

Н. К. КОЧЕТКОВ, М. И. РЫБИНСКАЯ и академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛКИЛ-β-ХЛОРВИНИЛКЕТОНОВ С ФЕНОЛАМИ

Атом хлора алкил-β-хлорвинилкетон, стоящий у двойной связи, обладает высокой обменоспособностью⁽¹⁾. Ранее мы показали, что при взаимодействии β-хлорвинилкетон со спиртами происходит обмен хлора на алкоксигруппу, причем далее присоединяется еще молекула спирта и образуется ацеталь β-кетоальдегида⁽²⁾. В случае фенола реакция может быть остановлена на первой стадии и приводит к β-феноксивинилкетону.

При подробном изучении этой реакции оказалось, что реакция алкил-β-хлорвинилкетон с фенолами имеет общий характер и идет чрезвычайно гладко. Она может быть осуществлена в присутствии щелочи в различных средах (вода, диоксан, избыток фенола) и приводит к алкил-β-ароксивинилкетону:



При продолжительном взаимодействии реакция идет частично далее и образуется, как нами уже отмечалось⁽²⁾, ацеталь β-кетоальдегида:



Наилучшие выходы ароксивинилкетон (60—90%) получаются при проведении реакции на холоду в водной щелочной среде, употреблении равномолекулярных количеств реагентов (с очень небольшим избытком фенола) и продолжительности 4—8 час. Применение диоксана в качестве растворителя дает более низкие выходы (30—35%). В реакцию могут быть введены как различные алкил-β-хлорвинилкетон, так и разнообразные фенолы (фенол, *n*-крезол, нафтолы), причем во всех случаях получаются с высоким выходом алкил-β-хлорвинилкетон, ранее совершенно не изученные.

Полученные результаты сведены в табл. 1.

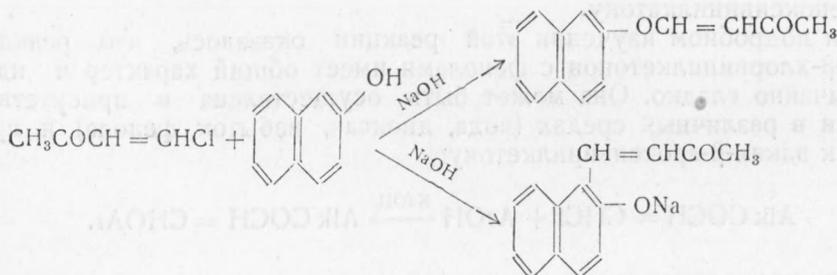
Полученные β-ароксивинилкетон представляют собою густые приятно пахнущие жидкости, постепенно изменяющиеся при хранении. Изучение их химического поведения показало, что феноксигруппа обладает значительной подвижностью и легко может быть заменена на другие остатки (ароксивинилкетон — винилоли сложных эфиров фенолов). Так, при взаимодействии метил-β-феноксивинилкетон со спиртом в присутствии этилата натрия был получен ацеталь ацетоальдегида, а реакция с гидросиламином дает метилизоксазол. Кроме того, ранее нами указывалось⁽²⁾, что метил-β-феноксивинилкетон с гидразинами дает пиразолы. Это показывает, что β-феноксивинилкетон, обладая высоко подвижной феноксигруппой, могут быть

Получение алкил-β-ароксивинилкетонов

| AlkCOCH = CHOAr | | Выход в % | Т. кип. | n_D^{20} | d_4^{20} | MRD | |
|-----------------------------------|--|--------------|---------------|------------|------------|-------|-------|
| Alk | Ar | | | | | найд. | выч. |
| CH ₃ | C ₆ H ₅ | 62 | 113—114°/2 мм | 1,5610 | 1,0771 | 48,50 | 45,97 |
| CH ₃ | <i>n</i> -C ₈ H ₁₇ | 87,3 | 137—138°/8 мм | 1,5535 | 1,0540 | 53,14 | 53,57 |
| C ₃ H ₇ | C ₆ H ₅ | 72,4 | 124—125°/4 мм | 1,5421 | 1,0348 | 57,79 | 55,02 |
| изо-C ₄ H ₉ | C ₆ H ₅ | 78,0 | 141—142°/4 мм | 1,5340 | 1,0134 | 62,61 | 59,82 |
| CH ₃ | α-C ₁₀ H ₇ | 71,0 | 195—196°/7 мм | | | | |

с успехом использованы в целях синтеза там, где по каким-либо соображениям алкил-β-хлорвинилкетона не могут применяться.

