

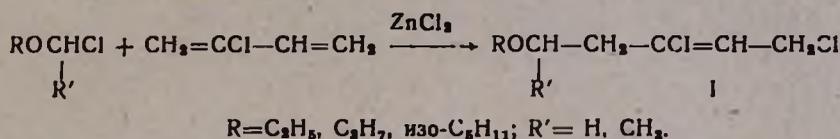
С. А. Вартамян и А. О. Тосунян

Химия винилацетилена

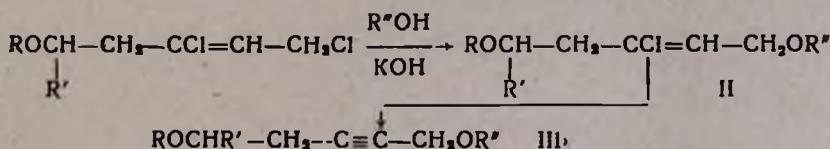
Сообщение IX. Превращения 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2

Ранее нами было показано [1], что метил- и бутил-хлорметиловый эфиры в растворе эфира, в присутствии свежерасплавленного хлористого цинка, присоединяются к 2-хлорбутадиену-1,3.

Интересно было исследовать присоединение других α-хлорэфиров с целью создания нового класса соединений — 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 и изучить их химические превращения. Оказалось, что алкилхлорметиловые и алкил-α-хлорэтиловые эфиры также присоединяются к 2-хлорбутадиену-1,3.



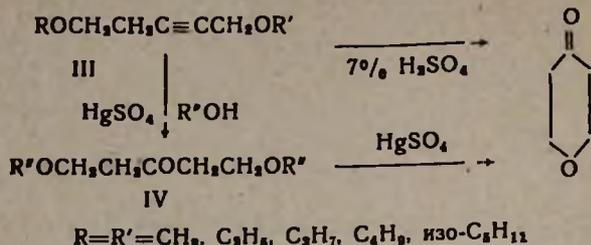
1,3-Дихлор-5-алкоксипентены-2 (I, R' = H) при нагревании со спиртами в присутствии порошкообразного едкого кали вступают в реакцию только с первичным атомом хлора с образованием соответствующих эфиров (II).



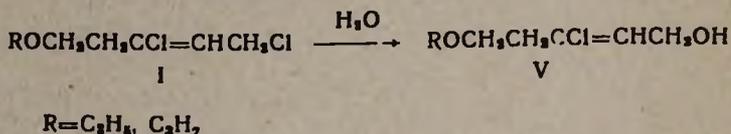
R = C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, изо-C₆H₁₁; R'' = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, изо-C₆H₁₁.

Отщеплением хлористого водорода от простых эфиров 1,5-диалкокси-3-хлорпентенов-2 (II) получены соответствующие эфиры ацетиленовых 1,5-гликолей (III). На примере 1,5-диметоксипентина-2 показано, что при гидратации простых эфиров ацетиленовых 1,5-диолюв в 70%-ной серной кислоте в присутствии сернокислой окиси ртути образуются соответствующие β,β'-диалкоксикетоны, которые в условиях гидратации циклизуются в тетрагидро-4-пирон [2].

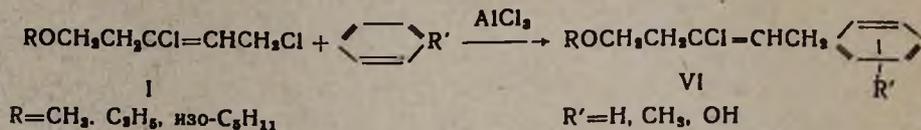
В случае, когда гидратация ведется в растворах спиртов (80—90%) в присутствии сернокислой ртути, в результате гидратации образуются несимметричные β,β'-диалкоксикетоны. Последние в условиях реакции подвергаются алкоголизу и в результате получают симметричные β,β'-диалкоксикетоны (IV). При этом алкоксильный радикал в кетонах соответствует радикалу спирта, являющегося растворителем для гидратации.



При нагревании 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 (I) с 15%-ным водным раствором карбоната калия-натрия омыляется только первичный атом хлора и образуются 3-хлор-5-алкокси-2-пентен-1-олы (V).



