ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտ. սերիա X, № 3, 1957 Серия химических наук

С. А. Вартанян и А. О. Тосунян

Химия винилацетилена

Сообщение V. Синтез и превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2.

Изучая реакцию гидрохлорирования винилацетилена Карозерс [1] установил, что хлористый водород присоединяется к винилацетилену в положение-1,4.

$$CH_2=CH-C\equiv CH+HCl\xrightarrow{CuCl}CH_2Cl-CH=C=CH_2\rightarrow CH_2=CCl-CH=CH_2$$

Кроме основного продукта реакции—2-хлорбутадиена-1,3 при этой реакции, путем присоединения второй молекулы хлористого водорода, образуется 1,3-дихлорбутен-2.

$$CH_2=CCl-CH=CH_2+HCl\xrightarrow{CuCl}CH_3-CCl=CH-CH_2Cl$$

В течение последних 20 лет 1,3-дихлорбутен-2 послужил доступным исходным соединением для самых разнообразных синтезов [2]. Поэтому интересно было синтезировать ряд соединений типа 1,3-дихлорбутена-2 и исследовать дальнейшие их превращения. С этой целью мы попробовали синтезировать новый ряд дихлоридов, в частности 1,3-дихлор-5-алкоксипентены-2. Для этого мы решили присоединить к винилацетилену сначала хлористый водород, а затем, вместо второй молекулы хлористого водорода, хлорметиловые эфиры. Оказалось, что эти соединения хорошо получаются при прибавлении хлорметиловых эфиров к эфирному раствору 2-хлорбутадиена-1,3 в присутствии небольшого количества свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка.

$$CH_2=CCl-CH=CH_2+ROCH_2Cl\xrightarrow{ZnCl_2}ROCH_2-CH_2-CCl=CH-CH_2Cl$$

$$R=CH_3,\ C_4H_9$$

Структура этого дихлорида доказана окислением с помощью марганцевокислого калия. При этом получаются хлоруксусная и β-метоксипропионовая кислоты:

$$CH_3OCH_2-CH_2-CCl=CH-CH_2Cl\xrightarrow{KMnO_4}$$

$$\longrightarrow CH_3OCH_2-CH_2-COOH+ClCH_2-COOH$$

При нагревании 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 со спиртами и фенолом в присутствии порошкообразного едкого кали в реакцию вступает только первичный атом хлора с образованием соответствующих эфиров.

$$CH_3OCH_2—CH_2—CCl=CH—CH_2Cl+ROH \xrightarrow{KOH}$$
$$\longrightarrow CH_3OCH_2—CH_2—CCl=CH—CH_2OR$$
$$R=CH_3,\ C_6H_5$$

Структура этих эфиров доказана окислением. При окислении 1-фенокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 получены феноксиуксусная [3] и β-метоксипропионовая кислоты [4].

$$CH_3OCH_2—CH_2—CCl=CH—CH_2—O—C_6H_5 \xrightarrow{KMnO_4}$$
$$\longrightarrow CH_3OCH_2—CH_2—COOH + C_6H_5—O—CH_2—COOH$$

При нагревании 1,5-диметокси-3-хлорпентена-2 в спиртовом растворе в присутствии порошкообразного едкого кали отщепляется одна молекула хлористого водорода и образуется 1,5-диметоксипентин-2, строение которого доказано гидрированием. При гидрировании 1,5-диметоксипентина-2 в растворе спиртов, в присутствии платинового катализатора, поглощаются две молекулы водорода и образуется ранее известный 1,5-диметоксипентан

$$CH_3OCH_2—CH_2—CCl=CH—CH_2OCH_3 \xrightarrow{KOH}$$
$$\longrightarrow CH_3OCH_2—CH_2—C\equiv C—CH_2OCH_3$$
$$CH_3OCH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2OCH_3 \xleftarrow{2H_2\ |\ Pt}$$

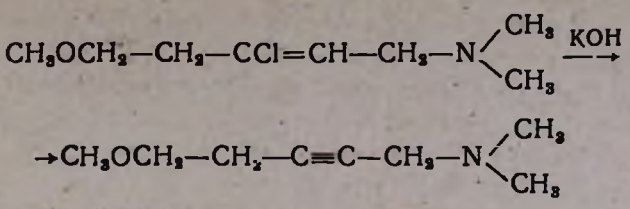
Первичный хлор в 1,3-дихлор-5-метоксипентене-2 в растворе уксусной кислоты вступает в реакцию с ацетатом натрия

$$CH_3OCH_2—CH_2—CCl=CH—CH_2Cl+CH_3COONa \xrightarrow{CH_3COOH}$$
$$\longrightarrow CH_3O—(CH_2)_2—CCl=CH—CH_2OCOCH_3$$

