

С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и Ш. О. Баданян

Химия винилацетилена

Сообщение IV. Синтез и превращения 1-алкоксипентен-4-инов-2

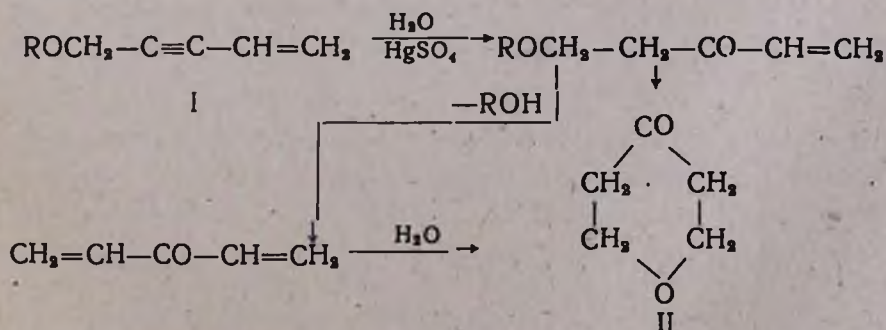
Известно, что винилэтинилмагнийбромид не вступает в реакцию с галоидными алкилами за исключением хлористого аллила [1] и трифенилхлорметана [2], в случае которых выделены соответствующие соединения.

Мы поставили себе целью изучить взаимодействие винилэтинилмагнийбромида с α -хлорэфирами. Нами установлено, что реакция винилэтинилмагнийбромида с α -хлорметилowymi эфирами метилового, этилового, бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов протекает нормально и приводит к образованию 1-алкоксипентен-4-инов-2;



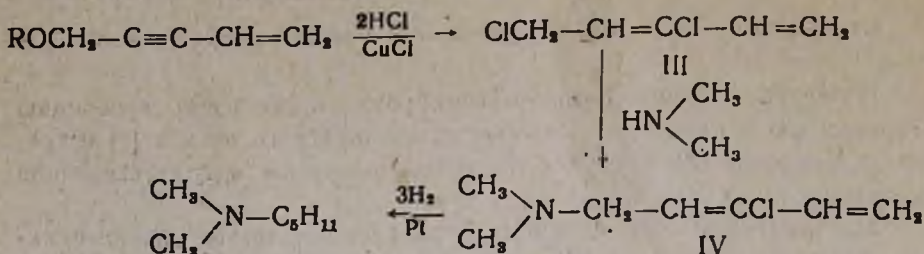
где $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{изо-C}_4\text{H}_9$, $\text{изо-C}_5\text{H}_{11}$.

Во всех случаях в продуктах реакции имеется хлор вследствие наличия незначительного количества исходного хлорметилового эфира, не отделяющегося при перегонке. При гидрировании этих непредельных эфиров в спиртовых растворах в присутствии платинового катализатора выделены соответствующие предельные эфиры; при гидратации 1-алкокси-4-пентен-2-инов в растворе 5%-ой серной кислоты в присутствии сернокислой ртути образуется тетрагидро- γ -пирон (II). Следовательно эфиры винилацетиленового ряда гидратируются таким образом, что образуются β -алкоксиэтилвинилкетоны, которые в условиях опыта циклизуются в тетрагидро- γ -пирон [3] по одной из следующих схем:



1-Алкоксипентен-4-ины-2 гладко гидролизуются в присутствии однохлористой меди и хлористого аммония и гидрохлорируются аналогично другим подобным системам [4] с образованием 1,3-дихлорпентадиен-2-ина.

на-2,4. Получающийся дихлорид вступает в реакцию с одной молекулой диметиламина и дает 1-диметиламино-3-хлорпентадиен-2,4 (IV), строение которого доказано гидрированием; 1-диметиламино-3-хлорпентадиен-2,4 в спиртовом растворе в присутствии платинового катализатора поглощает три молекулы водорода и образует известный диметиламин, точка плавления пикрата которого не дает депрессии с заведомым образцом [5].



