

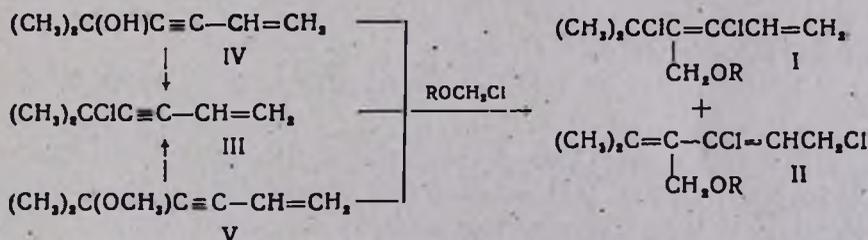
С. А. Вартанян и А. О. Тосунян

### Химия винилацетилена

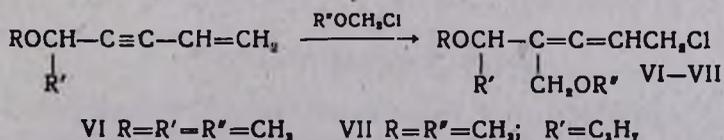
Сообщение XLIII. Присоединение хлорметиловых эфиров к эфирам винилацетиленовых спиртов и некоторые превращения полученных алкоксихлоридов

Было показано [1], что хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка (и хлористого висмута [2]) присоединяются к винилацетиленовым углеводородам в положении 1,4. Показано также, что хлорметиловые эфиры присоединяются к диметилвинилэтинилхлорметану таким образом, что в результате образуются два дихлорида изомерного строения (I, II) [3].

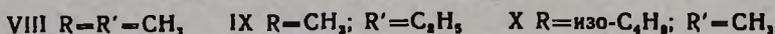
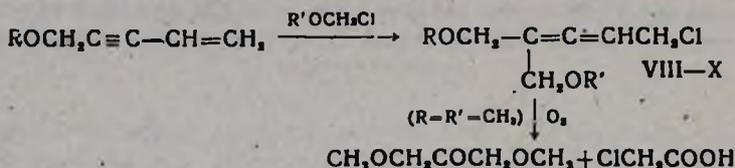
Мы поставили целью осуществить реакцию присоединения хлорметиловых эфиров к винилацетиленовым спиртам. Оказалось, что в случае диметилвинилэтинилкарбинола (IV) реакция протекает таким образом, что образуются вышеуказанные дихлориды (I, II). Интересно отметить, что реакция присоединения хлорметиловых эфиров к эфиру диметилвинилэтинилкарбинола (V) идет аналогичным образом. По-видимому, в начале реакции из эфира (V) и спирта (IV) путем замещения гидроксильной или алкоксильной группы хлором образуется монохлорид (III), к которому затем присоединяется вторая молекула хлорметилового эфира с образованием дихлоридов (I, II):



Оказалось, что эта реакция протекает нормально в случае простых эфиров вторичных винилацетиленовых спиртов при комнатной температуре, а при более низких температурах (10—12°) выход продуктов уменьшается. При этом образуются соответствующие алленовые алкоксихлориды (VI—VII):



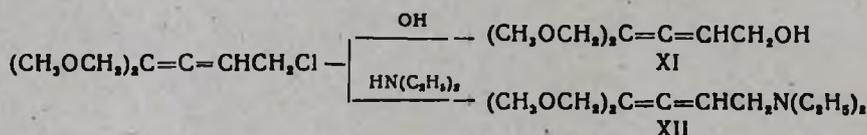
Аналогично протекает реакция присоединения хлорметиловых эфиров к простым эфирам первичных винилацетиленовых спиртов: и в данном случае получают только ожидаемые алленовые диалкоксихлориды (VIII—X). Надо отметить, что изомерные диеновые хлориды при этом не образуются. Кроме того, отдельным опытом показано, что как в условиях реакции, так и под влиянием однохлористой меди в растворе 18%-ной и 36%-ной соляной кислоты вышеописанные алленовые хлориды (VIII—X) не подвергаются аллен-диеновой изомеризации:



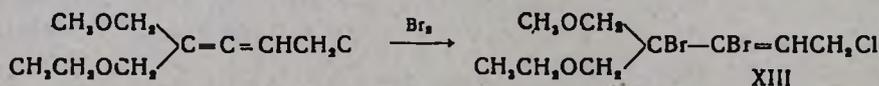
Строение синтезированных диалкоксихлоридов доказано на примере 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена (VIII). Окислением последнего с помощью перманганата калия выделены диметоксиацетон и хлоруксусная кислота. Кроме того, данные спектрального анализа (1954 см<sup>-1</sup> — полоса поглощения, характерная для алленовой группы) подтверждают наличие алленовой группировки.

Изучены также некоторые превращения синтезированных диалкоксихлоридов.

Показано, что при нагревании 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена с водным раствором карбоната калия образуется ожидаемый алленовый спирт (XI). При взаимодействии с диэтиламинол получена 1-метокси-2-метоксиметил-5-диэтиламино-2,3-пентадиен (XII):



Установлено, что при бромировании 1-метокси-2-этоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена (IX) в растворе хлороформа при комнатной температуре присоединяется только одна молекула брома с образованием 1-хлор-3,4-дибром-4-этоксиметил-5-метоксипентена-2 (XIII). Строение последнего доказано окислением; при этом выделены метоксиэтоксияцетон и хлоруксусная кислота:



### Экспериментальная часть

Исходный метиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинола синтезирован по прописи [4]. Метоксиметилвинилацетилен, этоксиметилви-

нилацетилен, изобутоксиметилвинилацетилен приготовлены методом, разработанным в нашей лаборатории [5].

*Присоединение хлорметилового эфира к метиловому эфиру диметилвинилэтинилкарбинола (V).* К смеси 55,5 г метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола в 100 мл сухого эфира и 2 г хлористого цинка при интенсивном перемешивании при комнатной температуре добавлено по каплям 37 г хлорметилового эфира.

Реакционная масса перемешивалась еще 12 часов при 22°. Продукт промыт водой и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получены две фракции—58 г.

Первая фракция—19 г (32,8%) 3,5-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-1,3-гексадиена (I), т. кип. 58—61° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5032 [3].

Вторая фракция—39 г (67,2%) 1,3-дихлор-4-метоксиметил-5-метил-2,4-гексадиена (II), т. кип. 98—101° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,5081 [3].

Реакция с диметилвинилэтинилкарбинолом (IV) протекает аналогично. Эти данные хорошо совпадают с результатами присоединения хлорметиловых эфиров к диметилвинилэтинилхлорметану (III) [3].

*2-Метокси-5-гексен-3-ин* приготовлен известным способом [5]. Из 24,3 г металлического магния и 120 г этилбромид в 200 мл сухого эфира приготовлен реактив Гриньяра. После охлаждения смеси до  $-10^\circ$  пропущен ток винилацетилена (1,2 моля). На следующий день удалили непрореагировавший винилацетилен при перемешивании реакционной смеси при 30—33° в течение 0,5 часа. Полученный эфирный раствор броммагнийвинилацетилена охлажден до  $-10^\circ$ , и по каплям добавлено 94,5 г  $\alpha$ -хлорэтилметилового эфира, растворенного в 100 мл сухого эфира. После гидролиза и обычной обработки получено 60,5 г (59,5%) 2-метокси-5-гексен-3-ина, т. кип. 43° при 28 мм,  $n_D^{20}$  1,4530;  $d_4^{20}$  0,8523.  $MR_D$  найдено 34,87, вычислено 33,70.

Найдено %: С 76,72; Н 9,80

$C_6H_{10}O$ . Вычислено %: С 76,36; Н 9,90.

*4-Метокси-7-октен-5-ин.* Смесь 55 г пропиловинилэтинилкарбинола [6], 75 г метилового спирта и 15 мл концентрированной серной кислоты кипятилась на водяной бане в течение 15 часов. После обычной обработки [4] получено 40 г (65,3%) 4-метокси-7-октен-5-ина, т. кип. 71—73° при 2,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4578;  $d_4^{20}$  0,8552.  $MR_D$  найдено 44,01, вычислено 42,94.

