ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XV, № 2, 1962 Химические науки

С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян и Л. Г. Григорян

Химия винилацетилена

Сообщение XXXI. Действие некоторых магнийорганических соединений на непредельные 1,3-дихлор-2,4-гексадиены

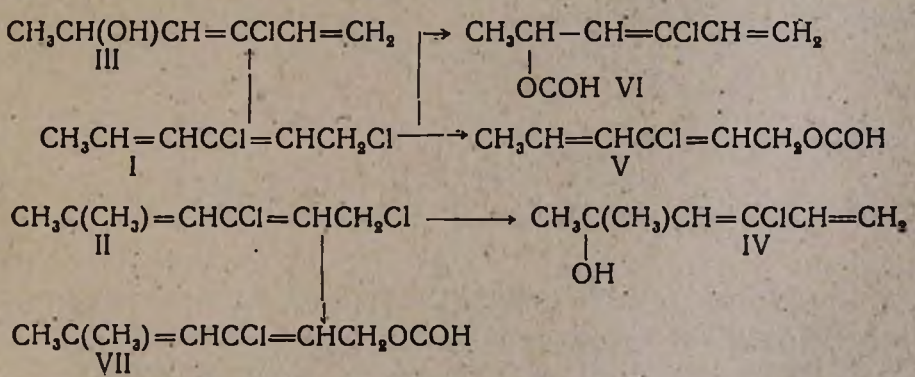
В результате последовательного присоединения двух молекул хлористого водорода к дивинилацетилену в положении 1,4 образуется 1,3-дихлор-2,4-гексадиен (I) [1]. Присоединение хлористого водорода к винилизопропенилацетилену приводит к получению 5-метил-1,3-дихлор-2,4-гексадиена (II) [2]:

$$CH_2=C(R)C\equiv C-CH=CH_2 \xrightarrow{2HCl} CH_3C(R)=CHCCl=CHCH_2Cl$$

I R=H, II R=CH_3

Доступность и сравнительная простота синтеза этих дихлоридов дали возможность изучения некоторых их превращений.

Установлено, что при гидролизе дихлорида (I) в щелочной среде происходит полная диеновая перегруппировка и образуется вторичный хлордиеновый спирт (III), при гидролизе дихлорида (II) образуется только третичный хлордиеновый спирт (IV) [3]:



При обработке дихлорида (I) формиатом натрия в безводной муравьиной кислоте получается смесь обоих эфиров изомерного строения (V, VI), тогда как в этих условиях дихлорид (II) вступает в реакцию с формиатом натрия нормально, без перегруппировки, образуя формиат первичного хлорспирта (VII) [3].

Сорбилхлорид как известно, вступает в реакцию с различными реагентами следующим образом [4]:

$$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{RCN} CH_3\underset{\displaystyle C\equiv N}{\underset{|}{C}}HCH{=}CHCH{=}CH_2$$

$$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{Mg+CO_2} CH_3CH{=}CH\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}}HCH{=}CH_2$$

$$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_2Cl \xrightarrow{C_6H_5ONa} CH_3CH{=}CHCH{=}CHCH_2OC_6H_5$$

Следовательно, при наличии системы нескольких кратных связей течение реакции зависит от характера атакующего реагента и строения диена. С этой точки зрения, представляло интерес изучение реакции дихлоридов (I, II) с различными магнийорганическими соединениями с целью уточнения поведения этих дихлоридов в данной реакции.

О взаимодействии реактива Гриньяра с дихлоридами (I, II) в литературе нет никаких сведений.

Магнийорганические соединения вступают в реакцию с аллильными галоидпроизводными таким образом, что почти всегда образуются одинаковые смеси продуктов реакции, независимо от строения исходного аллилхлорида.

Прево [5], на основе своей теории „сииионии", пришел к выводу, что при взаимодействии галоидаллильных производных с магнийорганическими соединениями должен образоваться трехполюсный ион $R{-}[CH{=}C{=}CH_2]^+$, в результате чего эти реакции должны сопровождаться внутримолекулярной перегруппировкой.

