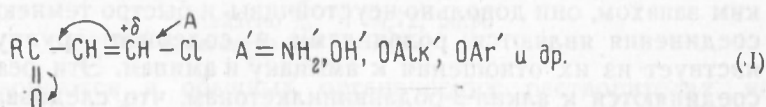


Н. К. КОЧЕТКОВ

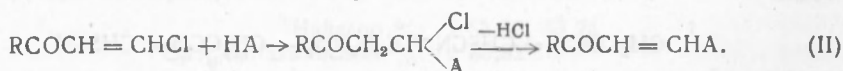
О РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА АТОМА ГАЛОИДА В β -ХЛОРВИНИЛКЕТОНАХ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 3 XII 1951)

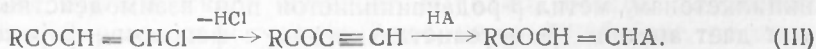
Описанные в предыдущих наших сообщениях (^{1-3,6}) превращения β -хлорвинилкетонов указывают на высокую реакционную способность этих соединений, обусловленную комбинацией в них карбонильной группы, двойной связи и активного атома галоида. Повышенная обменоспособность последнего понятна, если принять во внимание, что β -хлорвинилкетоны являются винилогами хлорангидридов кислот; другими словами, наличие дополнительного положительного заряда на β -углеродном атоме облегчает нуклеофильную атаку и тем делает галоид более подвижным:



Однако изученным до сих пор реакциям β -хлорвинилкетонов можно искать и иное объяснение. Можно предполагать, что вначале происходит присоединение реагента (гидразина (¹), спирта (²), фенола (³), амина (⁴)) к двойной связи по обычной схеме присоединения к α,β -непредельным кетонам, после чего присутствующее в реакционной смеси основание отщепляет галоидоводород:



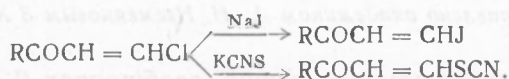
Наконец, Паницци (⁵) высказался в пользу третьей схемы реакции: β -хлорвинилкетон в условиях реакции распадается на галоидоводород и этинилкетон, причем последний уже присоединяет соответствующий реагент:



Что касается предположения Паницци, то его следует признать необоснованным, так как поставленные нами специальные опыты указывают на то, что отщепление галоидоводорода от β -хлорвинилкетона с образованием этинилкетона не наблюдается даже в жестких условиях: при кипячении с диэтиланилином β -хлорвинилкетон возвращается неизменным; при нагревании с твердой щелочью наряду с возвратом исходного вещества образуется только триацетилбензол. Трудно предположить, чтобы в сравнительно мягких условиях проведенных нами реакций (^{1-3,6}) имело место отщепление галоидоводорода с образованием этинилкетона. Вопрос о выборе схемы реакции между I и II трудно решить без специального исследования; однако для β -хлорвинилкетонов возможны реакции, которые не могут быть объяснены

схемой II и связаны, несомненно, с прямой заменой галоида. Сюда относится их реакция с пиридином (7). К таким реакциям относится и взаимодействие β -хлорвинилкетон β с неорганическими солями — иодидами и роданидами, которые описываются нами в настоящей работе.

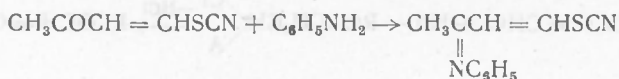
Единственным найденным в литературе указанием о возможности реакции этого типа являются данные Паницци (5) о взаимодействии фенил- β -хлорвинилкетона с роданистым калием. Мы подробно исследовали реакцию алкил- β -хлорвинилкетон β с иодистым натрием и роданистым калием в ацетоновом растворе. Оказывается, что уже на холоду быстро идет обмен атома хлора на иод или родан-группу и с хорошим выходом образуются алкил- β -иодвинилкетон β и алкил- β -роданвинилкетон β :



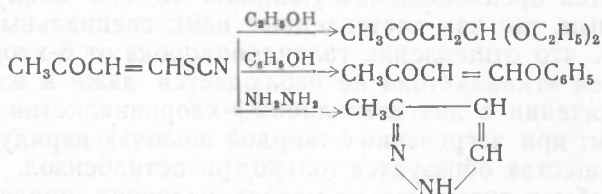
При нагревании реакция идет быстрее и в обоих случаях практически заканчивается в течение 3—4 час.

Полученные β -иодвинилкетон β , ранее в литературе не описанные, легкоплавкие твердые вещества или жидкости с характерным неприятным запахом, быстро темнеющие при хранении. Химические превращения этих соединений полностью соответствуют их хлорсодержащим аналогам.

