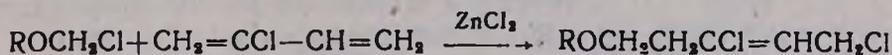


С. А. Вартамян и А. О. Тосунян

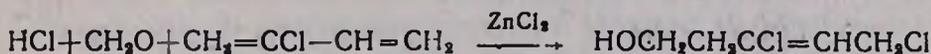
Химия виналацетилену

Сообщение XI. Синтез и превращения 1,3-дихлорпентен-2-ола-5

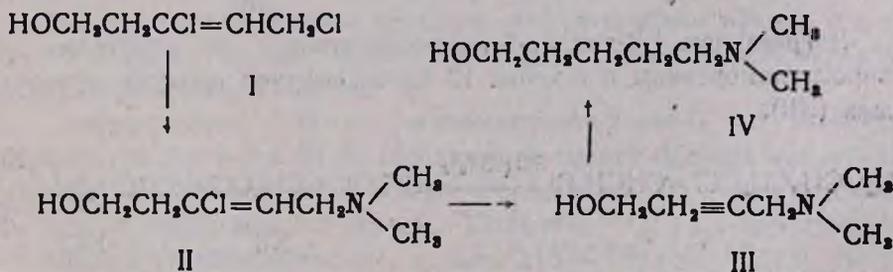
Ранее нами было показано [1], что хлорметиловые эфиры гладко присоединяются к 2-хлор-бутадиену-1,3 в присутствии хлористого цинка в растворе сухого эфира. При этом получен целый ряд новых простых эфиров 1,3-дихлорпентен-2-ола-5 и изучены их некоторые превращения [1]



Развивая эти исследования, в настоящей статье мы описываем синтез и превращения 1,3-дихлорпентен-2-ола-5. Последний легко получается путем перемешивания в формалине (насыщенном хлористым водородом) 2-хлорбутадиена-1,3 в присутствии хлористого цинка.

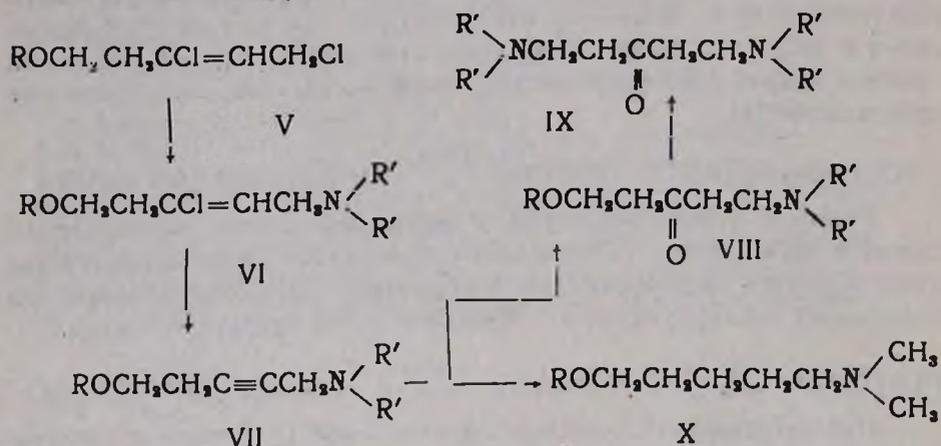


При нагревании 1,3-дихлор-2-пентен-5-ола (I) с водными растворами вторичных аминов первичный атом хлора вступает в реакцию и образуются 1-диалкиламино-3-хлорпентен-2-ола-5 (II). Отщеплением хлористого водорода от последних получают 1-диалкиламинопентин-2-ола-5 (III). При гидрировании последних в растворе спирта, в присутствии незначительного количества платинового катализатора поглощаются две молекулы водорода и получают 1-диалкиламинопентанола-5 (IV).