При нагревании 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 с бензолом, толуолом и фенолом в присутствии небольшого количества безводного хлористого алюминия алкилируется ароматическое ядро с образованием 1-арил-3-хлор-5-алкоксипентенов-2 (VI).



В 1,3-дихлор-5-алкоксипентенах-2 первичный атом хлора вступает в реакцию с ацетатом и формиатом натрия с образованием сложных эфиров (VII).

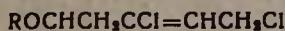
Экспериментальная часть

1,3-Дихлор-5-алкоксипентены-2 (I). В смесь сухого эфира, 2-хлорбутадиена-1,3 и небольшого количества свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка при перемешивании в течение 3—4 часов при комнатной температуре, по каплям прибавлялся соответствующий α-хлор эфир. Дальнейшая обработка проведена как описано ранее [1].

Константы синтезированных 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 приведены в таблице 1.

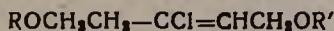
1,5-Диалкокси-3-хлорпентены-2 (II). В смесь порошкообразного едкого кали и соответствующего спирта при перемешивании и комнатной температуре добавлялся по каплям 1,3-дихлор-5-алкоксипентен-2 в течение 30—45 минут. Обработка проводилась описанным нами способом [1]. Синтезированные соединения приведены в таблице 2.

Таблица 1



R	R'	Колич. исх. веществ		Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
		2-хлоробутадиен-1,3 в %	хлорэфир в %						найдено	вычислено	найдено Cl	вычислено Cl
CH ₃ [1]	H	88,5	80,5	74,5	93—94	20	1,4760	1,1608	41,06	40,82	41,81	42,01
C ₂ H ₅	H	88,5	94,5	63,4	92—93	13	1,4711	1,1168	45,74	45,44	39,09	38,79
C ₃ H ₇	H	125	150	74,8	109—111	20	1,4685	1,0931	50,12	50,05	35,65	36,04
C ₄ H ₉ [1]	H	110,6	153	60,8	127—129	19	1,4678	1,0749	54,57	54,67	33,59	33,63
iC ₅ H ₁₁	H	100	153	60,5	120—122	17	1,4640	1,0469	59,74	59,29	31,95	31,55
CH ₃	CH ₃	30	31	60	85—87	13	1,4740	1,1147	46,13	45,44	38,64	38,79
C ₂ H ₅	CH ₃	20	25	53,9	91—93	13	1,4650	1,0629	50,52	50,06	36,15	36,04
C ₃ H ₇	CH ₃	12	17	57,6	120—123	19	1,4622	1,0561	54,74	54,67	33,99	33,63

Таблица 2



R	R'	Колич. исх. веществ			Вых. в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
		дихлорид в %	спирт в мл	кон в %						найдено	вычислено	найдено Cl	вычислено Cl
CH ₃ [1]	CH ₃	33,8	25	13	82,2	91—92	20	1,4510	1,0517	42,07	42,21	22,00	21,58
CH ₃	C ₂ H ₅	33,8	50	13	75,6	92—93	18	1,4552	1,0454	46,27	46,83	19,53	19,88
CH ₃	C ₄ H ₉	33,8	50	13	67,8	111—113	11	1,4490	0,9951	55,61	56,07	16,89	17,24
CH ₃	iC ₄ H ₉	38,8	40	13	70,2	107—109	13	1,4478	0,9885	55,80	56,07	16,97	17,24
CH ₃	iC ₅ H ₁₁	33,8	50	13	57,6	121—123	11	1,4505	0,9923	59,33	60,68	15,76	16,09
C ₂ H ₅	CH ₃	55	60	19,5	82,1	99—100	20	1,4508	1,0235	46,74	46,83	20,27	19,88
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	90	80	32	69,5	99—101	12	1,4500	1,0112	51,02	51,45	18,41	18,44
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	79	60	22,5	72,4	127—129	20	1,4497	0,9808	60,25	60,68	15,92	16,09
C ₄ H ₉	CH ₃	85	75	22,5	84,2	113—114	11	1,4497	0,9978	55,46	56,07	17,20	17,15
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	84,4	60	22,5	69,4	142—144	15	1,4490	0,9397	71,02	69,92	14,86	14,28
iC ₅ H ₁₁	iC ₅ H ₁₁	90	60	22,5	57,8	157—159	18	1,4501	0,9628	78,10	79,15	13,01	12,82
CH ₃ [1]		33,8	19	28,0	66,2	129—131	2	1,5251	1,1256	61,57	61,70	15,85	15,67

(фенол)
поташ
и 200
мл
ацетон.

