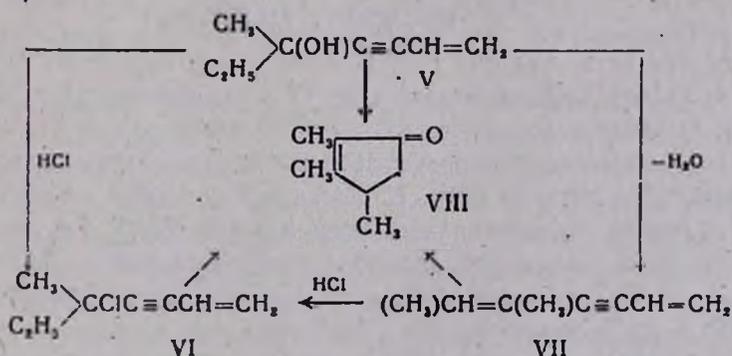




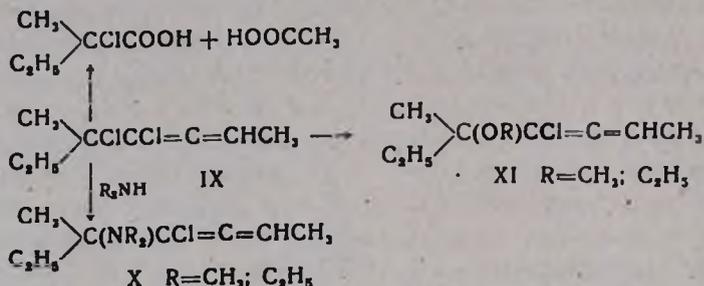
Представляло интерес исследовать порядок присоединения хлористого водорода к другим винилацетиленовым спиртам с целью выяснения влияния заместителей на химизм реакции присоединения хлористого водорода к винилацетиленовым и дивинилацетиленовым системам.

В настоящей работе нами изучены порядок и направленность присоединения хлористого водорода к метилэтилвинилэтинилкарбинолу (V), метилэтилвинилэтинилхлорметану (VI) и 5-метил-1,5-гептадиен-3-ину (VII). Оказалось, что при перемешивании смеси метилэтилвинилэтинилкарбинола и концентрированной соляной кислоты в присутствии хлористого алюминия при 55—60° единственным продуктом реакции является 1,2,3-триметилциклопентен-1-он-5 (VIII), как это было показано Назаровым при гидрохлорировании 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина [2]. В вышеуказанных условиях метилэтилвинилэтинилхлорметан также нацело циклизуется в циклопентенон (VIII). По-видимому, и в данном случае присоединением хлористого водорода к 5-метил-1,5-гептадиен-3-ину (VII) в положении 1,2, т. е. по замещенной винильной группе, или же замещением гидроксила хлором в случае метилэтилвинилэтинилкарбинола в начале реакции образуется метилэтилвинилэтинилхлорметан (VI), а затем вторая молекула хлористого водорода присоединяется по винилэтинильному радикалу в положении 1,4, но таким образом, что хлор становится у четвертого атома углерода. Образовавшийся промежуточный алленовый дихлорид (IX) подвергается гидролизу с образованием ожидаемого дивинил- или  $\alpha$ -хлорвинилкетона. Последний в условиях опыта подвергается циклизации с образованием циклопентенона (VIII). Надо отметить, что гидратацией монохлорида (VI) в условиях реакции Кучерова также получается циклопентенон (VIII):

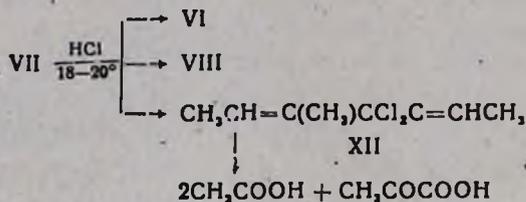


Действительно, при гидрохлорировании метилэтилвинилэтинилкарбинола (V) при более низких температурах (18—20°) нам удалось выделить дихлорид (IX). Установлено, что дихлорид (IX) в условиях эксперимента гладко подвергается циклизации с образованием циклопентенона (VIII). Строение дихлорида доказано окислением с помощью марганцевокислого калия; при этом выделены уксусная и метилэтилхлоруксусная кислоты.

