

С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и А. О. Тосунян

Химия винилацетилена

Сообщение XXV. Присоединение α -хлорметиловых эфиров к дивинилацетилену
(синтез и превращения 7-алкокси-5-хлор-1-гептен-3-инов)

Наличие одной тройной и двух двойных связей в молекуле дивинилацетилена (ДВА) делает ее очень реакционноспособным соединением и интересным сырьем для органического синтеза.

В течение последних лет многими авторами подвергались исследованию некоторые превращения ДВА.

Установлено, что хлористый водород в присутствии одноклористой меди в водном растворе присоединяется к ДВА в положении 1,4 с образованием 1,3-дихлоргексадиена-2,4 [1].

При хлорировании ДВА путем последовательного присоединения хлора в положение 1,4 наряду с другими промежуточными хлоридами получается окончательный продукт хлорирования—гексахлоргексен-3 [2].

Возможно, что ход присоединения спиртов к ДВА зависит от характера спиртового радикала, так как метанол присоединяется в положении 1,4 [3], а этанол—в положении 1,6 [4].

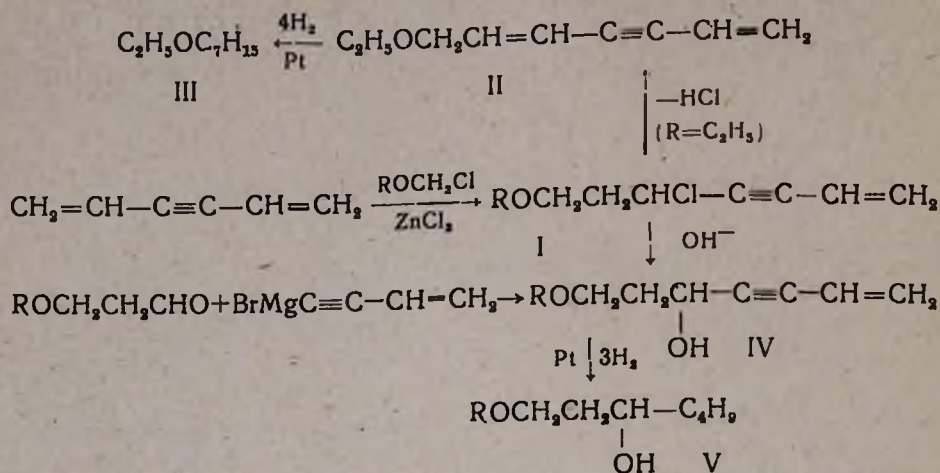
Вода присоединяется к ДВА только по тройной связи с образованием винилаалдидкетона [5], а тиокрезол таким образом, что в результате получается 1,6-дитиокрезилмеркаптогексин-3 [6].

Как показано в нашей лаборатории, амины также присоединяются к ДВА в положении 1,4 [7].

Нам представлялось интересным изучить порядок присоединения α -хлорметиловых эфиров к ДВА и исследовать превращения полученных хлоридов.

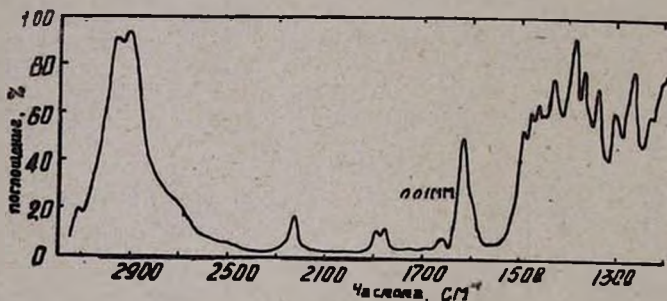
Было известно, что α -хлорметиловые эфиры присоединяются к 2-хлорбутadiену-1,3 и винилацетилену исключительно в положении 1,4 [8], а к дивинилу и изопрену—в положении 1,2 и 1,4 [9].

