

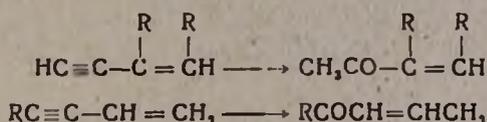
С. А. Вартанян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетиленов

Сообщение XXVII. Гидратация винилацетиленовых фенолов и их эфиров

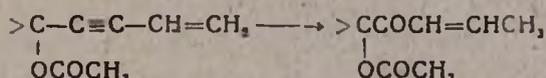
Известно, что монозамещенные ацетилены гидратируются с образованием метилкетонов [1].

При гидратации винилацетиленовых углеводородов присоединение воды идет таким образом, что в результате получаются метилвинилкетоны [2], а из алкилвинилацетиленов в основном образуются алкилпропенилкетоны [3]:

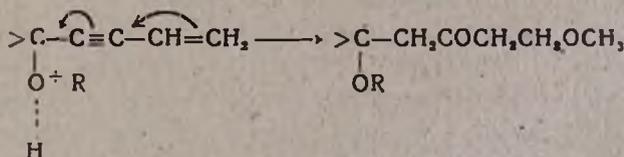


Гидратация дивинилацетиленовых углеводородов приводит к соответствующим дивинилкетонам с карбонильной группой у наиболее замещенного непредельного радикала [4].

Ацетаты винилэтинилкарбинолов в растворе 75—90%-ной уксусной кислоты в присутствии ацетата ртути при 60—80° гидратируются так, что кислород становится исключительно в α -положение к ацетокси-группе с образованием непредельных α -ацетоксикетонов [5]:



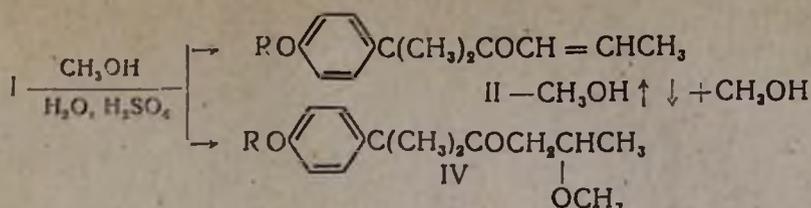
Совершенно иначе идет гидратация простых эфиров винилацетиленовых спиртов в условиях реакции Кучерова. Последние гидратируются таким образом, что в начале образуются β -кетопроизводные, которые в дальнейшем подвергаются циклизации в соответствующие тетрагидро- γ -пироны [6], а в растворе метанола в присутствии сернистой ртути получают соответствующие β -метоксикетоны, что авторы объясняют влиянием оксониевого иона [7]:



Как видно из вышесказанного, во всех случаях гидратации тройной связи монозамещенных ацетиленов получаются только метилкетоны, а в дивинилзамещенных ацетиленовых присоединение воды идет таким образом, что кислород становится к тому углеродному атому ацетиленов, который связан с наибольшим радикалом.

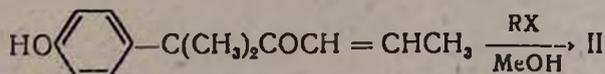
Исключения составляют такие соединения, в которых рядом с тройной связью имеются атом азота или эфирного кислорода, образующие в условиях гидратации оксониевые ионы, которые сильно влияют на направленность реакции гидратации.

С целью уточнения влияния *п*-оксибензиольной и *п*-алкоксибензиольной групп на направленность гидратации винилэтинильного радикала мы исследовали гидратацию винилацетиленовых фенолов и их



R = CH₃; C₂H₅; C₃H₇; изо-C₃H₇; C₄H₉; изо-C₄H₉; изо-C₅H₁₁

Интересно отметить, что с увеличением алкоксильной группы в ароматическом ядре облегчается присоединение метанола к непредельным кетонам (II). Так, например, в случае гидратации в растворе метанола *n*-бутоксид- и *n*-амилоксипроизводных (I) единственными продуктами реакции являются β-метоксикетоны (IV, R = C₄H₉; C₅H₁₁). *n*-Алкоксибензилкетоны (II, R = C₂H₅; C₃H₇) получены также из соответствующих *n*-оксибензилкетонов (II, R = H) нагреванием последних с алкилгалогенидами в присутствии едкого кали или натрия:



При нагревании β-алкоксикетонов (IV, R = C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты происходит отщепление метанола и образуются α,β-непредельные кетоны (II).

