

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ  
 XLIX. СИНТЕЗ ВИНЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ КЕТОНОВ

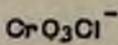
Ս. Օ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Թ. Թ. ՄԻՆԱՏՅԱՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XII 1977

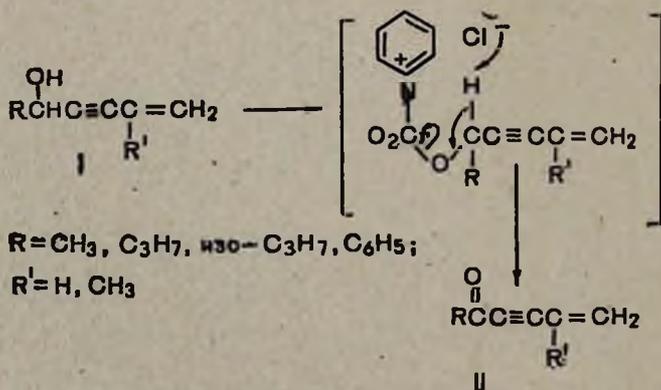
В последнее время при синтезах альдегидов и кетонов из соответствующих спиртов применяются окислительно-восстановительные системы на основе комплексов переходных металлов. Типичным примером является устойчивый на воздухе пиридиновый комплекс хромового ангидрида, обладающий мягким окислительным свойством, инертностью в реакциях замещения, способностью не затрагивать присутствующие в системе кратные связи [1,2].

Нами показано, что комплекс



можно успешно

применить и в синтезе ениновых кетонов из вторичных карбинолов. Реакция легко протекает при прибавлении винилпропаргиловых спиртов к суспензии ПХХ в хлористом метиле при комнатной температуре. Выходы кетонов II достигают 50—80%.



Следует отметить, что имеющиеся в литературе методы синтеза винилацетиленовых кетонов действием ангидридов на магнийхлорвинилацетилен [3,4] и окислением вторичных карбинолов реактивом Джонса [4] трудно осуществимы и дают низкие выходы.

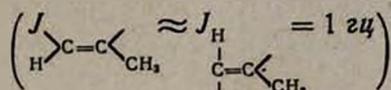
Строение синтезированных кетонов доказано на основании их ИК и ПМР спектров, а также путем идентификации с заведомо известными образцами, а их индивидуальность установлена с помощью ГЖХ.

ИК спектры соединений характеризовались частотами поглощения при 1680 (карбонильная группа), 2220 (тройная связь), 1620 (сопряженная двойная связь), 910, 990, 3100  $\text{см}^{-1}$  (монозамещенная винильная группировка), а в случае  $R = \text{CH}_3$  — также при 890, 3100  $\text{см}^{-1}$  (изопренильная группировка).

В спектрах ПМР соединений V—VIII имеются характерные сигналы при 1,92 и 5,5 м. д., относящиеся к протонам группы  $\text{CH}_2=\text{C}-$ .



Первый из них проявляется в виде дублета дублетов



и принадлежит метильной группе. Второй является сложным мультиплетом. Соединения I—IV содержат характерные сигналы протонов винильной группы при 5,4—6 м. д., имеющие вид неразрешенных мультиплетов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры — на спектрометре «Perkin—Elmer».  $R = 12\text{В}$ , 60 Мгц с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД (1 модель) с катарометром. Колонка 2 м × 3 мм, наполнитель 5% силикона SE-30 на хроматоне N—AW (0,20—0,25 мм). Газ-носитель — гелий (60 мм/мин).

Таблица

Ениновые кетоны  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{R}'}{\text{C}}=\text{CH}_2$

| R                                 | R'            | Выход, % | Т. кип., °С/мм | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Найдено, % |      | Вычислено, % |      |
|-----------------------------------|---------------|----------|----------------|------------|------------|------------|------|--------------|------|
|                                   |               |          |                |            |            | С          | Н    | С            | Н    |
| $\text{CH}_3$ [3, 4]              | H             | 74,6     | 50/22          | 1,4880     | 0,9065     |            |      |              |      |
| <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$ | H             | 73,8     | 69/16          | 1,4752     | 0,8821     | 78,98      | 8,57 | 78,68        | 8,19 |
| $\text{C}_3\text{H}_7$ [3]        | H             | 75,6     | 74/14          | 1,4809     | 0,8845     |            |      |              |      |
| $\text{C}_6\text{H}_5$            | H             | 78,2     | 108/2          | 1,5938     | 1,0439     | 84,39      | 5,16 | 84,61        | 5,06 |
| $\text{CH}_3$ [4]                 | $\text{CH}_3$ | 63,0     | 55/14          | 1,4784     | 0,8881     |            |      |              |      |
| <i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7$ | $\text{CH}_3$ | 44,2     | 51/2,5         | 1,4749     | 0,8499     | 78,34      | 8,83 | 78,10        | 8,76 |
| $\text{C}_3\text{H}_7$            | $\text{CH}_3$ | 53,0     | 75/16          | 1,4745     | 0,8775     | 78,79      | 8,67 | 78,10        | 8,76 |
| $\text{C}_6\text{H}_5$            | $\text{CH}_3$ | 51,8     | 104/1          | 1,5780     | 1,0111     | 83,95      | 6,23 | 84,71        | 8,82 |

*Ениновые кетоны.* К 0,1 моля ПХХ в 100 мл сухого хлористого метилена при комнатной температуре приливалось 0,05 моля вторичного карбинола в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Наблюдалось повышение температуры и образование нерастворимого черного осадка восстановленного реагента. Через полтора-два часа реакционная смесь отфильтровывалась, осадок тщательно промывался абс. эфиром. Из фильтрата после удаления растворителя выделялись кетоны (таблица).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *E. J. Corey, J. William Suggs, Tetrahedron Letters, 1975, 2647.*
2. *J. C. Collins, Tetrahedron Letters, 1968, 3396.*
3. *Л. Ф. Челпанова, В. Д. Немировский, А. А. Петров, Т. В. Яковлева, ЖОХ, 30, 1445 (1960).*
4. *Kenneth Bowden, I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1948, 39.*