

Химия винилацетилена

L XIX. Присоединение α,β -дихлорэтилового эфира к винилацетилену, изопропенилацетилену и алкоксиметилвинилацетиленам и некоторые превращения полученных хлоридов

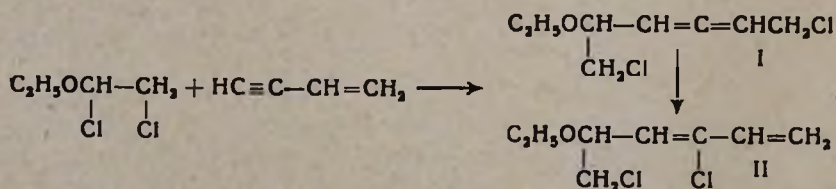
С. А. Вартаян, А. О. Тосувян, Л. Г. Месропян и Л. М. Косточка

Присоединением α,β -дихлорэтилового эфира к винилацетилену получена смесь двух изомерных дихлоридов, продукта 1,2-присоединения—3,6-дихлор-5-этокси-1,3-гептадиена (II) и продукта 1,4-присоединения—1,6-дихлор-5-этокси-2,3-гептадиена (I). В случае присоединения α,β -дихлорэтилового эфира к изопропенилацетилену кроме продукта 1,4-присоединения—1,6-дихлор-5-этокси-2-метил-2,3-гексадиена (III) и его изомера—3,6-дихлор-5-этокси-2-метил-1,3-гексадиена (IV), получается также продукт 3,4-присоединения—1,4-дихлор-2-этокси-4-метил-5-гексин (V). Присоединение α,β -дихлорэтилового эфира к алкоксиметилвинилацетиленам идет исключительно в положении 1,4 с образованием 1,6-дихлор-4-алкоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиенов (VI), которые в условиях эксперимента не изомеризуются. Изучены некоторые превращения полученных алленовых хлоридов (I, III, VI).

В течение последних лет в нашей лаборатории систематически изучается порядок и направленность присоединения α -хлорэфиров к разнообразным непредельным соединениям [1].

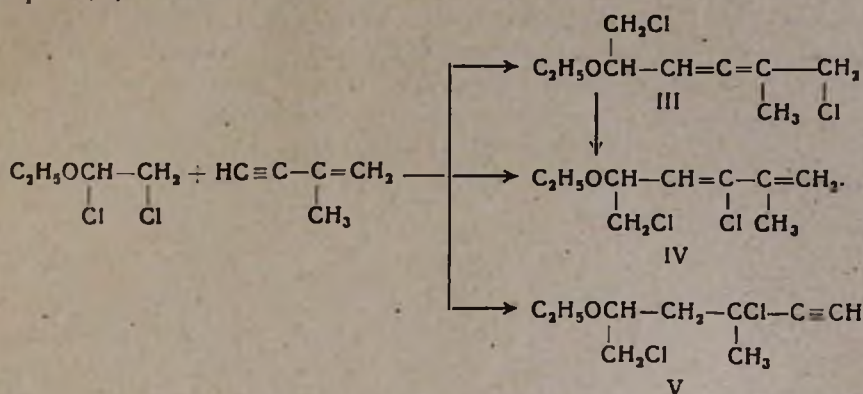
В настоящей работе впервые мы изучили реакцию присоединения α,β -дихлорэтилового эфира к винилацетилену, изопропенилацетилену и алкоксиметилвинилацетиленам и исследовали некоторые превращения полученных хлоридов.

Показано, что α,β -дихлорэтиловый эфир в растворе сухого эфира, в присутствии хлористого цинка присоединяется к винилацетилену в положении 1,4 с образованием хлорида (I) и продукта его изомеризации (II). Установлено, что алленовый хлорид (I) как в условиях эксперимента, так и под влиянием однохлористой меди изомеризуется в дихлорид (II):

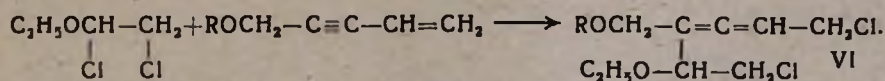


В случае присоединения α,β -дихлорэтилового эфира к изопропенилацетилену установлено, что кроме продуктов 1,4-присоединения алленового хлорида (III) и его изомера—хлорида (IV), в небольшом ко-

