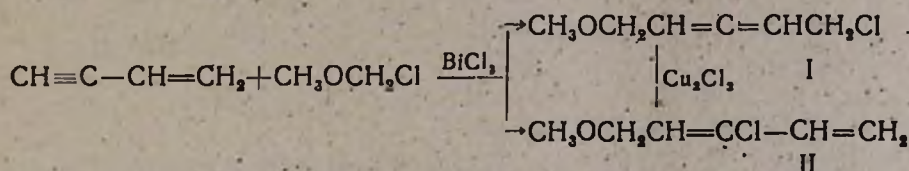


С. А. Вартамян и А. О. Тосунян

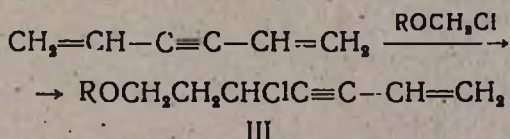
Химия винилацетилен

Сообщение XXXIII. Синтез и превращения 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3 и 1-хлор-5-метоксилептадиена-2,3

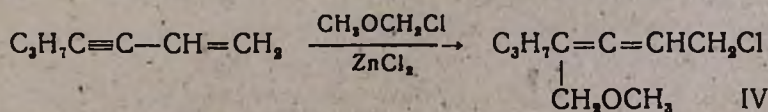
Известно, что хлорметиловый эфир в присутствии хлористого висмута в растворе эфира присоединяется к винилацетилену в положении 1,4 с образованием 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3 (I). При этом в результате частичной изомеризации алкоксихлорида (I) получается также 3-хлор-5-метоксипентадиен-1,3 (II) [1]:



В одном из сообщений нашей лаборатории было показано, что хлорметиловые эфиры присоединяются к дивинилацетилену в положении 1,2 с образованием хлорозэфира винилацетиленового ряда (III) [2]:

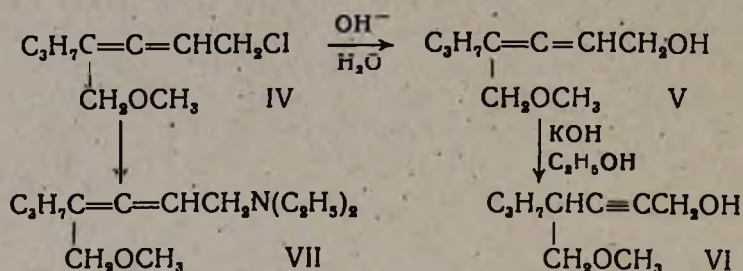


С целью исследования порядка присоединения хлорметиловых эфиров к винилацетиленовым системам разного строения в настоящей работе мы изучили реакцию взаимодействия хлорметилового эфира с пропилвинилацетиленом. Установлено, что хлорметиловый эфир в присутствии хлористого цинка в растворе эфира присоединяется к пропилвинилацетилену в положении 1,4 с образованием 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3 (IV), причем хлорид изомерного строения в данном случае совершенно не образуется, что также хорошо видно из спектрограммы (рис. 1). Эти данные свидетельствуют о том, что хлорид (IV) не способен изомеризоваться в условиях эксперимента:

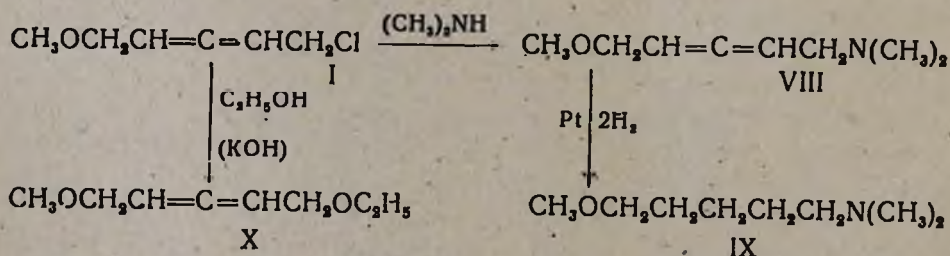


Интересно отметить, что в отличие от хлорида (I) такая изомеризация не наблюдается также при встряхивании хлорида (IV) в присутствии однохлористой меди в растворе соляной кислоты.

