

С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян

Химия винилацетилена

Сообщение XXXII. Синтез и превращения 4-хлорбутадиена-1,2

Как известно [1], при гидрохлорировании винилацетилена в присутствии полухлористой меди в качестве первичного продукта реакции образуется 4-хлорбутадиен-1,2, который в условиях опыта изомеризуется в 2-хлорбутадиен-1,3. Имеются также патентные данные о гидрохлорировании винилацетилена в присутствии хлоридов разных металлов [2]. Установлено, что в случае применения хлористого кальция выход 4-хлорбутадиена-1,2 растет [3].

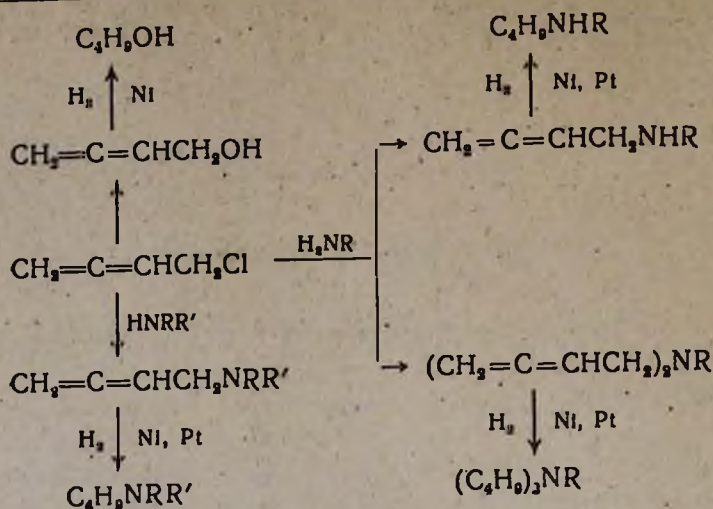
В настоящей работе мы поставили себе цель разработать удобный метод получения 4-хлорбутадиена-1,2, который может явиться хорошим исходным соединением в самых разнообразных синтезах. Выяснено, что гидрохлорирование винилацетилена гладко протекает в присутствии FeCl_3 , BiCl_3 , CoCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 , причем в случае применения ZnCl_2 или AlCl_3 выход 4-хлорбутадиена-1,2 сильно повышается, а 2-хлорбутадиен-1,3 образуется в незначительном количестве. При нагревании 4-хлорбутадиена-1,2 с 10%-ным водным раствором соды в течение 30 часов путем гидролиза первичного атома хлора образуется 4-оксибутадиен-1,2, который гладко с высокими выходами гидрируется в присутствии никелевого катализатора под давлением водорода 15—17 атм. в бутиловый спирт.

4-Хлорбутадиен-1,2 в присутствии воды реагирует с вторичными аминами и образует соответствующие алленовые третичные амины. Аналогично протекает реакция и в случае первичных аминов. В этом случае наряду с вторичными образуются также третичные амины. Структуры полученных алленовых аминов доказаны путем идентификации с известными образцами [4].

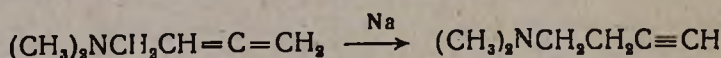
При гидрировании вышеописанных аминов в присутствии платинового или никелевого катализаторов выделены соответствующие насыщенные вторичные или третичные амины.

Константы полученных соединений совпали с литературными данными.

4-Диметиламинобутадиен-1,2 в присутствии металлического натрия в эфирном растворе аналогично 1-диметиламинобутину-2 [5] изомери-



зуется в 1-диметиламинобутин-3. При этом образуется также соответствующий этиленовый амин:



Экспериментальная часть

4-Хлорбутадиен-1,2. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещено 700 мл концентрированной соляной кислоты, 25 г AlCl_3 и при непрерывном перемешивании в течение четырех часов пропущено 120 г винилацетилена при комнатной температуре. Образовавшийся верхний слой отделен, промыт водой, высушен хлористым кальцием и разогнан. Получено 158 г 4-хлорбутадиена-1,2, т. кип. $88-90^\circ$, n_D^{20} 1,4760, 7 г хлоропрена и 10 г неперегнавшейся смолы. Результаты опытов с хлоридами других металлов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Количество			Катализатор	Образовавшиеся продукты		Общий выход в %
МВА в мл	солян. кисл. в мл	катализатора в г		4-хлорбутадиен-1,2	2-хлорбутадиен-1,3	
120	700	25	ZnCl_2	125	7	65
200	1000	100	ZnCl_2	210	41	73,8
120	700	28	FeCl_3	85	12	47,5
120	700	35	BiCl_3	82	14	47
120	700	35	CoCl_2	98	10	52,9

Гидрирование 4-оксибутадиена-1,2. 10 г 4-оксибутадиена-1,2 [6] гидрировались в 20 мл спирта в присутствии никелевого катализатора Ренея под давлением водорода 15—17 атм. Получено 8 г бутилового спирта, т. кип. 117° ; n_D^{20} 1,3410; d_4^{20} 0,8079 [7].

R	R'	Т. кип. в °С	Давление в мм
CH ₃	CH ₃	101—102	676
H	CH ₃	104—105	676
CH ₂ =C=CHCH ₃	CH ₃	85—86	22
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	86—88	75
H	C ₂ H ₅	115—117	676
CH ₂ =C=CHCH ₃	C ₂ H ₅	84—86	18
H	нзо-C ₃ H ₇	126—128	674
CH ₂ =C=CHCH ₃	нзо-C ₃ H ₇	85—86	12
H	C ₄ H ₉	62	7
CH ₂ =C=CHCH ₃	C ₄ H ₉	86,7	5
H	C ₅ H ₁₁	90	2

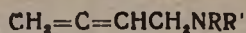


Таблица 2

n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ на N в %		Выход		Константы кристаллич. производных
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	общий	% соед. каждого амина	
1,4478	—	—	—	14,09	14,43	61		т. пл. пикрата [4] 123°
1,4589	0,8110	27,98	27,96	16,13	16,49		21,4	[4]
1,4958	0,8561	46,04	45,83	10,30	10,14	69	78,6	[4]
1,4508	—	—	—	—	—	57		т. пл. нодистилата 109° [4]
1,4580	0,8113	32,62	32,57	14,21	14,43		33,5	
1,4918	0,8556	50,51	50,45	9,70	9,21	60	66,5	
1,4581	0,8133	37,24	37,20	12,26	12,78		32	
1,4889	0,8212	59,98	55,07	9,08	8,63	49	68	т. пл. пикрата 90°
1,4592	0,8238	41,50	41,81	11,35	11,28		37,5	
1,4842	0,8551	59,24	59,69	8,37	7,95	56	62,5	
1,5848	0,9950	48,83	47,45	9,80	9,65	50		

Синтез алленовых аминов. Смесь 0,5 моля 4-хлорбутадиена-1,2 и 10 мл воды насыщалась одним молем соответствующего амина и оставлялась в течение 5—7 дней при комнатной температуре. После удаления избытка амина в слабом вакууме на водяной бане остаток подкислен соляной кислотой до кислой реакции. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром; водный слой подщелочен поташом и органические основания экстрагированы эфиром, просушены сульфатом магния и после удаления эфира перегнаны в вакууме. Константы полученных аминов приведены в таблице 2.

Изомеризация 4-диметиламинобутадиена-1,2 в 4-диметиламинобутин-3. В смесь 30 г 4-диметиламинобутадиена-1,2 и 150 мл абсолютного эфира при перемешивании внесено 5,4 г мелко нарезанного металлического натрия. Реакция продолжалась 2 часа, затем реакционная колба нагревалась на водяной бане в течение 1,5 часа при 45°. Полученный ацетиленид натрия отфильтрован, гидролизован водой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира разогнан. Получено 14 г 4-диметиламинобутин-3; т. кип. 103—104° при 680 мм, n_D^{20} 1,4280. Т. пл. пикрата 117°. Константы 4-диметиламинобутин-3 совпали с литературными данными [5].

Из фильтрата выделена смесь продуктов (10 г), кипящая при 90—105°. При повторной перегонке выделено 7 г 4-диметиламинобутин-3, т. кип. 98—99°, n_D^{20} 1,4195, т. пл. йодметилата 150° [8]. Данные спектрального анализа также подтверждают наличие двузамещенной винильной группы (частоты 3017 см^{-1} , 1662 см^{-1}).

