

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

IX*. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
 К СОПРЯЖЕННЫМ ЕНИНАМ

Ш. О. БАДАНЯН и К. Л. САРКИСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 28 VI 1972

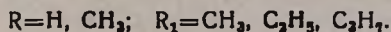
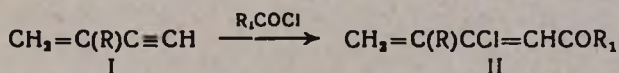
Исследовано взаимодействие сопряженных енинов с галогенангидридами карбоновых кислот, приводящее к получению функционально замещенных алкилбутадиенилкетонов. Изучены некоторые превращения последних. Обсужден механизм рассматриваемых реакций.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

Реакция галогенангидридов карбоновых кислот с некоторыми ацетиленовыми и этиленовыми углеводородами хорошо изучена [1]. Между тем аналогичная реакция с ениновыми углеводородами до сих пор остается неизученной. Нами предпринято систематическое исследование реакции диеновых и ениновых углеводородов с хлорангидридами карбоновых кислот.

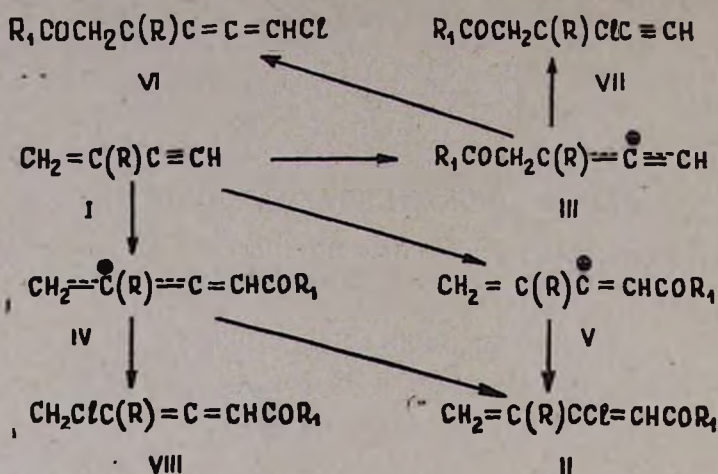
В предыдущем сообщении было показано, что взаимодействие хлорпрена с хлорангидридами карбоновых кислот приводит к алкил-β-хлорбутадиенилкетонам, в то время как в случае бутадиена и изопрена не удалось выделить индивидуальные продукты присоединения. Интересно было выяснить поведение винил- и изопропенилацетиленов в условиях указанной реакции.

Проведенное нами исследование показало, что хлорангидриды уксусной, пропионовой и масляной кислот в присутствии треххлористого алюминия присоединяются к винил- и изопропенилацетиленам с образованием хлордиеновых кетонов II.



Механизм рассматриваемой реакции можно представить промежуточным образованием карбокатионов. Так, в случае винилацетиленов, в зависимости от места атаки ацилиевого иона, могут образоваться три наиболее вероятных карбониевых иона—III, IV, V,

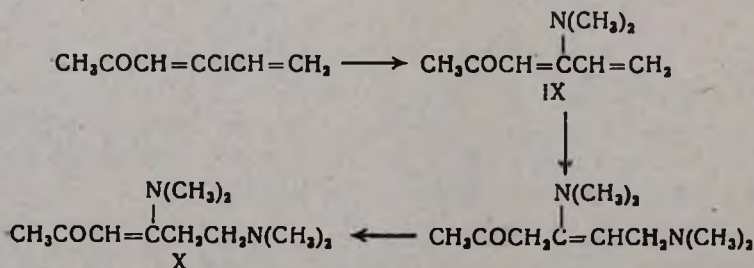
* Сообщение VIII см. Арм. хим. ж., 26, 649 (1973).



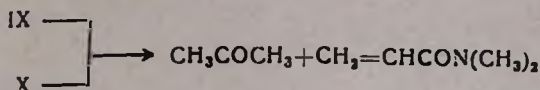
два из которых являются амбидентными. В дальнейшем, в зависимости от места присоединения галогенаниона, должны получаться различные изомерные продукты II, VI, VII, VIII. Однако в действительности образуются алкил-β-хлорбутадиенилкетоны II, что, очевидно, говорит в пользу протекания реакции через промежуточное образование карбоновых ионов IV или V.

