

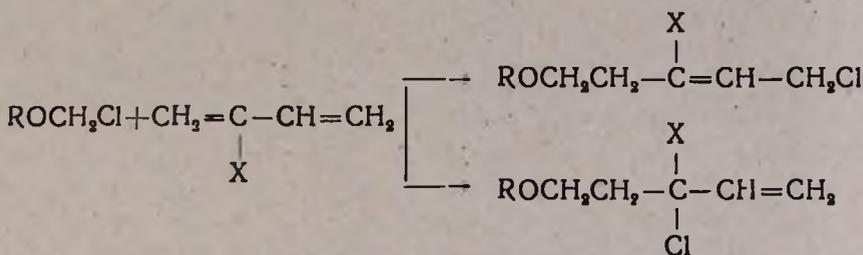
С. А. Вартанян и Ш. А. Геворкян

Химия аллилхлоридов

Сообщение II. Присоединение α -хлоралкиловых эфиров к изопрену

В последнее время аллилхлориды нашли широкое применение в синтезе самых разнообразных соединений. Поэтому разработка простых методов получения аллилхлоридов может представить не только теоретический, но и практический интерес.

Как показали Штраус и Тиль [1], а затем Пудовик с сотрудниками [2], α -хлорметиловые эфиры присоединяются к бутадиену и изопрену с образованием продуктов как 1,2-, так и 1,4-присоединения по реакции:



R = алкил; X = H; CH₃

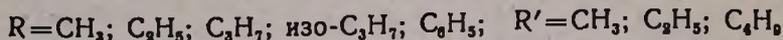
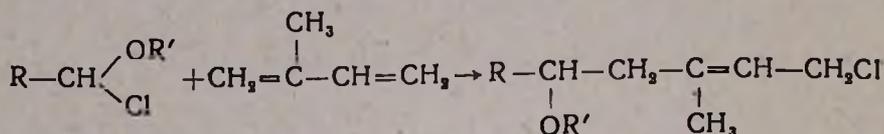
Недавно в нашей лаборатории было показано, что хлорметиловые эфиры присоединяются к 2-хлорбутадиену-1,3 исключительно в положении 1,4 [3].

Реакция же присоединения других α -галогидированных эфиров, за исключением некоторых α -хлорэтиловых [3, 4], α,β -дихлорэтиловых [5] и хлорбензиловых [1] эфиров, не исследована. Поэтому мы поставили себе целью подвергнуть систематическому исследованию реакцию присоединения α -галогидированных эфиров к промышленным диенам.

В настоящей работе мы описываем результаты исследований по реакции присоединения некоторых α -хлоралкиловых эфиров к изопрену, что дает возможность синтезировать целый ряд аллилхлоридов, содержащих алкоксильную группу. Эти хлориды очень реакционно-способны и на их основе можно получить спирты, карбоновые кислоты, аминосоединения и другие продукты со средним молекулярным весом, аналоги которых являются исходными веществами для синтеза

пластификаторов, высококипящих растворителей, поверхностно-активных соединений и т. д.

Оказалось, что α -хлоралкиловые и хлорбензиловые эфиры, аналогично хлорметиловым эфирам, присоединяются к изопрену с образованием продуктов 1,4-присоединения:



Строение полученных соединений доказано на примере 1-хлор-3-метил-5-метоксиоктена-2 окислением его фенокисьного производного—1-фенокси-3-метил-5-метоксиоктена-2, полученного из соответствующего хлорида с 60%-ным выходом. При этом выделены феноксиуксусная кислота и бутилиденацетон в виде его 2,4-динитрофенилгидразона. Строение этих хлоридов было подтверждено также их инфракрасными спектрами поглощения, указывающими на правильность предложенной формулы для хлоралкоксиялкенов-2. Так, инфракрасные спектры поглощения в области валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{C})$ двойных связей показали поглощение слабой интенсивности с дублетом в области 1650—1670 см^{-1} , а валентные колебания связи $\text{C}-\text{H}$ в $=\text{CH}_2$ -группе не обнаружены (рис. 1).

