Гидрирование метилметоксиметилизопроненилэтинилкарбинола. Из 3 г карбинола III [$R=CH_2=C(CH_3)$] аналогично вышеописанному получают 2,4 г (80%) карбинола IV ($R=CH_3$). Т. кип. $67^\circ/7$ мм; d_4^{20} 0,8794; n_D^{20} 1,4250; MR_D найдено 46,61, вычислено 46,93. Найдено %: С 67,80; Н 12,00. $C_9H_{20}O_2$. Вычислено %: С 67,50; Н 12,50.

Получение ацетата метилметоксиметилизопроненилэтинилкарбинола (V). К суспензии, полученной по реакции Иочича из 6 г магния, 30 г бромистого этила, 16,5 г изопроненилацетилен и 22 г метоксиацетона в 100 мл эфира, при охлаждении до $-5-10^\circ$ медленно, по каплям добавляют 31 г уксусного ангидрида (свежеперегнанного) в 30 мл эфира. По окончании смесь прогревают до 30° в течение 1 часа, затем охлаждают до $-5-10^\circ$, разбавляют водой, нейтрализуют, продукт экстрагируют эфиром и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 12 г ацетата V. Т. кип. $84^\circ/2$ мм; d 0,9785; n_D^{20} 1,4668; MR_D найдено 55,62, вычислено 53,83. Найдено %: С 67,68; Н 8,53. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 67,32; Н 8,21.

α-ՄԵԹՕՔՍԻ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՅՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ, ՎԻՆԻԼԱՅԵՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ
ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՈՒ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՏՅԱՆ Ե Վ. Ֆ. ԿՈՒՉԵՐՈՎ

Ուսումնասիրված է մեթօքսիացետոնի էթինիլացման ռեակցիան՝ այն Ֆավորսկու և Իոցիչի ռեակցիաներ կոնդենսելով վինիլ-, իզոպրոպենիլ-, մեթօքսիմեթիլ-, ֆենիլ-, ցիկլոհեքսենիլ-, 2,2-դիմեթիլ-Δ^{2,3}-դեհիդրոպիրանիլ-4-ացետիլենի, ինչպես նաև ացետիլենի ու էթինիլցիկլոհեքսանոլի հետ: Ստացված են համապատասխան կարբինոլներն ու դիկոլները: Ուսումնասիրված է ստացված կարբինոլների դեհիդրատացումը:

SYNTHESIS OF ACETYLENIC AND VINYLACETYLENIC ALCOHOLS AND GLYCOLS CONTAINING α-METHOXY GROUPS

R. S. VARTANIAN, V. N. ZHAMAGORTSIAN and V. F. KOUCHEROV

The ethinylation reaction of methoxyacetone has been studied by the Favorsky and Iotsich reaction with vinyl-, isopropenyl-, cyclohexenyl-, phenyl-, methoxy-methyl-, 2,2-dimethyl-3,4-dehydropyranyl-4-acetylene, acetylene, ethynylcyclohexanol and the corresponding alcohols and glycols have been synthesised. The dehydration of the carbinols obtained have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 24, 1953 (1954).
2. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 24, 109 (1956).
3. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 99 (1958).
4. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 45 (1959).
5. E. A. Braude, E. R. Jones, J. Chem. Soc., 1945, 498.