Найдено %: С 77,90; Н 9,87

$C_8H_{14}O$ . Вычислено %: С 78,25; Н 10,14.

*2-Метокси-3-метоксиметил-6-хлор-3,4-гексадиен (VI).* К смеси 47 г 2-метокси-5-гексен-3-ина, 60 мл сухого эфира, 1,5 г свежеплавленного хлористого цинка и незначительного количества пирогаллола при интенсивном перемешивании при 20—22° добавлено по каплям 35 г хлорметилового эфира. Реакция длилась 3 дня. Продукт реакции

промыт водой, высушен сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 26 г (54,0%) 2-метокси-3-метоксиметил-6-хлор-3,4-гексадиена, т. кип. 88—90° при 4 мм,  $n_D^{20}$  1,4960;  $d_4^{20}$  1,0757.  $M_{RD}$  найдено 51,53, вычислено 50,98.

Найдено %: Cl 18,26  
 $C_8H_{13}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 18,64.

**4-Метокси-5-метоксиметил-8-хлор-5,6-октадиен (VII).** Из 27 г 4-метокси-7-октен-5-ина и 16 г хлорметилового эфира в растворе 50 мл сухого эфира в присутствии 1,5 г хлористого цинка вышеописанным способом получено 17,5 г (57,3%) 4-метокси-5-метоксиметил-8-хлор-5,6-октадиена, т. кип. 91—94° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,4902;  $d_4^{20}$  1,0420.  $M_{RD}$  найдено 60,60, вычислено 60,22.

Найдено %: Cl 16,26  
 $C_{11}H_{19}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 16,24.

**1-Метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиен (VIII).** К смеси 57 г метоксиметилвинилацетилена, 100 мл сухого эфира, 0,5 г пирогаллола и 2 г свежеплавленного хлористого цинка при 10—12° по каплям добавлено 50 г хлорметилового эфира в течение 1 часа. Реакция продолжалась еще 10 часов при 10—12°. Реакционная масса промыта водой, высушена сульфатом магния. После отгонки эфира получено 62 г (59,2%) 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена, т. кип. 74—75° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,4950;  $d_4^{20}$  1,0861.  $M_{RD}$  найдено 47,28, вычислено 46,36.

Найдено %: C 54,50; H 7,07; Cl 19,74  
 $C_8H_{13}O_2Cl$ . Вычислено %: C 54,39; H 7,39; Cl 20,11.

Получено обратно 17 г исходного метоксиметилвинилацетилена, смолы—9 г.

**Попытки изомеризации 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена (VIII). А. Под влиянием хлористого цинка.** Смесь 7 г 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена и 0,2 г свежеплавленного хлористого цинка оставлена при комнатной температуре в течение 5 суток. Хлорид экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 6,1 г исходного 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена без изменения, т. кип. 72—74° при 2,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4951.

**Б. Под влиянием однохлористой меди в 18%-ной соляной кислоте [2].** Смесь 10 г 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена, 15 мл эфира, 15 мл 18%-ной соляной кислоты и 2 г хлористой меди перемешивалась в течение 6 часов при 30—40°. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 9 г исходного 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена, т. кип. 79—81° при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4952. Изомеризация не имеет места и в 36%-ной соляной кислоте.

*Окисление 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена.*

10 г 1-метокси-2-метоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена смешаны с 100 мл воды; при интенсивном перемешивании при 6—7° в течение двух часов добавлено 29 г перманганата калия и смесь оставлена на ночь. На следующий день перекись марганца отфильтрована и промыта горячей водой.