При взаимодействии водных растворов аминов с 1,3-дихлор-5-метоксипентеном-2 вступает в реакцию только один атом хлора. Получаются с хорошим выходом соответствующие амины:

$$CH_3OCH_2—CH_2—CCl=CH—CH_2Cl \xrightarrow{H—N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}}$$
$$\rightarrow CH_3OCH_2—CH_2—CCl=CH—CH_2—N\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$$
$$R=CH_3,\ C_6H_5;\ R'=H,\ CH_3.$$

При отщеплении хлористого водорода от 1-диметиламино-3-хлор-5-метоксипентена-2 получен 1-диметиламино-5-метоксипентин-2.



При нагревании 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 с 15% водным раствором углекислого калия-натрия омыляется только первичный атом хлора и образуется 1-гидрокси-3-хлор-5-метоксипентен-2.

При отщеплении хлористого водорода от 1-гидрокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 получен 1-гидрокси-5-метоксипентин-2.

При нагревании 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 с бензолом в присутствии небольшого количества безводного хлористого алюминия алкилируется бензол с образованием 1-фенил-3-хлор-5-метоксипентена-2.

О дальнейших превращениях описанных выше соединений мы сообщим в ближайшее время.

Экспериментальная часть

Получение 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2. К смеси 75 *мл* сухого эфира, 88,5 *г* 2-хлорбутадиена-1,3 и 3 *г* свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка, при перемешивании в течение 3 часов, при комнатной температуре, по каплям прибавлено 80,5 *г* хлорметилового эфира. Затем реакционная масса перемешивалась еще 5 часов. Продукт реакции промыт водой, высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 126 *г* 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 (выход 74,5%); т. кип. 93—94° при 20 *мм*; n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 1,1608; MR_D найдено 41,06; вычислено 40,82.

Найдено %: Cl 41,81
$C_6H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 42,01.

Получение 1,3-дихлор-5-бутоксипентена-2. Из 110,6 *г* 2-хлорбутадиена-1,3 и 153 *г* бутилхлорметилового эфира вышеописанным способом получено 160 *г* 1,3-дихлор-5-бутоксипентена-2 (выход 60,83%); т. кип. 127—128° при 19 *мм*; n_D^{20} 1,4678; d_4^{20} 1,0749; MR_D найдено 54,57; вычислено 54.67.

Найдено %: Cl 33,59
$C_9H_{16}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 33,63.

Окисление 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2. 15 *г* 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 были смешаны с 150 *мл* воды и при непрерывном перемешивании в течение 3-х часов маленькими порциями было добавлено 37,39 *г* мелкорастертого перманганата калия. При окислении температура смеси поддерживалась в пределах 5—8°. На следующий день перекись марганца отфильтрована и многократно промыта горячей

водой. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане, остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (20 *мл*), кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира получены:

I фр. т. кип. 185—190° при 680 *мм*;

II фр. т. кип. 205—211° при 680 *мм*.

Первая фракция представляет собой хлоруксусную кислоту, т. пл. 62—63°. Проба смешения с известным образцом депрессию не дала.

Вторая фракция при вторичной перегонке имела т. кип. 207—210°; n_D^{20} 1,4218, и является β-метоксипропионовой кислотой [4].

Получение 1,5-диметокси-3-хлорпентена-2. К смеси 13 *г* порошкообразного едкого кали и 25 *мл* метилового спирта при перемешивании при комнатной температуре прибавлено по каплям 33,8 *г* 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2. В течение 30 минут наблюдалось сильное разогревание смеси. Затем реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 3-х часов. Смесь экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. Получено 27 *г* 1,5-диметокси-3-хлорпентена-2 (выход 82,19%); т. кип. 91—92° при 20 *мм*; n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 1,0517; MR_D найдено 42,07; вычислено 42,21.

Найдено %: Cl 22;00

$C_7H_{13}ClO_2$. Вычислено %: Cl 21,58.

