

$\bar{\text{Y}} = \text{—}o\text{-алкил, } o\text{-арил, OCOCH}_3, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{ (табл. 2, 4)}$

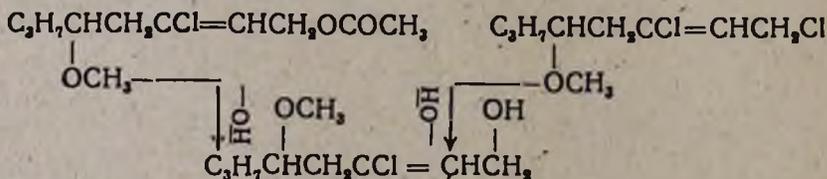
Так, при взаимодействии со спиртовой щелочью и с фенолятом калия были получены только соответствующие эфиры γ, γ -дизамещенных аллиловых спиртов; это было доказано на примере реакции 1,3-дихлор-5-метокси-2-октена (16) с фенолятом калия, продукт которого при окислении марганцевокислым калием дал феноксиуксусную кислоту.

Таблица 1

$$\text{R—CHCH}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$$

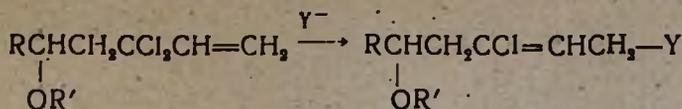
R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MRD		Cl	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	70	74—76	2	1,4752	1,090	50,05	49,98	36,04	35,83
n-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	69	81—83	2	1,4710	1,075	54,67	54,87	33,64	33,19
n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	Cl	58	88—90	3	1,4662	1,042	59,65	59,85	31,55	31,97
ClCH ₂ CH ₂	CH ₃	Cl	40	96—98	2	1,4933	1,228	54,92	54,78	41,68	42,08
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	Cl	60	76—81	3	1,4737	1,070	54,67	55,39	33,64	33,19
n-C ₃ H ₇	CH ₃	H	60	79—81	4	1,4538	1,9515	49,80	50,16	20,10	19,86

Аналогично протекает реакция с диэтиламино и с ацетатом натрия, причем при гидролизе полученного сложного эфира образуется спирт, идентичный с образующимся в качестве единственного продукта реакции гидролиза (16) водной щелочью в условиях мономолекулярной реакции:



Таким образом, оказалось, что полученные нами из хлоропрена аллилхлориды как в условиях бимолекулярного нуклеофильного замещения (S_N2), так и в условиях мономолекулярного нуклеофильного замещения (S_N1) (в частном случае при гидролизе) образуют только продукты нормального замещения—1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкены.

Однако можно ожидать образования (II) и в результате реакции аномального бимолекулярного (S_N2') замещения аллилхлоридов, могущих образоваться в результате 1,2-присоединения α -хлоралкиловых эфиров к хлоропрену:

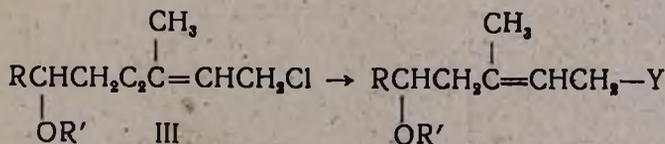


Сравнение точек кипения аллилхлоридов (табл. 1) и продуктов замещения (табл. 2) показывает, что последние образуются в результате именно нормального замещения. Такой вывод подкрепляется еще и тем, что в ИК спектрограммах интенсивность поглощения 1,2-дизамещенной хлорвинильной группы ($\text{CCl}=\text{CH—}$) остается неизменной, т. е. в результате реакции замещения не имеет места перемещение двойной связи (рис. 1).

Вывод о структуре хлорида (Ie) сделан на основании ИК спектрограммы, показывающей характерное поглощение симметрично замещенной этиленовой связи в области 1673 см^{-1} и отсутствие поглощения группы C—H в асимметрично замещенной винильной группе (рис. 1).

