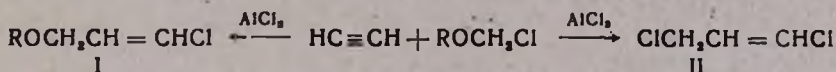


С. А. Вартанян и А. О. Тосунян

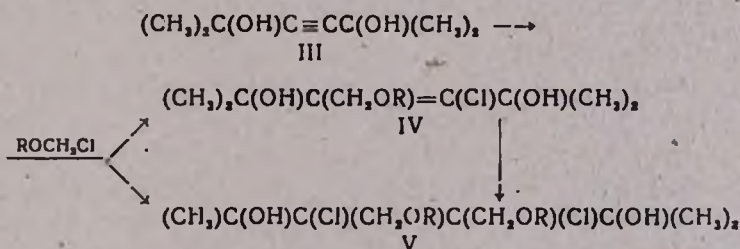
Химия ацетилена

1. Присоединение α -хлорметилловых эфиров к тетраметилбутиндиолу-1,4 и некоторые превращения полученных продуктов

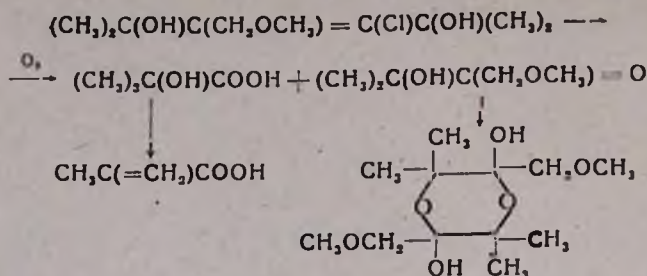
Порядок и направленность присоединения α -хлорэфиров к винил-ацетиленовым [1] и дивинилацетиленовым [2] системам, а также к олефинам и диолефинам [3] изучены достаточно широко. Показано также, что α -хлорметилловые эфиры в присутствии безводного хлористого алюминия присоединяются к ацетилену с образованием продуктов (I) и (II) [4]:



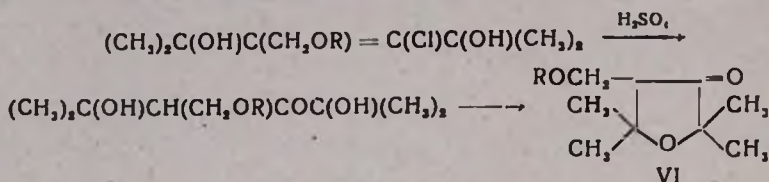
Однако реакция присоединения α -хлорметилловых эфиров к ацетиленовым производным не изучена. Результаты изучения реакции присоединения указанных эфиров к тетраметилбутиндиолу-1,4 и некоторые превращения синтезированных продуктов освещаются в данной работе. Показано, что α -хлорметилловые эфиры в сухом эфире присоединяются в присутствии как безводного хлористого алюминия, так и хлористого цинка к тетраметилбутиндиолу-1,4 (III) с образованием в основном алкоксигликоля (IV) и небольшого количества диалкоксигликоля (V). Последний образуется, по-видимому, присоединением второй молекулы α -хлорметилового эфира к гликолю (IV):



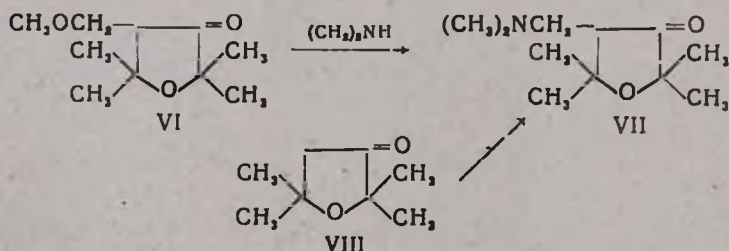
Строение алкоксигликолей (IV) доказано озонированием. При озонировании (IV, R=CH₃) из нейтральной фракции выделены метоксиметил- α -оксиизопропилкетон и его димер. Такая димеризация на примере диметилацетилкарбинола известна [5]. Из кислой фракции выделена α -оксиизомасляная кислота, частичной дегидратацией которой образовалась также метакриловая кислота. В ИК-спектрах гликоля (IV) обнаружены интенсивные полосы поглощения третичных оксигрупп (3397 и 3326 см⁻¹) и двойной связи (1624 см⁻¹):