1,5-Диалкоксипентины-2 (III). К смеси определенного количества абсолютного спирта и едкого кали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут добавлялось соответствующее количество 1,5-диалкокси-3-хлорпентена-2. Затем реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником на водяной бане в течение 5—6 часов. Обработка проведена, как описано выше [1]. Полученные соединения приведены в таблице 3.

Таблица 3

ROCH ₂ CH ₂ C≡CCH ₂ OR'														
R	R'	Кол. исх. веществ			Выход в %	Т. кип. в °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %			
		хлорэф. в г	спирт в г	КОН в г					найдено	вычислено	найдено С	вычислено С	найдено Н	вычислено Н
CH ₃ [1]	CH ₃	35	50	24	69,9	69—70/13	1,4425	0,9360	34,93	35,81	65,92 65,78	65,62	9,65	9,37
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	45	50	26	68,7	90—91/13	1,4418	0,9107	45,22	45,05	69,60	69,23	10,52	10,25
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	45	50	23	69,3	115—116/22	1,4461	0,9041	54,13	54,28	71,85 71,31	71,74	10,52 10,7	10,86
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	50	50	26,5	66,5	98—99/11	1,4457	0,9033	50,06	49,67	69,93 70,29	70,58	10,60 10,61	10,58
C ₂ H ₅	CH ₃	34	50	25	67,3	75—76/11	1,4422	0,9266	40,46	40,43	67,76 67,46	67,61	10,07 9,77	9,86

Гидратация 1,5-диметокси-пентина-2. Смесь 10 г 1,5-диметоксипентина-2, 50 мл 7%-ной серной кислоты и 2 г сернокислой ртути перемешивалась на водяной бане при 80°C в течение 3 часов.

Реакционная смесь охлаждена и нейтрализована содой. Продукты реакции экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разогнан при уменьшенном давлении. Получено 3,5 г тетрагидро-4-пирона; т. кип. 165—168° при 680 мм; n_D²⁰ 1,4527.

Семикарбазон плавился при 171—172° и не дает депрессии с известным семикарбазоном тетрагидро-4-пирона.

Гидратация 1,5-диалкоксипентинов-2 в спиртовых растворах. Смесь 85%-ного водного раствора спирта, 1,5-диалкоксипентина-2 и 1,2 г сернокислой ртути нагревалась на водяной бане в течение 5—6 часов. Основная часть спиртов отгонялась на водяной бане в вакууме (70 мм). Остаток нейтрализовался содой. Продукты экстрагировались эфиром, сушились сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получены 1,5-диалкоксипентан-3-оны, приведенные в таблице 4.

1-Окси-3-хлор-5-этоксипентен-2. Смесь 200 мл 15%-ного водного раствора карбоната натрия-калия и 25 г 1,3-дихлор-5-этоксипентена-2 кипятилась в колбе с обратным холодильником в течение

Таблица 4



R=R'	Количество веществ			Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Т. пл. смеси-ка рбазона	Анализ в %			
	ацетиленов. соед. в г	соотв. спирт в мл	HgSO ₄ в г						вычислено	найдецо		найдецо С	вычислено С	найдецо Н	вычислено Н
CH ₃	22	85	365,7	82—84	12	1,4253	0,9899	—	—	234—5	—	—	—	—	
C ₂ H ₅	12	50	268,1	97—98	14	1,4290	0,9562	46,87	47,05	—	62,40 61,99	62,07	10,50 10,45	10,34	
C ₃ H ₇	15	60	278,9	114—115	7	1,4336	0,9381	56,20	56,30	244—5	65,51 65,02	65,34	10,70 10,66	10,89	
C ₄ H ₉	20	60	273,7	135—137	9	1,4391	0,9253	65,37	65,53	—	67,46 65,81	67,39	11,05 11,20	11,3	
C ₆ H ₁₁	15	50	254,1	124—126	10	1,4402	0,9111	74,45	74,78	—	69,74 70,09	69,76	11,09 11,10	11,20	

