

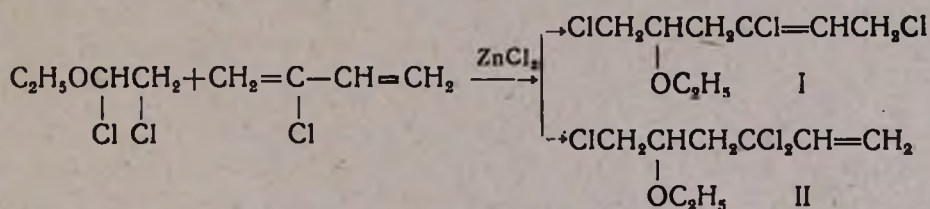
С. А. Вартанян, А. О. Тосунян и Л. Г. Месропян

## Химия винилацетилена

Сообщение XXII. Присоединение  $\alpha,\beta$ -дихлорэтилового эфира к 2-хлорбутadiену-1,3 и превращения полученных трихлоридов

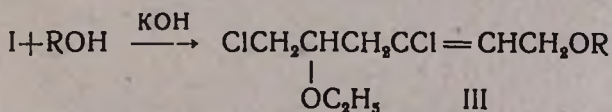
Ранее нами показано, что хлорметиловые эфиры гладко присоединяются к 2-хлорбутadiену-1,3 в присутствии хлористого цинка в растворе сухого эфира [1].

Известно, что  $\alpha,\beta$ -дихлорэтиловый эфир присоединяется к дивинилу в положении 1,2 и 1,4 [2]. Нам представлялось интересным изучить порядок присоединения  $\alpha,\beta$ -дихлорэтилового эфира к 2-хлорбутadiену-1,3 и изучить превращения полученного трихлорида. Оказалось, что  $\alpha,\beta$ -дихлорэтиловый эфир, в отличие от  $\alpha$ -хлорэфиров, в тех же условиях присоединяется к 2-хлорбутadiену-1,3 как в положении 1,2, так и 1,4; при этом получают 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен (I) и 3,3,6-трихлор-5-этокси-1-гексен (II):



В присутствии свежеплавленного хлористого цинка (II) при стоянии в течение 60 часов при комнатной температуре изомеризуется в (I).

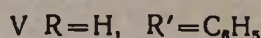
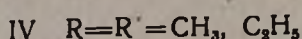
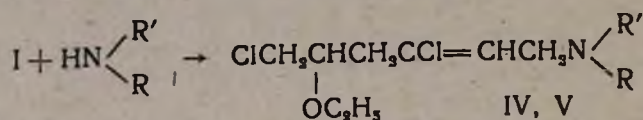
Интересно отметить, что реакционная способность двух первичных атомов хлора в 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексене совершенно разная. Так, например, в присутствии порошкообразного едкого кали он вступает в реакцию с одной молекулой спирта или фенола; при этом образуется только 1-алкокси(феноксид)-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексен (III):



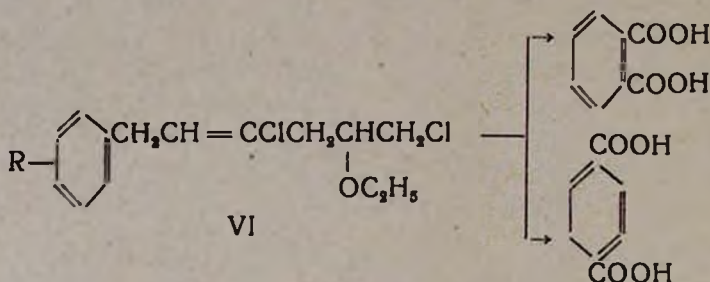
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5.$

При окислении 1-феноксид-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена с помощью перманганата калия выделены феноксидуксусная и  $\beta$ -этокси- $\gamma$ -хлормасляная кислота. 1,3,6-Трихлор-5-этокси-2-гексен вступает в

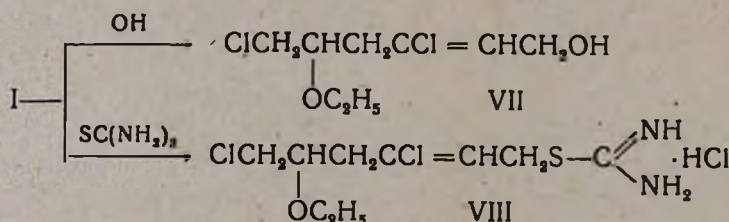
реакцию с одной молекулой диметил- и диэтиламина, а также с анилином и дает соответствующие амины (IV, V):