Из всего вышеизложенного видно, что в изученных нами условиях α -хлоралкиловые эфиры присоединяются к хлорпрену и бутадиену исключительно по месту 1,4. В более мягких условиях проведения реакции (в растворителе и при низкой температуре) нами было замечено образование смеси продуктов. Это наталкивает на мысль, что примененные условия обеспечивают полную или почти полную изомеризацию α -замещенных аллилхлоридов в более устойчивые γ -замещенные.

Нам казалось интересным провести также ряд реакций нуклеофильного замещения с ранее полученными нами 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-алкенами (III). Оказалось, что и в данном случае в результате взаимодействия со спиртовой щелочью ($\text{Y}^- = \overline{\text{OCH}_3}$), ацетоновым раствором фенолята калия ($\text{Y}^- = \overline{\text{OC}_6\text{H}_5}$) и с диэтиламино образуются продукты нормального замещения по схеме:



Константы этих соединений приведены в таблице 2.

Известия XV, 1—5

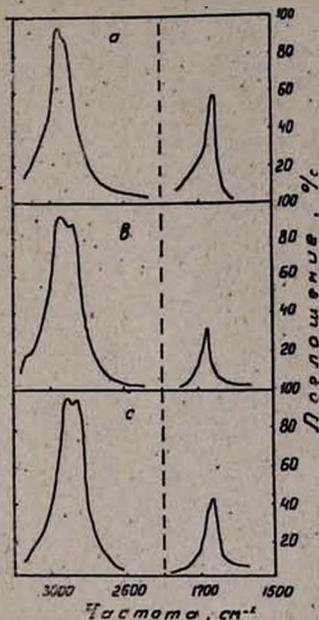
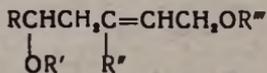


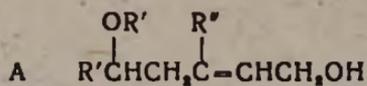
Рис. 1. ИК спектры: а) 1,3-дихлор-5-метоксиоктена-2; б) 1-хлор-5-метоксиоктена-2; в) 5-метокси-3-хлороктена-2 в области валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$. Спектры сняты в лаборатории спектрального анализа ИОХ АН АрмССР, А. Мушегяном на однолучевом приборе ИК-12.

R	R'	R''	R'''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм
CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	77,7	67	6
CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	73	70—71	4
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	CH ₃	88,22	83	3
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	80	86,88	1
(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	75,26	94,96	15
CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	77,22	110—112	15
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Ph	50	141—143	2
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Ph	60	144—146	2
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Ph	50	121—123	2
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	COCH ₃	88	110—113	3

Таблица 2

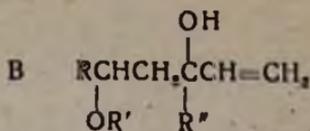


n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		А н а л и з в %							
		вычис- лено	найде- но	Cl		C		H			
				вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но		
1,4487	1,023	46,83	46,58	19,87	20,00						
1,4480	0,999	51,45	51,62	18,16	17,85						
1,4520	1,006	55,95	55,95	17,19	17,25						
1,4560	0,9924	60,88	60,39	16,19	16,30						
1,4350	0,9198	55,82	52,18			70,64	70,54 70,43	11,82		11,40 11,63	
1,4400	0,8708	58,24	60,56			72,00	71,69 71,90	12,00		11,88 11,67	
1,5110	1,070	76,56	75,88	13,22	13,12			9,68		9,73 9,81	
1,4990	0,979	75,31	74,40			76,36	77,26 77,33	9,09		9,56 9,39	
1,5100	0,999	66,07	65,89			77,50	76,48 76,23				
1,4670	1,052	50,33	50,58	18,53	18,56 18,63						