Экспериментальная часть

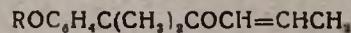
Гидратация 2-метил-2-(*n*-оксибензил)-5-гексен-3-ина.

А. В растворе метанола. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещено 20 г 2-метил-2-(*n*-оксибензил)-5-гексен-3-ина [8], добавлено 150 мл 90%-ного метанола, несколько капель серной кислоты, 4 г сульфата ртути. При перемешивании смесь нагревалась в течение трех часов при 60°. Затем, после удаления основной части метанола, продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и, после отгонки эфира, разогнан в вакууме. Получено 18,5 г 2-метил-2-(*n*-оксибензил)-4-гексен-3-она с т. кип. 173° при 5 мм, n_D^{20} 1,5498. При проведении реакции без добавления серной кислоты в течение 18–20 часов получен тот же результат.

Б. В водном растворе. Смесь 20 г 2-метил-2-(*n*-оксибензил)-5-гексен-3-ина, 150 мл 5%-ной серной кислоты, 2 г сульфата ртути нагревалась в течение 3 часов при 50–55°. Дальнейшая обработка проводилась так, как описано в предыдущем опыте. Получено 19 г 2-метил-2-(*n*-оксибензил)-4-гексен-3-она с константами вышеописанного образца.

Получение 2-метил-2-(*n*-алкоксибензил)-5-гексен-3-инов. Исходные 2-метил-2-(*n*-алкоксибензил)-5-гексен-3-ины получены известным

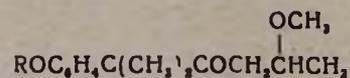
Таблица 1



R	Выход в %	Точка кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Анализ в %				Т. пл. динитрофено- нигидразо- нов в °С
						найдено	вычис- лено	найдено		вычислено		
								С	Н	С	Н	
H	93	173*	5	1,5498				76,05 76,31	7,92 7,73	76,47	7,84	
CH ₃	87	144	5	1,5298	1,0207	65,95	64,44	76,26 76,50	8,56 8,80	76,10	8,25	137—132
C ₂ H ₅	80	151—152	7	1,5262	0,9957	71,96	69,05	77,33 77,10	8,88 8,85	77,58	8,61	95
C ₃ H ₇	86	153	4	1,5165	0,9951	74,73	73,67	77,54 77,88	9,10 9,06	77,76	8,95	133
изо-C ₃ H ₇	84	155	5	1,5140	0,9956	74,37	73,67	77,48 77,60	8,65 8,64	77,76	8,95	117
C ₄ H ₉	79	161—161	3	1,5216	0,9954	79,45	78,29	77,98 77,83	9,26 9,59	78,46	9,23	86—87
изо-C ₄ H ₉	80	159—160	4	1,5198	0,9948	79,43	78,29	78,27 78,41	9,12 8,95	78,46	9,23	—
изо-C ₆ H ₁₁	75	167	3	1,5110	0,9952	82,49	82,91	78,38 78,47	9,62 9,80	78,82	9,48	не кристал- лизуется

* Т. пл. 56—57°.

Таблица 2



R	Выход в %	Точка кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		Анализ в %				Т. пл. динитрофе- нилгидразонов в °С
						найде- но	вычис- лено	найде- но		вычислено		
								С	Н	С	Н	
CH ₃	51	155—156	2—3	1,5083	0,9998	74,57	71,16	71,84 71,93	8,61 8,76	72,00	8,80	126—7
C ₂ H ₅	50	153	1	1,5020	0,9976	78,09	75,78	72,40 72,34	8,51 8,83	72,72	9,09	103
C ₃ H ₇	67	163—164	2	1,5042	0,9970	82,58	80,40	73,80 73,86	9,00 8,75	73,38	9,34	101
изо-C ₃ H ₇	64	161—162	3	1,5061	0,9972	82,83	80,40	73,03 73,31	8,64 8,98	73,38	9,34	122—123
C ₄ H ₉	70	182—183	4	1,5048	0,9963	86,82	85,02	73,96 74,28	9,70 9,58	73,38	9,62	не кристал- лизуется
изо-C ₄ H ₉	75	180—181	6	1,5060	0,9970	86,94	85,02	74,45 74,68	8,93 8,89	73,98	8,62	127
изо-C ₅ H ₁₁	73	189	6	1,5055	0,9958	91,22	89,63	74,56 74,38	9,53 9,74	74,50	9,80	не кристал- лизуется