Реакция метил-β-хлорвинилкетона с β-нафтолом дала иной результат. Из реакционной смеси было выделено два вещества: ожидаемый метил-β-нафтоксивинилкетон — продукт замещения по кислороду и метил-β-(2-оксинафтил)-винилкетон в виде его натриевой соли, образовавшийся за счет реакции метил-β-хлорвинилкетона по α-углероду нафталинового ядра:

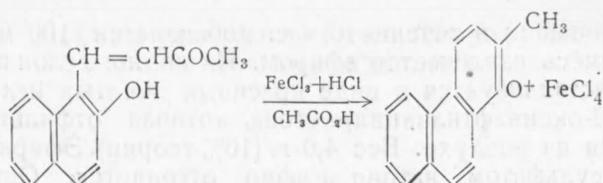


Интересно отметить, что соотношение получающихся продуктов реакции зависит от растворителя, в котором проводится реакция. Так, в водно-щелочной среде преимущественно образуется метил-β (β-нафтокси)-винилкетон (63% теории) и лишь небольшое количество продукта конденсации по углероду ядра (10% теории); напротив, в диоксане главным продуктом реакции является метил-β-(2-оксинафтил)-винилкетон (50,5% теории), в то время как метил-β-нафтоксивинилкетон выделен лишь в количестве 19%.

Полученные результаты можно сопоставить с хорошо известными реакциями ацилирования фенолов по углероду ядра, причем и в этом случае направление реакции зависит от ее среды (3). Такая аналогия имеет серьезные основания, если принять во внимание, что алкил-β-хлорвинилкетоны являются винилогами хлорангидридов кислот и проявляют сходный с ними характер реакционной способности.

Полученный метил-β-(β-нафтокси)-винилкетон — твердое легкоплавкое трудно поддающееся очистке вещество. При попытке перегнать его с водяным паром происходит гидролиз с отщеплением β-нафтола, что еще раз свидетельствует о подвижности ароксигруппы в β-ароксивинилкетонах.

Доказательством строения метил-β-(2-оксинафтил)-винилкетона послужило чрезвычайно легкое замыкание последнего в нафтопирилевуую соль при взаимодействии с хлорным железом в смеси концентрированных уксусной и соляной кислот, в результате чего образовался феррохлорид 2-метилнафто-(1',2')-пирилия



Отметим, что то же вещество с хорошим выходом (73%) может быть получено при непосредственном взаимодействии метил- β -хлорвинилкетона с β -нафтолом в аналогичных условиях. Это показывает, что алкил- β -хлорвинилкетоны с успехом могут послужить удобным исходным материалом для синтеза трудно доступных алкилнафтопирилиевых солей.

Пример реакции метил- β -хлорвинилкетона с β -нафтолом показывает, что фенолы с достаточно активным ядром реагируют по углероду ядра. Предварительными опытами нами установлено, что многоатомные фенолы также чрезвычайно легко реагируют с β -хлорвинилкетонами в присутствии хлорного железа и дают с высокими выходами бензопирилиевые соли. Таким образом, посредством алкилхлорвинилкетонов можно синтезировать и 6-членные кислородные гетероциклы.

Экспериментальная часть

1. Получение алкил- β -феноксивинилкетонов. К раствору фенола в 20% водном едком натре (равномолекулярное количество) добавляется по каплям при перемешивании алкил- β -хлорвинилкетон из расчета 5% избытка фенола по сравнению с равномолекулярным. Реакционная смесь перемешивается при комнатной температуре 4—8 час., извлекается эфиром, вытяжка промывается 10% едким натром и водой. После сушки над сульфатом натрия и отгонки эфира, остаток перегоняется в вакууме.

2. Взаимодействие метил- β -феноксивинилкетона со спиртом. К свежеприготовленному спиртовому раствору этилата натрия (3,25 г натрия на 100 мл абсолютного спирта) при перемешивании по каплям добавляется 23,0 г метил- β -феноксивинилкетона. Через сутки спирт отгоняется, добавляется вода и смесь извлекается эфиром, вытяжка промывается 10% едким натром, сушится над сульфатом натрия, эфир отгоняется и остаток после перегонки в вакууме дает 5,0 г (20% теории) диэтилового ацетата ацетоацетальдегида с т. кип. 78—79° при 14 мм, $n_D^{20} = 1,4232$.