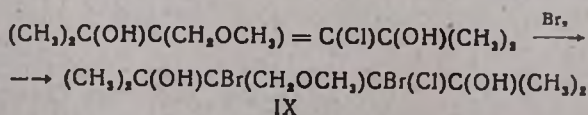
Как и следовало ожидать, алкоксигликоли (IV) аналогично другим соединениям, содержащим хлорвинильные группы [6], под влиянием серной кислоты подвергаются сернокислотному гидролизу с образованием диоксикетонов. Последние в условиях эксперимента полностью циклизируются с образованием алкоксиметилфуранидонов (VI):



Строение синтезированных алкоксифуранидонов (VI) доказано с помощью ИК-спектров. В спектрах поглощения частота 1717 см^{-1} характеризует наличие карбонильной группы в фурановом цикле, а частота 1152 см^{-1} — эфирный кислород в боковой цепи. Известно, что алкоксильные группы в β -алкоксикетонах способны вступать в реакцию аминлиза с образованием β -аминокетонов [7]. Интересно было изучить поведение алкоксильной группы алкоксифуранидонов в этой реакции. Нагреванием метоксифуранидона (VI) с водным раствором диметиламина в течение 12 часов при 50° получен 2,2,5,5-тетраметил-4-диметиламинометилфуран-3-он (VII). Последний был получен также встречным синтезом: аминометилированием 2,2,5,5-тетраметилфуран-3-она (VIII):



Показано, что бром присоединяется к 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диолю (IV) с образованием дибромид (IX):



Экспериментальная часть

2,5-Диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диол (IV, $R=CH_3$). А. К смеси 43 г тетраметилбутиндиола-1,4, 150 мл сухого эфира и 5 г безводного хлористого алюминия при комнатной температуре добавлено по каплям 25 г α -хлорметилового эфира. Реакция велась в течение 10 дней при интенсивном перемешивании и комнатной температуре. Продукт реакции несколько раз промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 47 г смеси продуктов (IV) и (V), т. кип. $60-135^\circ/4$ мм. Остаток—9,8 г смолы. Продукты реакции перегнаны вторично.

I фракция — 38 г (81,7%) 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV, $R=CH_3$), т. кип. $65-66^\circ/6$ мм; n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 1,0215. MR_D найдено 58,47; вычислено 57,48.

Найдено %: Cl 15,52; 15,67

$C_{10}H_{18}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 15,95.

II фракция — 8,5 г (18,3%) 2,5-диметил-3,4-дихлор-3,4-диметоксиметил-2,5-гексадиола (V, $R=CH_3$), т. кип. $136-138^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 1,1214. MR_D найдено 75,11; вычислено 73,69.

Найдено %: Cl 23,15

$C_{12}H_{24}O_4Cl_2$. Вычислено %: Cl 23,43.

Б. Из 71 г тетраметилбутиндиола-1,4 в 200 мл сухого эфира и 41 г α -хлорметилового эфира в присутствии 3 г свежеплавленного хлористого цинка в течение 10 часов получено 80,1 г смеси двух продуктов (IV, V):

I фракция (IV) 65 г (81,8%).

II фракция (V) 15,1 г (18,9%).

Озокирование 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV). 12 г алкоксидиола (IV, $R=CH_3$), растворенного в 60 мл хлороформа, озонировалось с помощью озонированного кислорода в течение 20 часов (скорость пропускания озона 5 л/час). К раствору озонида прибавлено 50 мл воды, смесь перемешивалась при температуре кипения хлороформа в течение 2 часов. После удаления хлороформа водный раствор нейтрализован поташом, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. После отгонки эфира получено:

а. 2,5 г метоксиметил- α -оксиизопропилкетона, т. кип. $60-62^\circ/12$ мм; n_D^{20} 1,4610.

Найдено %: C 54,92; H 9,10

$C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: C 54,54; H 9,09.

Динитрофенилгидразон, т. пл. 108° (из спирта).

б. 1,3 г кристаллического продукта, вероятно, димера алкоксикетона, т. пл. $91-92^\circ$.

Найдено %: С 54,79; Н 9,13
 $C_{12}H_{24}O_6$. Вычислено %: С 54,54; Н 9,09.

Водный слой солей органических кислот выпарен на водяной бане досуха, соли подкислены соляной кислотой, органические кислоты экстрагированы эфиром. После удаления растворителя получены метакриловая кислота, т. кип. $68-71^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4331 и α -оксиномасляная кислота, т. пл. 78° . Эти константы совпадают с приведенными в литературе [8].

2,5-Диметил-3-хлор-4-этоксиметил-3-гексен-2,5-диол (IV, $R=C_2H_5$). Из 71 г тетраметилбутиндиола-1,4 в 200 мл сухого эфира и 48 г α -хлорметилэтилового эфира в присутствии 3 г хлористого алюминия вышеописанным способом получено 62 г (52,5%) 2,5-диметил-3-хлор-4-этоксиметил-3-гексен-2,5-диола. Т. кип. $84-86^\circ/11$ мм; n_D^{20} 1,4555; d_4^{20} 0,9998. MR_D найдено 64,11; вычислено 62,09.