Исходные α -хлоралкиловые эфиры были получены известным способом [6]—насыщением смеси эквимолекулярных количеств альдегида и спирта хлористым водородом при перемешивании. Полученные α -хлоралкиловые эфиры вводили в реакцию без их предварительной очистки. Для присоединения хлорбензиловых эфиров к изопрену мы пользовались методом Штрауса и Тиля [1]. Во всех опытах кроме основного продукта реакции получают в небольших количествах также высококипящие продукты, ближе нами не исследованные.

ИК спектры алкоксихлоралкенов-2 (рис. 1) сняты в лаборатории спектрального анализа ИОХ АН АрмССР А. В. Мушегяном.

Экспериментальная часть

Присоединение α -хлоралкиловых эфиров к изопрену. В трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещался сырой α -хлоралкиловый эфир (1 моль), растворенный в 250—300 мл диэтилового эфира, и 2—3 г хлористого цинка. При энергичном перемешивании в течение часа при температуре от -5 до $+5^\circ$ через капельную воронку вносился 1 моль изопрена. Перемешивание при этой температуре продолжалось еще 4—6 часов, и смесь оставлялась на ночь. Затем реакционная смесь 2—3 раза промывалась водой. При этом цвет эфирного раствора от

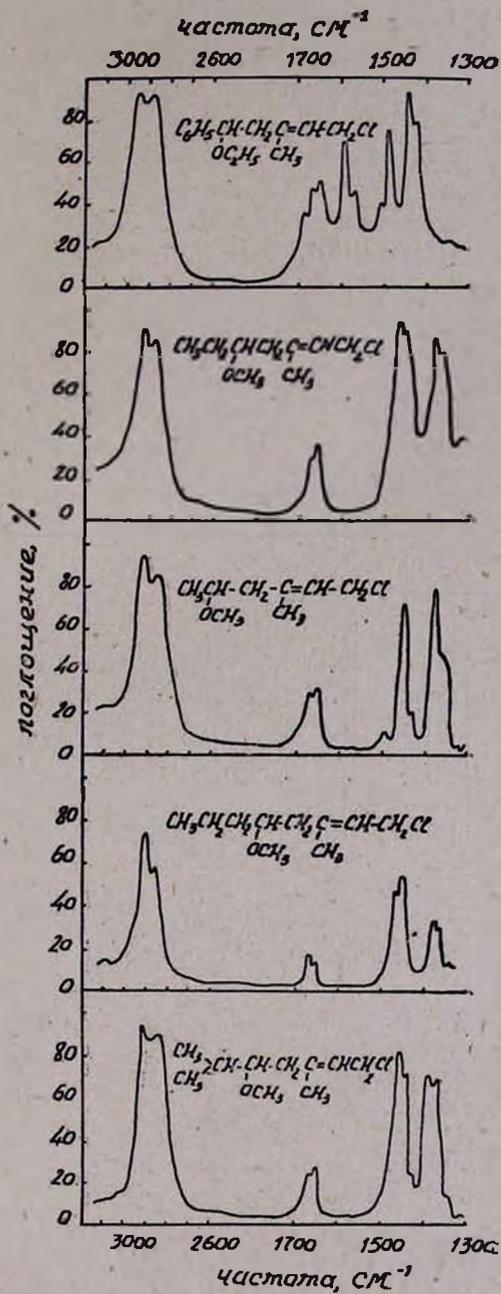
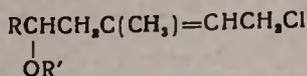


Рис. 1.

темного менялся до светло-желтого. Эфирный слой высушивался хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Наряду с основным продуктом реакции получались в небольшом количестве ацетали и высококипящие продукты, нами ближе не исследованные.