личестве получается также продукт 3,4-присоединения — ацетиленовый хлорид (V):



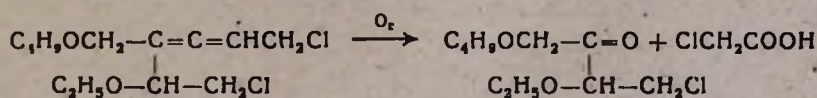
Интересно отметить, что α,β -дихлорэтиловый эфир в тех же условиях присоединяется к алкоксиметилвинилацетиленам только в положении 1,4 с образованием алленовых диалкоксихлоридов (VI), которые в условиях реакции не подвергаются изомеризации:



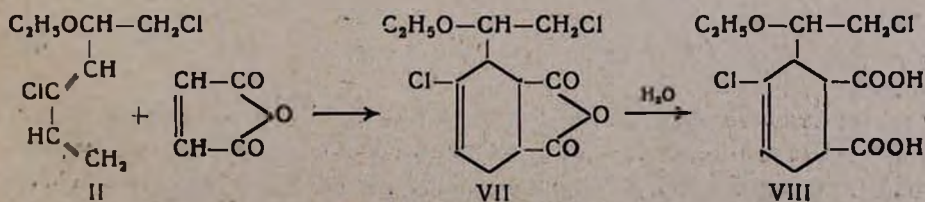
Структуры полученных хлоридов (I—VI) доказаны с помощью ИК-спектров и химическим путем. Найдены характерные частоты алленовой связи для хлоридов (I) — 1952 см^{-1} , (III) — 1953 см^{-1} , (IV), — 1952 см^{-1} , соответственно.

Характерные частоты сопряженных диенов со свободной винильной группой подтверждают строение хлоридов (II) — 1586 см^{-1} , (IV) — 1584 см^{-1} . В случае же хлорида (V) найдена характерная частота монозамещенной ацетиленовой связи (3303 см^{-1}).

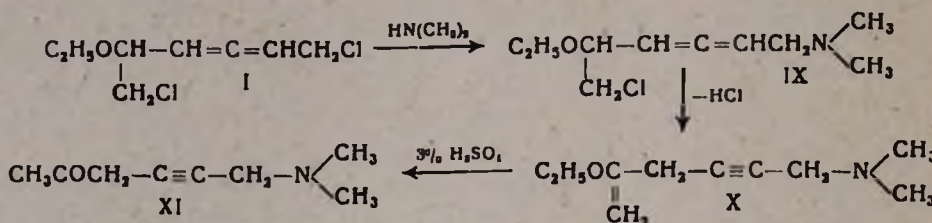
Кроме того, озонированием 1,6-дихлор-4-бутоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиена (VI, $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$) получены хлоруксусная кислота и 1-хлор-2-этокси-4-бутоксипутан-3-он:



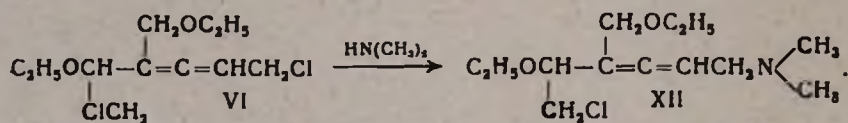
Хлорид (II) дает аддукт (VII) с малеиновым ангидридом, который легко гидролизуется водой, давая соответствующую дикарбоновую кислоту (VIII):



Взаимодействием водного раствора диметиламина с 1,6-дихлор-5-этокси-2,3-гексадиеном (I) получен 1-диметиламино-6-хлор-5-этокси-2,3-гексадиен (IX). Показано, что при отщеплении хлористого водорода от последнего с помощью спиртового раствора едкого кали происходит также изомеризация алленовой связи в ацетиленовую и в результате получается 1-диметиламино-5-этоксигексен-6-ин-2 (X), который, аналогично другим виниловым эфирам, легко гидролизуетс при нагревании с 3%-ной серной кислотой с образованием 1-диметиламино-1-гексин-5-она (XI):



Действием газообразного диметиламина на 1,6-дихлор-4-этоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиен (VI) получен соответствующий алленовый амин (XII).