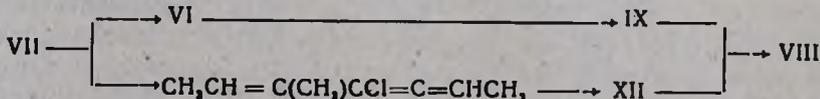
Надо отметить, что алленовый дихлорид (IX) не подвергается изомеризации, а также гидрохлорированию. Однако он вступает в реакцию с диметил- и диэтиламинами с образованием соответствующих трегичных хлораминов (X). При нагревании дихлорида (IX) в растворе метилового или этилового спирта в присутствии едкого кали образуются соответствующие простые эфиры (XI):



При гидрохлорировании 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина (VII) при комнатной температуре наряду с монохлоридом (VI) и циклопентеноном (VIII) выделен также дихлорид (XII). Последний в условиях циклизации дает циклопентенон (VIII). Строение дихлорида (XII) доказано окислением с помощью марганцевокислого калия. При этом выделены (в большом количестве) уксусная и пировиноградная кислоты. Последняя идентифицирована в виде семикарбазона:



Надо отметить, что при гидрохлорировании карбинола (V) и монохлорида (VI), кроме отмеченных продуктов, образуется также диенин (VII). Следовательно, возможно, что из карбинола (V) и монохлорида (VI) циклопентенон образуется также через промежуточную стадию образования диенина (VII). К последнему первая молекула хлористого водорода присоединяется как в положении 1,4, так и 5,6. Вторая молекула хлористого водорода присоединяется к промежуточным монохлоридам таким образом, что приводит к образованию дихлоридов (IX) и (XII) соответственно. Показано, что в условиях эксперимента эти дихлориды подвергаются циклизации с образованием циклопентенона (VIII):



Результаты некоторых плохих анализов надо объяснить, по-видимому, тем, что при получении эфиров, а также при перегонке хло-

ридов происходит незначительное отщепление хлористого водорода от этих соединений.

### Экспериментальная часть

*Циклизация метилэтилвинилэтинилкарбинола.* Смесь 50 мл концентрированной соляной кислоты ( $d = 1,35$ ) и 1,5 г хлористого алюминия перемешивалась 20 минут при комнатной температуре, затем по каплям в течение 30 минут прибавлялось 10 г свежеперегнанного карбинола (V). Через полчаса реакционная смесь нагревалась на водяной бане при  $30^\circ$  и интенсивно перемешивалась в течение 4 часов. За это время через реакционную смесь пропускался газообразный хлористый водород. Содержимое колбы разбавлялось 50 мл воды и экстрагировалось эфиром, нейтрализовалось раствором соды, высушивалось сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 4,5 г (4,9%) 1,2,3-триметилциклопентен-1-он-5 (VIII). Т. кип.  $53-54^\circ$  при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4830; семикарбазон плавится при  $203-204^\circ$ ; в литературе т. пл.  $203-204^\circ$  [2].

*Циклизация метилэтилвинилэтинилхлорметана.* Смесь 50 мл концентрированной соляной кислоты ( $d = 1,35$ ), 1,2 г хлористого алюминия и 10 г метилэтилвинилэтинилхлорметана [3] перемешивалась 2 часа при комнатной температуре и 3 часа при  $55-60^\circ$ . За это время пропускался газообразный хлористый водород. Дальнейшая обработка — как описано выше. Получено 6 г (68,9%) циклопентенон (VIII). Т. кип.  $53-54^\circ$  при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4840. Семикарбазон плавится при  $202-203^\circ$  и в смешанной пробе с предыдущим образцом не дает депрессии температуры плавления.

5-Метил-1,5-гептадиен-3-ин также подвергается циклогидратации вышеописанным способом с образованием триметилциклопентенон (VIII).

