

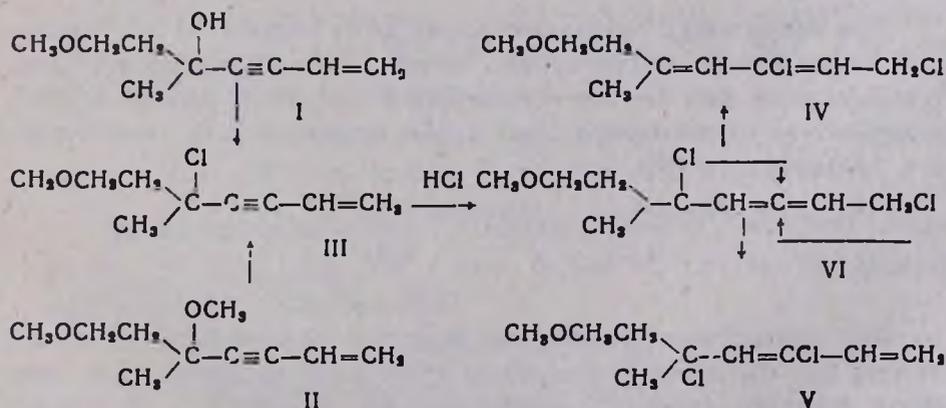
С. А. Вартанян и А. О. Тосунян

Химия винилацетилена

Сообщение XIII. Синтез и превращения 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена

В предыдущих сообщениях [1] нами были описаны синтез и превращения 1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкенов. Продолжая наши исследования, мы поставили себе целью синтезировать 1,3-дихлориды, в которых алкоксиальная группа находилась бы не в положении 5 по отношению к первичному атому хлора, а в более удаленном положении. Для синтеза таких дихлоридов, в частности производных 1,3-дихлор-2,4-гептадиена, описанных в настоящей статье, мы воспользовались методом Назарова и Янбикова [2]. Синтез производных 1,3-дихлор-2,4-гептадиена осуществлен гидрохлорированием метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола.

Оказалось, что встряхиванием метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола (I), его метилового эфира (II) и метил-β-метоксиэтил-винилэтинилхлорметана (III) с концентрированной соляной кислотой в присутствии катализаторов в течение 1—1,5 часов получают два изомерных дихлорида: 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиен (IV) и 3,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиен (V). Последний, при нагревании в концентрированном растворе соляной кислоты в присутствии однохлористой меди в течение 3 часов при 60—65°, нацело изомеризуется в первичный дихлорид (IV). В аналогичных условиях карбинол (I) гидрохлорируется и превращается в основном в дихлорид (IV).



При действии хлористого водорода на метиловый эфир (II) реакция протекает таким образом, что в начале хлористый водород расщепляет



## Экспериментальная часть

Карбинол (I), синтезированный методом, описанным ранее [5], имел константы; т. кип. 97—99° при 18 мм,  $n_D^{20}$  1,4821.

*Метилловый эфир метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола (II)*. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещено 20 г карбинола (I), 25 г метилового спирта и 3 мл концентрированной серной кислоты. Смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. Дальнейшая обработка проведена обычным способом. Получено 14 г (выход 65%) метилового эфира метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола; т. кип. 70—72° при 6 мм;  $n_D^{20}$  1,4763;  $d_4^{20}$  0,9090;  $MR_D$  найдено 52,00; вычислено 49,20.

Найдено %: C 71,80; 71,91%; H 9,56; 9,30

$C_{10}H_{16}O_2$ . Вычислено %: C 71,43; H 9,52.

*Метил-β-метоксиэтил-винилэтинилхлорметан (III)*. В 76 г карбинола (I) пропущено 18 г сухого хлористого водорода и смесь оставлена на ночь. На следующий день верхний слой отделен, высушен хлористым кальцием и перегнан в вакууме. Получено 60 г монохлорида (III) (выход 70,5%); т. кип. 62—64° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4910;  $d_4^{20}$  0,9901;  $MR_D$  найдено 50,34, вычислено 47,81.

Найдено %: Cl 19,90

$C_9H_{13}OCl$ . Вычислено %: Cl 20,57.

*Гидрохлорирование метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола*. Смесь 60 г карбинола (I), 250 мл концентрированной соляной кислоты и 5 г однохлористой меди встряхивалась в течение 3 часов при комнатной температуре. Верхний слой отделен, высушен хлористым кальцием и перегнан в вакууме.