Пудовик и Арбузов [6] указывают, что независимо от строения исходного изомера аллильного хлорида при взаимодействии этоксимагниймалонового эфира с изомерными хлоралкоксипентенами получается один и тот же эфир (VIII):

$$\left.\begin{array}{l} CH_3OCH_2CH_2CH{=}CHCH_2Cl \\ CH_3OCH_2CH_2CHClCH{=}CH_2 \end{array}\right\} \rightarrow CH_3OCH_2CH_2CH{=}CHCH_2CH(COOC_2H_5)_2$$

VIII

Оказалось, что при взаимодействии винилэтинилмагнийбромида, этилмагнийбромида, бутилмагнийбромида, фенилмагнийбромида и бензилмагнийбромида с 5-метил-1,3-дихлор-2,4-гексадиеном (II) получаются соответствующие хлордиены (IX–XIII). Хлордиены изомерного строения (XIV) нам не удалось выделить:

$$II + RMgX \rightarrow \begin{cases} CH_3C(CH_3){=}CHCCl{=}CHCH_2R \\ \text{IX–XIII} \\ RC(CH_3)_2CH{=}CClCH{=}CH_2 \\ \text{XIV} \end{cases}$$

IX $R=CH_2=CH-C\equiv C$; X $R=C_4H_9$; XI $R=C_2H_5$;

XII $R=C_6H_5$; XIII $R=C_6H_5CH_2$

Аналогично протекает реакция реактива Иоцича с 5-метил-1,3-дихлор-2,4-гексадиеном (II), в результате чего образуется 7-метил-5-хлор-4,6-октадиен-1-ин (XV):

$$II + CH\equiv CMgx \rightarrow \underset{XV}{CH_3C(CH_3)=CHCCl=CHCH_2C\equiv CH}$$

Строение полученных соединений доказано путем их гидрирования и окисления.

Окислением перманганатом калия 2 метил 6-фенил-4-хлор-2,4-гексадиена (XII) получены ацетон, щавелевая и бензойная кислоты:

$$CH_3C(CH_3)=CHCCl=CHCH_2C_6H_5 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3COCH_3 + HOOCCOOH + C_6H_5COOH$$

Гидрированием 9-метил-7-хлор-1,6 8-декатриен-3-ина (IX) и 9-метил-7-хлор-6,8-декадиена (X) в растворе сухого этилового спирта в присутствии платинового катализатора и эквимолекулярного количества едкого натра получен в обоих случаях один и тот же углеводород—2-метилдекан:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3C(CH_3)=CHCCl=CHCH_2C\equiv CCH=CH_2 \\ CH_3C(CH_3)=CHCCl=CHCH_2C_4H_9 \end{array}\right\} \rightarrow (CH_3)_2CHC_8H_{17}$$

Взаимодействие винилэтинилмагнийбромида и фенилмагнийбромида с дихлоридом (I) приводит к получению ожидаемых хлордиенов (XVI, XVII), и в данном случае изомеры не получены.

Возможно, что они образуются, но вследствие осмоления в условиях опыта нам не удалось их выделить:

$$I + RMgX \rightarrow CH_3CH=CHCCl=CHCH_2R$$

XVI $R=C_6H_5$; XVII $R=CH_2=CH-C\equiv C-$

Экспериментальная часть

Все опыты проведены по обычной методике в трехтубусной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. Приведенные выходы рассчитаны на количество хлоридов, вошедших в реакцию.

4-Метил-7-хлор-1,6,8-декатриен-3-ин (IX). Из 12 *г* магния, 55 *г* этилбромида и 70 *мл* винилацетилена приготовлен винилэтинилмагнийбромид в растворе 200 *мл* сухого эфира. При—15° и непрерывном перемешивании в течение 2-х часов прибавлено 65 *г* дихлорида (II), и смесь оставлена на ночь. На следующий день реакционная масса нагревалась 0,5 часа при кипении эфира, гидролизована при—10° раз-

бавленной соляной кислотой. Верхний слой нейтрализован раствором соды, промыт водой и высушен сульфатом магния. Получено 40 г продукта реакции (IX), выход 81,26%, т. кип. 105—110° при 11 *мм*, n_D^{20} 1,5222; d_4^{20} 1,0122. MR_D найдено 54,12, вычислено 54,46.

