

А. А. ПЕТРОВ и Ю. И. ПОРФИРЬЕВА

## О ПОРЯДКЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛКИЛГИПОГАЛОГЕНИТОВ К ГОМОЛОГАМ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 28 III 1953)

Винилацетилен присоединяет галогеноводороды в зависимости от условий в 1,2- и 1,4-положении (1). При бромировании винилацетилена, кроме 1,2- и 1,4-продуктов, удалось обнаружить и 3,4-продукт, однако его количество было невелико (2). В отличие от винилацетилена, его гомологи типа  $R - C \equiv C - CH = CH_2$  присоединяют бром преимущественно в 3,4-положении (по этиленовой связи) (3). В то же время галогеноводороды присоединяются к ним в том же порядке, что и к незамещенному винилацетилену (по ацетиленовой связи) (4).

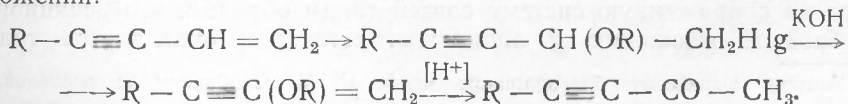
В свете этих опытов представляло несомненный интерес изучение взаимодействия винилацетилена и его гомологов с алкилгипогалогенидами, которые обычно дают 1,2- или 3,4-продукты и мало активируют сопряженные системы как целое (5).

Согласно литературным данным, метилгипохлорит присоединяется к винилацетилену по ацетиленовой связи (6). Поставленные одним из нас опыты по действию бензосульфодихлорамида на раствор винилацетилена в метаноле показали, что алкилгипогалогениды могут присоединяться к винилацетилену и в 3,4-положении. Продукт реакции — смесь хлорэфиров — давал положительную реакцию с аммиачным раствором окиси серебра на конечную ацетиленовую группировку. При действии на него спиртовой щелочи был получен с небольшим выходом метоксивинилацетилен. Однако выход хлорэфиров оказался ничтожно малым. Главным направлением реакции было присоединение галогенамида к винилацетилену.

Реакция бензосульфодихлор- и дибромамидов с растворами гомологов винилацетилена ( $\alpha$ -алкилвинилацетиленами) в метаноле дает соответствующие метиловые хлор- и бромэфиры с хорошим выходом. Выход этиловых эфиров значительно ниже.

При действии спиртовой щелочи эти эфиры легко отщепляют галогеноводород и дают гомологи ранее описанных одним из нас алкоксивинилацетиленов (7). Последние вещества, поскольку они являются эфирами енольных форм ацетиленовых кетонов, сравнительно легко омыляются разбавленной  $H_2SO_4$  до соответствующих ацетиленовых кетонов, некоторые из которых были описаны в литературе (8-10).

Осуществление этих превращений (см. схему) с неоспоримостью доказывало, что присоединение алкилгипогалогенидов происходит в 3,4-положении:



Строение бромэфиров было подтверждено изучением спектров комбинационного рассеивания двух веществ (метиловых бромэфиров, полученных из пентен-1-ин-3 и гексен-1-ин-3), причем были обнаружены частоты 2237 и 2301 см<sup>-1</sup>, характерные для дизамещенных ацетиленов. Частоты двойной связи отсутствовали\*.

Хлорэфиры — бесцветные, бромэфиры — слегка желтоватые жидкости. Их константы и аналитические данные приведены в табл. 1. Ениновые эфиры — бесцветные жидкости со своеобразным запахом, желтеющие при длительном хранении.

Таблица 1

Вещество	Т. кип. в ° при 10 мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR		Br, %	
				найд.	выч.	найд.	выч.
CH <sub>3</sub> Cl — CH(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — CH <sub>3</sub> . . . . .	53—54	1,0563	1,4588	34,38	34,42	28,17	26,74
CH <sub>3</sub> Cl — CH(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	62—63,5	1,0235	1,4562	38,95	38,98	25,34	24,18
CH <sub>3</sub> Br — CH(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — CH <sub>3</sub> . . . . .	65,7—66	1,3638	1,4860	37,27	37,31	45,05	45,14
CH <sub>3</sub> Br — CH(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — CH <sub>3</sub> . . . . .	73—74,5	1,2929	1,4790	41,91	41,93	41,58	41,92
CH <sub>3</sub> Br — CH(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	73,5—74,5	1,2929	1,4800	41,98	41,93	41,96	41,92
CH <sub>3</sub> Br — CH(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	82—84	1,2558	1,4768	46,13	46,55	40,26	38,96
CH <sub>3</sub> Br — CH(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	78,5—79	1,2450	1,4775	46,59	46,55	38,90	38,96
CH <sub>3</sub> Br — CH(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	101—101,5	1,2022	1,4758	51,39	51,17	36,27	36,47
CH <sub>3</sub> Br — CH(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> -изо . . . . .	109,8—110,3	1,1660	1,4732	56,11	56,79	34,07	34,27