Константы полученных хлоридов приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	R'	Т. кип. в °С	Давление в мм	Выход в %	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Cl	
							вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH ₃	CH ₃	62—64	4	69	1,4600	0,9768	45,19	45,58	21,84	22,31
CH ₃	C ₂ H ₅	66—68	4	70	1,4565	0,9661	49,80	49,66	20,11	20,20; 20,60
CH ₃	н-C ₄ H ₉	88—90	3	75	1,4570	0,9348	60,04	59,58	17,36	17,63
C ₂ H ₅	CH ₃	68—70	2	77,2	1,4590	0,9694	49,81	49,77	20,11	19,91
н-C ₃ H ₇	CH ₃	63—65	1	60	1,4620	0,9605	54,47	54,42	18,63	18,53; 18,74
н-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	108—110	13	65	1,4570	0,9298	59,04	60,22	17,35	17,59; 17,67
н-C ₃ H ₇	н-C ₄ H ₉	99—101	2	56,3	1,4590	0,9187	68,28	70,53	15,01	15,12; 15,25
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	73—76	3	72	1,4590	0,9506	54,47	54,83	18,63	18,47; 18,83
C ₆ H ₅	CH ₃	117—119	2	52—22	1,5280	1,052	64,67	65,69	15,81	15,62; 15,51
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	141—143	13	70	1,5148	1,040	69,29	69,04	14,88	14,73

1-Фенил-1-алкокси-3-метил-5-хлорпентены-3. Раствор хлористого цинка (3—5 г) в соответствующем спирте (2 моля) насыщался хлористым водородом (1 моль) и при перемешивании смешивался с бензальдегидом (1 моль). В течение 30 минут прибавлялся 1 моль изопрена. Через 10 дней к реакционной смеси добавлялось 250 мл эфира, смесь промывалась водой и высушивалась хлористым кальцием. После отгонки растворителя, непрореагировавшего спирта и бензальдегида остаток перегонялся в вакууме. Константы синтезированных хлоридов приведены в таблице.

1-Фенокси-3-метил-5-метоксиоктен-3. В смесь 14 г (0,14 моля) фенола, 20 г (0,14 моля) поташа в 200 мл ацетона при непрерывном перемешивании вносилось 27 г (0,15 моля) 1-хлор-3-метил-5-метоксиоктена-2 при температуре 55°. Перемешивание при этой температуре продолжалось 16 часов. После отгонки ацетона реакционная смесь разбавлялась 100 мл воды, продукт реакции экстрагировался эфиром, промывался 10%-ным водным раствором едкого натра и высушивался сульфатом натрия.

После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получен 21 г (60%) вещества с т. кип. 144—146° при 22 мм, n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 0,9792. M_{RD} вычислено 75,31, найдено 74,40.

Найдено %: С 77,26, 77,33; Н 9,73, 9,81

$C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 77,50; Н 9,68.

Окисление 1-фенокси-3-метил-5-метоксиоктена-2. В суспензию 17 г (0,068 моля) 1-фенокси-3-метил-5-метоксиоктена-2 в 250 мл воды при непрерывном перемешивании в течение четырех часов маленькими порциями внесли 21,76 г (0,068 моля) мелкорастертого перманганата калия, поддерживая температуру при 7—10°. На следующий день двуокись марганца была отфильтрована и многократно промыта горячей водой. Водный слой экстрагирован эфиром и высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток (2 г) был перегнан в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Отгоняющееся вещество с т. кип. 50—53° при 2 мм дает 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 121—122° (из спирта).

Найдено %: N 19,54; 19,56

$C_{13}H_{18}O_4N_4$. Вычислено %: N 19,72.

Водный слой выпарен досуха, подкислен концентрированной соляной кислотой, экстрагирован эфиром и высушен сульфатом натрия. После отгонки эфира получено 3 г феноксиуксусной кислоты, плавящейся после перекристаллизации из горячей воды при 96—98°. По литературным данным, феноксиуксусная кислота плавится при 98° [7].