Найдено %: Cl 19,64; 19,90
$C_{11}H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 19,67.

Получено обратно 20 г дихлорида (II), неперегоняющийся остаток —10 г.

Гидрирование 9-метил-7-хлор-1, 6, 8-декатриен-3-ина (IX). 2 г свежеперегнанного 9 метил-7-хлор-1, 6, 8-декатриен-3-ина гидрировались в присутствии Pt-катализатора и эквимолекулярного количества едкого натра в растворе 10 *мл* этилового спирта. Водорода поглотилось 1,5 *л* вместо рассчитанных 1,46 *л*. Получен 2-метилдекан, т. кип. 89° при 25 *мм*; n_D^{20} 1,4195; d_4^{20} 0,7535. MR_D найдено 52,40, вычислено 52,99.

Найдено %: C 84,21, 84,32; H 15,23; 14,99
$C_{11}H_{24}$. Вычислено %: C 84,61; H 15,32.

9-Метил-7-хлор-6,8-декадиен (X). Из 6 г магния и 36 г н-бромистого бутила в растворе 100 *мл* сухого эфира приготовлен бутилмагнийбромид, при —15° прибавлено 30 г дихлорида (II) в течение 1 часа. Получено 12 г 9-метил-7-хлор-6,8-декадиена (выход 35,4%), т. кип. 98—99° при 10 *мм*; n_D^{20} 1,4693; d_4^{20} 0,8936. MR_D найдено 58,13, вычислено 56,93.

Найдено %: Cl 20,00
$C_{11}H_{19}Cl$. Вычислено %: Cl 19,03.

Гидрирование 9-метил-7-хлор-6,8-декадиена (X). 3 г свежеперегнанного продукта (X) гидрировались в растворе этилового спирта в присутствии Pt-катализатора и эквимолекулярного количества едкого натра. Получено 2 г 2-метилдекана, т. кип. 74—75° при 10 *мм*, n_D^{20} 1,4188, идентичного продукту, полученному при гидрировании 9-метил-7-хлор-1, 6, 8-декатриен-3-ина.

7-Метил-5-хлор-4,6-октадиен (XI). Из 5 г магния и 25 г этилбромида в растворе 100 *мл* сухого эфира обычным способом приготовлен этилмагнийбромид. При 25—30° в течение 3 часов прибавлено 35 г дихлорида (II). Получено 12 г 7-метил-5 хлор-4,6-октадиена (XI), выход 43,07%, т. кип. 60—63° при 11 *мм*; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 0,8861. MR_D найдено 49,91, вычислено 47,30.

Найдено %: Cl 22,48
$C_9H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 22,39.

Получено обратно 16 г дихлорида (II) и 3 г неперегоняющегося остатка.

5-Метил-1-фенил-3-хлор-2,4-гексадиен (XII). Из 12 *г* магния и 80 *г* бромбензола приготовлен фенилмагнийбромид в растворе 300 *мл* сухого эфира. При —10° прибавлено 80 *г* дихлорида (II). Получено 49 *г* 5-метил-1-фенил-4-хлор-2,4-гексадиена (XII), выход 45,09%, т. кип. 116—117° при 4 *мм*; n_D^{20} 1,5442; d_4^{20} 1,0282. MR_D найдено 63,42, вычислено 62,56.

Найдено %: Cl 17,52; 17,96

$C_{13}H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 17,19.

Получено обратно 10 *г* дихлорида (II) и 15 *г* неперегоняющегося остатка.