В результате присоединения одной молекулы α -хлорэфиров к ДВА в качестве первичного продукта присоединения в положении 1,2, 1,4 или 1,6 можно было ожидать образования нескольких хлоридов. В действительности показано, что α -хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка в растворе сухого эфира присоединяются к дивинилацетилену в положении 1,2 с образованием одного монохлорида—7-алкокси-5-хлор-1-гептен-3-ина (I). Строение последнего доказано отщеплением одной молекулы хлористого водорода с помощью спиртовой щелочи и получением 1-этоксн-2,6-гептадиен-4-ина (II). При гидрировании последнего в спиртовом растворе в присутствии платинового катализатора поглощаются четыре молекулы водорода и образуется известный этилгептиловый эфир (III):



$\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

Кроме того, при нагревании алкоксихлорида (I) в разбавленном растворе едкого натра с хорошим выходом получен соответствующий алкоксивинилацетиленовый спирт (IV). Для идентификации последнего осуществлен синтез винилэтинилкарбинолов (IV) путем конденсации винилацетилена с соответствующими β -алкоксипропионовыми альдегидами. Однако выяснилось, что β -алкоксиальдегиды аналогично

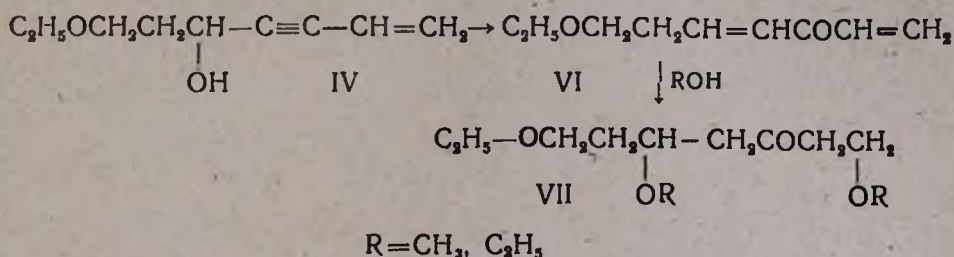


β -алкоксикетонам [10] оказались совершенно неспособными вступать в конденсацию с винилацетиленом в условиях реакции Фаворского, так как при этом они полностью уплотняются. Синтез этих карбинолов (IV) мы осуществили действием магнийбромвинилацетилена на соответствующий β -алкоксипропионовый альдегид. Важно отметить, что константы полученных обоими методами винилэтинилкарбинолов (IV) совпали.

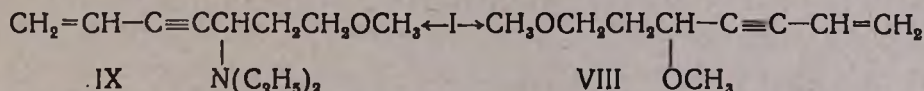
Строение полученных веществ подтверждается также спектральным анализом (см. кривую). В приведенных ИК спектрах хорошо отмечаются области валентных колебаний винильной группы ($\text{C}=\text{CH}_2$) ν 1617 cm^{-1} и ($\text{C}\equiv\text{C}$) ν связи 2140 cm^{-1} . Пониженная частота винильной группы указывает на сопряжение с ацетиленовой группировкой.

Винилэтинилкарбинолы (IV) гидрируются в спиртовом растворе. При этом они поглощают три молекулы водорода и образуют предельные спирты (V).

Карбинол (IV, $R=C_2H_5$), аналогично другим винилацетиленовым спиртам, при нагревании в сухом метанольном растворе в присутствии сернокислой ртути изомеризуется в соответствующий δ -алкоксидивинилкетон (VI). Образовавшийся дивинилкетон в условиях эксперимента присоединяет две молекулы метилового спирта по винильным группам и дает β,β',δ -триалкоксикетон (VII). Изомеризация винилэтинилкарбинола (IV, $R=C_2H_5$) в этанольном растворе протекает аналогично вышеописанному и приводит к образованию β,β',δ -триэтоксикетона (VII, $R=C_2H_5$):



7-Метокси-5-хлор-1-гептен-3-ин (I, $R=CH_3$) реагирует с метиловым спиртом в присутствии едкого кали с образованием 5,7-диметокси-1-гептен-3-ина (VIII), а взаимодействием с диэтиламиноом дает 7-метокси-5-диэтиламино-1-гептен-3-ин (IX):



Спектры сняты в ИОХ АН АрмССР Мушегяном.

Экспериментальная часть

7-Метокси-5-хлор-1-гептен-3-ин (I, $R=CH_3$). К смеси 75 г дивинилацетилена (содержащего 35–40% бензола и ксилола), 50 мл сухого эфира и 3 г свежерасплавленного порошкообразного хлористого цинка при непрерывном перемешивании в течение одного часа при комнатной температуре по каплям прибавлен 81 г α -хлорметилового эфира. Затем реакционная масса перемешивалась еще 12 часов. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Получено 45 г 7-метокси-5-хлор-1-гептен-3-ина (выход 58%); т. кип. 77–78° при 11 мм; n_D^{20} 1,4925; d_4^{20} 1,0260. MR_D найдено 44,77, вычислено 43,19. Остаток смола—25 г.