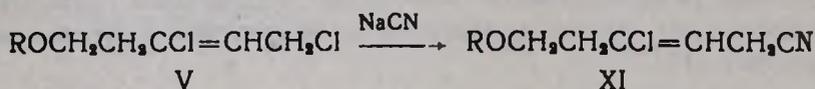


Для получения эфиров 1-диалкиламино-3-хлорпентан-2-ола-5 мы сначала синтезировали 1,3-дихлор-5-алкоксипентены-2 (V) [1], а затем путем взаимодействия вторичных аминов с этими дихлоридами получали 1-диалкиламино-3-хлор-6-алкоксипентены-2 (VI). При нагревании последних в спиртном растворе едкого кали отщепляется хлористый водород и образуются простые эфиры-ацетиленовых аминокспиртов (VII). При гидратации последних в растворе соответствующего

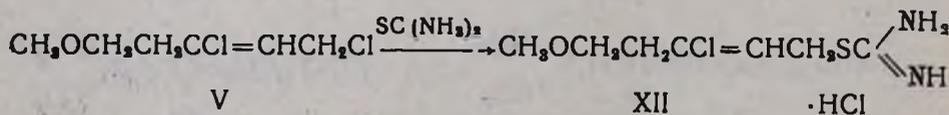
85—90%-ного спирта в присутствии сернокислой ртути вода присоединяется по тройной связи таким образом, что получается только β -кетопроизводное. Строение этих β -амино- β' -алкоксикетонов (VIII) доказано на примере 1-диметиламино-5-метоксигексана-3 путем превращения его в ранее известный 1,5-бис-диметиламиногексанон-3 (IX). При нагревании 1-диметиламино-5-метоксигексана-3 с водным раствором диметиламина, в результате реакции аминолиза, получен 1,5-бис-диметиламиногексанон-3 (IX, R=CH₃). Гидрированием 1-диметиламино-5-метоксипентина-2 (VII) получен известный эфир 1-диметиламинопентанола-5 (X)



При нагревании 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 с цианистым натрием в водноацетоновом растворе получают соответствующие нитрилы (XI).



Нагреванием 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 со спиртовым раствором тиомочевины в течение 12 часов получен продукт присоединения (XII).



Экспериментальная часть

Хлорметилирование 2-хлорбутадиена-1,3. 500 мл 45%-ного формалина было насыщено при охлаждении хлористым водородом, к ним добавлены 10 г хлористого цинка и 88,5 г 2-хлорбутадиена-1,3. Смесь интенсивно перемешивалась в течении 2-х часов при комнатной температуре. Нижний слой продукта реакции отделен, высушен

сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получено 98 г (выход 63,3%) 1,3-дихлорпентен-2-ола-5. Т. кип. 107—109° при 20 мм; n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,3401; M_{rD} вычислено 36,08, найдено 34,20.

Найдено %: Cl 45,92; Cl 46,18
 $C_5H_8OCl_2$. Вычислено %: Cl 45,81.

Синтез 1-диалкиламино-3-хлорпентанолов-5. Смесь определенного количества 25%-ного водного раствора диметиламина и 1,3-дихлорпентенола-5 перемешивалась при комнатной температуре в течение 4—5 часов, подкислялась соляной кислотой и экстрагировалась эфиром. Хлорамины из водного раствора высаливались поташем, экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Реакция протекает аналогично реакции 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 [1] и 1,3-дихлор-5-алкоксигексенов-2 [2] как в водном, так и в эфирном растворе соответствующих аминов. Константы хлораминов (II, VI) приведены в таблице 1.

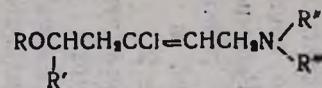
Получение ацетиленовых аминоспиртов и эфиров. В смесь едкого кали в абсолютном этиловом спирте было добавлено по каплям в течение 20—30 минут соответствующий хлорамин (II, VI). Реакционная смесь нагревалась на водяной бане 4—5 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Полученные ацетиленовые амины приведены в таблице 2.

