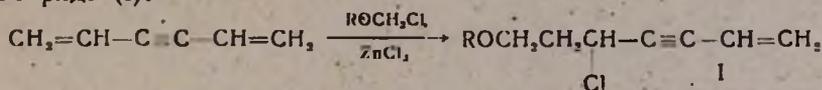


С. А. Вартанян, Л. Г. Месропян и А. О. Тосунян

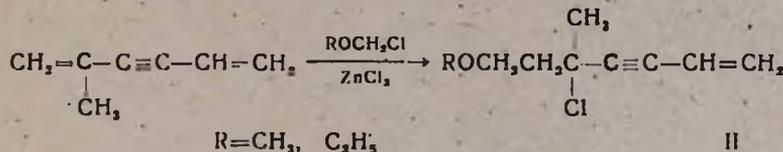
### Химия винилацетилен

Сообщение XXXIX. Порядок присоединения хлорметиловых эфиров к винилизопропенилацетилену и некоторые превращения полученного хлорида

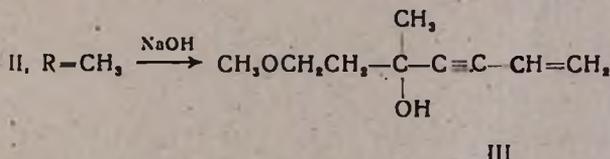
В одном из сообщений [1] было показано, что хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка присоединяются к дивинилацетилену в положении 1, 2 с образованием хлоридов винилацетиленового ряда (I):



В настоящей работе мы изучили порядок присоединения хлорметиловых эфиров к винилизопропенилацетилену (ВИА). Оказалось, что в случае гомологов дивинилацетилена присоединение хлорметиловых эфиров идет селективно по той двойной связи, которая более обогащена электронами, т. е. по электрофильному механизму:



Строение хлоридов (II) доказано следующим образом: гидролизом 5-хлор-5-метил-7-метоксигептен-1-ина-3 (II, R=CH<sub>3</sub>) 5%-ным водным раствором едкого натра получен метил-β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинол (III). Последний синтезирован ранее в нашей лаборатории конденсацией винилэтинилмагнийбромида с метил-β-метоксиэтилкетонном [2]. Карбинолы, полученные обоими методами, оказались идентичными:



Кроме того, данные спектрального анализа карбинола (III) (2178 см<sup>-1</sup>; 1638 см<sup>-1</sup>; 3094 см<sup>-1</sup>) подтверждают наличие в молекуле сопряженной винилацетиленовой системы со свободной винильной группой (см. рис. 1).

Присоединение второй молекулы хлорметилового эфира к алкоксихлориду (II, R=CH<sub>3</sub>) идет таким образом, что образуется смесь двух изомерных дихлоридов (V и VI):

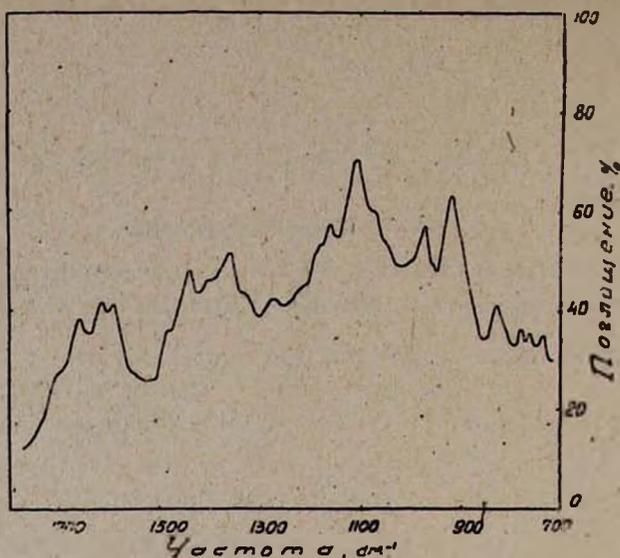
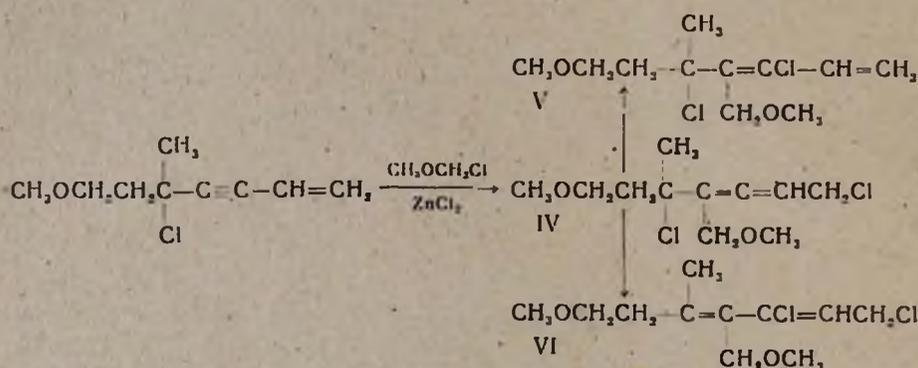


