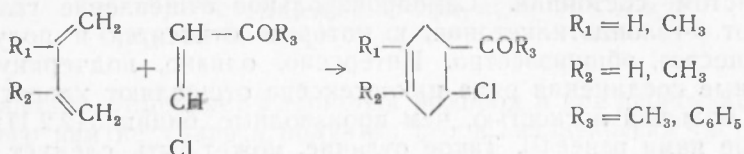


Н. К. КОЧЕТКОВ и Г. В. АЛЕКСАНДРОВА

**ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С β -ХЛОРВИНИЛКЕТОНАМИ
КОНДЕНСАЦИЯ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИЕНАМИ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 2 VI 1952)

Как было показано в работе (1), β -хлорвинилкетоны легко вступают в диеновый синтез с циклопентадиеном, образуя с высоким выходом хлоркетоны ряда бицикло(2, 2, 1)гептена-5. Как и следовало ожидать, β -хлорвинилкетоны вступают также в диеновый синтез и с алифатическими диенами, образуя хлоркетоны ряда циклогексена:



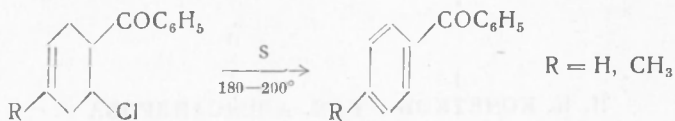
Реакция в этом случае идет в более жестких условиях, чем конденсация с циклопентадиеном, что находится в согласии с общими закономерностями диенового синтеза. В качестве типичных представителей β -хлорвинилкетонных нами выбраны метил- и фенил- β -хлорвинилкетоны, для которых мы изучили конденсацию с бутадиеном, изопреном и 2,3-диметилбутадиеном.

Конденсация β -хлорвинилкетонных с бутадиеном и изопреном происходит при нагревании реагентов в сухом бензоле при 100—110° в течение 9—10 час., причем продукты конденсации образуются с выходом 40—60%. Повышение температуры и большая продолжительность реакции ведут к понижению выхода за счет осмоления реакционной смеси. Реакцию нельзя проводить в металлическом сосуде, так как β -хлорвинилкетоны при соприкосновении с металлом при повышенной температуре полностью осмоляются. Мы проводили конденсацию в стеклянной ампуле, помещенной в небольшой автоклав. Реакцию 2,3-диметилбутадиена удобнее вести при кипячении диена с β -хлорвинилкетонным в бензоле в течение 25—30 час.

Продукты конденсации бутадиена с метил- и фенил- β -хлорвинилкетонным, а также изопрена с метил- β -хлорвинилкетонным — бесцветные, довольно неустойчивые при хранении жидкости. Диметилбутадиен с обоими хлорвинилкетонными образует кристаллические низкоплавкие аддукты. Конденсация изопрена с фенил- β -хлорвинилкетонным приводит к одному кристаллическому веществу; это указывает на то, что реакция идет лишь в одном направлении из двух возможных.

Структура полученных продуктов конденсации установлена на основании результатов, полученных при дегидрировании их нагреванием

с серой. Аддукты теряют при этом, кроме того, молекулу хлористого водорода и превращаются в ароматические кетоны. Так, дегидрирование продукта конденсации бутадиена с фенол-β-хлорвинилкетонем приводит к бензофенону, идентифицированному в виде оксима. При дегидрировании продукта конденсации изопрена с фенол-β-хлорвинилкетонем образуется *n*-метилбензофенон, идентифицированный в виде 2,4-динитрофенилгидразона.



Последний результат показывает, что в продуктах конденсации изопрена метильная группа и карбонил находятся в пара-положении относительно друг друга, так же как это имеет место при конденсации изопрена с метилвинилкетонем⁽²⁾. Таким образом, наличие атома хлора у двойной связи α,β-ненасыщенного кетона не изменяет взаимной ориентации диена и диенофила в реакции.

Продукты реакции, в особенности жидкие, при хранении более или менее быстро разлагаются с выделением хлористого водорода. Особенно неустойчив продукт конденсации изопрена с метил-β-хлорвинилкетонем, который частично отщепляет хлористый водород при перегонке. Это обстоятельство не позволило получить его в аналитически чистом состоянии. Самопроизвольное отщепление галоидоводорода от β-галоидэтилкетонов, к которым относятся и полученные нами вещества, общеизвестно. Интересно, однако, подчеркнуть, что полученные соединения ряда циклогексена отщепляют хлористый водород с большей легкостью, чем производные бицикло(2,2,1)гептена, описанные нами ранее⁽¹⁾. Такое отличие, может быть, следует отнести за счет специфичности структуры бициклогептана, жестко закрепляющей взаимную ориентацию атома хлора и карбонильной группы в пространстве.