*Гидратация метилэтилвинилэтинилхлорметана.* Смесь 4 г сернокислой ртути, 100 мл 7%-ной серной кислоты и 20 г метилэтилвинилэтинилхлорметана (VI) нагревалась на водяной бане при  $80^\circ$  в течение 20 часов. Затем прибавлялось еще 3 г сернокислой ртути, и смесь перемешивалась еще 6 часов. На следующий день прибавлялось еще 2 г сернокислой ртути (всего 9 г), и смесь перемешивалась еще 4 часа; затем нейтрализовалась содой, экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 13,2 г (75,9%) циклопентенон (VIII). Т. кип.  $54-55^\circ$  при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4815; семикарбазон плавится при  $202-204^\circ$ . В пробе смешения не дает депрессии температуры плавления с предыдущим образцом.

*Гидрохлорирование метилэтилвинилэтинилкарбинола.* Смесь 250 мл концентрированной соляной кислоты ( $d = 1,35$ ), 10 г хлористого алюминия перемешивалась в течение 20 минут. Затем по каплям

вносилось 50 г свежеперегнанного метилэтилвинилэтинилкарбинола. Реакционная смесь перемешивалась в течение 8 часов при 18—20°, масляный слой отделялся, разбавлялся эфиром, эфирный экстракт нейтрализовался раствором соды, промывался водой, высушивался хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получены следующие фракции:

I фракция—20,5 г (41%) представляет собой 5-метил-1,5-гептадиен-3-ин; т. кип. 32—34° при 15 мм;  $n_D^{20}$  1,5020; в литературе т. кип. 39° при 20 мм;  $n_D^{20}$  1,5020 [4].

II промежуточная фракция—5,7 г (11,4%); т. кип. 52—68° при 8 мм;  $n_D^{20}$  1,4960—нами детально не изучена.

III фракция—15,7 г (31,4%) является 5-метил-4,5-дихлоргептадиеном-2,3 (IX); т. кип. 63—65° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,5070;  $d_4^{20}$  1,0461. MR<sub>D</sub> найдено 50,76; вычислено 47,94.

Найдено %: Cl 38,96

$C_8H_{12}Cl_2$ . Вычислено %: Cl 39,60.

*Окисление 5-метил-4,5-дихлоргептадиена-2,3.* 12 г дихлорида смешивались с 120 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 18 часов небольшими порциями добавлялось 42,4 г мелко растертого перманганата калия при 5—8°. На следующий день перекись марганца отфильтровывалась и многократно промывалась горячей водой. Водный раствор экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт высушивался сульфатом магния; после отгонки эфира в колбе ничего не оставалось. Водный раствор солей выпаривался досуха на водяной бане. Остаток подкислялся концентрированной соляной кислотой. Органические кислоты тщательно экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получены: I фракция 3,5 г, т. кип. 47—49° при 60 мм,  $n_D^{20}$  1,3675. II фракция 4,5 г, т. кип. 114—115° при 5 мм,  $n_D^{20}$  1,4510.

I фракция представляет собою уксусную кислоту, т. кип. 118° при 680 мм.

Найдено %: Ag 64,3; 65,1

$C_2H_3O_2Ag$ . Вычислено %: Ag 64,7.

II фракция представляет собою метилэтилхлоруксусную кислоту (4,5 г); т. кип. 108° при 8 мм;  $n_D^{17}$  1,4510. По литературным данным, т. кип. 200—205° при 754 мм;  $n_D^{11}$  1,4507 [5].

*Циклизация 5-метил-4,5-дихлоргептадиена-2,3 (IX).* Смесь 44 мл концентрированной соляной кислоты и 1,3 г хлористого алюминия перемешивалась при комнатной температуре 20 минут, затем вносилось по каплям 8,5 г 5-метил-4,5-дихлоргептадиена-2,3. Реакционная смесь перемешивалась в течение 3 часов при 55—60°. Дальнейшая обработка—как в предыдущем опыте. Получено 5,5 г (94,8%) циклопентенона (VIII); т. кип. 64—66° при 6 мм;  $n_D^{20}$  1,4830. Семикарбазон

плавится при 202—203°; температура плавления смешанной пробы с предыдущим образцом не дает депрессии. Остаток 1 г.