Литературные данные (2): т. кип. 76—77° при 10 мм $n_D^{20} = 1,4226$.

3. Взаимодействие метил- β -феноксивинилкетона с гидроксиламином. 43,0 г метил- β -феноксивинилкетона и 25,0 г солянокислого гидроксиламина в 70 мл абсолютного метанола нагреваются на водяной бане в течение 5 час. Спирт отгоняется из колбы с хорошим дефлегматором, остаток разбавляется эфиром и обрабатывается 5% раствором едкого натра.

Эфирный слой встряхивается с 100 мл насыщенного раствора хлористого кадмия. Осадок отфильтровывается, промывается насыщенным раствором хлористого кадмия и эфиром, помещается в колбу Вюрца, смачивается водой и нагревается. Метилизоксазол, отогнавшийся с парами воды, извлекается эфиром, вытяжки сушатся над сульфатом, эфир отгоняется. После перегонки остатка получено 7 г (31% теории) метилизоксазола с т. кип. 119,5—120,5°. Обработка полученного вещества алколятом (4) показала, что оно содержит 30% α -изомера.

4. Взаимодействие метил- β -хлорвинилкетона с β -нафтолом. а) К раствору 30,0 г β -нафтола в 20% едком натре при перемешивании по каплям добавляется 18,0 г метил- β -хлорвинилкетона.

После перемешивания в течение 6 час. добавляется 100 мл 20% едкого натра и смесь извлекается эфиром. Из водного слоя при стоянии постепенно кристаллизуется в виде красивых желтых игл натриевая соль метил- β -(2-оксинафтилвинил)-кетона, которая отфильтровывается и высушивается на воздухе. Вес 4,0 г. (10% теории). Эфирная вытяжка сушится над сульфатом натрия и эфир отгоняется. Остаток через несколько дней полностью закристалливается. Выход 23,0 г (63% теории). После перекристаллизации из петролейного эфира бесцветные кристаллы с т. пл. 60°.

Натриевая соль метил- β -(2-оксинафтил)-винилкетона хорошо растворяется в воде, плохо в водном растворе щелочи и неполярных органических растворителях. При обработке водного раствора кислотой выделяется осадок метил- β -(2-оксинафтил)-винилкетона, очень быстро изменяющийся.

б) К раствору β -нафтолята натрия в диоксане (42,0 г β -нафтола, 3,3 г натрия) при перемешивании по каплям добавляется 15,0 г метил- β -хлорвинилкетона. Через 6 час. добавляется 100 мл 20% едкого натра и смесь извлекается эфиром. Из эфирной вытяжки после вышеописанной обработки выделено 6 г (19,3% теории) метил- β -нафтоксивинилкетона. Из водно-диоксанового слоя постепенно кристаллизуется натриевая соль метил- β -(2-оксинафтил)-винилкетона. Выход 17,0 г (50,5% теории).

5. Получение феррохлорида 2-метилнафто-(1',2')-пиррилия. а) К раствору 3,4 г натриевой соли метил- β -(2-оксинафтил)-винилкетона в 8 мл ледяной уксусной кислоты добавляется раствор 7,5 г безводного хлорного железа в 5 мл концентрированной соляной кислоты. Выпавший осадок через 1 час отфильтровывается и перекристаллизуется из ледяной уксусной кислоты. Выход 3,8 г (70% теории), т. пл. 145—146°, (литературные данные⁽⁶⁾: т. пл. 140—143°).

Найдено %: С 42,85, 42,67; Н 3,02, 2,98; Fe 13,44, 13,64
C₁₄H₁₁OCl₄Fe. Вычислено %: С 42,59; Н 2,80; Fe 13,48

Красивые зеленые иглы растворяются в горячей уксусной кислоте, плохо растворяются в холодной.

б) К раствору 0,5 г β -нафтола в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавляется 0,5 г метил- β -хлорвинилкетона и раствор 4,5 г безводного хлорного железа в 3,0 мл концентрированной соляной кислоты. Через 1 час осадок отфильтровывается и перекристаллизуется из ледяной уксусной кислоты. Выход феррохлорида метилнафтопиррилия 1,0 г (74% теории), т. пл. 146°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 VII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 350 (1950). ² А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, там же, № 4, 395 (1951). ³ M. Gomberg, Journ. Am. Chem. Soc., 42, 2059 (1920). ⁴ L. Claisen, Ber., 36, 3673 (1903). ⁵ A. Johnson and R. Melhuish, Journ. Chem. Soc., 1947, 346.