Таким образом, проведенное исследование показывает, что β-хлорвинилкетоны являются достаточно активными диенофилами и способны вступать в конденсацию с различными диенами. Образующиеся при этом производные алициклического ряда содержат, наряду с карбонильной группой, достаточно активный атом галоида и, вероятно, окажутся ценным исходным материалом для синтеза (ср. ⁽³⁾).

Экспериментальная часть

Взаимодействие метил-β-хлорвинилкетона с бутадиеном. В стеклянную ампулу помещался раствор 10,0 г метил-β-хлорвинилкетона в 10 мл сухого бензола, 20,0 г бутадиена и 0,1 г гидрохинона. Ампула нагревалась в небольшом автоклаве в течение 9—10 час. при 100—110°. После отгонки бензола остаток перегонялся в вакууме; вначале при 38—39° (18 мм) перегналось 2,5 г непрореагировавшего метил-β-хлорвинилкетона, затем при 83—86° (6 мм) перегонялся продукт конденсации. Выход 7,0 г (60% теории)*. После второй перегонки в вакууме метил-(2-хлорциклогексен-4-ил)кетон имел т. кип. 85—86° (6 мм), d_4^{20} 1,074, n_D^{25} 1,4960. Бесцветное масло, быстро темнеющее при хранении с выделением хлористого водорода.

Найдено %: С 60,77, 60,68; Н 6,99, 6,99
 C₈H₁₁OCl. Вычислено %: С 60,52; Н 6,98

* Выход рассчитан с учетом возвратившегося из реакции β-хлорвинилкетона.

Взаимодействие фенил-β-хлорвинилкетона с бутадиеном. Реакция между фенил-β-хлорвинилкетонам (10,0 г) и бутадиеном (20,0 г) в бензоле (10 мл) проводилась в тех же условиях. После отгонки бензола остаток перегонялся в вакууме. Вначале при 115—120° (3 мм) отогналось 3,0 г непрореагировавшего фенил-β-хлорвинилкетона, затем при 145—150° (1 мм) перегонялся продукт конденсации. Выход 8,0 г (50% теории)*. После вторичной перегонки в вакууме фенил-(2-хлорциклогексен-4-ил)кетон имел т. кип. 148—150° (1 мм), d_4^{20} 1,1620, n_D^{20} 1,5670. Бесцветное масло, быстро темнеющее при хранении с выделением хлористого водорода.

Найдено %: С 70,56, 70,74; Н 5,94, 5,81
 $C_{13}H_{13}OCl$. Вычислено %: С 70,73; Н 5,94

Взаимодействие метил-β-хлорвинилкетона с изопреном. Реакция между метил-β-хлорвинилкетонам (10,0 г) и изопреном (8,0 г) в бензоле (20 мл) проводилась в тех же условиях. После отгонки бензола остаток перегонялся в вакууме, причем собиралась фракция с т. кип. 115—120° (10 мм). Выход 9,5 г (57% теории). После повторной перегонки в вакууме метил-(4-метил-2-хлорциклогексен-4-ил)кетон имел т. кип. 118—120° (10 мм), d_4^{20} 1,0690, n_D^{20} 1,5010. Бесцветное масло, быстро темнеющее при хранении с выделением хлористого водорода.

Найдено %: С 64,44, 64,50; Н 8,36, 8,27
 $C_9H_{13}OCl$. Вычислено %: С 62,61; Н 7,59

Вещество отщепляет хлористый водород и при перегонке, вследствие чего нам не удалось получить его в аналитически чистом состоянии.

Взаимодействие фенил-β-хлорвинилкетона с изопреном. Реакция между фенил-β-хлорвинилкетонам (10,0 г) и изопреном (7,0 г) в бензоле (20 мл) проводилась в тех же условиях. После отгонки бензола остаток перегонялся в вакууме. Продукт конденсации перегонялся при 171—173° (6 мм) в виде бесцветного масла, полностью закристаллизовавшегося в приемнике. Выход 8,5 г (61% теории). После перекристаллизации из петролейного эфира фенил-(4-метил-2-хлорциклогексен-4-ил)кетон представлял собой белоснежные кристаллы с т. пл. 76°, хорошо растворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в воде.