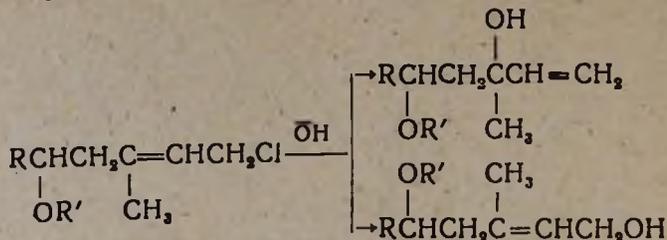
AB	R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n_D^{20}
A	CH ₃	CH ₃	Cl	81	90—91	4	1,4710
A	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	84	115—117	4	1,4670
A	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50	103—104	10	1,4493
B	CH ₃	CH ₃	CH ₃	50	60—62	10	1,4268
B	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	60	81—82	12	1,4350
B	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	68	74—76	2	1,4390
B	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	CH ₃	50	58—59	1	1,4360

Таблица 3

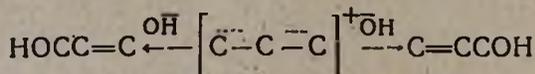


d ₄ ²⁰	MRD		А н а л и з и ь %					
	вычислено	найдено	Cl		C		H	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
1,044	43,67	44,03	22,00	21,58				
1,052	50,33	50,56	18,53	18,56				
0,9406	41,84	41,08			66,66	66,70 67,08	11,11	11,23 11,30
0,889	41,84	41,58			66,66	66,80 66,60	11,11	11,20 11,30
0,876	51,28	51,23			69,76	69,71 69,10	11,61	11,97 11,82
0,879	55,70	55,63			70,91	70,85 71,01	11,82	11,83 11,64
0,895	49,35	50,28			69,79	69,61 69,45	11,62	12,20 12,09

Исключение составляет только гидролиз (III) водной щелочью, приведший к образованию смеси изомерных спиртов по реакции:



Такой ход реакции можно понять, если принять во внимание, что гидролиз γ , γ -диалкилзамещенных аллилхлоридов протекает по мономолекулярному механизму, при котором промежуточно образующийся аллильный карбониевый катион способен реагировать с гидроксильными ионами обоими концами, давая изомерные спирты по схеме:



Как уже упоминалось выше, в аналогичных условиях гидролиз 1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкенов приводит к образованию только продуктов нормального замещения (спиртов), как это замечено в случае 1,3-дихлор-5-алкокси-2-пентенов [3].

Такое расхождение в поведении аналогично построенных соединений может быть объяснено либо тем, что промежуточно образующийся во втором случае карбониевый катион не может реагировать с переносом реакционного центра, либо протеканием реакции в этом случае по бимолекулярному механизму, как это установлено, например, для 1,3-дихлорпропена [2].

Экспериментальная часть

1,3-Дихлор-5-алкокси-2-алкены. К смеси 0,5 моля сырого α -хлоралкилового эфира и 2—3 г хлористого цинка при 25—30° и перемешивании в течение 40—60 минут прибавлено 0,5 моля свежеперегнанного хлоропрена. Реакция протекает с саморазогреванием. После прекращения выделения тепла смесь нагрета на водяной бане 6 часов, затем разбавлена 200 мл эфира, несколько раз промыта водой, высушена хлористым кальцием, эфир отогнан, продукт соединения перегнан в вакууме.

Константы синтезированных алкоксидихлоридов приведены в таблице 1.

1-Хлор-5-метокси-2-октен. Через смесь 0,5 моля α -хлорбутилового эфира и 5 г хлористого цинка при перемешивании и температуре 20—25° пропущен умеренный ток дивинила до прекращения выделения тепла. После прибавления 50 мл эфира смесь оставлена стоять в течение пяти дней при температуре 25—30°, затем разбавлена

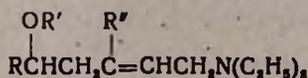
еще 150 мл эфира, несколько раз промыта водой, эфирный экстракт высушен над хлористым кальцием. Полученный хлорид после отгонки эфира перегнан в вакууме (табл. 1).