способом [9]. Из них 2-метил-2-(*n*-изобутилоксифенил)-5-гексен-3-ин имеет следующие константы: т. кип. 140° при 4 мм, n_D^{20} 1,5268, d_4^{20} 0,9451. M_{RD} найдено 77,49, вычислено 76,28.

Найдено %: С 85,03, 84,95; Н 8,88, 9,10
 $C_{17}H_{22}O$. Вычислено %: С 84,29; Н 9,09.

Константы 2-метил-2-(*n*-изоамилоксифенил)-5-гексен-3-ина: т. кип. 153° при 4 мм, n_D^{20} 1,5170, d_4^{20} 0,9448. M_{RD} найдено 81,96, вычислено 80,90.

Найдено %: С 84,44, 84,26; Н 8,91, 8,96
 $C_{18}H_{24}O$. Вычислено %: С 84,37; Н 9,37.

*Гидратация 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-гексен-3-инов в водном метаноле.* Смесь 20—25 г 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-гексен-3-инов [9], 150—200 мл 90%-ного раствора метанола, 3—4 г сернокислой ртути нагревалась при непрерывном перемешивании при 60—65° в течение 5—6 часов. Дальнейшая обработка проводилась так, как описано выше. Константы полученных 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-4-гексен-3-онов приведены в таблице 1. При проведении опыта в присутствии нескольких капель серной кислоты увеличивалась скорость реакции и сокращалась ее продолжительность, а при проведении в водных растворах (без метанола) уменьшался выход продукта реакции.

*Получение 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-метокси-3-гексанонов.* К смеси 10—15 г 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-гексен-3-ина, 100—150 мл 95%-ного раствора метанола, 3—4 г сернокислой ртути добавлялось 4—5 мл серной кислоты. Реакционная смесь нагревалась при 60—65° в течение 15—20 часов. После обычной обработки выделены соответствующие β-метоксикетоны и в незначительном количестве α,β-ненасыщенные кетоны, описанные выше. Константы полученных 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-метокси-3-гексанонов приведены в таблице 2.

*Отщепление метанола от 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-метокси-3-гексанонов.* 10 г соответствующего 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-5-метокси-3-гексанола нагревались в присутствии около 0,1 г *n*-толуолсульфокислоты при 100—120° в слабом вакууме в течение 15—20 минут. Затем смесь разогнана в вакууме. Получены с 80—90%-ным выходом соответствующие 2-метил-2-(*n*-алкоксифенил)-4-гексен-3-оны, константы которых совпали с полученными при гидратации винилацетиленовых фэнолоэфиров (таблица 1).

*Озонирование 2-метил-2-(*n*-метоксифенил)-4-гексен-3-она.* Через раствор 4,5 г 2-метил-2-(*n*-метоксифенил)-4-гексен-3-она в 30 мл сухого хлороформа пропускался в течение 3,5 часов озонированный кислород (концентрация озона 5%). Смесь оставлена на ночь. На следующий день к смеси добавлено 30 мл 5%-ного раствора перекиси водорода, в условиях перемешивания смесь нагрета в течение 5 ча-

сов при 50°, после чего продукт нейтрализован раствором 10 г соды, трижды экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получены 1 г непрореагировавшего 2-метил-2-(*п*-метоксифенил)-4-гексен-3-она с т. кип. 145° при 1 мм; n_D^{20} 1,5075 и 0,18 г *п*-метоксифенилдиметилуксусного альдегида, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 173° (из спирта). Водный раствор оставшихся солей выпарен досуха на водяной бане, подкислен концентрированной соляной кислотой, и кислоты тщательно экстрагированы эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира выделены кристаллы (0,8 г), перекристаллизованные из этилового спирта с т. пл. 88° и молекулярным весом 193, представляющие собой *п*-метоксифенилдиметилуксусную кислоту. В остатке (0,2 г) муравьиной кислоты каломельным способом не обнаружено.