Алкил- β -роданвинилкетон β — твердые легкоплавкие вещества с резким запахом, они довольно неустойчивы и быстро темнеют. Полученные соединения являются роданидами и содержат группу —SCN, что явствует из их отношения к аммиаку и аминам. Эти реагенты не присоединяются к алкил- β -роданвинилкетон β , что следовало бы ожидать в том случае, если бы полученные соединения имели структуру горчичных масел. Аммиак и диэтиламин вызывают расщепление молекулы β -роданвинилкетона, в результате чего образуется триацетилбензол. Анилин, как менее сильное основание, дает с метил- β -роданвинилкетон β кристаллический продукт, анализ которого, однако, указывает на то, что полученное соединение является анилом β -роданвинилкетона.



Химическое поведение β -роданвинилкетон β указывает на высокую обменоспособность родан-группы, которая ведет себя, таким образом, подобно псевдогалоиду. Так, совершенно аналогично β -хлорвинилкетон β , метил- β -роданвинилкетон при взаимодействии со спиртом дает ацеталь β -ацетоацетальдегида, с фенолом — β -феноксивинилкетон, с гидразином — 3-метилпиразол:



Неудачной осталась попытка перевести β -роданвинилкетон β в соответствующие горчичные масла. При нагревании в высококипящих растворителях или без них происходило полное разрушение вещества, сопровождающееся выделением сероводорода.

Экспериментальная часть

Метил- β -иодвинилкетон. К 5,0 г метил- β -хлорвинилкетона в 30 мл ацетона добавлено 10 г иодистого натрия. Вскоре раствор мутнеет и выделяется осадок хлористого натрия. Смесь нагревалась до кипения на водяной бане в течение 4 час. и по охлаждении вылита в воду. Выпавшее тяжелое масло извлечено эфиром, вытяжки промыты раствором тиосульфата, высушены над хлористым кальцием и эфир отогнан. Остаток полностью закристаллизовался, кристаллы отжаты на пористой пластинке и перекристаллизованы из петролейного эфира. Бесцветные пластинки с т. пл. 55—56°. Выход (7,1 г 74,8% теории).

Найдено %: J 65,04, 65,14
C₄H₆OJ. Вычислено %: J 64,76

Хорошо растворяются в органических растворителях, хуже в петролейном эфире, почти не растворяются в воде. Быстро темнеют при хранении.

Пропил- β -иодвинилкетон получен аналогично из 9,0 г пропил- β -хлорвинилкетона и 15 г иодистого натрия в 50 мл ацетона. После обработки, аналогичной предыдущему опыту, остаток после отгонки эфира подвергнут перегонке в вакууме. Собрана фракция с т. кип. 107—109° при 25 мм, которая полностью застыла в приемнике в бесцветную кристаллическую массу. После перекристаллизации из петролейного эфира — бесцветные блестящие кристаллы с т. пл. 28—29°. Выход 8,5 г (55,5% теории).

Найдено %: J 56,72, 56,80
C₆H₈OJ. Вычислено %: J 56,65

Хорошо растворяются в обычных органических растворителях, не растворяются в воде. Быстро темнеют при хранении.

Изобутил- β -иодвинилкетон. Получен аналогично из 10,0 г изобутил- β -хлорвинилкетона и 15,0 г иодистого натрия в 50 мл ацетона. После обработки, аналогичной предыдущему опыту, при вакуум-перегонке собрана фракция с т. кип. 99—103° при 12 мм. После вторичной перегонки вещество имеет т. кип. 92—94° при 6 мм, $n_D^{20} = 1,5320$. Выход 8,5 г (51,8% теории).

Найдено %: J 53,62, 53,74
C₇H₁₀OJ. Вычислено %: J 53,32

Быстро темнеющее масло, смешивается с органическими растворителями, не смешивается с водой.

Метил- β -роданвинилкетон. 8,0 г метил- β -хлорвинилкетона в 40 мл ацетона смешивается с раствором 10,0 г роданистого калия в 10 мл воды, причем вскоре начинает выпадать осадок хлористого калия. Смесь нагревается в течение 3 час. на водяной бане, по охлаждении выливается в 5-кратный объем ледяной воды, выпавшее масло быстро закристаллизовывается. После перекристаллизации из петролейного эфира получено 7,0 г (73% теории) вещества в виде бесцветных чешуек с т. пл. 39—40°.