1,5-Диалкокси-3-хлор-2-алкены и 1,5-диалкокси-3-метил-2-алкены. К смеси 10 г едкого кали с избытком соответствующего спирта при перемешивании и 60—65° прибавлено 0,15 моля хлорида. Для завершения реакции перемешивание продолжалось еще 3—5 часов. Избыток спирта отогнан, к остатку прибавлено 30—50 мл воды, смесь экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт высушен хлористым кальцием, эфир отогнан на водяной бане; 1,5-диалкокси-3-хлор-2-алкены и 1,5-диалкокси-3-метил-2-алкены, константы которых приведены в таблице 2, перегнаны в вакууме.

1-Фенокси-5-алкокси-3-метил-2-алкены, константы которых приведены в таблице 2, получены по ранее описанной прописи [1].

1-(Диэтиламино)-3-хлор-5-алкокси-2-алкены и 1-(диэтиламино)-3-метил-5-алкокси-2-алкены. Смесь 0,3 моля диэтиламина и 0,1 моля соответствующего хлорида в 100 мл эфира нагревалась на водяной бане в течение 10 часов. Образовавшийся хлоргидрат диэтиламина отфильтрован, фильтрат подкислен соляной кислотой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, водный раствор подщелочен, высалившиеся аминные продукты экстрагированы, высушены сульфатом натрия и после отгонки эфира перегнаны в вакууме. Константы синтезированных аминов приведены в таблице 4.

Таблица 4



R	R'	R''	Выход в %	Т. кип. в °С	Давление в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		N	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено
C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	57,08	98—100	2	1,4595	0,9461	72,22	71,56	5,66	5,49 5,93
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	84,3	100—103	1	1,4593	0,9322	76,84	76,88	5,35	5,50 5,23
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	60	84—85	1	1,4465	0,8478	71,97	71,48	6,16	6,30 6,50
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	60	89—91	1	1,4490	0,8445	71,97	72,11	6,16	6,14 5,93

1-Ацетокси-3-хлор-5-метокси-2-октен. Смесь 26 г (0,12 моля) 1,3-дихлор-5-метокси-2-октена и 20 г (0,2 моля) ацетата калия в 50 мл уксусной кислоты перемешивалась 9 часов при 80—85°. Растворитель отогнан, остаток обработан 50 мл воды и экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом натрия, образовавшийся сложный эфир после отгонки эфира перегнан (таблица 2).

5-Метокси-3-хлор-2-октен-1-ол. Смесь 20 мл (0,08 моля) 1-ацетокси-3-хлор-5-метокси-2-октена, 100 мл метанола, 12 г (0,2 моля) едкого кали оставлена стоять при комнатной температуре в течение пяти дней. Затем спирт отогнан, к остатку прибавлено 30 мл воды, смесь экстрагирована эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния и после отгонки эфира перегнан в вакууме. Константы полученного спирта приведены в таблице 3.

Гидролиз 1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкенов и 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-алкенов. Смесь 100 мл 20%-ного водного раствора поташа и 0,1 моля соответствующего хлорида кипятилась 20—50 часов, затем продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира разогнан в вакууме.

Константы синтезированных спиртов приведены в таблице 3.

В ы в о д ы

1. Показано, что α -хлоралкиловые эфиры в отсутствие растворителя реагируют с хлоропреном и бутадиеном с образованием продуктов 1,4-присоединения.

2. Установлено, что как 1,3-дихлор-5-алкокси-2-алкены, так и 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-алкены в условиях бимолекулярного замещения образуют только продукты нормального замещения. Аналогично протекает и гидролиз первых в условиях мономолекулярной реакции; гидролиз же 1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-алкенов в условиях мономолекулярного замещения приводит к одновременному образованию продуктов нормального и аномального замещения.