Выводы

1. Осуществлена реакция присоединения некоторых α -хлорэтиловых, α -хлорпропиловых, α -хлорбутиловых, α -хлоризобутиловых и α -хлорбензиловых эфиров к изопрену.
2. Путем окисления и с помощью спектрального анализа показано, что α -хлоралкиловые и хлорбензиловые эфиры присоединяются к изопрену с образованием продуктов только 1,4-присоединения.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 21 XII 1960

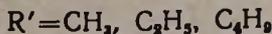
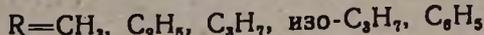
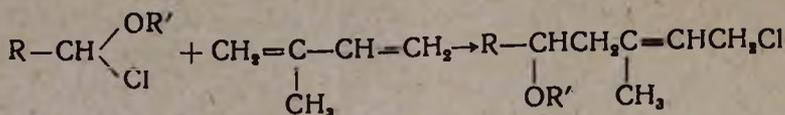
Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Հ. Գևորգյան

ԱՆԻԼՔՆՈՒԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում II: α -Իլորալկիլիբրերների միացումը իզոպրենին

Ա մ փ ո փ ու մ

Իզոպրենին հետ α -քլորիթերների ռեակցիան ներկա աշխատանքում տա-
ածված է α -քլորէթիլ-, α -քլորպրոպիլ-, α -քլորբուտիլ-, α -քլորիզոբուտիլ-,
հնչպես նաև քլորբենզիլիթերների վրա՝ ըստ հետևյալ սխեմայի.
Известия XIV, 2—4



Ստացված պրոդուկտների կառուցվածքներն ապացուցված են 1-քլոր-3-մեթիլ-5-մեթօքսիօկտեն-3-ի օրինակի վրա՝ նրանից ստացված 1-ֆենօքսի-3-մեթիլ-5-մեթօքսիօկտեն-3-ը կալիումի պերմանգանիտի ջրալին լուծույթով օքսիդացնելով: Օքսիդացման պրոդուկտներից անջատված են ֆենօքսիքացախաթթու և բուտիլիզենացետոն՝ 2,4-դինիտրոհիդրազոնի ձևով: Ստացված քլորիդների սպեկտրոսկոպիկ հետազոտությունը նույնպես հաստատում է նրանց վերագրվող կառուցվածքի ճիշտ լինելը: Այսպես, կրկնակի կապերի $\nu(C=C)$ վալենտական հաճախականություններին համապատասխան ինֆրակարմիր ճառագայթների կլանման մարզում դուբլետով թույլ կլանում է նկատվել 1650—1670 սմ^{-1} միջակայքում: Միևնույն ժամանակ ծայրի վինիլային խմբի C-H կապի վալենտական տատանում չի նկատվել:

Ելանյութ α -քլորակլիլեթերներն ստացվել են հալսնի եղանակով ալդեհիդի և համապատասխան սպիրտի խառնուրդը խառնելու պայմաններում հազնցնելով քլորաշրածնով: Ստացվող α -քլորակլիլեթերները ռեակցիայի մեջ ենք դրել առանց նախնական մաքրման: Քլորեթերներն իզոպրենին միացնելու համար օգտվել ենք Շտրաուսի և Թիլի մեթոդից [1]: Բոլոր փորձերում բացի հիմնական պրոդուկտներից, քիչ քանակությամբ ստացվել են նաև ացետալներ և բարձր եռացող պրոդուկտներ, որոնք առաջիմ մոտիկից չենք ուսումնասիրել:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Straus, Thiel, Ann. 526, 151 (1936).
2. А. Н. Пудовик, В. И. Никитина, С. Х. Айгистова, ЖОХ 19, 279 (1949); А. Н. Пудовик, ЖОХ 26, 1635 (1956).
3. С. А. Варганян, А. О. Тосукян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957); 11, 177 (1958).
4. А. Н. Пудовик, ЖОХ 22, 773 (1952); W. J. Emerson, G. F. Deebel, R. J. Longley, J. Org. Chem. 14, 696 (1949).
5. А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН 1848, 529; J. N. Coker, A. S. Bjornson, Th. E. Londergan, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 77, 5542 (1955); С. А. Варганян, А. О. Тосукян, Л. Г. Месропян, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 147 (1960).
6. А. Wurtz, Frapoll, Ann. 108, 223 (1858).
7. Словарь органических соединений 3. ИЛ, Москва, 1949, 373.