Найдено %: N 10,71, 10,78
C₅H₆ONS. Вычислено %: N 11,01

Быстро темнеющие кристаллы с резким запахом; хорошо растворяются в органических растворителях, плохо — в воде. Вещество может быть перегнано в вакууме (т. кип. 125—127° при 12 мм); однако перегнанное вещество быстро разлагается, превращаясь в темную смолу.

Пропил- β -роданвинилкетон. Получен аналогично из 10,0 г пропил- β -хлорвинилкетона в 50 мл ацетона и 12,0 г роданистого калия

в 12 мл воды. Выпавшее после разбавления реакционной смеси водой масло извлечено эфиром, вытяжки высушены над хлористым кальцием, эфир отогнан, остаток подвергнут перегонке в вакууме. Собрана фракция с т. кип. 131—133° при 10 мм. После вторичной перегонки вещество перегналось полностью при т. кип. 129—130° при 8 мм и полностью закристаллизовалось в приемнике. После перекристаллизации из петролейного эфира — бесцветные чешуйки с т. пл. 31—32°. Выход 9,0 г (77% теории).

Найдено %: N 9,27, 9,35
C₇H₆ONS. Вычислено %: N 8,98

Быстро темнеющие кристаллы с неприятным запахом, растворяются в органических растворителях, не растворяются в воде.

Изобутил-β-роданвинилкетон. Получен аналогично из 4,0 г изобутил-β-хлорвинилкетона в 30 мл ацетона и 0,5 г роданистого калия в 5 мл воды. После обработки, аналогичной предыдущему опыту, при перегонке в вакууме собрана фракция с т. кип. 127—130° при 11 мм. После вторичной перегонки вещество имело т. кип. 125—126° при 6 мм, $n_D^{20} = 1,5195$. Выход 3,0 г (65% теории).

Найдено %: N 8,55, 8,43
C₈H₁₁ONS. Вычислено %: N 8,27

Быстро темнеющее масло с неприятным запахом, смешивается с органическими растворителями, не растворяется в воде.

Анил метил-β-роданвинилкетона. К раствору 3,0 г метил-β-роданвинилкетона в 15 мл метанола добавлено 2,0 г анилина. Через 2 суток к прозрачному раствору добавлен трехкратный объем воды, смесь охлаждена и выделившийся осадок отфильтрован. После перекристаллизации из метанола — оранжевые таблички с т. пл. 156—157°. Выход 4,6 г (96% теории).

Найдено %: N 13,94, 13,76
C₁₁H₁₀N₂S. Вычислено %: N 13,85

Взаимодействие метил-β-роданвинилкетона со спиртом. Раствор 17,0 г метил-β-роданвинилкетона в 50 мл абсолютного спирта при охлаждении насыщен сухим хлороводородом и оставлен на 1 час, после чего потемневшая смесь разбавлена водой и извлечена эфиром, вытяжки высушены над сульфатом натрия. Эфир отогнан, остаток перегнан в вакууме. Собрана фракция с т. кип. 75—77° при 10 мм. После вторичной перегонки получено 5,2 г диэтилового ацеталь β-ацетоацетальдегида в виде жидкости с фруктовым запахом и т. кип. 76—77° при 10 мм, $n_D^{20} = 1,4200$ (литературные данные ⁽²⁾: т. кип. 76—77° при 10 мм, $n_D^{20} = 1,4226$).

Реакция метил-β-роданвинилкетона с фенолом проведена в условиях, описанных нами ⁽³⁾ для β-хлорвинилкетонов. Получен метил-β-феноксивинилкетон (т. кип. 124—126° при 9 мм, $n_D^{20} = 1,5585$; выход 34%) и дифениловый ацеталь ацетоацетальдегида (т. пл. 31—32°, выход 8%). Реакция метил-β-роданвинилкетона с гидразином проведена в условиях, описанных нами ⁽¹⁾ для β-хлорвинилкетонов. Получен 3-метилпиразол (т. кип. 203—204°, т. пл. пикрата 141—142°, выход 36%).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
1 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 350 (1950). ² А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочеткови М. И. Рыбинская, там же, 395 (1951). ³ Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская и А. Н. Несмеянов, ДАН, 79, 799 (1951). ⁴ Фр. пат. 840107 (СЫ., II, 3193 (1939)). ⁵ L. Panizzi, Gaz. chim. Ital., 77, 549 (1947). ⁶ Н. К. Кочетков, А. Гонсалес и А. Н. Несмеянов, ДАН, 77, 609 (1951). ⁷ А. Я. Якубович и Е. Н. Меркулова, ЖОХ, 16, 55 (1946).