Найдено %: Cl 22,72
 $C_8H_{11}OCl$. Вычислено %: Cl 22,39.

7-Этоксн-5-хлор-1-гептен-3-ин (I, $R=C_2H_5$). Из 75 г дивинилацетилена, 95 г этилхлорметилового эфира вышеописанным способом получено 43 г 7-этоксн-5-хлор-1-гептен-3-ина (выход 52%); т. кип. 93—95° при 12 мм; n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 1,0086. MR_D найдено 48,74; вычислено 47,81. Остаток смола—22 г.

Найдено %: Cl 20,84
 $C_9H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 20,57.

Получение β-этокснэтилвинилэтинилкарбинола (IV, $R=C_2H_5$) гидролизом 7-этоксн-5-хлор-1-гептен-3-ина (I, $R=C_2H_5$). Смесь 18 г хлорида (I), 180 мл 5%-ного водного раствора едкого натра кипятилась в колбе с обратным холодильником в течение 30 часов. После охлаждения продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и остаток после отгонки эфира перегнан в вакууме. Получено 12 г β-этокснэтилвинилэтинилкарбинола (выход 75%); т. кип. 98—99° при 5 мм; n_D^{20} 1,4803; d_4^{20} 0,9546. MR_D найдено 45,84, вычислено 44,46.

Найдено %: C 70,36, 70,09; H 8,91, 9,10
 $C_9H_{14}O_2$. Вычислено %: C 70,12; H 9,09.

Отщепление хлористого водорода от 7-этоксн-5-хлор-1-гептен-3-ина. В смесь 25 мл этилового спирта и 10 г едкого кали при интенсивном перемешивании в течение 30 минут было прибавлено по каплям 15 г хлорида (I, $R=C_2H_5$). Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 10 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния, и остаток после удаления эфира перегнан в вакууме. Получено 8,1 г 1-этоксн-2,6-гептадиен-4-ина (II) (выход 68,7%). Т. кип. 62—64° при 11 мм; n_D^{20} 1,4955; d_4^{20} 0,8999. MR_D найдено 44,12, вычислено 42,47.

Найдено %: C 78,95, 78,89; H 8,92, 9,01
 $C_9H_{12}O$. Вычислено %: C 79,45; H 8,80.

Гидрирование 1-этоксн-2,6-гептадиен-4-ина (II). 2 г свежеперегнанного алкоксидиенина (II) гидрировались в присутствии платинового катализатора в растворе 8 мл этилового спирта. Водорода поглотилось рассчитанное количество (1,4 л). Получено 1,5 г этилгептилового эфира (III), т. кип. 159—161° при 680 мм, d_4^{20} 0,7890, что хорошо совпадает с литературными данными [11].

Синтез β-алкокснпропионовых альдегидов. К смеси 300 г соответствующего спирта, 3 г сернокислой ртути при температуре 25—30° по каплям в течение двух часов прибавлено 100 г акролеина, затем прибавлено еще 2 г сернокислой ртути, и смесь кипятилась в течение 5 часов. Для нейтрализации образовавшейся серной кислоты прибавлено 4 г диэтиланилина; смесь декантировалась, и после отгонки метанола остаток перегнан в вакууме. Получен соответствующий β-алкокснпропионовый альдегид с примесью ацетала. Продукт реакции

подвергнут гидролизу 2%-ной серной кислотой, после обычной обработки получены чистые β -алкоксипропионовые альдегиды, константы которых совпали с литературными данными [12]. Выход 60—70%.

α -Метоксиэтилвинилэтинилкарбинол (IV, $R=CH_3$). В литровой трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, приготовлен реактив Гриньяра из 18 г магния и 90 г бромистого этила в растворе 400 мл абсолютного эфира. Содержимое колбы охлаждено до -13° , прибавлено 45 г винилацетилена. После оставления на ночь смесь перемешивалась в течение 30 минут при температуре кипячения эфира, охлаждалась до -14° , и в течение 3 часов по каплям прибавлен 51 г β -метоксипропионового альдегида. Гидролиз проведен 8%-ной соляной кислотой при температуре ниже 2° . Продукт реакции экстрагирован эфиром, нейтрализован раствором соды и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получен 51 г (выход 63%) β -метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (IV, $R=CH_3$). Т. кип. $98-99^\circ$ при 6 мм; n_D^{20} 1,4842; d_4^{20} 0,9773. MR_D найдено 40,98, вычислено 39,84.