Гидратация простых эфиров ацетиленовых аминоспиртов. Смесь определенного количества 85%-ного метилового спирта, небольшого количества сернистой ртути и серной кислоты (реакционная среда должна быть кислой) и соответствующего ацетиленового амина кипятилась на водяной бане с обратным холодильником в течение 5—6 часов. После удаления метилового спирта в слабом вакууме смесь нейтрализована поташем, экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. Константы синтезированных алкоксиаминокетонов приведены в таблице 3.

Гидрирование 1-диметиламинопентин-2-ола-5. 4 г 1-диметиламинопентин-2-ола-5 в 20 мл абсолютного спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. Поглощено 1,5 л водорода вместо 1,43 л, требуемых по теории. Получено 1,2 г 1-диметиламинопентанола-5 (пентагомохолин) т. кип. 113—115° при 25 мм. Иодметилат, т. пл. 131—132°, что соответствует литературным данным [3].

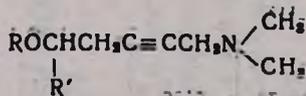
Гидрирование 1-диметиламино-5-метоксипентина-2. 8 г 1-диметиламино-5-метоксипентина-2 в 35 мл абсолютного спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. Поглощено 2,65 л водорода вместо 2,75 л, требуемых по теории. Получено 4,5 г 1-диметиламино-5-метоксипентана с т. кип. 86—88° при 34 мм; n_D^{20} 1,4350.

Таблица 1



R	R'	R''	R'''	Кол-во исх. веществ		Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Т. пл. пикрата в °C	Анализ на азот		Анализ пикр. на азот	
				амин 250%	диал в 2						найдено	вычислено		найд. % N	выч. % N	найд. % N	выч. % N
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	250 мл	60	82,5	87—88	15	1,4570	0,9909	48,72	49,13	94—5	7,70 8,01	7,88	—	—
CH ₃	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	30 з	30	81,1	109—110	15	1,4648	1,0102	56,97	58,37	58—9	6,62 6,77	6,81	13,09	12,88
CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	33 з	30	75,7	160—162	3	1,5563	1,1254	64,32	63,99	—	6,25 6,41	6,21	—	—
C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	100	17,5	73,7	103—104	16	1,4565	0,9737	52,90	53,75	68—9	6,79	7,36	13,56 13,95	13,78
C ₂ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	62	60	64,9	165—166	3	1,5461	1,0998	68,81	68,62	—	6,14 5,95	5,84	—	—
C ₆ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	150	40	83,9	109—110	13	1,4560	0,9604	58,20	58,36	75—76	6,46 6,37	6,81	13,03 13,26	12,86
H	H	CH ₃	CH ₃	150	40	62,5	102—4	18	1,4860	1,0810	43,41	44,39	138—9	8,64 8,61	8,56	13,92 13,72	14,26
H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	30	30	64,9	118—120	18	1,4840	0,9762	52,57	53,73	110—111	7,34 7,15	7,31	13,56 13,78	13,32
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	125	35	69,5	97—99	15	1,4570	0,9684	53,78	53,85	72—73	7,14 7,22	7,31	—	—
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50	5	67,1	105—107	16	1,4555	0,9541	58,36	58,36	—	6,92 6,76	6,81	—	—

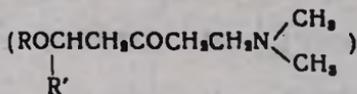
Таблица 2



R	R'	Колич. исх. вещ.			Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
		хлорамин в %	КОН в %	абс. спирт в мл						найдено	вычислено	найдено N	вычисл. N
CH ₃	H	15	12	25	71,4	66—67	7	1,4501	0,8886	42,53	42,73	10,11 9,97	9,92
C ₂ H ₅	H	45	25	100	63,2	89—90	13	1,4520	0,8928	46,58	47,34	8,70 8,97	9,03
CH ₃	CH ₃	12	7	20	66	90—91	16	1,4512	0,8979	46,44	47,34	9,28 9,57	9,03
H	CH ₃	12	7,7	20	58,1	83—85	12	1,4810	0,9870	36,15	37,98	10,82	11,02