3. Синтезирован ряд многофункциональных соединений аллильного строения, которые наряду с теоретическим значением могут иметь и практическое применение.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 15 VII 1961

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Գևորգյան և Ֆ. Վ. Դանդյան

ԱՆԼԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում V: 1-Քլոր-5-ալիօֆսի-3-ֆլոր (մերիլ)-2-ալկենների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ հաղորդման մեջ ցույց էինք տվել, որ α -քլորած մի քանի եթերներ՝ α -քլորմեթիլալին եթերների նման հեշտությամբ միանում են իզոպրենին, ըստ էության առաջացնելով 1,4-միացման պրոդուկտներ:

Շարունակելով α -քլորած եթերների և դիենների փոխազդեցության ուսումնասիրումը, ուղղությամբ մեր աշխատանքը, ներկա հաղորդման մեջ նկարագրում ենք մի քանի α -քլորալիլեթերների ուսումնասիրումը և դիվի-

նիլի հետ (աղլուսակ 1): Պարզվել է, որ 1,4-միացման պրոդուկտները բավարար կլքերով ստացվում են, եթե ռեակցիան կատարվում է համեմատաբար քարձր ջերմաստիճանում (25—30°) և տաքացնելով:

Ստացված միացությունների կառուցվածքն ապացուցելու համար ուսումնասիրել ենք նրանց նուկլեաֆիլ տեղակալման մի շարք ռեակցիաները, որի ժամանակ 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-ալկենները, որպես երկտեղակալված ալլիլքլորիդներ, տվել են միայն նորմալ փոխարկման պրոդուկտներ: Այս փաստը հաստատվել է նաև սպեկտրասկոպիական տվյալներով (նկ. 1):

Բացի դրանից, 16-ից ստացված ֆենօքսիածանցյալի օքսիդացմամբ (II, $Y^- = \text{OC}_6\text{H}_5$), ստացվում է ֆենօքսիքացալսաթթու: Այս և ուրիշ ալլիլփաստեր ասում են այն մասին, որ (1)-ին վերագրվող կառուցվածքը ճիշտ է:

Դիվինիլից ստացված 1-քլոր-5-մեթօքսի-2-օկտենի սպեկտրագրամը նման է քլորոդրենից ստացված համապատասխան դիքլորիդի սպեկտրագրամին (նկ. 1):

Ուսումնասիրել ենք նաև նախկինում մեր սինթեզած մի շարք 1-քլոր-3-մեթիլ-5-ալկոքսի-2-ալկենների ռեակցիան նուկլեաֆիլ ռեագենտների հետ: Նկատվել է, որ երկմոլեկուլյար նուկլեաֆիլ ռեակցիայի թալմաններում նրանք առաջացնում են միայն նորմալ տեղակալման պրոդուկտներ (տես աղ. 3 և 4), իսկ մոնոմոլեկուլյար ռեակցիայի թալմաններում առաջացնում են նաև անոմալ ռեակցիայի պրոդուկտներ: Այսպես, այդ քլորիդների հիդրոլիզով ստացվում է իզոմեր սպիրտների խառնուրդ այն դեպքում, երբ քլորոպրենից ստացվող 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-ալկենները նույն թալմաններում առաջացնում են միայն առաջնալին ալլիլալին սպիրտներ:

Այս հակասական թվացող փաստը բացատրում ենք նրանով, որ 1,3-դիքլորպրոպենին անալոգ 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-ալկենները հիդրոլիզվում են երկմոլեկուլյար նուկլեաֆիլ ռեակցիայի մեխանիզմով, իսկ իզոպրենից ստացվող 1-քլոր-3-մեթիլ-5-ալկոքսիալկենները ռեակցիայի մեջ են մտնում OH իոնների հետ և SnI և SnI' մեխանիզմներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 133 (1961).
2. De La Mare, С. А. Vernon, J. Chem. Soc. 1954, 3679.
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 176 (1958).