Экспериментальная часть

Получение 1-изобутоксипентен-4-ина-2

В 0,5 л круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, был приготовлен реактив Гриньяра из 24 г магния и 115 г бромистого этила в 200 мл абсолютного эфира. Охлаждая реакционную колбу до -15° , прибавлено около 100 мл винилацетилена с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превысила -10° . На следующий день реакционная масса перемешивалась 0,5 часа при комнатной температуре и 0,5 часа при кипении эфира. Затем к смеси, охлажденной до -10° через капельную воронку прибавлено 60 г хлорметилизобутилового эфира, растворенного в 50 мл эфира. Температура реакции поддерживалась в пределах от -10° до $+10^\circ$; перемешивание продолжалось 2,5 часа при комнатной температуре. Реакционная масса обработана 150 мл разбавленной соляной кислоты, эфирный раствор промыт раствором соды и просушен над сульфатом магния. После удаления эфира разгонкой остатка получено 43 г 1-изобутоксипентен-4-ина-2, т. кип. 56° при 11 мм; n_D^{20} 1,4525; d_4^{20} 0,8520; MR_D найдено 43,70; вычислено 42,94:

Гидрирование 1-изобутоксипентен-4-ина-2 (I, R = изобутил).

8 г неочищенного свежеперегнанного продукта, представляющего из себя смесь 1-изобутоксипентен-4-ина-2 и хлорметилизобутилового эфира (т. кип. $60-62^\circ$ при 10 мм), гидрировались в присутствии платинового катализатора в растворе 20 мл этилового спирта. Водорода поглощено 3,8 л, теоретически требовалось 4,1 л. После обработки получены следующие фракции:

- I. т. кип. $55-60^\circ$ при 680 мм, 1,2 г,
- II. т. кип. $140-150^\circ$ при 680 мм, 5 г.

Первая фракция представляет из себя метилизобутиловый эфир, т. кип. $57-58^\circ$ при 680 мм; n_D^{20} 1,370; его присутствие доказывает, что в смеси был именно хлорметил-изобутиловый эфир.

Вторая фракция представляет изобутил-*н*-амиловый эфир, т. кип. 148° при 680 мм; n_D^{20} 1,4100.

Аналогичным образом просинтезированы четыре другие соединения, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

$\text{ROCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-$ $-\text{CH}=\text{CH}_2$ R	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		%C		%H	
				най- дено	вы- чис- лено	най- дено	вы- чис- лено	най- дено	вы- чис- лено
CH_3-	$37^\circ 21 \text{ мм}$	1,4620	0,8705	30,94	29,08	74,56	75,00	8,65	8,33
C_2H_5-	$62^\circ 15 \text{ мм}$	1,4588	0,8587	35,19	33,80	76,50	76,36	8,68	9,09
C_4H_9-	$77^\circ 11 \text{ мм}$	1,4560	0,8430	44,16	42,83	78,56	78,26	10,40	10,14
изо- C_4H_9-	$55^\circ 11 \text{ мм}$	1,4525	0,8520	43,77	42,94	77,61	78,26	10,36	10,14
изо- $\text{C}_8\text{H}_{11}-$	$80^\circ 11 \text{ мм}$	1,4594	0,8470	49,07	47,55	78,84	78,94	10,50	10,52

Гидратация 1-этоксипентен-4-ина-2 (I, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$). Смесь 12 г 1-этоксипентен-4-ина-2, 60 г 5%-ной серной кислоты и 2 г сернокислой ртути при интенсивном перемешивании кипятилась 3 часа. В течение этого времени по порциям прибавлено еще 2 г сернокислой ртути. Затем реакционная масса нейтрализована поташем, экстрагирована эфиром, эфирный экстракт просушен над сульфатом магния и перегнан. Получено около 2 г этилового спирта и 4 г тетрагидро- γ -пирона (II), т. кип. $72-73^\circ$ при 23 мм, $165-167^\circ$ при 680 мм; n_D^{20} 1,4515. Семикарбазон полученного пирона плавился при 175° (из воды). Проба смешения с известным образцом не дала депрессии.