Строение хлорида (IV) доказано окислением перманганатом калия. При этом выделена хлоруксусная кислота. Показано, что в хлориде (IV) хлор очень реакционноспособен. Он подвергается гидролизу с помощью 15%-ного водного раствора карбоната калия с образованием 4-метоксиметилгептадиен-2,3-оля-1 (V), который под влиянием спиртового раствора едкого кали подвергается изомеризации с образованием 4-метоксиметил-2-гептинола-1 (VI). Строение спиртов (V) и (VI) доказано с помощью ИК спектров (рис. 1):

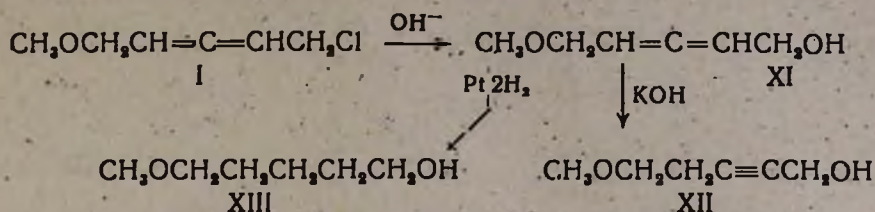


Хлорид (IV) реагирует с диэтиламино и дает 1-диэтиламино-4-метоксиметилгептадиен-2,3 (VII). Изучена также реакция присоединения хлорметилового эфира к винилацетилену в присутствии хлористого цинка, и установлено, что она протекает так, как в присутствии хлористого висмута. Соотношение изомерных хлоридов (I и II) такое же. При изучении некоторых превращений хлорида (I) установлено, что последний вступает в реакцию с диметиламином с образованием 1-диметиламино-5-метоксипентадиена-2,3 (VIII), гидрирование которого привело к получению известного амина: 1-диметиламино 5-метоксипентана (IX) [3]. Хлорид (I) в присутствии едкого кали в растворе этилового спирта дает 1-этоксипентадиен-2,3 (X):



При нагревании хлорида (I) в 15%-ном водном растворе карбоната калия получается 5-метоксипентадиен-2,3-ол-1 (XI). Последний подвергается изомеризации в растворе спирта в присутствии едкого кали при 100—110°; при этом получается ацетиленовый спирт (XII). Гидри-

рованием 5-метоксипентадиен-2,3-ола-1 (XI) в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора получен 5-метоксипентанол-1 (XIII) [4]. Строение спиртов (XI) и (XII) доказано с помощью ИК спектров (смотри рис. 2):



Хлорметиловый эфир присоединяется к хлориду (II) в присутствии хлористого цинка в растворе эфира с образованием 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2 (XIV). Окислением последнего получена хлоруксусная кислота. При нагревании последней в 15%-ном водном растворе карбоната калия получается 3-хлор-4-метоксиметил-5-метокси-2-пентенол-1 (XV). От-

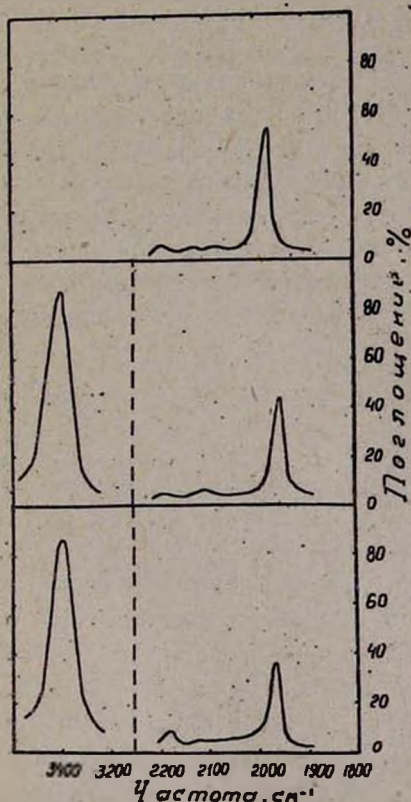


Рис. 1. ИК спектры (сверху): 1—хлорида (IV), 2—спирта (V), 3—спирта (VI).