Изучение ИК спектров образующихся алкилбутадиенилкетонов II полностью подтверждает приписываемое им строение. ИК спектры II (R=H, R₁=алкил) характеризовались интенсивными полосами поглощения винильной группы при 985, 910, 3100, сопряженных кратных связей при 1600—1610 и карбонила при 1648—1668 см⁻¹. В спектрах II (R=CH₃, R₁=алкил) обнаружены частоты изопропенильной группировки при 846—850, 980, 3100, двойных связей при 1599—1610 и сопряженного карбонила при 1660—1680 см⁻¹. Кроме того, они (II, R=H) оказались идентичными диеновым кетонам, полученным при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с хлоропреном [2].

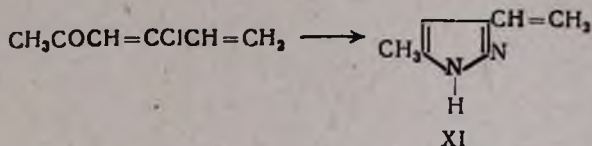
Несомненный интерес представляло также изучение некоторых реакций синтезированных нами весьма реакционноспособных хлордиеновых кетонов; исследованы их реакции с аминами и с гидразином. Оказалось, что при взаимодействии с аминами, наряду с замещением галогена, происходит гладкое присоединение второй молекулы амина к промежуточным метил-β-диалкиламинovinилкетонам IX с образованием диаминокетонов X.



При обработке реакционной смеси (хлорвинилкетон-амин) соляной кислотой образовавшийся аминокетон частично расщепляется на 3-диметиламино-1,3-гексадиен-5-он (X) и диалкиламид акриловой кислоты. При этом был выделен и охарактеризован также и ацетон:



Ацетилхлоропреп легко включается в реакцию с гидразином, приводя к образованию 3-винил-5-метилпиразола XI.



Соединения X и XI были идентифицированы сравнением с образцами, полученными встречным синтезом исходя из метилвинилэтинилкетона. Кроме того, строение полученных аминов и винилпиразола подтверждено изучением их ИК и УФ спектров, а также сравнением их констант с константами образцов, синтезированных независимым путем.

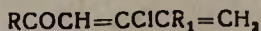
Экспериментальная часть

Взаимодействие галогенангидридов карбоновых кислот с сопряженными енинами. К смеси 0,05—0,2 моля хлорангидрида карбоновой кислоты, растворенного в хлористом метиле или четыреххлористом углероде, при охлаждении прибавлялось 0,05—0,2 моля хлористого алюминия таким образом, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше -5° . Затем при -10 — -15° в течение 2—3 час. прибавлялся ениновый углеводород (0,05—0,2 моля), содержимое колбы обрабатывалось смесью соляной кислоты, эфира и льда. Продукт экстрагировался эфиром, промывался 10%-ным раствором соды, высушивался хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных алкилбутиадиенилкетонов приведены в таблице.

2-Метил-4-винилпиразол. а) К 13 г (0,1 моля) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она, растворенного в 20 мл сухого эфира при охлаждении смесью льда и соли по каплям добавлено 10,6 г (0,2 моля) гидразингидрата. Затем смесь перемешивалась при комнатной температуре и на следующий день нагревалась до точки кипения эфира в течение 2 час. После охлаждения к ней добавлено 50 мл 40%-ного раствора едкого натра, смесь экстрагирована эфиром и хлористым метилом, высушена карбонатом калия и после отгонки растворителя разогнана в вакууме. Получено 7 г (64,81%) XI, т. кип. $152^\circ/3$ мм; т. пл. 110 — 111° . Найдено %: С 66,27; Н 7,10; N 26,02. $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}$. Вычислено %: С 66,66; Н 7,41; N 25,92. ИК спектр: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1613, 1584 cm^{-1} . Т. пл. пикрата 106 — 108° .

б) 2-Метил-4-винилпиразол (XI). Получен аналогично из гексен-1-ин-3-ола-5 и гидразингидрата с 80,7%-ным выходом. Т. пл. 110—111° не дает депрессии с предыдущим образцом. Т. пл. пикрата 107—108°. Смесь двух пикратов не дает депрессии.