Рис. 1.



По-видимому, присоединение второй молекулы хлорметилового эфира к монохлориду идет в положении 1,4 с образованием промежуточного алленового дихлорида (IV), который в условиях опыта подвергается изомеризации с образованием дихлоридов (V и VI). Установлено, что дихлорид (V) изомеризуется в дихлорид (VI) как в условиях реакции, так и при стоянии без катализатора. Обратная изомеризация не наблюдается. Надо отметить, что эти дихлориды (V и VI) получаются как из монохлорида (II), так и непосредственно взаимодействием двух молекул хлорметилового эфира с одной молекулой винилизопропенилацетилена.

Строение дихлоридов (V и VI) доказано окислением перманганатом калия. При окислении 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 получены муравьиная и щавелевая кислоты. При окислении же 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-2,4 получены хлоруксусная кислота и метилвинилкетон; последний получается путем отщепления спирта от метил-β-метоксизтилкетона [3].



сухого эфира, 2 г хлористого цинка и 45,5 г хлорметилового эфира (1 моль ВИА: 2 моля хлорэфира) вышеописанным способом получено 39,9 г (выход 50,2%) смеси двух дихлоридов (V и VI).

Первая фракция 9,6 г (24%) представляет собой 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3 (V), т. кип. 85–88° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5180;  $d_4^{20}$  1,1318.  $M_{RD}$  найдено 67,70; вычислено 67,50.

Найдено %: Cl 28,65  
 $C_{11}H_{18}O_2Cl_2$ . Вычислено %: Cl 28,07.

Вторая фракция 30,3 г (76%) является 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиеном-2,4 (VI), т. кип. 109–113° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5080;  $d_4^{20}$  1,1342.  $M_{RD}$  найдено 66,52; вычислено 67,50.

Найдено %: Cl 28,34  
 $C_{11}H_{18}O_2Cl_2$ . Вычислено %: Cl 28,07.

Обратно получено 6 г непрореагировавшего винилизопропенилацетилена.

*Присоединение хлорметилового эфира к 5-хлор-5-метил-7-метоксигептен-1-ину-3 (II, R=CH<sub>3</sub>).* К смеси 50 мл сухого эфира, 14 г 5-хлор-5-метил-7-метоксигептен-1-ина-3 и 1 г хлористого цинка при перемешивании по каплям добавлено 7 г хлорметилового эфира. Смесь перемешивалась вышеописанным способом. Получены две фракции—10,3 г (выход 50,2%).

Первая фракция 2,6 г (25%) представляет собой 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3 (V), т. кип. 85–88° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5175.

Вторая фракция 7,7 г (75%) является 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиеном-2,4 (VI), т. кип. 102–106° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5066.

*Присоединение хлорметилэтилового эфира к винилизопропенилацетилену.* Из 30 г винилизопропенилацетилена в 50 мл сухого эфира, 1,5 г хлористого цинка и 30 г хлорметилэтилового эфира вышеописанным способом получено 12 г (выход 31,2%) 5-хлор-5-метил-7-этоксигептен-1-ина-3 (II, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), т. кип. 83–85° при 11 мм;  $n_D^{20}$  1,5140;  $d_4^{20}$  0,9967.  $M_{RD}$  найдено 56,20; вычислено 52,42.

Найдено %: Cl 18,98; 18,71  
 $C_{10}H_{15}OCl$ . Вычислено %: Cl 19,03.

В этом эксперименте было получено обратно 11 г непрореагировавшего винилизопропенилацетилена.