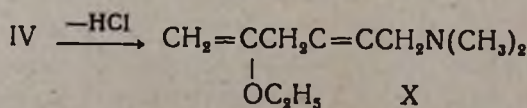
Бензол и толуол алкилируются с помощью трихлорида (I) в присутствии безводного хлористого алюминия с образованием 1-арил-3,6-дихлор-4-этоксигексена. При этом в случае толуола (VI, R = CH<sub>3</sub>) получают *п*-, *о*-производные, что доказано путем окисления продуктов реакции с помощью перманганата калия и получением при этом фталевой и терефталевой кислот:

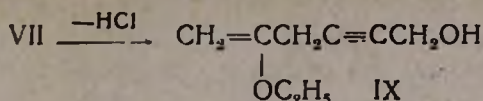


При нагревании трихлорида (I) с 15%-ным водным раствором карбоната натрия в течение 12 часов подвергается гидролизу один первичный атом хлора и образуется 1-окси-3,6-дихлор-5-этоксигексен (VII), а со спиртовым раствором тиомочевины трихлорид дает хлоргидрат соответствующей изотиомочевины (VIII):



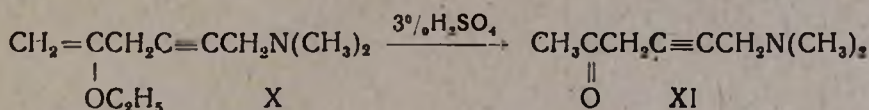
Интересно отметить, что при отщеплении хлористого водорода с помощью спиртового раствора едкого кали как от 1-окси-3,6-дихлор-5-этоксигексена (VII), так и от 1-амино-3,6-дихлор-5-этоксигексена, в отличие от вышеописанных реакций, отщепляются две молекулы хлористого водорода. При этом получают соответствующие непредельные спирт (IX) и амин (X):





Аналогичные результаты были получены при изучении реакции 1,6-дихлор-5-алкокси-2-гексена [2].

При взаимодействии 1-диметиламино-5-этокси-5-гексен-2-ина (X) с 3%-ной серной кислотой получен 1-диметиламино-3-гексен-5-он (XI):



### Экспериментальная часть

*Взаимодействие  $\alpha$ ,  $\beta$ -дихлорэтилового эфира с 2-хлорбутадиеном-1,3.* К смеси 40 мл сухого эфира, 38 г 2-хлорбутадиена-1,3 и 2 г свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка при перемешивании, по каплям, в течение 30 минут прибавлено при 20—22° 62 г  $\alpha$ ,  $\beta$ -дихлорэтилового эфира. Реакционная масса перемешивалась еще 6 часов, затем была промыта водой, высушена хлористым кальцием. После отгонки эфира получено 64,6 г (выход 65%) продуктов реакции с т. кип. 90—109° при 3 мм.

После двукратной перегонки выделены две фракции: I—(42,7%) 3,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен (II); т. кип. 95—97° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4709;  $d_4^{20}$  1,1650.  $MR_D$  найдено 55,42, вычислено 54,92.

Найдено %: Cl 45,72

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}_3$ . Вычислено %: Cl 46,00.

II—(57,3%)—1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен (I); т. кип. 108—109° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4901;  $d_4^{20}$  1,2133.  $MR_D$  найдено 55,13, вычислено 54,92.

Найдено %: Cl 45,65

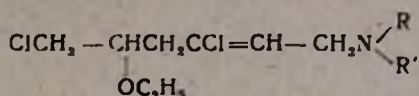
$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OCl}_3$ . Вычислено %: Cl 46,00.

*Изомеризация 3,3,6-трихлор-5-этокси-1-гексена в 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен.* Смесь 7 г 3,3,6-трихлор-5-этокси-1-гексена и 0,2 г свежерасплавленного порошкообразного хлористого цинка оставлена на 60 часов при комнатной температуре, затем промыта водой, высушена хлористым кальцием и перегнана. Получено 5 г (выход 71%) 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексена, т. кип. 105—107° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,4899.

*1,5-Диалкокси-3,6-дихлор-2-гексены (III).* После растворения определенного количества (см. таблицу 1) порошкообразного едкого кали, а в случае фенола—поташа в соответствующем спирте, в течение 30—45 минут был добавлен по каплям 1,3,6-трихлор-5-этокси-2-гексен. Смесь кипятилась на водяной бане 5—8 часов. Затем продукт



Таблица 2



| R, R'                                                         | Кол. исх. вещ. |            | Выход в % | Т. кип. в °C   | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | MR <sub>D</sub> |           | % N          |           |
|---------------------------------------------------------------|----------------|------------|-----------|----------------|------------|------------|-----------------|-----------|--------------|-----------|
|                                                               | амин в г       | хлорид в г |           |                |            |            | найдено         | вычислено | найдено      | вычислено |
| CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>                             | 40             | 10         | 79,6      | 106—8°/2 мм    | 1,4742     | 1,0661     | 63,25           | 63,23     | 6,23<br>6,07 | 5,83      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 25             | .          | 76,2      | 116—18°/2 мм   | 1,4730     | 1,0348     | 72,52           | 72,47     | 5,57<br>5,76 | 5,22      |
| H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                              | 25             | .          | 71,5      | 167—70°/1,5 мм | 1,5430     | 1,1718     | 78,15           | 78,10     | 5,11<br>4,93 | 4,86      |