Окисление 2-метил-2-(*п*-метоксифенил)-4-гексен-3-она. В смесь 7,6 г 2-метил-2-(*п*-метоксифенил)-4-гексен-3-она и 200 мл воды при сильном перемешивании добавлялось 18,5 г порошкообразного перманганата калия в течение 3 часов. Затем осадок (двуокись марганца) отфильтрован и несколько раз промыт горячей водой. Из объединенных водных растворов нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После удаления эфира осели в незначительном количестве кристаллы, 2,4-динитрофенилгидразон которых плавится при 173° (из спирта). Водный слой выпарен досуха, подкислен концентрированной соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира выпали кристаллы с т. пл. 88° (из спирта), представляющие собой метоксифенилдиметилуксусную кислоту. Последняя идентифицирована с предыдущим образцом; депрессии не дала.

Синтез 2-метил-2-(*п*-алкоксифенил)-4-гексен-3-онов. Смесь 10 г 2-метил-2-(*п*-оксифенил)-4-гексен-3-она, 3 г гидроксида натрия, 5—10 г соответствующего алкилгалоида и 80 мл воды нагревалась с обратным холодильником 10—15 часов. Продукт экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан в вакууме. Полученные этим способом 2-метил-2-(*п*-этоксифенил)-4-гексен-3-он и 2-метил-2-(*п*-пропоксифенил)-4-гексен-3-он (80%) оказались идентичными с кетонами, полученными гидратацией соответствующих винилацетиленовых фенолоэфиров (таблица 1).

Гидрирование 2-метил-2-(*п*-оксифенил)-4-гексен-3-она. 3 г 2-метил-2-(*п*-оксифенил)-4-гексен-3-она гидрировались в 10 мл этилового спирта в присутствии незначительного количества платинового катализатора. Поглотилось рассчитанное количество водорода. После отгонки спирта остаток разогнан в вакууме. Получено 2,7 г 2-метил-2-(*п*-оксифенил)-3-гексанона. Т. кип. 167° при 5 мм; n_D^{20} 1,5245; d_4^{20} 1,0363. M_{rD} найдено 60,89, вычислено 60,29.

Найдено %: С 75,59, 75,29; Н 8,43, 8,89

$C_{12}H_{18}O_7$. Вычислено %: С 75,70; Н 8,37.

Динитрофенилгидразон плавится при 146—147° (из спирта).

Гидрирование 2-метил-2-(п-бутоксифенил)-4-гексен-3-она. 3 г 2-метил-2-(п-бутоксифенил)-4-гексен-3-она гидрировались аналогично вышеописанному. Получено 2,5 г 2-метил-2-(п-бутоксифенил)-3-гексанона. Т. кип. 156—157° при 5 мм; n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 0,9863. M_{RD} найдено 78,16, вычислено 78,76.

Найдено %: С 77,77, 77,95; Н 9,55, 9,77
 $C_{17}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 77,86; Н 9,92.

Динитрофенилгидразон плавится при 110° (из спирта).

В ы в о д ы

1. Показано, что при нагревании 2-метил-2-(п-оксифенил)-5-гексен-3-ина, а также его эфиров в водном или воднометаноловом растворе в присутствии сернистой ртути и серной кислоты образуются 2-метил-2-[п-окси-(алкокси)-фенил]-4-гексен-3-оны.

2. Установлено, что реакция гидратации протекает также без добавления серной кислоты, причем в данном случае значительно медленнее.

3. При увеличении продолжительности гидратации в присутствии серной кислоты и сернистой ртути в растворе метанола происходит присоединение метанола к получающимся α,β -непредельным кетонам с образованием соответствующих β -метоксикетонов.