Экспериментальная часть

Присоединение α,β -дихлорэтилового эфира к винилацетилену. В смесь 63 г α,β -дихлорэтилового эфира, 65 мл сухого диэтилового эфира, 1 г хлористого цинка и незначительного количества пирогаллола при непрерывном перемешивании пропущено 36 г винилацетилена при 10—12°, затем перемешивание продолжалось еще 12 часов при 12—15°. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 56 г (65,2%) смеси дихлоридов (I) и (II); т. кип. 78—92° при 3 мм.

В результате вторичной перегонки получены: первая фракция 16 г (30,2%) 3,6-дихлор-5-этокси-1,2-гептадиен (II), т. кип. 78—79° при 3 мм; n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 1,1054; M_{RD} найдено 50,53, вычислено 49,59. Найдено %: Cl 36,58; 36,79. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Вычислено %: Cl 36,41.

Вторая фракция 37 г (69,8%) 1,6-дихлор-5-этокси-2,3-гептадиен (I), т. кип. 94—97° при 7 мм; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,1127, M_{RD} найдено 51,40, вычислено 49,59. Найдено %: Cl 36,81; 36,62. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Вычислено %: Cl 36,41.

Изомеризация 1,6-дихлор-5-этокси-2,3-гептадиена (I). Смесь 6 г 1,6-дихлор-5-этокси-2,3-гептадиена, 5 мл эфира, 4 мл 18%-ной соляной кислоты и 1 г однохлористой меди перемешивалась 3 часа

при 30—40°. Продукт промыт водой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3,5 г (58,3%) 3,6-дихлор-5-этокси-1,3-гептадиена (II); т. кип. 78—79° при 3 мм; n_D^{20} 1,4842. Получено также 1,5 г исходного алленового хлорида; т. кип. 81—83° при 2 мм; n_D^{20} 1,4958.

Присоединение α,β -дихлорэтилового эфира к изопропенилацетилену. К смеси 56 г стабилизированного пирогаллолом изопропенилацетилена, 85 мл сухого эфира и 2 г свежерасплавленного хлористого цинка при 10—12° добавлено по каплям 123 г α,β -дихлорэтилового эфира. Реакционная масса перемешивалась еще 10 часов при 12°. Продукт промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 75,3 г (46,6%) смеси трех изомерных хлоридов (III, IV, V); т. кип. 62—101° при 2 мм. Получено также 12 г непрореагировавшего α,β -дихлорэтилового эфира; в колбе осталось 13 г смолы. При вторичной перегонке получены: первая фракция 5 г (7,3%) 1,4-дихлор-2-этокси-4-метил-5-гексин (V), т. кип. 62—65° при 2 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,0905; MR_D найдено 54,81, вычислено 53,137. Найдено %: Cl 34,12; 34,30. $C_8H_{14}OCl_2$. Вычислено %: Cl 33,90.

Вторая фракция 20 г (29%) 3,6-дихлор-5-этокси-2-метил-1,3-гексадиен (IV), т. кип. 72—74° при 2 мм; n_D^{20} 1,4985; d_4^{20} 1,0911; MR_D найдено 56,12. Вычислено 54,21. Найдено %: Cl 34,20, 43,30. $C_8H_{14}OCl_2$. Вычислено %: Cl 33,90.

Третья фракция 44 г (63,7%) 1,6-дихлор-5-этокси-2-метил-2,3-гексадиен (III), т. к. 99—100° при 3,5 мм; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,1013; MR_D найдено 55,00, вычислено 54,21. Найдено %: Cl 34,00; 34,25. $C_8H_{14}OCl_2$. Вычислено %: Cl 33,90.

1,2-Дикарбокси-3-(α -этокси- β -хлорэтил)-4-хлорциклогексен-4 (V/II). Смесь 15 г диенового хлорида (II) и 10 г маленового ангидрида в 30 мл ацетона нагревалась в течение 12 часов при 60°. После удаления ацетона к остатку прибавлено 20 мл воды, и смесь 4 часа нагревалась на водяной бане. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира выпало 12 г (50,2%) белых кристаллов 1,2-дикарбокси-3-(α -этокси- β -хлорэтил)-4-хлорциклогексена-4. Перекристаллизованный из эфира продукт плавится при 182—183°. Найдено %: Cl 23,21; 23,64. $C_{12}H_{16}O_3Cl_2$. Вычислено %: Cl 23,10.