Нейтральный продукт окисления экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира получен диметоксиацетон, т. кип. 60—61° при 8 мм;  $n_D^{20}$  1,4196 [7]. Водный раствор солей органических кислот выпарен досуха на водяной бане. Остаток подкислен соляной кислотой (~8 мл). Кислоты тщательно экстрагированы эфиром. Получена кислота с т. кип. 175—182° при 680 мм. При стоянии кристаллизуется, т. пл. 62°. Температура плавления пробы смешения с хлоруксусной кислотой депрессии не дала.

*1-Метокси-2-этоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиен (IX).* Из 53 г метоксиметилвинилацетилена и 52 г хлорметилового эфира в растворе 100 мл сухого эфира в присутствии 2 г хлористого цинка и незначительного количества пирогаллола вышеописанным способом получено 55 г (52,3%) 1-метокси-2-этоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена, т. кип. 73—75° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4882;  $d_4^{20}$  1,0680.  $MR_D$  найдено 51,37, вычислено 50,98.

Найдено %: Cl 18,32

$C_9H_{15}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 18,64.

1-Метокси-2-этоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиен получен также присоединением хлорметилового эфира к этоксиметилвинилацетилену в тех же условиях; т. кип. 74—76° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4879.

*1-Метокси-2-изобутоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиен (X).* При соединении 40 г хлорметилового эфира к 62 г изобутоксиметилацетилена, растворенного в 100 мл сухого эфира, в присутствии 2 г хлористого цинка вышеописанным способом получено 54 г (55,1%) 1-метокси-2-изобутоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена, т. кип. 98—101° при 4 мм,  $n_D^{20}$  1,4780;  $d_4^{20}$  1,0130.  $MR_D$  найдено 61,03, вычислено 60,22.

Найдено %: Cl 16,35

$C_{11}H_{19}O_2Cl$ . Вычислено %: Cl 16,24.

*1-Метокси-2-метоксиметил-5-диэтиламино-2,3-пентадиен (XII).* Смесь 5 г хлорида (VIII) и 10 г диэтиламина оставлена при комнатной температуре на два дня. Смесь подкислена соляной кислотой, и непрореагировавший хлорид экстрагирован эфиром. Водный слой хлоргидрата ожидаемого амина нейтрализован поташом, амин экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. Получено 5,1 г (85%) 1-метокси-2-метоксиметил-4-диэтиламино-2,3-пентадиена, т. кип. 86—87° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,4724;  $d_4^{20}$  0,9246.  $MR_D$  найдено 64,50, вычислено 63,91.

Найдено %: N 6,78  
 $C_{13}H_{23}O_2N$ . Вычислено %: N 6,57.

*1-Метокси-2-метоксиметил-2,3-пентадиенол-5 (XI)*. Смесь 7 г хлорида (VIII) и 50 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятилась с обратным холодильником в течение 12 часов. После охлаждения реакционная смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. Получено 4,3 г (69,3%) 1-метокси-2-метоксиметил-2,3-пентадиенола-5, т. кип. 85—86° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,4920;  $d_4^{20}$  1,0915.  $MR_D$  найдено 42,00, вычислено 43,02.

Найдено %: C 60,22; H 8,81  
 $C_8H_{14}O_2$ . Вычислено %: C 60,76; H 8,86.

*Бромирование 1-метокси-2-этоксиметил-5-хлор-2,3-пентадиена (IX)*. К смеси 7 г хлорида (IX) и 35 мл хлороформа при комнатной температуре добавлено по каплям 5,94 г брома (соотношение 1:1). Вторая молекула брома в условиях эксперимента не присоединилась. После удаления растворителя получено 9,1 г (70,9%) 1-метокси-2-этоксиметил-2,3-дибром-5-хлор-3-пентена, т. кип. 131—132° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,5320;  $d_4^{20}$  1,5939.  $MR_D$  найдено 68,01, вычислено 66,98.

Найдено %: Br 45,79; Cl 10,21  
 $C_9H_{15}O_2ClBr_2$ . Вычислено %: Br 45,18; Cl 10,12.

*Окисление дибромида (XIII)*. Смесь 6 г дибромида и 75 мл воды интенсивно перемешивалась при 5—8°. В течение двух часов по порциям добавлено 7,9 г порошкообразного перманганата калия. После обработки вышеописанным способом из нейтральной фракции получен метоксиэтоксикацетон, т. кип. 75—79° при 15 мм;  $n_D^{20}$  1,4120.