Из табл. 2 видно, что ениновые эфиры — производные гомологов винилацетилена — обнаруживают большую экзальтацию молекулярной рефракции, чем соответствующие производные винилацетилена. Последние вещества резко отличаются от своих гомологов и по показателю преломления.

Таблица 2

Вещество	Т. кип. в °	P в мм	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR		OR, %	
					найд.	выч.	найд.	выч.
CH <sub>2</sub> = C(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — CH <sub>3</sub> . . . . .	86,5—87	752	0,8712	1,4446	25,06	24,43		
CH <sub>2</sub> = C(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — CH <sub>3</sub> . . . . .	103,4—103,7	752	0,8570	1,4432	29,74	29,08		
CH <sub>2</sub> = C(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — CH <sub>3</sub> . . . . .	38,5—39	20	0,8838	1,4675	30,21	29,08	31,89	32,28
CH <sub>2</sub> = C(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — CH <sub>3</sub> . . . . .	50—51	20	0,8780	1,4648	34,87	33,70	40,36	40,91
CH <sub>2</sub> = C(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	52—52,5	20	0,8764	1,4658	34,80	33,70	28,06	28,16
CH <sub>2</sub> = C(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	63,5—64	20	0,8672	1,4631	39,44	38,32	37,01	36,28
CH <sub>2</sub> = C(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	66,8—67	20	0,8679	1,4650	39,55	38,82	28,05	24,99
CH <sub>2</sub> = C(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . . . .	83,5—84	20	0,8649	1,4652	44,19	42,74	23,06	22,45
CH <sub>2</sub> = C(OCH <sub>3</sub> ) — C ≡ C — C <sub>2</sub> H <sub>11</sub> -изо . . . . .	93,5—94	20	0,8571	1,4642	49,03	47,65	20,45	20,38

В табл. 3 сопоставлены константы ацетиленовых кетонов, образующихся при гидролитическом расщеплении ениновых эфиров, а также температуры плавления их динитрофенилгидразонов и семикарбазонов.

Найденные нами константы трех известных кетонов и их производных оказались весьма близкими к приведенным в литературе.

Ацетиленовые кетоны — бесцветные жидкости. Запах первых представителей — резкий. В отличие от ранее описанных веществ, в гомологическом ряду ацетиленовых кетонов показатель преломления возрастает. Все кетоны обнаруживают экзальтацию молекулярной рефракции.

Таким образом, в результате данной работы было установлено, что алкильная группа в первом положении в молекуле винилацетилена влияет на сопряженную систему связей таким образом, что реакционно-способной по отношению к алкилгипогалогенидам оказывается только

\* Авторы выражают благодарность проф. Я. М. Слободину за исследование спектров.

Таблица 3

Вещество	Т. кип. в °	P в мм	$d_4^{20}$	$n_D$	$t^\circ$	MR		Т. пл. в °	
						найд.	выч.	2,4-дипи- трофенил- гидразон	семикар- базон
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	72—73	100	0,8959	1,4392	20	24,10	23,30	148, желт. иглы	142, мелк. бесцветн. иглы
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5$	73,5—74,5 77—78,5	95 75	— 0,8804	1,4380 1,4400	22,5 (*) 20	— 28,77	— 27,92	149 143—144	— —
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_2\text{H}_7$	77—78,5 54,5—55	73 15	— 0,8710	1,4371 1,4430	25 (*) 20	— 33,53	— 32,54	— 94—95, желт. иглы	— —
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_4\text{H}_9$	75—76	15	0,8628	1,4470	25	38,45	37,16	87—88, желт. пластинки	110, бесцветн. пластинки
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{C} -$ $-\text{C}_6\text{H}_{11}$ -изо	76—76,5 82—82,5	15 15	0,8631 0,8608	1,4446 1,4472	25 (**) 20	38,26 42,91	37,16 41,78	73—88 8—88 73—74, желт. пластинки	109 —

двойная связь; тройная связь в реакцию практически не вступает, сопряжение не имеет места.