I. фр. т. кип. 86—99° при 8 мм, 31 г.

II. фр. т. кип. 105—108° при 6 мм, 27 г.

I фракция представляет собой 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиен, т. кип. 86—89° при 8 мм;  $n_D^{20}$  1,5350;  $d_4^{20}$  1,1573;  $MR_D$  найдено 56,16; Вычислено 54,20.

Найдено %: Cl 34,29

$C_9H_{14}OCl_2$ . Вычислено %: Cl 33,97.

II фракция является 3,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиеном, т. кип. 105—108° при 6 мм;  $n_D^{20}$  1,5113;  $d_4^{20}$  1,1203;  $MR_D$  найдено 55,06; вычислено 54,20.

Найдено %: Cl 33,99

$C_9H_{14}OCl_2$ . Вычислено %: Cl 33,97.

*Гидрохлорирование метил-β-метоксиэтил-винилэтинилхлорметана (III)*. а) Смесь 25 г монохлорида (III), 125 мл конц. соляной

кислоты и 2 г однохлористой меди встряхивалась в течение 2 часов. Дальнейшая обработка проведена как описано выше. Получено 12 г дихлорида (IV), т. кип. 101—104° при 12 мм,  $n_D^{20}$  1,5359 и 9,5 г дихлорида (V), т. кип. 121—125° при 12 мм,  $n_D^{20}$  1,5132.

б) При повторении опыта без добавления однохлористой меди монохлорид (III) нацело превращается в дихлорид (V). Из 60 г монохлорида (III) и 250 мл конц. соляной кислоты получено 59 г (выход 72,5%) 3,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиена, т. кип. 105—109° при 6 мм;  $n_D^{20}$  1,5113.

*Гидрохлорирование эфира (II).* Опыт проведен аналогично вышеописанному. Из 27 г эфира (II), получено 13 г 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена с т. кип. 82—84° при 6 мм,  $n_D^{20}$  1,5348 и 11 г 2,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиена, т. кип. 105—108° при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,5118.

*Изомеризация 3,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиена.* Смесь 24 г дихлорида (V), 125 мл конц. соляной кислоты и 5 г однохлористой меди перемешивалась в течение 3-х часов при 55—60°. После охлаждения верхний слой отделен, высушен хлористым кальцием и перегнан. Получено 17 г (выход 70,8%) 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена, т. кип. 85—88° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,5352.

*5-Метил-5-диметиламино-7-метокси-1-гептен-3-ин (IX).* К 35 г монохлорида (III) прибавлено 50 мл абсолютного спирта, насыщенного 30 г газообразного диметиламина. Смесь нагревалась в стеклянной ампуле при 65—70° в течение 32-х часов. После отгонки основной части спирта смесь подкислена соляной кислотой до кислой реакции, затем экстрагированы нейтральные продукты. Водный слой органических оснований высален поташем. Органические основания экстрагированы эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получено 20 г (выход 55,1%) амина (IX), т. кип. 88—90° при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4920;  $d_4^{20}$  0,9031;  $MR_D$  найдено 58,12; вычислено 56,11.

Найдено %: N 7,62; 7,37

$C_{11}H_{19}ON$ . Вычислено %: N 7,73

Оксалат, т. пл. 95—96° (из эфира), при стоянии темнеет.

*1-Диметиламино-3-хлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиен (VII).* Смесь 14 г дихлорида (IV) (0,07 моля) и 100 мл эфирного раствора диметиламина (0,15 моля) оставлена при комнатной температуре в течение 20 часов, затем обработана способом, описанным в предыдущем опыте. Получено 8,9 г (выход 67,7%) 1-диметиламино-3-хлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиена, т. кип. 80—82° при 5 мм,  $n_D^{20}$  1,5098;  $d_4^{20}$  1,0257;  $MR_D$  найдено 63,40; вычислено 62,5.

Найдено %: N 6,62; 6,77

$C_{11}H_{20}ON$ . Вычислено %: N 6,43.

Пикрат, т. пл. 136—137°.

*3-Хлор-5-диметиламино-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиен (VIII)*. Из 20 г дихлорида (V) в сухом эфире получено 15,5 г амина (VIII); выход 74,5%, т. кип. 101—103° при 6 мм,  $n_D^{20}$  1,4972;  $d_4^{20}$  0,9900;  $MR_D$  найдено 64,05; вычислено 62,51.