Найдено %: C 54,72; H 8,92  
 $C_6H_{12}O_2$ . Вычислено %: C 54,54; H 9,01.

Из кислой фракции после обычной обработки получена хлоруксусная кислота, т. пл. 63°.

### В ы в о д ы

1. Хлорметилловый эфир присоединяется к диметилвинилэтинилкарбинолу (IV) и его метиловому эфиру (V) таким образом, что в результате получается смесь двух дихлоридов (I и II).

2. Показано, что хлорметилловые эфиры присоединяются к эфирам первичных и вторичных винилацетиленовых спиртов в положении 1,4 с образованием алкоксихлоридов алленового ряда (VI—X).

3. Вопреки литературным данным, эти алкоксихлориды алленового ряда (VIII—X) не подвергаются изомеризации как в условиях опыта, так и под влиянием однохлористой меди в растворе 18%-ной и 36%-ной соляной кислоты.

#### 4. Изучены некоторые химические превращения синтезированных алкоксихлоридов (VIII—X).

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 8 IV 1963

#### Ս. Հ. Վարդանյան և Հ. Հ. Թոռուճյան

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XLIII: Քլորմեթիլբերների միացումը վինիլացետիլենային սպիրտների երբեքներից և ստացված ալկոքսիքլորիդների մի քանի փոխարկումները

#### Ս. մ փ ո փ ո մ

Սույն աշխատանքում ցույց է տրված, որ քլորմեթիլեթերները ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են դիմեթիլվինիլէթիլնիլկարբինոլին (IV) և նրա մեթիլ եթերին (V) ալինպես, որ ստացվում է երկու իզոմեր դիքլորիդների (I և II) խառնուրդ: Ենթադրվում է, որ այդ դեպքում նախ կարգինոլի (IV) հիդրօքսիլը և եթերի (V) մեթօքսի խումբը տեղակալվում են քլորով, ապա քլորմեթիլեթերները ստացված դիմեթիլվինիլէթիլնիլքլորմեթանին միանալով առաջացնում են երկու դիքլորիդներ (I և II):

Առաջնային և երկրորդային վինիլացետիլենային սպիրտների եթերների դեպքում տեղի է ունենում քլորմեթիլեթերների 1,4-միացումը, որի հետևանքով գոյանում են ալլենային շարքի քլորիդներ (VI—X), որոնք ընդունակ չեն իզոմերանալու ոչ փորձի պայմաններում և ո՛չ էլ աղաթթվում միարժեք պղնձի քլորիդի ներկայությամբ: Վերջիններիս կառուցվածքը հաստատված է ալլենային քլորիդի (VIII) օքսիդացմամբ, որի հետևանքով ստացվել են դիմեթօքսիացետոն և քլորքացախաթթու: Բացի այդ, ալլենային խմբի առկայությունը հաստատում են նաև սպեկտրալ անալիզի տվյալները:

Ուսումնասիրված են դիալկօքսիքլորիդների (VIII—X) մի քանի քիմիական փոխարկումները: (VIII) քլորիդը հիդրօլիզելով ստացված է համապատասխան ալլենային սպիրտ (IX), իսկ դիմեթիլամինի հետ փոխազդումից ստացված է ալլենային ամին (XII):

Պարզվել է, որ (XI) քլորիդը սենյակի ջերմաստիճանում բրոմելիս միանում է բրոմի միացն մեկ մոլեկուլ: Սենյակի ջերմաստիճանում բրոմի երկրորդ մոլեկուլը չի միանում:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 337 (1962).
2. Н. В. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 58, 1747 (1936).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ 33, 62 (1963).
4. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 706.
5. С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 126 (1957).
6. С. А. Вартамян, Г. А. Чухаджян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 107 (1959).
7. Н. Adkins, R. M. Eloffson, A. G. Rossou, C. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc. 71, 3624 (1949).