R	R'	Количество исходных веществ		
		ацетиленод. амин в г	соот. 85% спирт в мл	HgO ₄
CH ₃	H	10	40	1,5
C ₂ H ₅	H	7	30	1
CH ₃	CH ₃	8	40	1

Таблица 3



Выход в %	Т. кип. в °С	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		Сем. пл. т. пл.	Анализ на N в %	
					найдено	вычислено		найдено	вычислено
62,8	84—85	13	1,4516	0,9505	44,99	44,74	247—48	8,92 9,01	8,81
60,3	96—98	13	1,4490	0,9404	49,30	49,36		8,05 7,81	8,09
61,8	92—94	13	1,4528	0,9462	49,37	49,36		8,20 7,95	8,09

Пикрат, т. пл. 77—78° (из спирта); проба смешения с известным образцом [4] не дает депрессии.

Синтез 1-диметиламино-5-метоксигексанола-3. Смесь 4 г 1-диметиламино-5-метоксигексанола-3 и 15 мл 25%-ного водного раствора диметиламина в закрытой ампуле нагревалась на водяной бане в пределах 60—65° в течение 4-х часов. После обычной обработки получено 1,8 г 1,5 бис-диметиламиногексанола-3; т. кип. 96—98° при 12 мм; n_D^{20} 1,4571; пикрат, т. пл.—144,5°. не дал депрессии с известным образцом [5].

Получение 1-нитрило-3-хлор-5-метоксипентена-2. Смесь 60 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2, 75 мл ацетона, 75 мл воды, 5 г иодистого натрия и 20 г цианистого натрия при непрерывном перемешивании кипятилась на водяной бане в течение 50 часов. После охлаждения продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 33 г (выход 58%) 1-нитрило-3-хлор-5-метоксипентена-2; т. кип. 116—119° при 13 мм; n_D^{20} 1,4702; d_4^{20} 1,1314; MR_D 39,34; вычислено 40,39.

Найдено %: Cl 22,25

$C_7H_{10}ClON$. Вычислено %: Cl 22,25.

Получение 1-нитрило-3-хлор-5-этоксипентена-2. Из 50 г 1,3-дихлор-5-этоксипентена-2, 60 мл ацетона, 60 мл воды, 14 г цианистого натрия и 3 г иодистого натрия вышеописанным способом получено 27 г 1-нитрило-3-хлор-5-этоксипентена-2 (выход 57,2%); т. кип. 94—96° при 3 мм; n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,0750; MR_D найдено 44,86; вычислено 45,01.

Найдено %: Cl 20,33

$C_8H_{12}ClON$. Вычислено %: Cl 20,46.

Действие тиомочевины на 1,3-дихлор-5-метоксипентен-2. Смесь 18 г тиомочевины, 50 г 1,3-дихлор-5-метоксипентена-2 и 50 мл этилового спирта кипятились с обратным холодильником на водяной бане в течение 12 часов. На следующий день этиловый спирт и остаток дихлорида удалены в вакууме водоструйного насоса. Осталась густая, темная масса, которая при охлаждении закристаллизовалась. Кристаллы сначала были промыты эфиром, а затем перекристаллизованы из ацетона. Получено 42 г (выход 72,3%) хлоргидрата-S-(1-3-хлор-5-метоксипентен-2-ил)изоотиомочевины; т. пл. кристаллов 79—80°.

Найдено %: Cl 28,68; S 14,42

$C_7H_{14}OCl_2N_2S$. Вычислено %: Cl 28,98; S 15,10.