30 часов. После охлаждения продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 16,2 г 1-окси-3-хлор-5-этоксипентена-2 (выход 72,1%). Т. кип. 130—131° при 25 мм; n_D²⁰ 1,4680; d₄²⁰ 1,0987. MR_D найдено 41,62; вычислено 42,09.

Найдено %: Cl 21,31

C₇H₁₃ClO₂. Вычислено %: Cl 21,58.

1-Окси-3-хлор-5-пропоксипентен-2. Из 25 г 1,3-дихлор-5-пропоксипентена-2 вышеописанным способом получено 17 г 1-окси-3-хлор-5-пропоксипентена-2 (выход 75,2%); т. кип. 132—134° при 22 мм. n_D²⁰ 1,4618; d₄²⁰ 1,0540. MR_D найдено 46,75; вычислено 46,71.

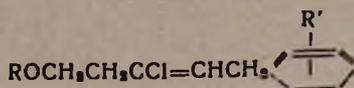
Найдено %: Cl 19,81

C₈H₁₅ClO₂. Вычислено %: Cl 19,61.

1-Арил-3-хлор-5-алкоксипентены-2. Смесь определенного количества 1,3-дихлор-5-алкоксипентена-2, соответствующего ароматического соединения и небольшого количества безводного хлористого алюминия кипятилась в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 4—5 часов. Наблюдалось выделение газообразного хлористого водорода. Продукт промывался водой и разбавленной соляной кислотой, затем нейтрализовывался содой и высушивался хлористым кальцием. После отгонки эфира продукт перегонялся в вакууме. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 5.

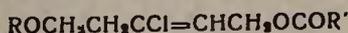
1-Ацилокси-3-хлор-5-алкоксипентены-2. Из определенных количеств 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2, ацетата или формиата натрия в соответствующих количествах синтезированы 1-ацилокси-3-хлор-5-алкоксипентены-2. Константы этих соединений приведены в таблице 6.

Таблица 5



R	R'	Колич. исх. веществ			Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
		дихлорид в г	аромат. компонент в мл	AlCl ₃ в г						найдено	вычислено	найдено Cl	вычислено Cl
CH ₃ ^[1]	H	10	50	2	68,2	134—136	8	1,5230	1,0820	59,41	60,06	16,68	16,86
C ₂ H ₅	H	55	200	6	66,4	145—147	12	1,5160	1,0445	64,90	64,68	15,77	15,81
CH ₃	CH ₃	40	125	5	52,7	140—142	8	1,5220	1,0601	64,57	64,68	16,00	15,81
CH ₃	OH	40	22,5	2	23,7	171—173	4	1,5470	1,1701	61,36	61,58	15,35	15,67
C ₂ H ₁₁	H	75	250	8	48,5	147—149	3	1,5010	1,0016	78,22	78,53	13,60	13,32

Таблица 6



R	R'	Колич. исх. веществ		Кислота в мл	Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
		дихлорид в г	соль кислоты в г							найдено	вычислено	найдено Cl	вычислено Cl
CH ₃	H	40	16,1	40	52,1	102—103	14	1,4627	1,1460	42,95	42,22	19,66	19,89
CH ₃ ^[1]	CH ₃	40	20	40	50,5	121—122	18	1,4585	1,1244	46,91	46,84	18,24	18,44
C ₂ H ₅	CH ₃	40	25	40	57,5	120—121	14	1,4570	1,1015	50,99	51,46	16,56	17,19

Выводы

1. По описанному нами ранее методу синтезирован ряд новых 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2.

2. Показано, что 1,3-дихлор-5-алкоксипентены-2 вступают в реакцию со спиртами и кислотами и дают соответствующие эфиры.

