

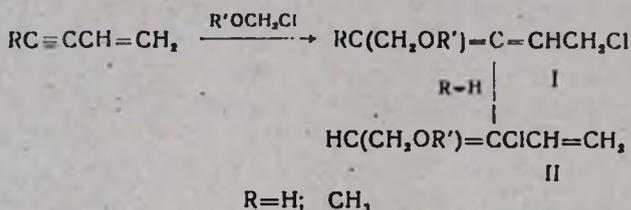
С. А. Вартянян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян

Химия винилацетилена

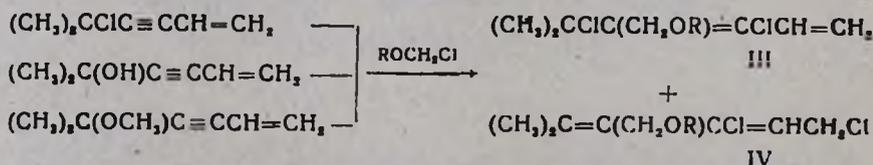
XLVIII. Порядок присоединения хлорметиловых эфиров к изопропенилацетилену и некоторые превращения полученных алкоксихлоридов

Реакция присоединения различных молекул к винилацетиленовым системам была предметом многих исследований [1]. Установлено, что порядок и направленность реакции присоединения к ениновым соединениям зависят как от структуры винилацетиленовых систем, так и от строения и природы атакующего реагента.

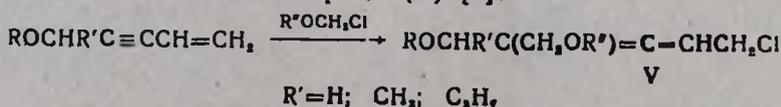
Показано также, что хлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка или хлористого висмута присоединяются к винилацетилену и пропилвинилацетилену в положении 1,4 с образованием соответствующих алленовых хлоридов (I) [2, 3]. При этом установлено, что в случае винилацетилена образовавшиеся алленовые хлориды (I) в условиях эксперимента подвергаются изомеризации с образованием диеновых хлоридов (II), а хлориды, образовавшиеся присоединением хлорметиловых эфиров к пропилвинилацетилену, в этих условиях не способны подвергаться изомеризации:



Было показано также, что хлорметиловые эфиры присоединяются к диметилвинилэтинилхлорметану [4], диметилвинилэтинилкарбинолу и его метилому эфиру [5] таким образом, что во всех случаях образуются смеси двух изомерных дихлоридов (III, IV):



Однако присоединение хлорметиловых эфиров к эфирам первичных и вторичных винилацетиленовых спиртов идет нормально и получают только алленовые алкоксихлориды (V) [5]:



Экспериментальная часть

Присоединение хлорметилового эфира к изопропенилацетилену. К смеси 33 г изопропенилацетилена [6], 75 мл сухого эфира, 2 г свежеплавленного хлористого цинка и незначительного количества пирогаллола при 10–12° по каплям добавлен 41 г хлорметилового эфира. Реакционная смесь перемешивалась еще 12 часов при 12°. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получен 31 г (42,4%) смеси трех изомерных алкоксихлоридов (VI, VII, VIII, R=CH₃), остаток—9 г смолы. Разделение изомерных хлоридов осуществлялось на колонке (60,0×3,0 см), заполненной окисью алюминия для хроматографии второй степени активности. В качестве элюента взята смесь диэтилового эфира и бензола в соотношении 1:3.

Разделение контролировалось методом тонкослойной хроматографии с незакрепленным слоем окиси алюминия [7]. После хроматографической очистки три фракции имели следующие константы: I фракция 8 г (25,7%) является 3-хлор-3-метил-5-метоксипентином-1 (VIII); с аммиачным раствором нитрата серебра дает ацетиленид; т. кип. 47° при 5 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,9962. MR_D найдено 40,43; вычислено 39,03.

Найдено %: Cl 24,35; 24,20
C₈H₁₁OCl. Вычислено %: Cl 24,23.

II фракция 10 г (32,2%) является 2-метил-3-хлор-5-метоксипентадиеном-1,3 (VII); т. кип. 55° при 5 мм; n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 1,0041. MR_D найдено 40,85; вычислено 40,10.

Найдено %: Cl 24,52; 24,12
C₇H₁₁OCl. Вычислено %: Cl 24,23.

III фракция 13 г (42,1%) является 1-хлор-2-метил-5-метоксипентадиеном-2,3 (VI); т. кип. 63° при 4 мм; n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 1,0670. MR_D найдено 39,32; вычислено 40,10.

Найдено %: Cl 24,32; 24,21
C₇H₁₁OCl. Вычислено %: Cl 24,23.

Присоединение хлорметилэтилового эфира к изопропенилацетилену. Вышеописанным способом из 33 г изопропенилацетилена и 47 г хлорметилэтилового эфира в эфирном растворе в присутствии 2 г хлористого цинка и пирогаллола получено 47 г (58,5%) смеси трех изомерных хлоридов (VI, VII, VIII, R=C₂H₅).