*5-Метил-5-диметиламино-4-хлоргептадиен-2,3* (X, R=CH<sub>3</sub>). Через раствор 9,7 г 5-метил-4,5-дихлоргептадиена-2,3 (IX) в 30 мл сухого эфира пропускался газообразный диметиламин (привес 6,3 г), и смесь оставлялась на ночь. На следующий день реакционная смесь обрабатывалась как обычно. Получено 8 г (79,8%) 5-метил-5-диметиламино-4-хлоргептадиена-2,3 (X, R=CH<sub>3</sub>); т. кип. 94—95° при 5 мм;  $n_D^{20}$  1,4850;  $d_4^{20}$  0,9480. MR<sub>D</sub> найдено 56,68; вычислено 56,25. Пикрат плавится при 58—59° (из спирта).

Найдено %: N 7,88

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ClN. Вычислено %: N 7,47.

*5-Метил-5-диэтиламино-4-хлоргептадиен-2,3* (X, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). В смесь 8 г 5-метил-4,5-дихлоргептадиена-2,3 (IX) и 25 мл сухого эфира при перемешивании механической мешалкой вносилось 8 г диэтиламина. Реакционная смесь оставлялась на ночь. Дальнейшая обработка—как обычно. Получено 2,4 г исходного дихлорида с т. кип. 59—63° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,5090 и 4 г (42,0%) 5-метил-5-диэтиламино-4-хлоргептадиена-2,3 (X, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); т. кип. 90—92° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4845;  $d_4^{20}$  0,9692. MR<sub>D</sub> найдено 63,60; вычислено 65,49. Пикрат выпадает в виде масла и не кристаллизуется. Остаток 0,3 г.

Найдено %: N 5,84

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>ClN. Вычислено %: N 6,50.

*5-Метил-5-метокси-4-хлоргептадиен-2,3* (XI, R=CH<sub>3</sub>). Смесь 5 г сухого едкого кали и 30 мл метилового спирта перемешивалась 30 минут, затем при 20° прибавлялось по каплям 7 г свежеперегнанного 5-метил-4,5-дихлоргептадиена-2,3. Реакционная смесь перемешивалась на кипящей водяной бане в течение 4 часов и оставлялась на ночь. На следующий день перемешивание продолжалось еще 5 часов. Смесь экстрагировалась эфиром, и после отгонки растворителя остаток разгонялся в вакууме. Получено 4,5 г (66,2%) 5-метил-5-метокси-4-хлоргептадиена-2,3 (XI, R=CH<sub>3</sub>); т. кип. 56—58° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4830;  $d_4^{20}$  0,9670. MR<sub>D</sub> найдено 50,09; вычислено 49,33. Остаток 1,5 г.

Найдено %: C 63,30; H 8,31

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>OCl. Вычислено %: C 61,89; H 8,59.

*5-Метил-5-этокси-4-хлоргептадиен-2,3* (XI, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Смесь 5,5 г сухого едкого кали и 30 мл сухого этилового спирта перемешивалась 30 минут при комнатной температуре. Затем прибавлялось 8 г свежеперегнанного 5-метил-4,5-дихлоргептадиена-2,3. Реакционная смесь перемешивалась на кипящей водяной бане в течение 9 часов. Дальнейшая обработка—как в предыдущем опыте. Получено 5 г (59,5%) 5-метил-5-этокси-4-хлоргептадиена-2,3 (XI, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); т. кип.

59—61° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4770;  $d_4^{20}$  0,9199.  $M_{RD}$  найдено 57,92; вычислено 53,95.

Найдено %: С 64,02; Н 9,10  
 $C_{10}H_{17}OCl$ . Вычислено %: С 63,67; Н 9,01.

*Гидрохлорирование 5-метилгептадиен-1,5-ина-3.* Смесь 200 мл концентрированной соляной кислоты и 6 г хлористого алюминия при комнатной температуре перемешивалась в течение 30 минут, затем по каплям вносилось 40 г свежеперегнанного 5-метилгептадиен-1,5-ина-3. Реакционная смесь перемешивалась при 30—35° в течение 4 часов при непрерывном пропускании хлористого водорода. Смесь разбавлялась 250 мл воды, экстрагировалась эфиром, нейтрализовалась содой, промывалась водой, высушивалась хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 19,3 г (25,3%) 5-метил-4,4-дихлоргептадиена-2,5 (XII), т. кип. 52—54° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4960;  $d_4^{20}$  1,0102.  $M_{RD}$  найдено 61,79; вычислено 53,28.