Гидратация 1-изоамилоксипентен-4-ина-2 (I, $\text{R}=\text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11}$).

Смесь 6,2 г 1-изоамилокси-4-пентен-2-ина, 40 г 5%-ной серной кислоты и 2 г сернокислой ртути перемешивалась и кипятилась 3 часа. В течение этого времени прибавлен еще 1 г сернокислой ртути. Затем смесь обрабатывалась как в предыдущем опыте. Получено 2 г изоамилового спирта и 2,4 г тетрагидро- γ -пирона (II), т. кип. $164-166^\circ$ при 680 мм, семикарбазон которого плавился при $174-175^\circ$ (из воды) и не дал депрессии с известным образцом.

Гидрохлорирование 1-метоксипентен-4-ина-2 (I, $\text{R}=\text{CH}_3$)

15 г 1-метоксипентен-4-ина-2, 300 мл концентрированной соляной кислоты, 7 г хлористой меди и 3 г хлористого аммония взбалтывались 4 часа при комнатной температуре в запаянной ампуле. Продукт реакции экстрагирован эфиром, просушен над сульфатом магния

и отогнан. Получено 18,5 г 1,3-дихлорпентадиена-2,4, т. кип. 51° при 13 мм; n_D^{20} 1,523; d_4^{20} 1,163; MR_D найдено 35,27; вычислено 34,08.

Найдено %: Cl 51,20.

$C_5H_6Cl_2$. Вычислено %: Cl 51,82.

Действие диметиламина на 1,3-дихлорпентадиен-2,4 (III)

11 г дихлорида (III) растворены в 50 мл сухого эфира, через эфирный раствор при охлаждении пропущен диметиламин. Привес составил 10 г; теоретически требовалось 4 г.

На следующий день реакционная масса была отфильтрована, фильтрат просушен над сульфатом магния и перегнан. Получен 1-диметиламино-3-хлорпентадиен-2,4, т. кип. 53° при 11 мм; n_D^{20} 1,4312; d_4^{20} 0,9748; MR_D найдено 43,30; вычислено 42,40.

Найдено %: N 9,54; 9,43.

$C_5H_{12}NCl$. Вычислено %: N 9,62.

Пикрат полученного 1-диметиламино-3-хлорпентадиена-2,4 (из спирта) плавился при 118° .

Гидрохлорирование 1-этоксипентен-4-ина-2 (I, $R=C_2H_5$)

Смесь 15 г 1-этоксипентен-4-ина-2, 300 мл концентрированной соляной кислоты, 7 г хлористой меди и 3 г хлористого аммония взбалтывалась в запаянной ампуле 4 часа. Далее—как в предыдущем опыте. Получено 17,6 г 1,3-дихлорпентадиена-2,4 (III), т. кип. 50° при 13 мм; n_D^{20} 1,5230.

Способом, описанным в предыдущем опыте, из 11 г этого дихлорпентадиена приготовлен 1-диметиламино-3-хлорпентадиен-2,4, пикрат которого плавился при $118-119^{\circ}$ (из спирта) и не дал депрессии с пикратом продукта, полученного в первом опыте.

Гидрирование 1-диметиламино-3-хлорпентадиена-2,4 (IV)

2,4 г 1-диметиламино-3-хлорпентадиена-2,4 гидрировались в присутствии платинового катализатора в растворе этилового спирта. Водорода поглотилось 1,1 л, вместо 1,05 л по теории. После отгонки спирта продукт обработан поташем, экстрагирован эфиром, просушен над сульфатом магния и перегнан. Получен диметиламин, т. кип. 105° при 680 мм; n_D^{20} 1,404; пикрат плавился при $99-100^{\circ}$ (из спирта).

В ы в о д ы

1. Показано, что хлорметилвые эфиры вступают в реакцию с винилэтинилмагнийбромидом и дают винилэтинилкарбинолы.

2. Показано, что 1-алкоксипентен-4-ины-2 гидратируются с образованием тетрагидро-γ-пирона.

3. Установлено, что при гидрохлорирований эфиров винилэтинилкарбинолов отщепляется алкогольная группа и из всех эфиров получается один и тот же дихлорид—1,3-дихлорпентадиен-2,4.