3. Установлено, что а) при гидратации 1,5-диалкоксипентинов-2 в растворе спиртов в присутствии сернокислой ртути образуются 1,5-диалкоксипентан-3-оны, которые в условиях опыта подвергаются алкоголизу и в результате получают только 1,5-диалкоксипентан-3-оны, причем радикалы алкоксильных групп соответствуют радикалу растворителя спирта; б) при гидратации в растворе 7%-ной серной кислоты в присутствии сернокислой ртути 1,5-диалкоксипентинов-2 образуют 1,5-диалкоксипентан-3-оны. Последние в условиях опыта подвергаются циклизации и дают, как единственный продукт реакции, тетрагидро-4-пирон.

4. Показано, что омылением первичного атома хлора 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 получаются 1-окси-3-хлор-5-алкоксипентены-2.

5. Установлено, что с помощью 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 алкилируется ароматическое ядро; в результате с хорошими выходами получаются 1-арил-3-хлор-5-алкоксипентены-2.

Химический институт
АН АрмССР

Поступило 28 XI 1957

Ս. Հ. Վարդաճյան և Հ. Հ. Թոսուճյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում IX. 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենների փոխարկումները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջներում մենք ցույց ենք տվել, որ մեթիլ- և բուտիլ-քլորմեթիլ-եթերները եթերի լուծույթում, ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են 2-քլոր-բուտադիեն-1,3-ին: Այդ միացությունների նոր շարք ստանալու և նրանց քիմիական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով ներկա հոդվածում ցույց է տրվում, որ էթիլ-, պրոպիլ- և իզոամիլ-քլորմեթիլ-եթերները վերոհիշյալ եղանակով նույնպես միանում են 2-քլոր-բուտադիեն-1,3-ին, առաջացնելով 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտեններ (I):

Ստացված 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենները սպիրտների հետ կծու կալիումի ներկայությամբ տաքացնելիս գոյացնում են համապատասխան եթերներ (II):

1,5-Նիալկոքսի-3-քլոր-2-պենտեններից քլորաջրածին պոկելով ստացվում են համապատասխան ացետիլենային 1,5-գլիկոլների եթերներ (III): Վերջիններս 7 0/0-ոց ծծմբական թթվի մեջ սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ հիդրատացիայի ենթարկելիս գոյանում են համապատասխան β,β'-դալկոքսիկետոներ, որոնք հիդրատացիայի լուծույթում ցիկլիզացիայի ենթարկվելով, տալիս են տետրահիդրո-4-պիրոն: Այն դեպքում, երբ հիդրատացիան կատարվում է 80—90 0/0-ոց սպիրտների լուծույթում, սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ, գոյանում են ոչ-սիմետրիկ β,β'-դալկոքսիկետոներ (IV), որոնք ռեակցիայի պայմաններում ենթարկվում են ակոհոլիզի, ըստ որում գոյանում են սիմետրիկ β,β'-դալկոքսիկետոներ: Գետոնի ալկոքսի ռադիկալը համապատասխանում է տվյալ ռեակցիայի համար վերցրած լուծիչ-սպիրտի ռադիկալին: 1,3-Նիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենները 15 0/0-ոց կալիում-նատրիումի կարբոնատի ջրային լուծույթում ենթարկվում են հիդրոլիզի, առաջացնելով 1-հիդրոքսի-3-քլոր-5-ալկոքսի-2-պենտեններ (V): 1,3-Նիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենները բենզոլում, տոլուոլում և ֆենոլում քիչ քանակով անջուր ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ տաքացնելիս վերոհիշյալ միացու-

թվունների արոմատիկ կորիզը ենթարկվում է ալկիլման և տալիս է համապատասխան 1-արիլ-3-քլոր-5-ուլիօքսի-2-պենտեններ(VI):

1,3-Դիքլոր-5-ալիօքսի-2-պենտենների առաջնալին քլոր ատոմը սեպտիկ մեջ է մտնում նատրիումի ացետատի և նատրիումի ֆորմիատի հետ, գոլացնելով էսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 195 (1957).
2. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 495.