*1-Фенил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексен.* Смесь 35 мл бензола, 10 г трихлорида (I) и 2 г безводного хлористого алюминия кипятится в колбе с обратным холодильником на водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода. Затем реакционная масса промыта разбавленной соляной кислотой и несколько раз водой, высушена сульфатом магния. После отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Получено 8,2 г (выход 70%) 1-фенил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена с т. кип. 133—136 при 1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5230;  $d_4^{20}$  1,1275. MR<sub>D</sub> найдено 73,85, вычислено 74,26.

Найдено %: Cl 25,91

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>OC<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl 26,01.

*1-Толил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексен (VI).* Из 100 мл толуола, 20 г трихлорида (I) в присутствии 5 г безводного хлористого алюминия вышеописанным способом получено 16 г смеси *n*- и *o*-1-толил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена (выход 64,7%) с т. кип. 156—160° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5268;  $d_4^{20}$  1,1290. MR<sub>D</sub> найдено 78,04, вычислено 78,78.

Найдено %: Cl 24,40

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>OC<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: Cl 24,70.

*Окисление 1-толил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена (VI).* 8 г 1-толил-3,6-дихлор-5-этокси-2-гексена было смешано с раствором 29,6 г перманганата калия в 300 мл воды. Смесь при интенсивном перемешивании кипятится на водяной бане до полного обесцвечивания перманганата калия. На следующий день перекись марганца отфильтрована и промыта горячей водой. После экстрагирования нейтральных продуктов фильтрат подкислен соляной кислотой. Выделена кристаллическая кислота, которая сублимировалась при 290—95°, а ее диметиловый эфир плавился при 142—143°. Проба смешения с известным образцом не дает депрессии.

Фильтрат (получен после фильтрации терефталевой кислоты) нейтрализован поташом, выпарен на водяной бане до  $\frac{1}{3}$  части первоначального объема, снова подкислен соляной кислотой и экстрагирован эфиром. После перегонки эфира выпали белые кристаллы. Полученная фталевая кислота плавится при  $188^\circ$ . Проба смешения с известным образцом не дает депрессии.

*1-Гидроксн-3,6-днхлор-5-этокси-2-гексен (VII).* Смесь 150 мл 15%-ного водного раствора карбоната натрия и 9 г трихлорида (I) кипятилась в течение 12 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 6 г 1-гидроксн-3,6-днхлор-5-этокси-2-гексена (выход 72,4%). Т. кип.  $115-117^\circ$  при 1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4880;  $d_4^{20}$  1,2001.  $MR_D$  найдено 51,11, вычислено 51,58.

Найдено %: Cl 33,06

$C_8H_{14}O_2Cl_2$ . Вычислено %: Cl 33,33.

*Получение хлоргидрата S-(3,6-днхлор-5-этокси-2-гексен)-нзотнмочевины (VIII).* Смесь 5 г тиомочевины, 40 мл этилового спирта и 15 г трихлорида (I) кипятилась на водяной бане в течение 20 часов. После перегонки растворителя остался густой остаток, который скоро закристаллизовался. Кристаллы промыты эфиром, а затем перекристаллизованы из спирта. Получено 14,9 г хлоргидрата S-(3, 6-днхлор-5-этокси-2-гексен)-нзотнмочевины с т. пл.  $137-138^\circ$ .

Найдено %: Cl 34,63

$C_9H_{17}OCl_2S$ . Вычислено %: Cl 34,35.

*1-Гидроксн-5-этокси-5-гексен-2-нн (IX).* К смеси 50 мл этилового спирта и 20 г едкого кали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут было прибавлено по каплям 19 г 1-гидроксн-3,6-днхлор-5-этокси-2-гексена (VIII). Реакционная масса кипятилась на водяной бане в течение 8 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Получено 6,4 г 1-гидроксн-5-этокси-5-гексен-2-ина (выход 51,2%); т. кип.  $102-104^\circ$  при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4968;  $d_4^{20}$  0,9951.  $MR_D$  найдено 40,84, вычислено 38,74.

Проба хлора по Бельштейну дала отрицательный результат.

Найдено %: C 68,98; 68,75; H 8,71; 8,55

$C_8H_{12}O_2$ . Вычислено %: C 68,57; H 8,57.