Получение 1-фенокси-3-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь 19 *г* фенола, 28 *г* поташа, 33,8 *г* 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 200 *мл* ацетона кипятилась с обратным холодильником на водяной бане в течение 48 часов. После отгонки ацетона продукт реакции экстрагирован 200 *мл* эфира, затем промыт 10% водным раствором едкого натра (100 *мл*), эфирный раствор высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 30 *г* 1-фенокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 (выход 66,2%); т. кип. 129—131° при 2 *мм*; n_D^{20} 1,5251; d_4^{20} 1,1256; MR_D найдено 61,57; вычислено 61,70.

Найдено %: Cl 15,85

$C_{12}H_{15}ClO_2$. Вычислено %: Cl 15,67.

Окисление 1-фенокси-3-хлор-5-метоксипентена-2. 13 *г* 1-фенокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 были смешаны с 100 *мл* воды и при непрерывном перемешивании в течение 3-х часов порциями было прибавлено 24,2 *г* мелкорастертого перманганата калия. Температура смеси поддерживалась в пределах 5—8°. На следующий день перекись марганца отфильтрована, многократно промыта горячей водой. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане и остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (18 *мл*). Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира выпали кристаллы феноксиуксусной кислоты, т. пл. 97—98° (из воды); проба смешения с известным образцом [3] депрессии

не дала. Остаток имел т. кип. 205—211°, n_D^{20} 1,4209, и являлся β-метоксипропионовой кислотой [4].

Отщепление хлористого водорода от 1,5-диметокси-3-хлорпентена-2. К смеси 50 *мл* абсолютного спирта и 24 *г* едкого кали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут было прибавлено 35 *г* 1,5-диметокси-3-хлорпентена-2; при этом происходило разогревание. Затем реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 19 *г* 1,5-диметоксипентина-2 (выход 69,85%); т. кип. 69—70° при 13 *мм*; n_D^{20} 1,4425; d_4^{20} 0,9360; MR_D найдено 34,93; вычислено 35,81.

Найдено %: C 65,92; 65,78; H 9,65; 9,57
$C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: C 65,62; H 9,37.

Гидрирование 1,5-диметоксипентина-2. 6 *г* 1,5-диметоксипентина-2 в 30 *мл* абсолютного спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. Поглотилось 2,35 *л* водорода вместо 2,25 *л*, требуемых по теории. Получено 3,9 *г* 1,5-диметоксипентана с т. кип. 140—142° при 680 *мм*; n_D^{15} 1,4114; d_4^{15} 0,8676.

По литературным данным 1,5-диметоксипентан имеет т. кип. 156—157° при 760 *мм*; n_D^{15} 1,4094; d_4^{20} 0,8616 [5].

Получение 1-ацетокси-3-хлор-5-метоксипентена-2. Из 40 *г* 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2, 20 *г* ацетата натрия и 25 *мл* уксусной кислоты обычным способом было получено 23 *г* 1-ацетокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 (выход 50,53%); т. кип. 121—122° при 18 *мм*; n_D^{20} 1,4585; d_4^{20} 1,1244; MR_D найдено 46,91; вычислено 46,84.

Найдено %: Cl 18,24
$C_8H_{15}ClO_3$. Вычислено %: Cl 18,44.

Получение 1-диметиламино-3-хлор-5-метоксипентена-2. В смесь 30 *г* 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 150 *мл* сухого эфира был пропущен газообразный диметиламин (16 *г*). Продукт промыт водой, эфирный раствор высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 26 *г* 1-диметиламино-3-хлор-5-метоксипентена-2 (выход 82,48%); т. кип. 87—88° при 15 *мм*; n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 0,9909; MR_D найдено 48,72; вычислено 49,13.

Найдено %: N 7,70; 8,01
$C_8H_{16}ClON$. Вычислено %: N 7,88.

Пикрат плавился при 94—95° (из спирта).

Получение 1-фениламино-3-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь 30 *г* 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2, 33 *г* анилина и 12 *г* воды кипятилась в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 12 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. Получено 30 *г* 1-фениламино-3-хлор-5-метоксипен-

тена-2 (выход 75,65%); т. кип. 156—158° при 2 *мм*; n_D^{20} 1,5565; d_4^{20} 1,1254; MR_D найдено 64,32; вычислено 63,99.