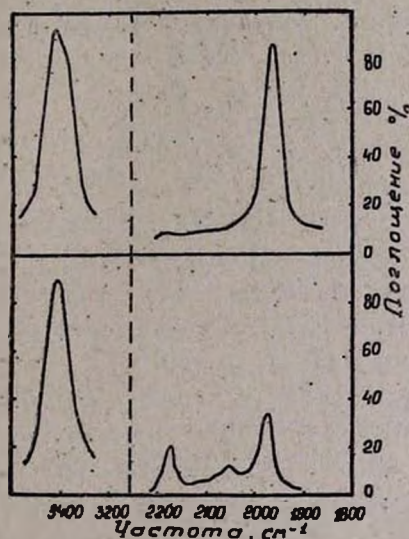


Рис. 2. ИК спектры (сверху): 1—спирта (XI), 2—спирта (XII).

щеплением хлористого водорода от хлорспирта (XV) с помощью спиртового раствора едкого кали образуется 4-метоксиметил-5-метокси-2-пентинол-1 (XVI):

Найдено %: N 7,12; 6,79
 $C_{13}H_{25}ON$. Вычислено %: N 6,89.

4-Метоксиметил-2,3-гептадиенол-1 (V). Смесь 5 г 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3 и 50 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия при интенсивном перемешивании кипятилась в течение 15 часов. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3,5 г (78%) 4-метоксиметил-2,3-гептадиенола-1, т. кип. 88–89° при 3 мм; n_D^{20} 1,4755; d_4^{20} 0,9524. MR_D найдено 47,25, вычислено 45,99.

Найдено %: C 69,01; 68,93; H 10,16; 10,30
 $C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 69,24; H 10,25.

Определена гидроксильная группа по Терентьеву $1,01 \approx 1$.

Изомеризация 4-метоксиметил-2,3-гептадиенола-1. Смесь 3 г 4-метоксиметил-2,3-гептадиенола-1, 5 г сухого порошкообразного едкого кали и 10 мл сухого спирта при интенсивном перемешивании нагревалась при 100–110° в течение 10 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 2,4 г (80%) 4-метоксиметил-2-гептинола-1 (VI). Т. кип. 82–84° при 3 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,9625. MR_D найдено 45,22, вычислено 44,93.

Найдено %: C 68,91; 69,02; H 10,10; 10,12
 $C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 69,23; H 10,25.

5-Метоксипентадиен-2,3-ол-1 (XI). Смесь 23 г 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3 (I) и 250 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия при интенсивном перемешивании кипятилась в течение 20 часов. После охлаждения реакционная смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. Получено 12,5 г (63,4%) 5-метоксипентадиен-2,3-ола-1, т. кип. 92–93° при 9 мм; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,006. MR_D найдено 32,72, вычислено 32,14.

Найдено %: C 63,20; H 8,61
 $C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 63,15; H 8,77.

Определена гидроксильная группа по Терентьеву $1,3 \approx 1$.

5-Метоксипентанол-1 (XIII). 3 г 5-метоксипентадиен-2,3-ола-1 гидрировались в 12 мл сухого этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Поглощено 1,25 л водорода (рассчитано 1,26 л). После удаления растворителя получено 2,2 г (74,5%) 5-метоксипентанола-1, т. кип. 150–155° при 110 мм; n_D^{20} 1,4240 [4].

Изомеризация 5-метоксипентадиен-2,3-ола-1. Смесь 4 г алленового спирта (XI), 5 г сухого порошкообразного едкого кали и 10 мл сухого этилового спирта при непрерывном перемешивании нагревалась при 100–110° в течение 12 часов. Продукт реакции экстрагирован

эфиром, промыт водой и высушен сульфатом магния. Получено 2,4 г (60%) 5-метокси-2-пентинола-1 (XII), т. кип. 80—83° при 2 мм; n_D^{20} 1,4682 [6].

1-Диметиламино-5-метоксипентадиен-2,3 (VIII). Через раствор 12 г 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3 (I) в 100 мл сухого эфира пропусклся ток газообразного диметиламина (привес 8,5 г). На следующий день эфирный раствор амина подкислен разбавленной соляной кислотой до кислой реакции, водный высален поташом, амин экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 8 г (62%) 1-диметиламино-5-метоксипентадиена-2,3, т. кип. 74—75° при 10 мм; n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 0,8664. MR_D найдено 44,10, вычислено 43,79.

Найдено %: N 9,30; 9,61.

$C_8H_{15}ON$. Вычислено %: N 9,93.

Т. пл. пикрата 92—93° (из спирта).