Найдено %: С 68,29, 68,00; Н 8,37, 8,53
 $C_8H_{12}O_2$. Вычислено %: С 68,57; Н 8,57.

β -Этоксизтилвинилэтинилкарбинол (IV, $R=C_2H_5$). В реактив Гриньяра из 12 г магния 60 г бромистого этила в растворе 300 мл абсолютного эфира при -18° внесено около 50 мл винилацетилена, затем при температуре -12° в течение 2 часов по каплям прибавлено 20 г β -этоксипропионового альдегида. Гидролиз проведен 8%-ной соляной кислотой при температуре -18° . Получено 18,5 г (выход 61,4%) β -этоксизтилвинилэтинилкарбинола (IV, $R=C_2H_5$), т. кип. $104-105^\circ$ при 6 мм; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 0,9546. MR_D найдено 45,84, вычислено 44,46.

Гидрирование β -метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (IV, $R=CH_3$). 2,5 г свежеперегнанного карбинола гидрировались в присутствии Pt-катализатора в растворе 10 мл этилового спирта. Получено 1,8 г (выход 70%) 1-метоксигептан-3-ола (V, $R=CH_3$), т. кип. $93-95^\circ$ при 18 мм; n_D^{20} 1,4284; d_4^{20} 0,8875. MR_D найдено 43,32, вычислено 42,31.

Найдено %: С 65,90; Н 12,08
 $C_8H_{18}O_2$. Вычислено %: С 65,75; Н 12,32.

Гидрирование β -этоксизтилвинилэтинилкарбинола (IV, $R=C_2H_5$). 2,2 г свежеперегнанного карбинола гидрировались вышеописанным методом. Получено 1,5 г (выход 65,1%) 1-этоксигептан-3-ола (V, $R=C_2H_5$), т. кип. $94-96^\circ$ при 14 мм; n_D^{20} 1,4280; d_4^{20} 0,8711. MR_D найдено 47,25, вычислено 46,93.

Найдено %: С 67,40, 67,62; Н 12,62, 12,56
 $C_9H_{20}O_2$. Вычислено %: С 67,50; Н 12,50.

Метиловый эфир β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (VIII). Из 20 г карбинола (IV, $R=CH_3$) и 25 г метилового спирта в присутствии 3 мл концентрированной серной кислоты известным способом получено 14 г (выход 63,6%) метилового эфира β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (VIII), 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 %: С 71,80, 71,30; Н 9,56; 9,30
 $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 71,43; Н 9,52.

Эфир синтезирован также известным способом из 7-метокси-5-хлор-1-гептен-3-ина нагреванием последнего в метиловом спирте в присутствии едкого кали, т. кип. 67—69° при 7 мм; n_D^{20} 1,4770.

Изомеризация β-этоксипропилвинилэтинилкарбинола. Смесь 20,7 г свежеперегнанного карбинола (IV, $R=C_2H_5$), 70 г сухого метилового спирта, 1,5 г сернокислой ртути и незначительного количества пирогаллола интенсивно перемешивалась при температуре 25—30° в течение 3-х часов. Затем избыток метанола перегнан в небольшом вакууме на водяной бане при 40°. Продукт реакции нейтрализован раствором соды, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния, и после удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Получено 14 г (выход 47,8%) 1-этоксипропил-3,7-диметоксипентан-5-она (VII, $R=CH_3$), т. кип. 108—109° при 2 мм; n_D^{20} 1,4422; d_4^{20} 0,9773. MR_D найдено 59,01, вычислено 57,94.

Найдено %: С 60,88, 61,20; Н 10,30; 10,59
 $C_{11}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 60,55; Н 10,09.

Изомеризация β-этоксипропилвинилэтинилкарбинола в растворе этилового спирта протекает аналогично вышеописанному и приводит к образованию 1,3,7-триэтоксипентан-5-она (VII, $R=C_2H_5$), т. кип. 116—118° при 2 мм; n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 0,9520. MR_D найдено 68,21, вычислено 67,17.

Найдено %: С 63,74, 63,89; Н 10,71, 10,70
 $C_{13}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 63,41; Н 10,59.