Найдено %: N 6,25; 6,41
$C_{12}H_{16}ClON$. Вычислено %: N 6,21.

Отщепление хлористого водорода от 1-диметиламино-3-хлор-5-метоксипентена-2. К 25 *мл* абсолютного спирта прибавлено 12 *г* едкого кали, при интенсивном перемешивании в течение 30 минут было добавлено по каплям 15 *г* 1-диметиламино-3-хлор-5-метоксипентена-2. Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Получено 8,5 *г* 1-диметиламино-5-метоксипентина-2 (выход 71,40%); т. кип. 66—67° при 7 *мм;* n_D^{20} 1,4501; d_4^{20} 0,8886; MR_D найдено 42,53; вычислено 42,73.

Найдено %: N 10,11; 9,97
$C_8H_{15}ON$. Вычислено %: N 9,92.

Получение 1-гидрокси-3-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь 40 *г* 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 400 *г* 15% водного раствора карбоната натрия-калия кипятилась в колбе с обратным холодильником в течение 30 часов. После охлаждения продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 25 *г* 1-гидрокси-3-хлор-5-метоксипентена-2 (выход 70,18%); т. кип. 112—113° при 10 *мм*. n_D^{20} 1,4718; d_4^{20} 1,1304; MR_D найдено 38,21; вычислено 37,48.

Найдено %: Cl 23,68
$C_6H_{11}ClO_2$. Вычислено %: Cl 23,58.

Отщепление хлористого водорода от 1-гидрокси-3-хлор-5-метоксипентена-2. В смесь 25 *мл* абсолютного спирта и 15 *г* едкого кали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут было прибавлено по каплям 19 *г* 1-гидрокси-3-хлор-5-метоксипентена-2. Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Получено 11 *г* 1-гидрокси-5-метоксипентина-2 (выход 76,9%); т. кип. 105—106° при 15 *мм;* n_D^{20} 1,4679; d_4^{20} 1,0119; MR_D найдено 31,31; вычислено 31,07.

Найдено %: C 63,54; 63,06; H 8,60; 8,75
$C_6H_{10}O_2$. Вычислено %: C 63,15; H 8,77

Получение 1-фенил-3-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь 50 *мл* бензола, 10 *г* 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 2 *г* безводного хлористого алюминия кипятилась в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 4 часов; наблюдалось выделение газообразного хлористого водорода. Продукт промыт водой и разбавленной соляной кислотой, нейтрализован содой и высушен хлористым кальцием.

Получено 8,5 г 1-фенил-3-хлор-5-метоксипентена-2 (выход 68,19%); т. кип. 135—136° при 8 *мм*; n_D^{20} 1,5230; d_4^{20}; 1,0820; MR_D найдено 59,41; вычислено 60,06.

Найдено %: Cl 16,68
$C_{12}H_{15}ClO$. Вычислено %: Cl 16,86.

Выводы

1. Показано, что хлорметиловые эфиры гладко присоединяются к 2-хлорбутадиену-1,3 только в положение 1,4. При этом образуются соответствующие алкокси-1,3-дихлориды.

2. 1,3-Дихлор-5-метоксипентен-2 вступает в реакцию со спиртами и фенолом и дает соответствующие эфиры.

3. 1,3-Дихлор-5-метоксипентен-2 вступает в реакцию с солями кислот и образует сложные эфиры.

4. Вторичные амины с 1,3-дихлор-5-метокси-пентеном-2 дают третичные амины.

5. При омылении первичного атома хлора 1,3-дихлор-5-метоксипентен-2 дает 1-гидрокси-3-хлор-5-метоксипентен-2.

6. Алкилированием бензола с помощью 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 получен с хорошим выходом 1-фенил-3-хлор-5-метоксипентен-2.