4. Путем окисления и озонирования полученного кетона доказано, что при гидратации винилацетиленовых фенолов и фенолоэфиров, аналогично алкилвинилацетиленам, вода присоединяется по тройной связи таким образом, что образуются только ожидаемые пропенил-кетоны.

5. При нагревании β -алкоксикетонов в присутствии каталитического количества п-толуолсульфоуксислоты происходит отщепление молекулы метанола с образованием α,β -непредельного кетона.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 29 V 1961

Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Ն. Բադանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXVII: Վինիլացետիլենային ֆենոլների և ցրանց եթերների հիդրատացումը

Ա մ փ ո փ ու մ

Ացետիլիենային կապի հիդրատացման ուղղութիւն վրա օքսիֆենիլային և ալկօքսիֆենիլային լամբերի ազդեցութիւնը պարզելու նպատակով ուսումնասիրել ենք վինիլացետիլենային ֆենոլների և նրանց եթերների հիդրատացումը: Պարզված է, որ վինիլացետիլենային ֆենոլները և նրանց եթերները հեշտութեամբ հիդրատացվում են ծծմբական թիվի նոսր լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի ներկալութեամբ և առաջացնում են պրոպենիլ կետոնները Հիդրատացումն ըն-

թանում է նաև սնդիկի սուլֆատի ջրալին լուծույթում, առանց ծծմբական թթվի ալեկացման, սակայն այս դեպքում պահանջվում է ալեկի օրկար ժամանակ:

Ստացված կետոնների կառուցվածքը հաստատված է օքսիդացման, օզոնուման և հիդրման միջոցով:

Վինիլացետիլենային ֆինոլները, ինչպես և նրանց եթերները, ևնթարկվում են հիդրատացման նաև 90—95% մեթանոլի լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի և ծծմբական թթվի ներկայությամբ: Այս դեպքում չհագեցած կետոնների (II) հետ միասին, վերջիններիս մեթանոլի մեկ մոլեկուլ միանալով ստացվում են նրանց համապատասխանող Զ-մեթօքսիկետոններ (IV):

Նկատված է, որ ալօքսի ոսդիկալի մեծացման հետ հեշտանում է մեթանոլի միացումը չհագեցած կետոնին (II): Օրինակ՝ պ-բուտօքսի և պ-ամիլօքսի ածանցյալների [I] հիդրատացման ժամանակ ստացվում են միայն Բ-մեթօքսիկետոններ, (IV, R = C₄H₉, C₅H₁₁): պ-Ալկօքսիկետոնները (II, R = C₂H₅, C₃H₇) ստացվում են նաև համապատասխան պ-օքսիֆենիլ-ածանցյալը (II, R = H) ալկիլհալոգենների հետ կծու կալիումի կամ նատրիումի ներկայությամբ տաքացնելով:

Բ-Ալկօքսիկետոնները (IV, R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉) պ-տոլուոլսուլֆոթթվի ներկայությամբ տաքացնելիս պոկվում է մեթանոլը, առաջացնելով համապատասխան α,β-չհագեցած կետոններ (II):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. J. Thomas, K. N. Compell, G. F. Henion, J. Am. Chem. Soc. **60**, 718 (1938); E. A. Bried, G. F. Henion, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1717 (1938).
2. А. Н. Чурбаков, В. Н. Рязанцев, ЖПХ **13**, 1464 (1940); Н. В. Duxtra, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2255 (1935); К. А. Оглоблин, ЖОХ **18**, 2153 (1948).
3. Б. С. Купин, А. Л. Петров, ЖОХ **29**, 2281 (1959).
4. И. Н. Назаров, Усп. химии **20**, 71 (1951).
5. И. Н. Назаров, С. Г. Мацоян, ЖОХ **27**, 115, 2128, 2629 (1957).
6. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 125 (1957).
7. С. Г. Мацоян, Г. А. Чухаджян, С. А. Вартамян, ЖОХ **29**, 451 (1959).
8. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН **1941**, 431; **1942**, 392; С. А. Вартамян, С. К. Вардапетян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 251 (1960).
9. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, Изв. АН АрмССР, ХН **13**, 419 (1960).