Найдено %: Cl 39,69  
 $C_8H_{12}Cl_2$ . Вычислено %: Cl 39,6.

Получен также 21 г циклопентенона (VIII). Т. кип. 75—76° при 6 мм;  $n_D^{20}$  1,4840. Остаток 1 г.

*Циклизация 5-метил-4,4-дихлоргептадиена-2,5.* Смесь 50 мл соляной кислоты и 1,5 г хлористого алюминия при комнатной температуре перемешивалась в течение 20 минут. Затем вносилось 10 г свежеперегнанного дихлорида (XII). Реакционная смесь перемешивалась при 25—30° в течение 4 часов. Смесь разбавлялась 70 мл воды, нейтрализовалась содой, экстрагировалась эфиром, промывалась водой и высушивалась хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 4,5 г (66%) циклопентенона (VIII); т. кип. 64—66° при 3 мм;  $n_D^{20}$  1,4830; семикарбазон плавился при 202—203°. Получено обратно 2,5 г дихлорида. Остаток 1 г.

*Циклизация 5-метил-4,4-дихлоргептадиена-2,5.* Смесь 25 мл концентрированной соляной кислоты, 0,3 г хлористого алюминия и 2 г дихлорида перемешивалась при 55—60° в течение 3 часов при непрерывном пропускании хлористого водорода. Получено 1,2 г (92,36%) циклопентенона (VIII); т. кип. 53° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4830; семикарбазон плавился при 202—203°. Остаток 0,2 г.

*Окисление 5-метил-4,4-дихлоргептадиена-2,5.* К смеси 15 г дихлорида и 140 мл воды при непрерывном перемешивании в течение 20 часов маленькими порциями добавлялось 99,8 г мелко растертого марганцевокислого калия при 5—8°. На следующий день перекись марганца отфильтровывалась и многократно промывалась горячей водой. Водный раствор солей выпаривался досуха на водяной бане. Остаток подкислялся концентрированной соляной кислотой. Органические кислоты тщательно экстрагировались эфиром, высушивались

сульфатом магния, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 6,6 г уксусной кислоты; т. кип. 46—49° при 60 мм; 106—109° при 680 мм.

Найдено %: Ag 65,3

$C_5H_8O_2Ag$ . Вычислено %: Ag 64,7.

Из остатка получена пировиноградная кислота, семикарбазон которой плавится при 196° (из спирта). По литературным данным, т. пл. его 200° [6].

### В ы в о д ы

1. Показано, что при гидрохлорировании метилэтилвинилэтинилкарбинола (V) или метилэтилвинилэтинилхлорметана (VI) при 55—60° единственным продуктом реакции является 1,2,3-триметилциклопентен-1-он-5-(VIII).

2. Установлено, что при образовании циклопентенона (VIII) в случае гидрохлорирования метилэтилвинилэтинилкарбинола и метилэтилвинилэтинилхлорметана промежуточным соединением в основном является дихлорид (IX), а при гидрохлорировании 5-метил-1,5-гептадиен-3-ина дихлориды (IX) и (XII).

3. Показано, что гидрохлорированием при более низких температурах (18—20°) можно выделить промежуточные хлорсодержащие соединения (IX) и (XII).

4. Изучены некоторые превращения дихлоридов (IX) и (XII), а также монохлорида (VI).

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 26 VI 1963

Ս. Չ. Վարդանյան, Գ. Ս. Մուսախանյան և Լ. Չ. Ավետյան

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

XLVII: Մեթիլէթիլվինիլէթիլէթիլկարբինոլի, մեթիլէթիլվինիլէթիլէթիլքլորմեթանի և 5-մեթիլ-1,5-հեպտադիեն-3-ինի ճիզրոքլորումը