*1-Днметнламино-5-этокси-5-гексен-2-нн (X).* К смеси 60 мл этилового спирта и 25 г едкого кали в течение 45 минут прибавлено 25 г 1-днметнламино-3,6-днхлор-5-этокси-2-гексена (IV). Смесь кипятилась на водяной бане 6 часов. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния. Получено 11,5 г 1-днметнламино-5-этокси-5-гексен-2-ина, т. кип.  $105-107^\circ$  при 10 мм;  $n_D^{20}$  1,4828;  $d_4^{20}$  0,89760.  $MR_D$  найдено 53,03, вычислено 52,60.

Найдено %: N 8,67; 8,51

$C_{10}H_{18}ON$ . Вычислено %: N 8,38.

При взбалтывании 1-диметиламино-5-этоксн-5-гексен-2-ина (X) с 3%-ной серной кислотой получен 1-диметиламино-3-гексин-5-он (XI) с т. кип. 105—107° при 12 мм;  $n_D^{20}$  1,4602;  $d_4^{20}$  0,9312.  $MR_D$  найдено 40,89, вычислено 41,09.

Найдено %: N 9,94

$C_8H_{13}ON$ . Вычислено %: N 10,06.

Семикарбазон, т. пл. 217°.

Получением бромоформа из 1-диметиламино-3-гексин-5-она доказано наличие метильной группы, соседней с карбонильной.

### В ы в о д ы

1. Показано, что  $\alpha,\beta$ -дихлорэтиловый эфир присоединяется к 2-хлорбутadiену-1,3 как в положении 1,2, так и 1,4, причем продукт присоединения 1,2 в присутствия хлористого цинка изомеризуется в продукт присоединения 1,4.

2. 1,3,6-трихлор-5-этоксн-2-гексен (I) вступает в реакцию с одним первичным атомом хлора. При этом со спиртами и фенолом дает соответствующие эфиры, а с аминами—соответствующие амины. Алкилированием бензола и толуола получены 1-арил-3,6-дихлор-5-алкокси-2-гексены.

3. Установлено, что при отщеплении хлористого водорода от 1-диметиламино-3,6-дихлор-5-этоксн-2-гексена (IV) и 1-гидрокси-3,6-дихлор-5-этоксн-2-гексена (VII), в отличие от вышеописанных реакций, отщепляются две молекулы хлористого водорода.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 9 II 1960

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան և Լ. Գ. Մխրդայան

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXII.  $\alpha,\beta$ -Դիքլորէթիլէթերի միացումը 2-քլորբուտադիեն-1,3-ին և ստացված արիքլորիդի փոխարկումները

Ս. մ փ ո փ ո լ մ

Վերջերս մենք ցույց ենք տվել, որ  $\alpha$ -քլորէթերները ցինկի քլորիդի ներկայութեամբ միանում են 2-քլորբուտադիեն-1,3-ին միայն 1,4 դիրքում: Ներկա հոդվածում ցույց է տրված, որ  $\alpha,\beta$ -դիքլորէթիլէթերը ցինկի քլորիդի ներկայութեամբ միանում է 2-քլորբուտադիեն-1,3-ին ինչպես 1,4, այնպես էլ 1,2 դիրքերում, առաջացնելով երկու իզոմեր արիքլորիդներ՝ 1,3,6-արիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսեն (I) և 3,3,6-արիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսեն (II): Վերջինս ցինկի քլորիդի ներկայութեամբ փոխարկվում է մուս (I) իզոմերին:

1,3,6-տրիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսենում գտնվող կրկու առաջնային քլորները ցուցաբերում են բոլորովին տարբեր ռեակցիոնունակություն: Այսպես, (I) տրիքլորիդը սպիրտների, ամինների, թիոմիդանյութի հետ ռեակցիայի մեջ մտցնելիս կամ հիդրոլիզելիս ռեակցիան ընթանում է միայն մեկ առաջնային քլորի հաշվին, առաջացնելով 1-ալկօքսի-3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսեն (III), 1-դիալկիլամինա-3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսեն (VI), S-(3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսեն)թիոմիդանյութի քլոր հիդրատ (VIII) և 1-օքսի-3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսեն (VII):

Տրոլուլը 1,3,6-տրիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսենի միջոցով ակտիվելիս ստացվում է օրթո- և պարա-1-տոլիլ-2,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսեն (VI):

Ի տարբերություն վերոհիշյալ ռեակցիաներից, 1-օքսի-3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսենից (VII) և 1-դիալկիլամինա-3,6-դիքլոր-5-էթօքսի-2-հեքսենից (IV) կծու կալիումի սպիրտային խիտ լուծույթի օգնությամբ պոկվում է քլորջրածնի 2 մոլեկուլ և գոլանում են 1-օքսի-5-էթօքսի-5-հեքսեն-2 (X) և 1-դիալկիլամինա-5-էթօքսի-5-հեքսեն-2 (IX):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 195 (1957).
2. А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН 5, 529 (1948).
3. F. J. Koelsch, J. Am. Chem. Soc. 53, 304 (1931).