*β-Метоксиэтилметилвинилэтинилкарбинол (III).* Смесь 100 мл 5%-ного водного раствора едкого натра и 14 г 5-хлор-5-метил-7-метоксигептен-1-ина-3 (II, R=CH<sub>3</sub>) кипятилась в течение 12 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. По-

сле отгонки эфира получено 8,5 г (68,5%) карбинола (III), т. кип. 97—99° при 18 мм;  $n_D^{20}$  1,4845. Эти константы совпадают с литературными данными [2].

**Окисление 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 (V).** К смеси 12,5 г 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 и 150 мл воды при интенсивном перемешивании добавлено по порциям 36,3 г порошкообразного перманганата калия в течение 3 часов. При этом температура смеси поддерживалась при 5—6°. На следующий день окись марганца отфильтрована и несколько раз промыта горячей водой. Фильтрат экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира от нейтрального экстракта получено 1,5 г непрореагировавшего дихлорида (V), т. кип. 85—88° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5125; смолистый остаток 2 г. Водный слой солей органических кислот выпарен на водяной бане досуха. Соли подкислены соляной кислотой до кислой реакции (~12 мл кислоты). Кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. При перегонке получена муравьиная кислота (проба на каломель), т. кип. 50° при 120 мм;  $n_D^{20}$  1,3720. Титрованием определен молекулярный вес. Найдено 45,6, вычислено 46,00. Остаток растворен в горячей воде. Через два дня закристаллизовалась щавелевая кислота, т. пл. 102,5°, после высушивания т. пл. 189°.

**Окисление 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-2,4 (VI).** 11,3 г дихлорида окислены вышеописанным способом с помощью 24,3 г перманганата калия. Из нейтральной фракции выделен метилвинилкетон, т. кип. 40° при 110 мм;  $n_D^{20}$  1,4120; семикарбазон, т. пл. 140° (из водного спирта). Из кислой фракции выделена хлоруксусная кислота, т. пл. 62°.

**Гидрохлорирование 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 (V).** Смесь 5 г дихлорида, 25 мл концентрированной соляной кислоты и 2 г однохлористой меди перемешивалась на водяной бане при 45° в течение 12 часов. После охлаждения смеси продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3,1 г (выход 54,4%) трихлорида (VII), т. кип. 72—74° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,5290;  $d_4^{20}$  1,1991.  $M_{rD}$  найдено 74,40; вычислено 70,40.

Найдено %: Cl 36,89

$C_{11}H_{19}O_2Cl_3$ . Вычислено %: Cl 36,70.

**Гидрохлорирование 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-2,4 (VI).** Аналогично вышеописанному из 9 г дихлорида, 45 мл концентрированной соляной кислоты и 3 г однохлористой меди получен трихлорид (VII)—т. кип. 80—82° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5259;  $d_4^{20}$  1616,—идентичный трихлориду, полученному при гидрохлорировании 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3.

*5-Диметиламино-3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3 (VIII)*. В раствор 7 г 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 (V) в 50 мл сухого эфира пропущен ток газообразного диметиламина (1 моль дихлорида: 2 моля амина). После обычной обработки получено 3,7 г (выход 50%) 5-диметиламино-3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 (VIII), т. кип. 59—62° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5010;  $d_4^{20}$  0,9820.  $M_{RD}$  найдено 76,81; вычислено 73,81.

Найдено %: N 5,65; 5,70

$C_{13}H_{21}O_3NCl$ . Вычислено %: N 5,35.

Т. пл. пикрата 133° (из спирта).

*1-Диметиламино-3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-2,4 (IX)*. Аналогично вышеописанному из 10,8 г дихлорида (VI), 6 г диметиламина в 50 мл сухого эфира получено 8,5 г (выход 73,7%) 1-диметиламино-3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-2,4 (IX), т. кип. 108—110° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4930;  $d_4^{20}$  0,9892.  $M_{RD}$  найдено 76,50; вычислено 73,81.

Найдено %: N 5,7

$C_{13}H_{21}O_3NCl$ . Вычислено %: N 5,35.

Т. пл. пикрата 114—115° (из спирта).

*3-Хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3-ол-5 (X)*. Смесь 10 г 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-1,3 (V) и 50 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятилась при интенсивном перемешивании в течение 12 часов. После охлаждения продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3,9 г (выход 43%) 3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-1,3-ола-5 (X), т. кип. 62—64° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,5075;  $d_4^{20}$  1,0510.  $M_{RD}$  найдено 63,60; вычислено 61,75.