Найдено %: Cl 14,87; 14,92
 $C_{11}H_{21}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 15,01.

Остаток 11,5 г смолы.

Циклизация 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV, $R=CH_3$). Смесь 20 г 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV) и 100 г 60%-ной серной кислоты интенсивно перемешивалась при комнатной температуре в течение трех дней. При этом наблюдалось выделение газообразного хлористого водорода. После окончания выделения хлористого водорода смесь разбавлена водой (200 мл), продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 11 г (65,8%) 2,2,5,5-тетраметил-4-метоксиметилфуран-3-она (VI, $R=CH_3$), т. кип. $40-41^\circ/5$ мм; n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,9535. MR_D найдено 50,72; вычислено 49,48.

Динитрофенилгидразон, т. пл. $137-138^\circ$ (из спирта).

Найдено %: N 15,47; 16,01
 $C_{16}H_{22}O_6N_4$. Вычислено %: N 15,50.

Циклизация 2,5-диметил-3-хлор-4-этоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV, $R=C_2H_5$). Из 7 г 2,5-диметил-3-хлор-4-этоксиметил-3-гексен-2,5-диола в 50 г 60%-ной серной кислоты описанным способом получено 4 г (62%) 2,2,5,5-тетраметил-4-этоксиметилфуран-3-она (VI, $R=C_2H_5$), т. кип. $56-58^\circ/12$ мм; n_D^{20} 1,4320; d_4^{20} 0,9420. MR_D найдено 54,98; вычислено 54,10.

Найдено %: С 66,21; Н 9,91
 $C_{11}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 66,00; Н 10,00.

Динитрофенилгидразон, т. пл. $140-141^\circ$ (из спирта).

Аминолиз 2,2,5,5-тетраметил-4-метоксиметилфуран-3-она (VI, $R=CH_3$). Смесь 5 г фуранона и 60 мл 20%-ного водного ра-

створа диметиламина нагревалась в закрытой ампуле на водяной бане при 50° в течение 12 часов. После удаления непрореагировавшего диметиламина (с помощью водоструйного насоса) смесь подкислена соляной кислотой. Непрореагировавшее исходное вещество экстрагировано эфиром, водный слой хлоргидрата амина нейтрализован поташом. Амин экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3 г (58,1%) 2,2,5,5-тетраметил-4-диметиламинометилфуран-3-она (VII), т. кип. 62—65°/6 мм; n_D^{20} 1,4620; d_4^{20} 0,9567. M_{RD} найдено 57,40; вычислено 56,39.

Пикрат, т. пл. 161° (из спирта).

Найдено %: N 13,42; 13,51

$C_{17}H_{23}O_5N_4$. Вычислено %: N 13,31.

Динитрофенилгидразон, т. пл. 142—143° (из спирта).

Найдено %: N 18,40

$C_{17}H_{23}O_5N_5$. Вычислено %: N 18,46.

Аминометилирование 2,2,5,5-тетраметилфуран-3-она (VIII). Смесь 12 г 2,2,5,5-тетраметилфуран-3-она, 10 г солянокислого диметиламина и 10 мл 40%-ного формалина при перемешивании кипятилась на водяной бане в течение 12 часов. После охлаждения смесь подкислена соляной кислотой, нейтральные вещества экстрагированы эфиром. Водный слой нейтрализован поташом. Ожидаемый амин—2,2,5,5-тетраметил-4-диметиламинометилфуран-3-он (VII) — экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После соответствующей обработки получено 8,6 г (50,9%) аминифуранона (VII). Т. кип. 58—60°/4 мм; n_D^{20} 1,4612.

Пикрат, т. пл. 159—160° (из спирта).

Найдено %: N 13,60

$C_{17}H_{24}O_5N_4$. Вычислено %: N 13,31.

Температура плавления смешанной пробы пикрата с предыдущим пикратом не дала депрессии.

Бромирование 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола (IV, R=CH₃). К смеси 7 г 2,5-диметил-3-хлор-4-метоксиметил-3-гексен-2,5-диола и 30 мл тетрахлорметана при интенсивном перемешивании и комнатной температуре добавлено по каплям 5 г брома. После удаления растворителя получено 4,9 г (40,6%) 2,5-диметил-3,4-дибром-3-хлор-4-метоксиметилгексан-2,5-диола (IX), который быстро темнеет. Т. кип. 106—108°/2 мм; n_D^{20} 1,5220; d_4^{20} 1,4849. M_{RD} найдено 78,56; вычислено 73,47.