В ы в о д ы

1. Показано, что 3-хлорбутадиеп-1,3 подвергается хлорметилированию с образованием 1,3-дихлорпентен-2-ола-5.

2. Установлено, что 1,3-дихлорпентен-2-ол-5 и его простые эфиры вступают в реакцию со вторичными аминами; при этом получаются 1-диалкиламино-3-хлорпентенолы-2 и их простые эфиры, соответственно.

3. При отщеплении хлористого водорода от 1-диалкиламино-3-хлорпентенола-2 и его простых эфиров получаются ацетиленовые аминоспирты и их простые эфиры.

4. 1,3-Дихлор-5-алкоксипентены-2 вступают в реакцию с цианистым натрием и тиомочевинной и образуют соответствующие нитрилы и производные тиомочевины.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 IV 1958

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. ԹոսուՆյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XI: 1,3-Դիքլոր-2-պենտեն-5-ոլի սինթեզն ու քիմիական փոխարկումները

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում ցույց են տրված 1,3-դիքլոր-2-պենտեն-5-ոլի (I) սինթեզը և նրա հետագա փոխարկումները: Ցույց է տրված նաև նախկինում մեր սինթեզած 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-3-պենտենների և 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-հեքսենների հետագա փոխարկումները:

1,3-Դիքլոր-2-պենտեն-5-ոլն ստացվում է քլորըրածնական թթվով հագեցած ֆորմալինի և 2-քլորառտադին-1,3-ի փոխազդմամբ՝ ցինկի քլորիդի ներկայությամբ: 1,3-Դիքլոր-2-պենտեն-5-ոլը և 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենները ռեակցիայի մեջ են մտնում երկրորդային ամինների չոր եթերային և ջրային լուծույթների հետ, առաջացնելով համապատասխան երրորդային ամիններ (II, VI): Դրանցից կծու կալիումի սպիրտային լուծույթում քլորըրածնական թթվի մեկ մոլեկուլ զուգելով ստացվում են ացետիլենային շարքի համապատասխան երրորդային ամիններ (III, VII): Այդ ամինների սուլֆատները 85% -անոց սպիրտի ջրային լուծույթում մնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ տաքացնելիս գոյանում են β -դիմեթիլամինա- β' -ալկոքսիկետոններ (VIII): Սինթեզված նյութերի կառուցվածքային ֆորմուլները հաստատված են հետևյալ փոխարկումների միջոցով. β -դիմեթիլամինա- β' -ալկոքսիկետոնները դիմեթիլամինի ջրային լուծույթում տաքացնելիս ամինոլիզի հետևանքով առաջացնում են գրականության մեջ հայտնի 1,5-բիս-դիմեթիլամինահեքսան-3-ոններ (IX): 1-Դիմեթիլամինա-5-հիդրօքսիպենտինի (III): հիդրոլիզ ստացված է գրականության մեջ հայտնի 1-դիմեթիլամինա-5-հիդրօքսիպենտանը, իսկ 1-դիմեթիլամինա-5-մեթօքսի-2-պենտինի (VII) հիդրո-

մով նույնպես գրականության մեջ հայտնի 1-դիմեթիլամինա-5-մեթոքսի-պենտանը, 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենները նատրիումի ցիանիդի հետ շրային ացետոնում նատրիումի լողիդի ներկայությամբ տաքացնելիս ստացվում են 1-ացինիտրիլ-3-քլոր-5-ալկոքսի-2-պենտեններ (XI):

1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենը թիոմիզանլուծի սպիրտային լուծույթի հետ եռացնելիս գոյանում է S-(3-քլոր-5-ալկոքսի-2-պենտենիլ)իզոթիոմիզանլուծի քլորհիդրատը (XII):

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. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН, 11, 177 (1958)
3. J. V. Braun, Ber. 49, 976 (1916).
4. Clarke, J. Chem. Soc., 103, 1695 (1913).
5. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ, 22, 1794 (1952).