Найдено %: Cl 15,4

$C_{11}H_{19}O_3Cl$ . Вычислено %: Cl 15,14.

*3-Хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-2,4-ол-1 (XI)*. Вышеописанным способом из 8 г 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиена-2,4 (VI) в 30 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия получено 3 г (выход 41%) 3-хлор-4-метоксиметил-5-метил-7-метоксигептадиен-2,4-ола-1, т. кип. 71—74° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4990;  $d_4^{20}$  1,0636.  $M_{RD}$  найдено 60,85; вычислено 61,75.

Найдено %: Cl 15,35

$C_{11}H_{19}O_3Cl$ . Вычислено %: Cl 15,14.

## В ы в о д ы

1. Установлено, что молекула хлорметилового эфира присоединяется в положении 1,2 по замещенной винильной группе винилизопропенилацетилена, т. е. по электрофильному механизму.

2. По-видимому, вторая молекула хлорметилового эфира присоединяется к образующемуся монохлориду (II) в положении 1,4 с образованием алленового хлорида (IV), который в условиях опыта изомеризуется в смесь двух дихлоридов (V и VI).

3. Установлено, что как в условиях реакции, так и при стоянии дихлорид (V) частично изомеризуется в дихлорид (VI). Обратная изомеризация не наблюдается.

4. Гидрохлорированием дихлоридов (V и VI) концентрированной соляной кислотой в присутствии однохлористой меди получается один и тот же трихлорид (VII).

5. Дихлориды (V и VI) вступают в реакцию с диметиламином. Получающиеся при этом хлорамины (VIII и IX) в условиях опыта не изомеризуются.

6. Гидролизом дихлоридов (V и VI) получены соответствующие им хлороспирты (X и XI).

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 20 II 1963.

Ս. Հ. Վարդանյան, Լ. Դ. Մեսրոպյան և Հ. Հ. Թոսուղյան

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXIX: Վինիլիզոպրոպենիլացետիլենին ըլորմեթիլեթերենի միացման կարգը և ստացված ըլորիդի մի բանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Սույն աշխատանքում մենք ուսումնասիրել ենք վինիլիզոպրոպենիլացետիլենին ըլորմեթիլեթերենի միացմանը նկատմամբ: Ցույց է արված, որ ըլորմեթիլեթերենը ցինկի ըլորիդի ներկայությամբ միանում են վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի տեղակալված կրկնակի կապին էլեկտրոֆիլ մեխանիզմով, տալիս առաջանալով վինիլացետիլենալին կարգի ըլորիդներ (II):

Այս ըլորիդների կառուցվածքը ապացուցված է հետևյալ եղանակով հիդրոլիզելով ըլորիդ II ( $R=CH_3$ )-ը ստացված է վինիլացետիլենալին կարբինոլ (III): Վերջինս սինթեզված էր մեր լաբորատորիայում վինիլացետիլենի և մեթիլ-Ց-մեթոքսիէթիլիդետոնի կոնդենսմամբ: Սպեկտրալ անալիզի ավարտները նույնպես հաստատում են մեր ճշտությունը:

Ուսումնասիրված է նաև ստացված վինիլացետիլենալին ըլորիդին ըլորմեթիլեթերի երկրորդ մոլեկուլի միացմանը նկատմամբ: Այս միացումը այնպես է ընթանում, որ ստացվում են երկու իզոմեր զիլորիդներ (V) և (VI)-ը: հիդրոլորիդի ստացվում է նույն տիլորիդը (VII):

Դիլորիդներ (V) և (VI)-ը զիմեթիլամինի հետ առաջանալի մեջ են մտնում առաջանալով համապատասխան հրորդային ըլորամինները (VIII

և IX), իսկ հիդրոլիզի հետևանքով ստացվում են համապատասխան քլոր-սպիրտները (X և XI): Անհրաժեշտ է նշել, որ ո՛չ ստացված ամինները (VIII և IX), և ո՛չ էլ սպիրտները (X և IX) ռեակցիայի պայմաններում իզոմերիզացման չեն ենթարկվում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 139 (1961).
2. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Сборник статей по общей химии 2, 963 (1953).
3. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, С. Г. Мацюян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 23, 1936 (1953).
4. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 3, 695 (1938).