7-Метокси-5-диэтиламино-1-гептен-3-ин (IX). Смесь 10 г 7-метокси-5-хлор-1-гептен-3-ина и 10 г диэтиламина оставлена при комнатной температуре в течение трех суток. Осадок хлоргидрат диэтиламина отфильтрован и промыт эфиром, фильтрат подкислен соляной кислотой до кислой реакции. Эфирный слой отделен, высушен, и после отгонки эфира осталось 2 г исходного хлорида. Водный слой, содержащий хлоргидраты органических оснований, высаливался поташом, экстрагировался эфиром, сушился сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 6,8 г (выход 62%) амина (IX), т. кип. 87—89° при 10 мм; n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 0,9245. MR_D найдено 53,45, вычислено 55,89.

Найдено %: N 7,91
 $C_{12}H_{21}ON$. Вычислено %: N 8,18.

В ы в о д ы

1. Показано, что α -хлорметилловые эфиры присоединяются к дивинилацетилену в положении 1,2 с образованием 7-алкокси-5-хлор-1-гептен-3-инов и доказано строение полученных хлоридов (I).

2. Установлено, что β -алкоксипропионовые альдегиды не способны вступать в реакцию конденсации с винилацетиленом по способу Фаворского, так как при этом они уплотняются.

3. Осуществлен синтез β -алкоксиэтилвинилэтинилкарбинолов путем взаимодействия винилэтинилмагнийбромида и β -алкоксипропионовых альдегидов.

4. Показано, что β -алкоксиэтилвинилэтинилкарбинолы под влиянием сернистой ртути в растворе сухого метанола подвергаются изомеризации с образованием соответствующих β, β', δ -триалкоксикетонов.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 22 II 1961

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. ԺամադրոՅյան և Հ. Հ. Թոսունյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXV: α -Քլորմեթիլբրոմիդի միացումը դիվինիլացետիլենին

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ α -քլորմեթիլբրոմիդը չոր ցինկի քլորիդի ներկալությամբ միանում են դիվինիլացետիլենին 1,2-դիրքում, առաջացնելով 7-ալկօքսի-5-քլոր-1-հեպտեն-3-իններ (I):

Ստացված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է 7-էթօքսի-5-քլոր-1-հեպտեն-3-ինից, կծու կալիումի սպիրտային լուծույթի օգնությամբ քլորաջրածնի մեկ մոլեկուլ պոկելով և ստացված ալկօքսի դինինային միացությունը (II) պլատինի կատալիզատորի ներկալությամբ հիդրելով: Հիդրման հետևանքով ստացված է գրականությունից հայտնի էթիլհեպտիլբրոմ (III):

Հղվածում ցույց է տրված, որ β -ալկօքսիպրոպիոնական ալդեհիդները Ֆավորսկու ռեակցիայի պայմաններում ընդունակ չեն կոնդենսվելու վինիլացետիլենի հետ:

β -ալկօքսիպրոպիոնական ալդեհիդները ռեակցիայի մեջ են մտնում վինիլացետիլենմազնեղիումիբրոմիդի հետ, առաջացնելով β -ալկօքսիէթիլվինիլէթինիկարբինոլներ (IV), որոնց հիդրոլմով ստացված են համապատասխան հազեցած կարբինոլներ (V):

Ցույց է տրված, որ β -ալկոքսիէթիլէթինիլէթինիլարբինոլները չոր մեթանոլի լուծութում սնդիկի սուլֆատի ներկալուծյամբ իզոմերանում են, տալով β , β' , δ -տրիալկոքսիէտոններ (VIII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. D. Coffman, J. A. Nieuwland, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2048 (1933).
2. D. D. Coffman, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2040 (1933).
3. Ам. пат. 2013725 (1933) [С. 1936, 1, 4502].
4. А. Л. Клябанский, Д. Н. Красинская, Л. Г. Сафанова, ЖОХ **16**, 1213 (1946).
5. И. Н. Назаров, И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН **1942**, 200; И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ **20**, 1829 (1950).
6. W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2008 (1933).
7. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 343 (1958).
8. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 195 (1957); Н. В. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1747 (1936).
9. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН **4**, 427 (1946); А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ **28**, 1635 (1956).
10. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Сборник статей по общей химии **2**. Москва, 1953, 963.
11. Слов. орг. соед. **2**. ИЛ, Москва, 1949, 33.
12. T. Bewley, F. J. Bellringer, R. H. Smith, Англ. пат. 710489 (1954); 721, 207 (1955) [С. А. **49**, 11691 (1955)].