После вторичной перегонки изомеры имели следующие константы: I фракция 9 г (19,1%)—3-хлор-3-метил-5-этоксипентин-1 (VIII); т. кип. 65–66° при 11 мм; n_D^{20} 1,4592; d_4^{20} 0,9732. MR_D найдено 44,96; вычислено 43,65.

Найдено %: Cl 22,05; 22,19
C₉H₁₃OCl. Вычислено %: Cl 22,12.

II фракция 19 г (40,4%) — 2-метил-3-хлор-5-этоксипентадиен-1,3 (VII); т. кип. 71—73° при 10 мм; n_D^{20} 1,4653; d_4^{20} 0,9840. M_{RD} найдено 45,02; вычислено 44,72.

Найдено %: Cl 22,26; 22,49

$C_8H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 22,12.

III фракция 19 г (40,4%) — 1-хлор-2-метил-5-этоксипентадиен-2,3 (VI); т. кип. 82—84° при 10 мм; n_D^{20} 1,4781; d_4^{20} 1,0026. M_{RD} найдено 46,26; вычислено 44,72.

Найдено %: Cl 22,53; 22,31

$C_8H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 22,12.

Окисление 1-хлор-2-метил-5-метоксипентадиена-2,3 (VI, R = CH₃). К смеси 8 г хлорида и 70 мл воды при интенсивном перемешивании добавлено по порциям 28,5 г порошкообразного перманганата калия в течение 3 часов. Температура смеси поддерживалась в пределах 5—8°. На следующий день окись марганца отфильтрована и промыта несколько раз горячей водой, фильтрат экстрагирован эфиром. Из экстракта нейтральных продуктов получен монохлорацетон, т. кип. 114—116° при 680 мм; семикарбазон, т. пл. 147°. Константы совпадают с литературными данными [8]. Водный раствор солей органических кислот выпарен на водяной бане досуха. Соли подкислены соляной кислотой (~10 мл), тщательно экстрагированы эфиром и высушены сульфатом магния. Получено 2 г метоксиуксусной кислоты; т. кип. 78° при 5 мм; n_D^{20} 1,4185 [9].

Молекулярный вес (титрованием) найдено 89,94; вычислено 90.

Изомеризация 1-хлор-2-метил-5-метоксипентадиена-2,3 (VI, R = CH₃). Смесь 5 г 1-хлор-2-метил-5-метоксипентадиена-2,3 в 15 мл эфира, 15 мл 18%-ной соляной кислоты и 2 г однохлористой меди перемешивалась на водяной бане при 30—40° в течение 6 часов. Реакционная масса промыта водой, и эфирный экстракт высушен сульфатом магния. Получено 3,9 г 2-метил-3-хлор-5-метоксипентадиена-1,3 (VII, R = CH₃); т. кип. 55° при 5 мм; n_D^{20} 1,4731.

2-Метил-5-метоксипентадиен-2,3-ол-1 (IX). Смесь 7 г хлорида (VI, R = CH₃) и 50 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятилась при интенсивном перемешивании при 95° в течение 12 часов. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 5,9 г (96,4%) 2-метил-5-метоксипентадиен-2,3-ола-1; т. кип. 87—89° при 4 мм; n_D^{20} 1,4825; d_4^{20} 1,0016. M_{RD} найдено 36,76; вычислено 36,42.

Найдено %: C 65,84; H 9,41

$C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: C 65,62; H 9,37.

3-Метил-5-метоксипентин-1-ол-3 (X). Из 6 г 3-метил-3-хлор-5-метоксипентина-1 (VIII, R = CH₃) и 50 мл 15%-ного водного раствора

карбоната калия вышеописанным способом получено 4,8 г (90,5%) 3-метил-5-метоксипентин-1-ола-3 (X); т. кип. 67—68° при 5 мм; n_D^{20} 1,4620; d_4^{20} 1,0407. MR_D найдено 36,50; вычислено 35,69.

Найдено %: С 65,72; Н 9,82
 $C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: С 65,62; Н 9,37.

2-Метил-5-метоксипентанол-1 (XI). 2,5 г 2-метил-5-метоксипентадиен-2,3-ола-1 (IX) гидрировались в растворе 15 мл сухого этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). При этом поглотилось две молекулы водорода. После удаления растворителя получено 2,1 г (83,3%) 2-метил-5-метоксипентанола-1 (XI); т. кип. 165° при 115 мм; n_D^{20} 1,4260; d_4^{20} 0,8909. MR_D найдено 37,85; вычислено 37,69.

Найдено %: С 63,63; Н 12,12
 $C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: С 63,28; Н 11,96.