Следует также отметить, что в результате данной работы становятся легко доступными весьма интересные для различных областей органического синтеза ацетиленовые кетоны и эфиры их енольных форм.

### Экспериментальная часть

1. Действием 22,4 г бензосульфодихлорамида на раствор 13 г пентен-1-ин-3 в 80 мл метанола при механическом размешивании и охлаждении (5—8°) с последующей отгонкой продуктов реакции с водяным паром было получено 14 г хлорэфиров. Выход 53%. Результаты разгонки при 10 мм: 1) до 53° — 0,5 г, 2) 53—54° — 9 г, 3) 54—60° — 1,2 г, 4) остаток — 2,3 г.

В тех же условиях из 14 г гексен-1-ин-3 было получено 14 г хлорэфиров. Выход 60%. Основная фракция 76—78° при 10 мм составляла 70% от всех продуктов.

2. При действии 53 г бензосульфодибромамида на раствор 26 г пентен-1-ин-3 в 120 мл метанола в обычных условиях было получено 49 г бромэфира. Выход 83%. Результаты разгонки при 10 мм: 1) до 65,8° — 1 г, 2) 65,8—66° — 42 г, 3) 66—70° — 2 г, 4) остаток — 2,3 г.

Этим же путем были получены и другие приведенные в табл. 1 бромэфиры с выходом 83—89%.

При действии бензосульфодибромамида на растворы пентина и гексина в этаноле были получены соответствующие этиловые эфиры с выходом 50 и 43%. И в этом случае остаток после отгонки эфиров не превышал 10%.

3. При действии на хлор- и бромэфиры спиртового КОН реакция начинается уже на холоду. Она завершалась 30-минутным кипячением смеси на водяной бане. Продукты реакции отгонялись с паром и выделялись из дистиллята разбавлением водой. Выход ениновых эфиров составлял 80—82%. При этом в раствор переходило в случае хлорэфиров 84—94%, в случае бромэфиров 99—100% галогенов.

В табл. 2 даны константы веществ, полученных из бромэфиров. Ениновые эфиры, полученные из хлорэфиров, мало отличались по константам от приведенных в табл. 2 ( $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{OCH}_3) = \text{CH}_2$ : т. кип. 37,5—39,5° при 20 мм,  $d_4^{20}$  0,8855,  $n_D^{20}$  1,4680.  $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}(\text{OCH}_3) = \text{CH}_2$ : т. кип. 51—53° при 20 мм,  $d_4^{20}$  0,8838,  $n_D^{20}$  1,4652).

4. Ениновые эфиры превращались в соответствующие кетоны взбалтыванием с 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 40—50° в присутствии гидрохинона. Необхо-

димая продолжительность взбалтывания возрастает с удлинением радикала у ацетиленовой связи. Выход кетонов составлял 75—80%. Константы кетонов, полученных из хлор- и бромэфиров, практически не отличаются друг от друга и от приведенных в литературе.

До настоящего исследования не были описаны гептин-3-он-2 (найденно %: С 76,09, Н 9,01.  $C_6H_{10}O$ , вычислено %: С 76,33, Н 9,15) и 4-метилоктин-3-он-2 (найденно %: С 77,92, Н 10,03.  $C_9H_{14}O$ ; вычислено %: С 78,15, Н 10,21).

2,4-динитрофенилгидразоны и семикарбазоны кетонов получались обычным способом. Перекристаллизовывались из разбавленного спирта.

Поступило  
7 III 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. H. Carothers et al., J. Am. Chem. Soc., **53**, 4203 (1931); **54**, 4066 (1932); **55**, 786 (1933). <sup>2</sup> А. А. Петров, Н. П. Сопов, ЖОХ, **20**, 708 (1950). <sup>3</sup> А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, ДАН, **89**, № 5 (1953). <sup>4</sup> R. A. Jacobson, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., **55**, 1624 (1933). <sup>5</sup> А. А. Петров, Тр. ВГУ, **10**, в. 2, 101 (1938); Усп. хим., **13**, 203 (1944). <sup>6</sup> А. А. Baum, R. R. Vogt, G. F. Hennion, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1458 (1939). <sup>7</sup> А. А. Петров, ЖОХ, **10**, 1682 (1940). <sup>8</sup> E. A. Braude, E. R. N. Yones, F. Sondheimer, J. B. Toogood, J. Chem. Soc., 607 (1949). <sup>9</sup> M. J. Murray, F. F. Cleveland, J. Chem. Phys., **12**, 156 (1944). <sup>10</sup> J. W. Kroeger, J. A. Niewland, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1861 (1936).