### Ա մ փ ո Վ ո ի մ

Ներկա աշխատանքում մանրամասն ուսումնասիրված է մեթիլէթիլվինիլէթիլէթիլկարբինոլին, մեթիլէթիլվինիլէթիլէթիլքլորմեթանին և 5-մեթիլ-1,5-հեպտադիեն-3-ինին թլորաջրածնի միացման կարգն ու ուղղութիւնը: Պարզված է, որ մեթիլէթիլվինիլէթիլէթիլկարբինոլի և խիտ թլորաջրածնական թթվի խոնորդը ալյումինիումի թլորիդի ներկայութեամբ 55—60° խոննելիս ռեակցիայի միակ պրոդուկտը հանդիսանում է 1,2,3-տրիմեթիլցիկլոպենտեն-1-ոն-5-ը (VIII): Նույն պայմաններում մեթիլէթիլվինիլէթիլէթիլքլորմեթանը նույնպես ենթարկվում է ցիկլիզացիայի և ստացվում է ցիկլոպենտենոն (VIII): Հստ

երևույթին ռեակցիայի սկզբում առաջանում է մեթիլէթիլվինիլէթինիլըլոր-մեթան (VI), ապա քլորաջրածնի երկրորդ մոլեկուլը միանում է վինիլէթինիլ ռադիկալին 1,4-դիրքում, այնպես որ քլորը միանում է շրորորդ ածխածնի ատոմին: Գոյացած միջանկյալ ալլենային դիքլորիդը (IX) ենթարկվում է հիդրոլիզի, առաջացնելով սպասվող դիվինիլ- կամ  $\alpha$ -քլորվինիլկետոնը: Վերջինս փորձի պայմաններում ենթարկվում է ցիկլիզացիայի, առաջացնելով ցիկլոպենտենոն (VIII): Մեթիլէթիլվինիլէթինիլկարբինոլն ավելի ցածր շերմաստիճանում (18—20°) հիդրոքլորելիս մեզ հաջողվեց անշատիկ դիքլորիդ (IX)՝ Այդ կառուցվածքն ապացուցված է օքսիդացմամբ. անշատված է քաղախաթթու և մեթիլէթիլըլորքաղախաթթու:

Պետք է նշել, որ ալլենային դիքլորիդը իզոմերիզացիայի և հիդրոքլորման չի ենթարկվում, սակայն ռեակցիայի մեջ է մտնում դիմեթիլ- և դիէթիլամինների հետ, առաջացնելով համապատասխան ամիններ (X): Դիքլորիդը մեթանոլի և էթանոլի հետ կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ տաքացնելիս առաջանում են համապատասխան եթերները: 5-Մեթիլ-1,5-հեպտադիեն-3-ին-ը սենյակի շերմաստիճանում հիդրոքլորելիս մոնոքլորիդի (VI) և ցիկլոպենտենոնի (VIII) նման առաջացնում է դիքլորիդ (XII), որը ցիկլիզացիայի ենթարկելիս տալիս է ցիկլոպենտենոն (VIII): Այդ դիքլորիդի կառուցվածքն ապացուցված է օքսիդացմամբ: Անշատված է մեծ քանակությամբ քաղախաթթու և պիրոխաղողաթթու:

Անհրաժեշտ է նշել, որ կարբինոլի (V) և մոնոքլորիդի (VI) հիդրոքլորումով, բացի նշված պրոդուկտներից, առաջանում է նաև դիենին (VII): Այսպիսով, հնարավոր է, որ կարբինոլից (V) և մոնոքլորիդից (VI) ցիկլոպենտենոն գոյանում է նաև միջանկյալ պրոդուկտ՝ դիենինի առաջացմամբ: Վերջինիս քլորաջրածնի առաջին մոլեկուլը միանում է ինչպես 1,4- այնպես էլ 5,6- դիրքում: Քլորաջրածնի երկրորդ մոլեկուլը միանում է միջանկյալ մոնոքլորիդին այնպես, որ բերում է դիքլորիդների (IX) և (XII) գոյացման: Ցույց է տրված, որ փորձի պայմաններում այդ երկու դիքլորիդները (IX) և (XII) ենթարկվում են ցիկլիզացիայի, առաջացնելով ցիկլոպենտենոն (VIII):

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, Г. А. Мусаханян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 19 (1963).
2. И. Н. Назаров, Я. М. Янбииков, Изв. АН СССР, ОХН 1943, 389.
3. И. Н. Назаров, Я. М. Янбииков, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 66.
4. И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, ОХН 1938, 695.
5. Bellsteins Handbuch 2, 306 (1918).
6. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 564.