Окисление 5-метил-1-фенил-3-хлор-2,4-гексадиена (XII). В круглодонную колбу помещены 200 *мл* воды и 8,6 *г* 2-метил-6-фенил-4-хлор-2,4-гексадиена (XII). При интенсивном перемешивании в течение 10 часов прибавлено 30,15 *г* мелкорастертого марганцевокислого калия, затем реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день перемешивание продолжено еще 4 часа, после чего продукт отфильтрован, двуокись марганца 2 раза промыта горячей водой, нейтральные продукты экстрагированы из фильтрата эфиром. Из водного раствора дробной перегонкой выделен водный ацетон, семикарбазон которого плавится при 175°, проба смешения с известным образцом депрессии не дала. Остальная часть водного раствора органических кислот выпарена досуха на водяной бане. Остаток подкислен концентрированной соляной кислотой, органические кислоты экстрагированы эфиром. Эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира выпали белые кристаллы. Из них путем перекристаллизации выделены: а) щавелевая кислота, т. пл. 99—101°, после сушки в эксикаторе—189°, проба смешения с известным образцом не дала депрессии; б) бензойная кислота, т. пл. 119—120°, проба смешения с известным образцом депрессии не дала.

6-Метил-1-фенил-4-хлор-3,5-гептадиен (XIII). Из 6 *г* магния, 33 *г* бромистого бензила приготовлен бензилмагнийбромид в растворе 150 *мл* сухого эфира. При —10° прибавлено 42 *г* дихлорида (II). Получено 20 *г* 6-метил-1-фенил-4-хлор-3,5-гептадиена (XIII), выход 55,44%, т. кип. 120—122° при 2,5 *мм*; n_D^{20} 1,5417; d_4^{20} 1,0132. MR_D найдено 68,51, вычислено 67,18.

Найдено %: Cl 16,15; 16,20

$C_{14}H_{17}Cl$. Вычислено %: Cl 16,09.

Получено обратно 15 *г* дихлорида (II), 20 *г* неперегоняющегося остатка.

7-Метил-5-хлор-4,6-октадиен-1-ин (XV). Из 8 *г* магния, 37 *г* этилбромида и ацетилена обычным способом приготовлен реактив Иоцича в растворе 150 *мл* сухого эфира. При —15° прибавлено 47 *г* дихлорида (II). Получено 9 *г* 7-метил-5-хлор-4,6-октадиен-1-ина (XV), выход 28,27%, который дает ацетиленид серебра и меди, т. кип. 58—61° при 10 *мм*; n_D^{20} 1,4742; d_4^{20} 0,9060. MR_D найдено 47,93, вычислено 45,59.

Найдено %: Cl 22,33; 22,09
$C_9H_{10}Cl$. Вычислено %: Cl 22,97.

Получено обратно 13 *г* исходного дихлорида (II) и 20 *г* смолистого остатка.

1-Фенил-3-хлор-2,4-гексадиен (XVI). Из 4 *г* магния, 26 *г* бромбензола приготовлен фенилмагнийбромид в растворе 100 *мл* сухого эфира. При —10° прибавлено 25 *г* 1,3-дихлор-2,4-гексадиена (I). Получено 6 *г* 1-фенил-3-хлор-2,4-гексадиена (XVI), выход 15,63%, т. кип. 112—113° при 6 *мм*; n_D^{20} 1,5630; d_4^{20} 1,0452. MR_D найдено 61,10, вычислено 57,95.

Найдено %: Cl 18,86; 18,53
$C_{12}H_{13}Cl$. Вычислено %: Cl 18,44.

7-Хлор-1, 6, 8-декатриен-3-ин (XVII). Из 8 *г* магния, 37 *г* этилбромида и 50 *мл* винилацетилена приготовлен винилэтинилмагнийбромид в растворе 150 *мл* сухого эфира. При —15° в течение 20 минут прибавлено 45 *г* дихлорида (I). Получено 30 *г* 7-хлор-1, 6, 8-декатриен-3-ина (XVII), выход 60,47%, т. кип. 89—63° при 5 *мм*; n_D^{20} 1,5422; d_4^{20} 1,0552. MR_D найдено 49,68, вычислено 49,84.

Найдено %: Cl 21,60; 21,98
$C_{10}H_{11}Cl$. Вычислено %: Cl 21,32.