4. 1,3-Дихлорпентадиен-2,4 вступает в реакцию с диметиламином и дает 1-диметиламино-3-хлорпентадиен-2,4.

Химический институт Академии наук
Армянской ССР

Поступило 10 X 1956

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամազործյան, Շ. Հ. Բաղանյան

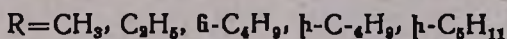
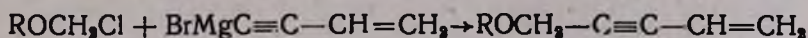
ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Հ ա ղ ո Ր Ղ ու Մ II. 1-Ալկոքսի-4-պենտեն-2-իցների սինթեզը
և փոխարկումները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայտնի է, որ վինիլէթինիլմագնեզիումի բրոմիդն ալկիլհալոգենների հետ, բացի ալիլբրոմիդից և տրիֆենիլբրոմանից, ռեակցիայի մեջ չի մտնում:

Մեր տշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել վինիլէթինիլմագնեզիումի բրոմիդի և α -քլորէթերների փոխադարձ ներգործությունը: Հաստատված է, որ վինիլէթինիլմագնեզիումի բրոմիդը նորմալ ձևով ռեակցիայի մեջ է մտնում մեթիլ-, էթիլ-, բուտիլ-, իզոբուտիլ- և իզոամիլալկիլհոլների α -քլորմեթիլալին էթերների հետ, առաջացնելով 1-ալկոքսի-4-պենտեն-2-իններ:



Բոլոր դեպքերում ռեակցիայի պրոդուկտի մեջ նկատվում են քլորի հետքեր՝ աննշան քանակությամբ ելանյութ քլորմեթիլալին էթերի առկայությամբ շնորհիվ: Սպիրտալին լուծույթում պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ այս չհաջեցած էթերները հիդրելով ստացել ենք համապատասխան հաջեցած էթերները:

1-Ալկոքսի-4-պենտեն-2-ինները 50/0-ոց ծծմբական թթվի լուծույթում սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ հիդրատացնելով ստացվում է տետրահիդրո- γ -պիրոն: Հետևապես վինիլացետիլենալին սպիրտների էթերները հիդրատացվում են այնպես, որ գոյանում են β -ալկոքսիէթիլվինիլ կետոններ, որոնք փորձի պայմաններում ենթարկվում են ցիկլիզացիայի:

1-Ալկոքսի-4-պենտեն-2-ինները միարժեք պղնձի քլորիդի և ամոնիումի քլորիդի ներկայությամբ հեշտությամբ ենթարկվում են հիդրոլիզի և հիդրոքլորվում են նույն տիպի ալլ սիստեմների նման, առաջացնելով 1,3-դիքլորպենտատդին-2,4: Ստացված դիքլորիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում երկրորդալին ամինների հետ, տալով 1-դիալկիլամինո-3-քլոր-2,4-պենտատդիններ, որոնց կառուցվածքն ապացուցված է սպիրտալին լուծույթում պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելով՝ նրանք կլանում են ջրածնի երեք մոլեկուլ և առաջացնում դիմեթիլամիլամին, որի պիկրատը հայտնի դիմեթիլամիլամինի պիկրատի հետ հալելիս ջերմաստիճանի դեպրեսիա չի տալիս:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. P. Danchy, D. B. Killian, J. A. Nieuwland, J. Am. Chem. Soc., 59, 611 (1936).
2. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1094 (1933).
3. И. Н. Назаров, И. В. Топзов, Изв. АН СССР, ОХН, 495 (1947).
4. W. H. Carothers, G. J. Berchet, A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc., 54, 4066 (1932); W. H. Carothers, G. J. Berchet, ibid., 55, 2807 (1933); D. D. Coffman, W. H. Carothers, ibid., 55, 2040 (1933); И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, ОХН, 136 (1942).
5. J. v. Braun, Ann., 382, 17 (1911).