3-Метил-5-метоксипентанол-3 (XII). Из 3 г 3-метил-5-метоксипентин-1-ола-3 (X) в 15 мл сухого этилового спирта в присутствии Pt-катализатора вышеописанным способом получено 2,5 г (83,1%) 3-метил-5-метоксипентанола-3 (XII); т. кип. 105—107° при 80 мм; n_D^{20} 1,4130; d_4^{20} 0,7758. MR_D найдено 38,10; вычислено 37,69.

Найдено %: С 63,41; Н 12,15
 $C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: С 63,63; Н 12,12.

1-Диметиламино-2-метил-5-метоксипентадиен-2,3 (XIII). Через смесь 2 г 1-хлор-2-метил-5-метоксипентадиена-2,3 (VI, R=CH₃) и 20 мл сухого эфира пропущен ток сухого газообразного диметиламина до привеса в 2,1 г; смесь оставлена на ночь. Эфирный раствор амина подкислен соляной кислотой. Непрореагировавший хлорид экстрагирован эфиром. Водный слой хлоргидрата амина нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 2 г (93%) 1-диметиламино-2-метил-5-метоксипентадиена-2,3 (XIII); т. кип. 55—56° при 6 мм; n_D^{20} 1,4608; d_4^{20} 0,655. MR_D найдено 49,01; вычислено 48,41.

Найдено %: N 9,35; 9,38
 $C_9H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,03.

Т. пл. пикрата 115° (из спирта).

3-Диметиламино-3-метил-5-метоксипентин-1 (XIV). Из 5 г 3-хлор-3-метил-5-метоксипентина-1 и 30 мл 15%-ного водного диметиламина вышеописанным способом получено 4,1 г (78,1%) 3-диметиламино-3-метил-5-метоксипентина-1 (XIV); т. кип. 56° при 4 мм; n_D^{20} 1,4581; d_4^{20} 0,8866. MR_D найдено 47,55; вычислено 47,34.

Найдено %: N 9,18; 9,24
 $C_9H_{17}ON$. Вычислено %: N 9,03.

В ы в о д ы

1. Хлорметиловые эфиры присоединяются к изопропенилацетилену в положении 1,4 и 3,4. При этом получаются хлориды (VI—VIII), которые были разделены хроматографическим методом.

2. Показано, что алленовый хлорид (VI) изомеризуется в соответствующий диеновый хлорид (VII) как в условиях опыта, так и под действием однохлористой меди в 18⁰/₀-ной соляной кислоте.

3. Изучены некоторые превращения хлоридов (VI) и (VIII).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 26 VI 1963

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոռուկյան, Ս. Ս. Մելիքոնյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

XLVIII: Քլորմեթիլբրոմիդի միացման կարգը իզոպրոպենիլացետիլենին
և ստացված ալիօքսիբրոմիդների մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է իզոպրոպենիլացետիլենին քլորմեթիլբրոմիդի միացման կարգը: Ցույց է տրված, որ միացումը տեղի է ունենում 1,4 և 3,4 դիրքերում: Միացման հետևանքով գոյանում են երեք իզոմերային քլորիդներ (VI, VII, VIII): (VI) քլորիդը 1,4-միացման պրոդուկտն է, որը փորձի պայմաններում իզոմերանալով առաջացնում է (VII) քլորիդը, իսկ (VIII) քլորիդը գոյանում է իզոպրոպենիլացետիլենին քլորմեթիլբրոմիդների 3,4-միացման հետևանքով:

Իզոմերային երեք քլորիդներն իրարից բաժանվում են քրոմատոգրաֆիական եղանակով: Նրանց կառուցվածքները հաստատված են ինֆրակարմիր սպեկտրների միջոցով: Բացի այդ (VI) քլորիդն օքսիդացնելիս ստացված են քլորացետոն և մեթօքսիբացախաթթու, որը նույնպես հաստատում է քլորիդի համար առաջարկված կառուցվածքը:

(VI) և (VIII) քլորիդները հեշտությամբ հիդրոլիզվում են, տալով համապատասխան առաջնային (IX) և երրորդային (X) սպիրտները: Վերջիններիս հիդրմամբ ստացվում են հազեցած սպիրտներ (XI, XII):

(VI) և (VIII) քլորիդները ուակցիայի մեջ են մտնում նաև դիմեթիլամինի հետ, տալով երրորդային ամիններ (XIII) և (XIV)-ը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, Усп. химии 29, 1063 (1960).
2. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 58, 1747 (1936).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 337 (1962).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, ЖОХ 33, 62 (1963).

5. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 499 (1963).
6. W. H. Carothers, Coffman, J. Am. Chem. Soc. 54, 4071 (1932).
7. Э. А. Мистрюков, Collect. Czechosl. Chem. Commun. 28, 2071 (1961); J. Chromatogr. 8, 314 (1962).
8. Словарь орг. соединений 1, ИЛ, Москва, 1949, 422.
9. Словарь орг. соединений 2, ИЛ, Москва, 1949, 598.