Химический институт
Академии наук АрмССР

Поступило 29 III 1957

Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոսունյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում V. 1,3-դիքլոր-5-ալկօքսի-2-պենտեններիի սինթեզը և փոխարկումները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կարոգերսը վինիլացետիլենի հիդրոքլորման ռեակցիան ուսումնասիրելով ցույց է տվել, որ քլորաջրածինը վինիլացետիլենին միանում է 1,4 դիրքում։ Այս ռեակցիայի ժամանակ բացի հիմնական պրոդուկտ 2-քլորբուտադիեն-1,3-ից, քլորաջրածնի երկրորդ մոլեկուլը միանալով 2-քլորբուտադիեն-1,3-ին, գոյացնում է 1,3-դիքլորբուտեն-2։

1,3-Դիքլորբուտեն-2-ը վերջին 20 տարիների ընթացքում մատչելի ելանյութ է հանդիսացել զանազան սինթեզների համար։ Հետաքրքիր էր սինթեզել 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի նման միացություններ և ուսումնասիրել նրանց հետագա փոխարկումները։ Այս նպատակով մենք փորձեցինք սինթեզել 1,3-դիքլոր-5-ալկօքսի-2-պենտեններ։ Այս նոր շարքի միացություններն ստանալու համար որոշեցինք նախ վինիլացետիլենին միացնել քլորաջրածին, իսկ քլորաջրածնի մյուս մոլեկուլի փոխարեն միացնել քլորմեթիլ-եթերներ։ Պարզվեց, որ այս միացությունները հաջողությամբ

ստացվում են այն դեպքում, երբ 2-քլորբուտադիեն-1,3-ի եթերային լուծույթի վրա քիչ քանակությամբ թարմ հալեցրած ցինկի քլորիդի փոշու ներկայությամբ ազդում ենք քլորմեթիլեթերներ։

Այս միացությունների կառուցվածքը հաստատված է օքսիդացմամբ, որի ժամանակ ստացված են քլորքացախաթթու և β-մեթօքսիպրոպիոնաթթու։

1,3-Դիքլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2-ը սպիրտների և ֆենոլի հետ կծու կալիումի ներկայությամբ ռեակցիայի մեջ է մտնում միայն առաջնային քլորով, գոյացնելով համապատասխան եթերներ։ Այս եթերների կառուցվածքը հաստատված է 1-ֆենօքսի-3-քլորպենտեն-2-ի օքսիդացմամբ։ Ստացված են ֆենօքսիքացախաթթու և β-մեթօքսիպրոպիոնաթթու։

1,5-Դիմեթօքսի-3-քլորպենտեն-2-ը սպիրտային լուծույթում կծու կալիումի ներկայությամբ անջատում է քլորաջրածնի մեկ մոլեկուլ, գոյանում է 1,5-դիմեթօքսիպենտին-2, որի կառուցվածքը հաստատված է Pt-ի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելով, ըստ որում ստացվել է արդեն հայտնի 1,5-դիմեթօքսիպենտանը։

1,3-Դիքլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2-ի առաջնային քլորը ռեակցիայի մեջ է մտնում նատրիումի ացետատի հետ քացախաթթվի միջավայրում, տալով էսթեր։

1,3-Դիքլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2-ի վրա ամիններով ջրային լուծույթով ազդելիս ռեակցիայի մեջ է մտնում միայն առաջնային քլորը, բարձր ելքերով գոյացնելով համապատասխան ամիններ։ Այս ամիններից քլորաջրածին պոկելով ստացվել են ացետիլենային շարքի համապատասխան ամինները։ Նատրիում-կալիում կարբոնատի 15%-ոց լուծույթում 1,3-դիքլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2-ը եռացնելիս հիդրոլիզվում է առաջնային քլորը, տալով համապատասխան սպիրտը, որից քլորաջրածնի մեկ մոլեկուլ պոկելով ստացվում է ացետիլենային շարքի համապատասխան սպիրտը։

1,3-Դիքլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2-ն անջուր ալյումինիումի քլորիդի ներկայությամբ բենզոլում տաքացնելիս ենթարկվելով ալկիլման, գոյացընում է 1-ֆենիլ-3-քլոր-5-մեթօքսիպենտեն-2։

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. H. Carothers, W. Collins, Kirby*, J. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931); *W. H. Carothers, B. Collins*, J. Am. Cham. Soc., 54, 4066 (1932).
2. *В. И. Исагулянц, Г. Т. Татевосян, Г. Т. Есаян*, Усп. Химии, 19, 744 (1950).
3. *F. J. Koelsch*, J. Am. Chem. Soc., 53, 304 (1931).
4. *M. N. Palomaa*, C., II, 596 (1912).
5. Словарь органических соединений, III, 348, ИЛ, Москва, 1953.