Найдено %: С 71,66, 71,64; Н 6,46, 6,47; Cl 15,21, 15,16
 $C_{14}H_{15}OCl$. Вычислено %: С 71,63; Н 6,44; Cl 15,11

Взаимодействие метил-β-хлорвинилкетона с 2,3-диметилбутадиеном. 10,0 г метил-β-хлорвинилкетона и 10,0 г 2,3-диметилбутадиена в 30 мл сухого бензола нагревались до кипения в колбе с обратным холодильником в течение 25 час. После отгонки бензола и небольшого количества диметилбутадиена остаток перегонялся в вакууме. Продукт конденсации перегонялся при 115—118° (7 мм) в виде бесцветного масла и полностью закристаллизовался в приемнике. Выход 4,5 г (43% теории). После перекристаллизации из петролейного эфира метил-(4,5-диметил-2-хлорциклогексен-4-ил)кетон представлял собой бесцветные кристаллы с т. пл. 35°, хорошо растворимые в обычных органических растворителях, не растворимые в воде.

* Выход рассчитан с учетом возвратившегося из реакции β-хлорвинилкетона.

Найдено %: С 64,30, 64,27; Н 8,11, 8,23
C₁₀H₁₆OCl. Вычислено %: С 64,33; Н 8,15

Взаимодействие фенил-β-хлорвинилкетона с 2,3-диметилбутadiensом. 10,0 г фенил-β-хлорвинилкетона и 10,0 г 2,3-диметилбутadiensа в 30 мл сухого бензола нагревались до кипения в колбе с обратным холодильником в течение 30 час. После отгонки бензола и небольшого количества диметилбутadiensа остаток перегонялся в вакууме. Сначала при 115—117° (3 мм) отогналось 1,5 г непрореагировавшего фенил-β-хлорвинилкетона, затем при 166—170° (3 мм) перегонялся продукт конденсации в виде бесцветного масла, которое полностью закристаллизовалось в приемнике. Выход 9,0 г (71% теории)*. После перекристаллизации из петролейного эфира фенил-(4,5-диметил-2-хлорциклогексен-4-ил)кетон представлял собой белоснежные иглы с т. пл. 62°, хорошо растворимые в обычных органических растворителях, нерастворимые в воде.

Найдено %: С 72,28, 72,20; Н 6,84, 6,99
C₁₆H₁₇OCl. Вычислено %: С 72,43; Н 6,89-

Дегидрирование фенил-(2-хлорциклогексен-4-ил)кетона. 5,0 г вещества и 1,5 г серы нагревались в колбе с обратным холодильником на металлической бане при 180—200° (в бане) до прекращения выделения сероводорода. Сильно потемневшая реакционная смесь подвергалась перегонке с паром, отогнавшееся масло извлекалось эфиром. От вытяжек отгонялся эфир, остаток растворялся в спирте, добавлялся к водному раствору солянокислого гидросиламина и ацетата натрия, и смесь кипятилась в течение 10 час. По охлаждении добавлялся равный объем воды, осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из петролейного эфира. Полученный в виде тонких игл оксим имел т. пл. 143°; смешанная проба с оксимом бензофенона депрессии температуры плавления не дала (литературные данные для оксима бензофенона⁽⁴⁾: т. пл. 143—145°).

Дегидрирование фенил-(4-метил-4-хлорциклогексен-4-ил)кетона. Дегидрирование 3,5 г вещества с 1,0 г серы проводилось в тех же условиях. Отогнавшееся с паром масло переводилось обычным способом в 2,4-динитрофенилгидразон, который после перекристаллизации из уксусной кислоты представлял собой оранжевые кристаллы с т. пл. 197—198°; смешанная проба с 2,4-динитрофенилгидразоном *n*-метилбензофенона депрессии температуры плавления не дала (литературные данные для 2,4-динитрофенилгидразона *n*-метилбензофенона⁽⁵⁾: т. пл. 199—200°).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Я. Карпейский, Г. В. Александрова, ДАН, 82, 409 (1952). ² А. А. Петров, ЖОХ, 11, 309 (1941); А. А. Петров, Н. П. Сопов, ЖОХ, 22, 591 (1952). ³ Н. К. Кочетков, М. Я. Карпейский, ДАН, 85, № 4 (1952). ⁴ K. Auvers, M. Lechner, H. Bundesmann, Ber., 58, 50 (1925). ⁵ Словарь органических соединений, 3, 463, 1949.

* Выход рассчитан с учетом возвратившегося из реакции β-хлорвинилкетона.