Найдено %: Br 45,90; Cl 9,53

$C_{12}H_{18}O_2ClBr_2$. Вычислено %: Br 46,01; Cl 9,28.

Остаток 3,5 г смолы.

В ы в о д ы

1. α -Хлорметиловые эфиры присоединяются к тетраметилбутиндиолу-1,4 в присутствии хлористого алюминия или хлористого цинка.

2. 2,5-Диметил-3-хлор-4-алкоксиметил-3-гексен-2,5-диолы подвергаются серноводородному гидролизу с образованием 2,5-диметил-4-алкоксиметил-2,5-диоксигексан-3-онов, которые в условиях опыта циклизуются с образованием 2,2,5,5-тетраметил-4-алкоксиметилфуран-3-онов.

3. Алкоксильная группа 2,2,5,5-тетраметил-4-метоксиметилфуран-3-она подвергается аминолизу при нагревании с водным раствором диметиламина в течение 12 часов при 50° .

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 11 II 1964

Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոսունյան

ԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

1. α -Քլորմեթիլեթերների միացումը ածխածնիդիոկսիդ-1,4-ին և ստացված նյութերի մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Վերջին տարիների ընթացքում մեր լաբորատորիայում սխտեմատիկ ուսումնասիրության է ենթարկվել α -քլորմեթիլեթերների միացման ռեակցիան վինիլ- և դիվինիլացետիլենային սխտեմաներին:

Ներկա հոդվածում ցույց է տրված, որ α -քլորմեթիլեթերներն ակումի-նիումի անջուր քլորիդի, ցինկի քլորիդի կամ անագի քլորիդի ներկայությամբ չոր եթերային լուծույթում միանում են տետրամեթիլբուտինդիոկ-1,4-ին (III), հիմնականում առաջացնելով ակոքսիդիկոլ (IV): Վերջինիս փորձի պայմաններում քլորմեթիլեթերի ևս մեկ մոլեկուլ միանալով գոյանում է նաև փոքր քանակությամբ դիակոքսիդիկոլ (V):

Սինթեզված ակոքսիդիկոլի (IV) կառուցվածքը հաստատված է օդոն-մամբ: Չեզոք ֆրակցիայից ստանձնացված են մեթոքսիմեթիլ- α -օքսիդոպրոպիլկետոնը և նրա դիմերը, իսկ թթվային ֆրակցիայից ստացված է α -օքսիդոկարապթաթթու և նրա դեհիդրատացիայով գոյացող մեթակրիլաթթուն: Ինֆրակարմիր սպեկտրների տվյալները հաստատում են մեր սինթեզած նյութի կառուցվածքը:

Ակոքսիդիկոլները (IV) 60%-անոց ծծմբական թթվում ենթարկվում են ծծմբաթթվական հիդրոլիզի, գոյացնելով դիօքսիկետոն, որը փորձի պայմաններում ենթարկվում է ցիկլիզացիայի, տալով վերջնական պրոպիլտ-ակոքսիմեթիլֆուրանիդոններ (VI): Վերջիններս, ուրիշ β -ակոքսիկետոնների նման, 20%-անոց դիմեթիլամինի ջրային լուծույթում 12 ժամ 50° տաքացվելիս ենթարկվում են ամինոլիզի, տալով 2,2,5,5-տետրամեթիլ-4-դիմեթիլամինամեթիլֆուրան-3-ոն (VII): Վերջինս ստացվում է նաև 2,2,5,5-տետրամեթիլֆուրան-3-ոնի (VIII) ամինամեթիլմամբ:

Սենյակի ջերմաստիճանում ալկոքսիզիկլոլը (IV) տետրաքլորմեթանի լուծույթում կլանում է բրոմի մեկ մոլեկուլ, գոյացնելով համապատասխան դիբրոմիդը (IX):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 337 (1962); 16, 499 (1963); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ 33, 62 (1963).
2. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 139 (1961); С. А. Вартамян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян, там же 18, 137 (1963).
3. F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann. 525, 151 (1936); А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 4, 427 (1946); А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ 28, 1635 (1956); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957); Б. А. Восси, А. А. Петров, ЖОХ 28, 1426 (1958).
4. L. Bindacz, A. Balog, Ber. 93, 1716 (1960).
5. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1940, 195.
6. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, М. Г. Тутарян, ДАН АрмССР 2, 9 (1945).
7. Материалы научной конференции институтов химии АН Армянской, Азербайджанской и Грузинской ССР. АН АзССР, Баку, 1959, 154.
8. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 607; R. Meyer, Lieb. Ann. 219, 241 (1883).