1-Диметиламино-6-хлор-5-этокси-2,3-гексадиен (IX). Через смесь 7 г дихлорида (I) и 50 мл сухого эфира пропущен ток газообразного диметиламина (привес 6 г). На следующий день после обычной отработки получено 3,7 г (51,4%) 1-диметиламино-6-хлор-5-этокси-2,3-гексадиена (IX). Т. кип. 104—107° при 4 мм; n_D^{20} 1,4752; d_4^{20} 0,9748; MR_D найдено 57,89, вычислено 55,10. Найдено %: N 7,1; 6,83. $C_{10}H_{18}OCIN$. Вычислено %: N 6,87.

Отщепление хлористого водорода от 1-диметиламино-6-хлор-5-этокси-2,3-гексадиена. К смеси 4 г едкого кали и 15 мл сухого спирта прибавлено 2,5 г 1-диметиламино-6-хлор-5-этокси-2,3-гекса-

диена. Реакционная масса кипятилась на водяной бане в течение 6 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 1,8 г 1-диметиламино-5-этокси-5-гексен-2-ина, т. кип. $101-102^\circ$ при 6 мм; n_D^{20} 1,4830. Найдено %: N 8,58; 8,83. $C_{10}H_{17}ON$. Вычислено %: N 8,38, т. пл. пикрата 140° (из спирта). При взбалтывании 1-диметиламино-5-этокси-5-гексен-2-ина с 3%-ной серной кислотой получен известный 1-диметиламино-2-гексин-5-он, т. кип. 104° при 3 мм; n_D^{20} 1,4630, что совпадает с литературными данными [2].

1,6-Дихлор-4-метоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиен (VI, $R = CH_3$). К раствору 20 г 1-метокси-4-пентен-2-ина [3] в 30 мл сухого эфира, в присутствии 1 г хлористого цинка и небольшого количества пиригаллола добавлено по каплям 30 г α,β -дихлорэтилового эфира. Реакция проводилась при комнатной температуре в течение 20 часов. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 12 г непрореагировавшего 1-метокси-4-пентен-2-ина и 23 г (46,2%) 1,6-дихлор-4-метоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиена (VI, $R = CH_3$), т. кип. $125-128^\circ$ при 8 мм; n_D^{20} 1,4871; d_4^{20} 1,1238; MR_D найдено 60,75. Найдено %: Cl 29,34; 29,41. $C_{10}H_{18}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 29,70.

1,6-Дихлор-4-этоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиен (VI, $R = C_2H_5$). Из 40 г 1-этокси-4-пентен-2-ина и 55 г α,β -дихлорэтилового эфира вышеописанным способом получено 32 г (49,6%) дихлорида (VI, $R = C_2H_5$), т. кип. $118-120^\circ$ при 6 мм; n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 1,0849; MR_D найдено 65,08, вычислено 65,08. Найдено %: Cl 28,09. $C_{11}H_{18}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 27,71.

1,6-Дихлор-4-бутоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиен (VI, $R = C_4H_9$). Из 42 г 1-бутокси-4-пентен-2-ина и 43 г α,β -дихлорэтилового эфира вышеописанным способом получено 27 г (51,04%) дихлорида (VI, $R = C_4H_9$), т. кип. $144-146^\circ$ при 6 мм; n_D^{20} 1,4812; d_4^{20} 1,0152. MR_D найдено 78,71, вычислено 74,58. Найдено %: Cl 24,74; 24,82. $C_{13}H_{22}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 25,26.

Озонирование 1,6-дихлор-4-бутоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиена (VI, $R = C_4H_9$). 6 г 1,6-дихлор-4-бутоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиена в 25 мл сухого четыреххлористого углерода озонировалось при $0-2^\circ$. Скорость подачи озонированного кислорода — 5 л в час. После удаления растворителя (с помощью водоструйного насоса) к озониду добавлено 7 мл перекиси водорода и 20 мл воды. Смесь нагревалась на водяной бане при $50-60^\circ$ в течение 3-х часов. Водный раствор кислоты нейтрализован поташом. После экстрагирования эфиром нейтральных продуктов водный раствор солей кислот выпарен досуха (на водяной бане), подкислен соляной кислотой и экстрагирован эфиром. Получено 0,3 г хлоруксусной кислоты, т. пл. 63° . Проба смешения с известным образцом депрессии не дала.