Найдено %: N 6,80; 6,91

$C_{11}H_{20}ON$ . Вычислено %: N 6,43.

Пикрат, т. пл. 124—125°.

*1-Диметиламино-5-метил-7-метокси-4-гептен-2-ин (X)*. Раствор 4 г едкого кали в 20 мл спирта при перемешивании прикапывался в 8 г хлорамина (VII), затем смесь кипятилась на водяной бане в течение одного часа. После охлаждения к смеси прибавлено 25 мл эфира, промыто водой, эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 4 г амина (X), т. кип. 96—8° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,5048;  $d_4^{20}$  0,9601;  $MR_D$  найдено 57,03; вычислено 56,11.

Найдено %: N 7,92

$C_{11}H_{19}ON$ . Вычислено %: N 7,73

Оксалат, т. пл. 109—110° (из эфира), при стоянии темнеет.

*5-Диметиламино-5-метил-7-метокси-1-гептен-3-ин (IX)*. Аналогично вышеописанному опыту, из 6 г хлорамина (VIII) получено 3,1 г 5-диметиламино-5-метил-7-метокси-1-гептен-3-ина, т. кип. 90—92° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,4913.

Оксалат, т. пл. 94—96°. Проба смешения с известным образцом депрессии не дает.

### В ы в о д ы

1. Доказано, что при гидрохлорировании метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола получают два изомерных дихлорида; установлено их строение.

2. Установлено, что 3,5-дихлор-5-метил-7-метокси-1,3-гептадиен изомеризуется в 1,3-дихлор-5-метил-7-метокси-2,4-гептадиен.

3. Показано, что при гидрохлорировании метил-β-метоксиэтил-винилэтинилкарбинола, его метилового эфира (II) и монохлорида (III) получается один и тот же дихлорид.

## Մ. 2. Վարդաթյան, 2. 2. Թոսունյան

## ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XII, 1,3-էթիլտր-5-մեթիլ-7-մեթոքսի-2,4-հեսպտադիենի  
սինթեզն ու փոխարկումները

## Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ի Մ

Ցույց է տրված, որ մեթիլ- $\beta$ -մեթոքսիէթիլ-վինիլէթինիլարբինոլը (I), նրա մեթիլեթերը (II) և մեթիլ- $\beta$ -մեթոքսիէթիլ-վինիլէթինիլքլորմեթանը (III) պղնձի քլորիդի ներկայությամբ խիտ աղաթթվով մշակելիս առաջացնում են երկու իզոմեր գիքլորիդներ՝ 1,3-գիքլոր-5-մեթիլ-7-մեթոքսի-2,4-հեսպտադիեն (IV) և 3,5-գիքլոր-5-մեթիլ-7-մեթոքսի-1,3-հեսպտադիեն (V): Վերջինս պղնձի քլորիդի ներկայությամբ խիտ աղաթթվում 60—65° տաքացնելիս երկք ժամվա ընթացքում լրիվ վեր է ածվում առաջնալին գիքլորիդի (IV):

Այս երկու իզոմեր գիքլորիդների (IV, V) կառուցվածքը հաստատելու համար նրանցից համապատասխանաբար ստացված են երրորդալին երկու ամիններ (VI, VII): Վերջիններս կծու կալիումի սպիրտային լուծույթում եռացնելիս անջատում են քլորաջրածնի մեկ մոլեկուլ և վեր են ածվում համապատասխան վինիլէթինիլային ամինների (VIII, IX):

Վինիլէթինիլային ամիններից մեկը (VIII) երրորդալին ածխածնի մոտ գտնվող ամինային խմբով, իր հաստատուններով և օքսալատի հալման կետով նույնն է, ինչ որ մեթիլ- $\beta$ -մեթոքսիէթիլ-վինիլէթինիլքլորմեթանի և դիմեթիլ-ամինի փոխազդումից ստացված համապատասխան ամինը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 195 (1957); 11, 177 (1958).
2. И. Н. Назаров, Я. М., Янбиков, М. В. Куварзина, Изв. АН СССР, 2—3, 135 (1938).
3. W. H. Carothers, A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc. 54, 4036 (1932).
4. Т. А. Фаворская, ЖОХ 9, 386, 1239 (1939); 10, 446, 451, (1940).
5. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР 1, 43 (1943).
6. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сб. статей по ОХ, II, 963 (1953).