Гидрирование 4-этиламинобутадиена-1,2. 3 г 4-этиламинобутадиена-1,2 гидрировалось в растворе 10 мл этилового спирта в присутствии платинового или никелевого катализатора Ренея под давлением водорода 15—17 атм. После отгонки спирта остаток разогнан при атмосферном давлении. Получено 2,7 г этилбутиламина, т. кип. 93—95°, n_D^{20} 1,3955; d_4^{20} 0,8014 [9].

Гидрирование 4-фениламинобутадиена-1,2. 4 г 4-фениламинобутадиена-1,2 гидрировано аналогично вышеописанному. Получено 3,5 г фенилбутиламина, т. кип. 100° при 6 мм, n_D^{20} 1,5398; d_4^{20} 0,9376 [10].

Гидрирование бутиламинобисбутадиена-2,3. 3,5 г бутиламинобисбутадиена-2,3 гидрировано аналогично вышеописанному. Получено 3 г трибутиламина, т. кип. 209° при 680 мм, n_D^{20} 1,4532, т. пл. пикрата 105° [11].

В ы в о д ы

1. Установлено, что при гидрохлорировании винилацетилена в присутствии ZnCl_2 или AlCl_3 образуется в основном 4-хлорбутадиен-1,2. На базе 4-хлорбутадиена-1,2 синтезирован ряд алленовых аминоксоединений.

2. Показано, что 4-диметиламинобутадиен-1,2 в присутствии металлического натрия изомеризуется в 4-диметиламинобутин-3.

Институт органической химии.

АН АрмССР.

Поступило 22 II 1962

Ս. Հ. Վարդանյան և Շ. Հ. Բազմանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXII: 4-Քլորբուտադիեն-1,2-ի սինթեզը և փոխարկումները

Ա մ փ ո փ դ ռ մ

Ներկա հաղորդումը նվիրված է 4-քլորբուտադիեն-1,2-ի սինթեզի մշակմանը և նրա մի քանի փոխարկումներին, ծուլց է տրված, որ վինիլացետիլենը FeCl_3 , BiCl_3 , CoCl_2 , ZnCl_2 , և AlCl_3 ներկայությամբ հիդրոքլորելով բավարար ելքերով ստացվում է 4-քլորբուտադիեն-1,2 և վերջինիս քիչ բաժիններն են, որ իզոմերանում են՝ քլորոպրենի:

4-Քլորբուտադիեն-1,2-ը պոտաշի ներկայությամբ հիդրոլիզվում է համապատասխան ալկենային սպիրտի: Վերջինս Ռեննիի նիկելի ներկայությամբ ջրածնի ճնշման տակ հիդրելիս բավարար ելքերով առաջացնում է բուտանոլ:

4-Քլորբուտադիեն-1,2-ից և ամիններից ջրի աննշան քանակություների ներկայությամբ ստացվել են համապատասխան ալկենային ամիններ, իսկ վերջիններիս հիդրումը տվել է հազեցած ամինամիացություններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carothers, I. Williams, M. Collins, E. Kirby, J. Am. Chem. Soc. **53**, 4203 (1931); пат. США 1,950,441 [C. A. **28**, 3271 (1934)].
2. Пат. США 1, 950, 431 [C. A. **28**, 3271 (1934)].
3. W. H. Carothers, G. Berchet, M. Collins, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4066 (1932).
4. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. **78**, 107 (1956).
5. А. Т. Бабаян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Варданян, ДАН АрмССР **19**, 83 (1954); А. Т. Бабаян, Н. Г. Варданян, ЖОХ **28**, 2789 (1956).
6. W. H. Carothers, G. Berchet, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2807 (1933)..
7. Словарь орг. соединений **1**, 1949, 358.
8. C. Mannich, Ber. **68**, 273 (1935).
9. Brill, J. Am. Chem. Soc. **54**, 2486 (1932).
10. V. C. Sekera, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. **55**, 345 (1933)..
11. Словарь орг. соединений **3**, 1949, 811.