Получено 15 *г* смолистого остатка.

Вывод

Показано, что при взаимодействии 5-метил-1,3-дихлор-2,4-гексадиена и 1,3-дихлор-2,4-гексадиена с различными магнийорганическими соединениями реакция идет нормально и получаются соответствующие ожидаемые хлориды. При этом хлордиенов изомерного строения не получено.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 X 1961

Ս. Հ. Վարդանյան, Վ. Ն. Ժամագործյան և Լ. Գ. Գրիգորյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

Հաղորդում XXXI: Մագնեզիումի օրգանական միացությունների ազդումը չճագեցած 1,3-դիքլոր-2,4-հեքսադիենների վրա

Ամփոփում

1,3-Դիքլոր-2,4-հեքսադիենի և 5-մեթիլ-1,3-դիքլոր-2,4-հեքսադիենի փոխարկումների ուսումնասիրությունից պարզված է, որ մի քանի ռեակցիաների ընթացքում նրանք ենթարկվում են վերախմբավորման, տալով համապատասխան իզոմերային կառուցվածքի միացություններ։

Հետաքրքիր էր ուսումնասիրել այդ դիքլորիդների և մագնեզիումի տարբեր օրգանական միացությունների փոխազդման ռեակցիան, նպատակ ունենալով պարզելու այդ ռեակցիայի ընթացքում դիքլորիդների վարքը։

Պարզված է, որ 5-մեթիլ-1,3-դիքլոր-2,4-հեքսադիենի վրա վինիլ-էթինիլ-, բուտիլ- ֆենիլ-և բենզիլ-խումբ ունեցող մագնեզիումի բրոմիդով ազդելիս առաջանում են սպասվող համապատասխան քլորիդները (IX—XIII)։ Ռեակցիան ընթանում է այնպես, ինչպես 5-մեթիլ-1,3-դիքլոր-2,4-հեքսադիենի վրա Իոցիչի ռեակտիվով ազդելիս։

Ստացված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է նրանցից մի քանիսի հիդրմամբ և օքսիդացմամբ։

2-Մեթիլ-6-ֆենիլ-4-քլոր-2,4-հեքսադիենի (XII) օքսիդացմամբ ստացվում է [illegible] թրթնջկաթթու և բենզոական թթու։

9-Մեթիլ-7-քլոր-1,6,8-դեկատրիեն-3-ինը (IX) և 9-մեթիլ-7-քլոր-6,8-դեկադիենը (X) էթիլալկոհոլի լուծույթում համարժեք քանակությամբ նատրիումի հիդրօքսիդի և պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ առանձին առանձին հիդրելիս երկու դեպքումն էլ ստացված է 2-մեթիլդեկան։

Վինիլէթինիլ- և ֆենիլ-մագնեզիում բրոմիդները 1,3-դիքլոր-2,4-հեքսադիենի (I) հետ փոխազդելով ստացված են համապատասխան քլորիդները (XVI, XVII)։ Այսպիսով այդ դիքլորիդների և մագնեզիումի օրգանական միացությունների փոխազդմամբ ստացված է մեկ պրոդուկտ։ Իզոմերային կառուցվածքով քլորիդ անջատված չէ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *W. H. Carothers, D. D. Coffman, J. A. Niewland,* J. Am. chem. Soc. 55, 2048 (1933).
2. *И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, М. В. Куварзина,* Изв. АН СССР, ОХН **1942**, 135.
3. *И. Н. Назаров, А. И. Кахниашвили, В. Ф. Рябченко,* Сбор. статей по общ. химии 2, 913 (1953).
4. *T. Reichstein, G. Trivelli,* Helv. Chim. Acta 15, 254 (1932); 16, 968 (1933).
5. *C. Prevost, A. Kirrman,* Bull. Soc. chim. [4], 49, 226 (1931); *C. Prevost,* C. R. 185, 132 (1927); 187, 946 (1928).
6. *А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов,* Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 501; *А. Н. Пудовик,* ЖОХ 19, 1034 (1949).