Таблица



R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	Анализ, %					
							С		Н		Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	H	53,8	55/2	1,5075	1,1262	C ₈ H ₇ ClO	55,67	57,17	6,00	6,36	26,92	27,20
C ₂ H ₅	H	44,7	81/4	1,4990	1,0588	C ₇ H ₉ ClO	57,89	58,14	6,90	6,23	22,91	24,54
C ₃ H ₇	H	50,4	78/3	1,5020	1,0337	C ₈ H ₁₁ ClO	—	—	—	—	22,20	22,34
CH ₃	CH ₃	48,2	78/4	1,4990	1,1700	C ₇ H ₉ ClO	—	—	—	—	25,20	24,63
C ₂ H ₅	CH ₃	46,9	94/5	1,4970	1,0157	C ₈ H ₁₁ ClO	59,90	60,57	6,57	6,93	22,87	23,39
C ₃ H ₇	CH ₃	51,3	95/7	1,4990	1,0247	C ₈ H ₁₁ ClO	63,10	62,60	7,68	7,53	20,80	20,58

1,3-бис-Диметиламино-3-гексен-5-он (X). а) К раствору 113 г (0,1 моля) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она, в 60 мл сухого эфира в ампуле при охлаждении льдом с солью добавлено 1,08 г (0,24 моля) диметиламина. Закрытая ампула оставлена в темноте на 4 дня, затем ее содержимое отфильтровано, эфир отогнан и остаток разогнан в вакууме. Выделено 7 г (50,72%) X, т. кип. 140°/5 мм; n_D²⁰ 1,5490; d₄²⁰ 1,0594; MR_D найдено 55,22, вычислено 55,12. Найдено %: С 64,10; Н 10,57; N 14,90. C₁₀H₂₀N₂O. Вычислено %: С 65,21; Н 10,86; N 15,21. Т. пл. йодметилата 96—97°. ИК спектр: ν_{C=O} 1684, ν_{C=C} 1630 см⁻¹.

б) Из 6 г диметиламина и 4,2 г гексен-1,3-ин-5-она выделено 5,3 г (67,68%) X, т. кип. 140°/5 мм; n_D²⁰ 1,5490. Йодметилат плавится при 96—98°. Т. пл. смеси йодметилатов с предыдущим образцом не дает депрессии.

3-Диметиламино-1,3-гексадиен-5-он. К охлажденному (смесью лед—соль) эфирному раствору 10 г (0,08 моля) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она в ампуле прибавлено 8 г (0,16 моля) диметиламина. Закрытая ампула оставлена на 3 дня, после чего смесь отфильтрована, органический слой обработан соляной кислотой и экстрагирован эфиром. Водная фаза после прибавления к ней карбоната калия до основной реакции экстрагирована эфиром и высушена над серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выделены: 1 фракция—4 г диметиламида акриловой кислоты [2]; 2 фракция—3,5 г 3-диметиламино-1,3-гексадиен-5-она IX, т. кип. 120—123°/3 мм; n_D²⁰ 1,5490; d₄²⁰ 1,0158; MR_D найдено 43,63, вычислено 42,15. Найдено %: N 10,45. C₈H₁₃NO. Вычислено %: N 10,07. ИК спектр ν_{CN} 3090; δ_{CN—CN} 915, 940, ν_{C=C} 1602, 1585. ν_{C=C} 1662 см⁻¹. Из водной фазы выделен ацетон. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 125—126°.

ԶՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

IX. ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱԿՏԻՐՈՒՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ԼՅՈՐԴՎԱՄ ԵՆԻՆՆԵՐԻՆ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Կ. Լ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է կարբոնաթթուների հալոգենանհիդրիդների հետ լծորդված ենինների փոխազդեցության ռեակցիան, որը հանգեցրել է ֆունկցիոնալ տեղակալված ալկիլբուտադիենիլկետոնների առաջացման: Ցույց է տրված, որ մեթիլքլորբուտադիենիլկետոնը դիմեթիլամինի հետ տալիս է դիամինակետոն, իսկ հիդրազինի հետ՝ վինիլպիրազոլ: Հետաքրքիր է, որ դիամինակետոնը թթուների ներկայությամբ ճեղքվում է, գոյացնելով ացետոն և ալրիլաթթվի ամիդ:

Աշխատանքում քննարկված է նաև ուսումնասիրվող ռեակցիաների հավանական մեխանիզմը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

IX. THE ADDITION OF ACYL HALIDES TO CONJUGATED ENINES

Sh. H. BADANIAN and S. K. SARKISSIAN

It has been shown, that acyl halides add to conjugated enines producing substituted alkylbutadienylalkylketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. R. Benson, A. E. Pohland, J. Org. Chem., 29, 385 (1964); A. E. Pohland, W. R. Benson, Chem. Rev., 66, 161 (1961); H. K. Кочетков, Усп. Хим., 24, 32 (1954); W. P. Ratchford, C. H. Fisher, J. Am. Chem. Soc., 69, 1913 (1947).
2. Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян, Арм. хим. ж., 26, 649 (1973).