1-Диметиламино-5-метоксипентан (IX). 3 г 1-диметиламино-5-метоксипентадиена-2,3 гидрировались в 15 мл сухого этилового спирта в присутствии платинового катализатора. При этом поглотилось рассчитанное количество водорода. Получено 2,8 г (93%) 1-диметиламино-5-метоксипентана, т. кип. 55—58° при 11 мм; n_D^{20} 1,4325, т. пл. пикрата 79—80° (из спирта). Проба смешения с известным образцом не дала депрессии [3].

1-Этокси-5-метоксипентадиен-2,3 (X). К смеси 6 г порошкообразного едкого кали и 30 мл этилового спирта при интенсивном перемешивании по каплям добавлено 10 г 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3 (I). Реакционная масса нагревалась на кипящей водяной бане в течение 12 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт водой и высушен сульфатом магния. Получено 7,3 г (68,2%) 1-этокси-5-метоксипентадиена-2,3, т. кип. 83—84° при 10 мм; n_D^{20} 1,4716; d_4^{20} 0,9771. MR_D найдено 40,54, вычислено 41,49.

Найдено %: C 67,59; 67,92; H 9,81; 10,10

$C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: C 67,61; H 9,86.

Присоединение хлорметилового эфира к 3-хлор-5-метоксипентадиену-1,3 (II). К смеси 10 г 3-хлор-5-метоксипентадиена-1,3, 15 мл сухого эфира и 0,5 г свежерасплавленного хлористого цинка при комнатной температуре добавлено по каплям 7 г хлорметилового эфира. Реакционная масса интенсивно перемешивалась 10 часов при комнатной температуре. Продукт реакции дважды промыт водой, высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 10 г (62,5%) 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2 (XIV). Т. кип. 98° при 3 мм; n_D^{20} 1,4785; d_4^{20} 1,1420. MR_D найдено 52,88, вычислено 51,70.

Найдено %: Cl 33,10; 32,96

$C_8H_{14}O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 33,33.

Окисление 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2 (XIV). К смеси 8,0 г 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2 и 100 мл воды при интенсивном перемешивании добавлено по порциям 24,1 г порошкообразного перманганата калия в течение 3 часов при 5—8°. На следующий день перекись марганца отфильтрована и многократно промыта горячей водой. Фильтрат экстрагирован эфиром. Водный раствор выпарен досуха на водяной бане, остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (~10 мл), кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира получена кислота с т. кип. 188—194° при 680 мм, хлоруксусная кислота с т. пл. 62°. Проба смешения с известным образцом депрессии не дала.

Гидролиз 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2. Смесь 8 г 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метоксипентена-2 (XIV) и 40 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятилась при интенсивном перемешивании в течение 12 часов. После охлаждения продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 6,1 г (83,5%) 3-хлор-4-метоксиметил-5-метокси-2-пентенола-1 (XV), т. кип. 112° при 3 мм; n_D^{20} 1,4771; d_4^{20} 1,1227. MR_D найдено 48,85, вычислено 48,36.

Найдено %: Cl 18,12; 18,47

$C_8H_{15}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 18,25.

Определена гидроксильная группа по Терентьеву $0,95 \pm 1$.

4-Метоксиметил-5-метокси-2-пентинол-1 (XVI). После растворения 6 г едкого кали в 25 мл этилового спирта к реакционной смеси по каплям добавлено 10 г 3-хлор-4-метоксиметил-5-метокси-2-пентенола-1. При интенсивном перемешивании смесь кипятилась на водяной бане в течение 15 часов. При этом наблюдалось образование хлористого калия. После охлаждения реакционная масса отфильтрована, фильтрат экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 5 г (61%) 4-метоксиметил-5-метокси-2-пентинола-1, т. кип. 103—105° при 7 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 1,0061. MR_D найдено 44,12, вычислено 41,96.

Найдено %: C 61,01; 60,95; H 8,90; 8,95

$C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: C 60,76; H 8,86.

Окисление 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3. Смесь 10 г 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3 (IV) и 120 мл воды охлаждена ледяной водой, и при интенсивном перемешивании добавлено по порциям 30 г порошкообразного перманганата калия в течение 5 часов. Температура поддерживалась при 5—8°. На следующий день смесь перемешивалась еще час. Перекись марганца отфильтрована и трижды промыта горячей водой, фильтрат экстрагирован эфиром. Водный раствор солей ожидаемых кислот выпарен досуха на водяной бане.

Остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (10 мл). Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После отгонки растворителя получена хлоруксусная кислота, т. пл. 61,5°. Проба смешения с известным образцом депрессии не дала.

В ы в о д ы

1. Показано, что хлорметиловый эфир в эфирном растворе в присутствии хлористого цинка присоединяется к пропилвинилацетилену в положении 1,4 с образованием 1-хлор-4-метоксиметилгептадиена-2,3 (IV).

2. Установлено, что хлорид (IV) как в условиях реакции, так и под влиянием однохлористой меди в растворе соляной кислоты не способен подвергаться изомеризации.

3. Хлорметиловый эфир присоединяется к винилацетилену в присутствии хлористого цинка с образованием двух изомерных хлоридов.

4. Строение полученных алленовых и ацетиленовых соединений доказано с помощью ИК спектров.

5. Изучены некоторые превращения полученных хлоридов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 VI 1962

Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոսունյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXIII: 1-Քլոր-4-մեթօքսիմեթիլհեպտադիեն-2,3-ի և 1-քլոր-5-մեթօքսի-պենտադիեն-2,3-ի սինթեզը և փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Հալտնի է, որ α -քլորակլիլթերմերները բխամութի քլորիդի ներկայությամբ միանում են վինիլացետիլենին, առաջացնելով երկու իզոմերային ակօքսի-քլորիդներ (I) և (II):

Սույն աշխատանքի նպատակն է եղել ուսումնասիրել այլ կառուցվածքի վինիլացետիլենային սխեմաների հետ α -քլորմեթիլթերմերի միացման կարգը:

Պարզված է, որ քլորմեթիլթերմերը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ եթերային լուծույթում միանում է պրօպիլվինիլացետիլենին 1,4 դիրքում, գոյացնելով 1-քլոր-4-մեթօքսիհեպտադիեն-2,3 (IV): Այս դեպքում իզոմերային կառուցվածքով քլորիդ չի գոյանում, որը հաստատված է սպեկտրոգրամի տվյալներով: Ստացված քլորիդի կառուցվածքն ապացուցված է օքսիդացմամբ՝ առաջացված է քլորքացախաթթվում:

Ցույց է տրված, որ այդ քլորիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում դիէթիլամինի հետ, առաջացնելով համապատասխան երրորդային ակօքսիամինը (VII), իսկ հիդրոլիզելիս ստացվում է համապատասխան ալինային սպիրտը (V): Վերջինս կալիումի սպիրտային լուծույթում 100° տաքացնելիս ենթարկվում է իզոմերացման, տալով համապատասխան ացետիլենային սպիրտը (VI):

Ցույց է տրված նաև, որ քլորմեթիլեթերն ընդունակ է միանալու վինիլացետիլենին ինչպես բիսմութի քլորիդի, նույնպես և ցինկի քլորիդի ներկայությամբ: Երկու իզոմեր քլորիդների (I և II) ելքերը նույնն են անկախ նրանից, թե ունակցիալի համար նշված կատալիզատորներից որն է վերացված:

Ցույց է տրված, որ (I) քլորիդում, քլորի առաջնային ատոմը ռեակցիոնունակ է: Այսպես, հիդրոլիզելիս տալիս է համապատասխան սպիրտը (XI), որը կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ իզոմերանում է համապատասխան ացետիլենային սպիրտի (XII), երկրորդային ամինների հետ տալիս է համապատասխան երրորդային ամիններ (VIII), իսկ սպիրտների հետ կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ տալիս է համապատասխան եթերները (X):

1-Դիմեթիլամին-5-մեթօքսիպենտադիեն-2,3-ը (VIII) և 5-մեթօքսիպենտադիեն-2,3-ոլ-1-ը (XI), պլատինի կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելիս ստացվում են հալոնի հաջեցած ամինը (IX) և սպիրտը (XIII):

Քլորմեթիլեթերը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ նույնպես միանում է (II) քլորիդին, առաջացնելով դիակլօքսիդիքլորիդ (XIV), որի առաջնային քլորը նույնպես ռեակցիոնունակ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1747 (1936).
2. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 139 (1961).
3. Clarke, J. Chem. Soc. **103**, 1695 (1913); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 263 (1958).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, ЖОХ **31**, 1634 (1961).
5. А. А. Петров, ЖОХ **23**, 1042 (1953).
6. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН **10**, 195 (1957).