Из нейтральной фракции получено 1,9 г 1-хлор-2-этокси-4-бутокси-бутан-3-она, т. кип. $75-77^\circ$ при 41 мм; n_D^{20} 1,4395; т. пл. 2,4-ди-

нитрофенилгидразона 129° (из спирта). Найдено %: N 13,11; $C_{11}H_{13}O_6ClN_4$. Вычислено %: N 13,83.

1-Диметиламино-4-этоксиметил-5-этокси-6-хлор-2,3-гексадиен (XII). Смесь 6 г 1,6-дихлор-4-этоксиметил-5-этокси-2,3-гексадиена с 30 мл 30%-ного водного раствора диметиламина перемешивалась при комнатной температуре в течение 20 часов.

После обычной обработки получено 5,2 г (83,8%), 1-диметиламино-4-этоксиметил-5-этокси-6-хлор-2,3-гексадиена (XII), т. кип. 128—130° при 11 мм; n_D^{20} 1,4708; d_4^{20} 0,9888; M_{RD} найдено 73,41, вычислено 73,46. Найдено %: N 5,82; 5,42. $C_{13}H_{24}O_2ClN$. Вычислено %: N 5,35.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 IV 1965

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LXIX. α,β -Դիքլորէթիլէնի միացումը վինիլացետիլենին, իզոպրոպենիլացետիլենին և ալկոքսիմերիլվինիլացետիլեններին և սաացված քլորիդների մի քանի փոխարկումները

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսսուճյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան և Լ. Մ. Կոստակյան

Ա Մ Փ Ն Փ Ն Վ

Ներկա աշխատանքում ցույց է տրված, որ α,β -դիքլորէթիլենը ցինկի քլորիդի ներկաությամբ միանում է վինիլացետիլենին, գոյացնելով երկու իզոմերային դիքլորիդների իսոռնուրդ (I և II), ընդ որում ալլենային դիքլորիդը ինչպես փորձի պայմաններում, նույնպես և միարժեք պղնձի քլորիդի ազդեցության տակ իզոմերանում է, տալով 1,3-դիենային դիքլորիդ (II):

Նույն պայմաններում α,β -դիքլորէթիլենը իզոպրոպենիլացետիլենին միացնելիս, բացի ալլենային (III) և դիենային (IV) դիքլորիդներից, գոյանում է նաև ացետիլենային (V) դիքլորիդը, որը հանդիսանում է 3,4-միացման արդյունք, իսկ α,β -դիքլորէթիլենը ալկոքսիմերիլվինիլացետիլեններին միացնելիս գոյանում է միայն մեկ միացություն՝ ալլենային դիքլորիդ (VI): Ստացված միացությունների (I—VI) կառուցվածքը հաստատված է ինֆրակարմիր սպեկտրների միջոցով: Բացի այդ, (VI) դիքլորիդը օզոնացնելիս ստացվում է քլորաքացախաթթու և 1-քլոր-2-էթօքսի-4-բուտօքսիբուտան-3-ոն, իսկ (II) դիքլորիդը մալինաթթվի անհիդրիդի հետ տալիս է ադուկտ, որը հիդրոլիզելով գոյանում է համապատասխան դիկարբոնաթթու (VIII): (I) Դիքլորիդը դիմեթիլամինի հետ փոխազդելիս ստացվում է 1-դիմեթիլամինա-6-քլոր-4-էթօքսի-2,3-հեքսադիեն (IX): Վերջինից քլորաջրածին պոկելիս ստացվում է 1-դիմեթիլամինա-5-էթօքսիհեքսենին-2 (X), որը 30%-անոց ծծմբական թթվով թափահարելիս վեր է ածվում համապատասխան կետոնի (XI): (VI) Դիքլորիդը նույնպես ռեակցիայի մեջ է մտնում դիմեթիլամինի հետ, տալով համապատասխան ալլենային ամին (XII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 195 (1957); С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, 13, 147 (1960); С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, 15, 337 (1962); С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, 16, 449 (1963); С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН АрмССР, 17, 184 (1964).
2. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, 13, 147 (1960).
3. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, 10, 125 (1957).