

УДК 542.955+547.317.4+547.431.4

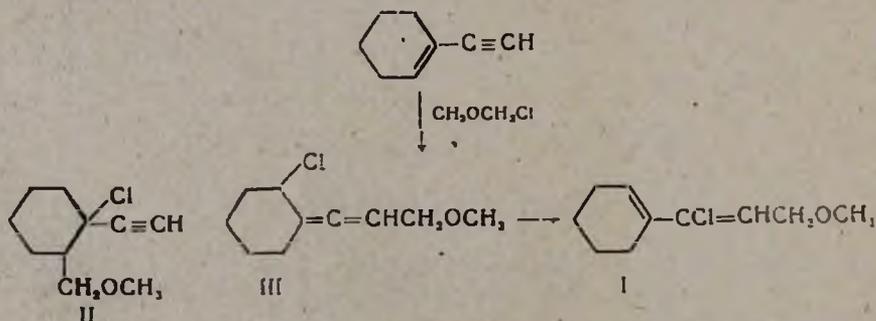
С. А. Вартанян, А. О. Тосунян и Л. М. Косточка

Химия винилацетилену

ЛIX. Присоединение хлорметилового эфира к Δ'-циклогексенилацетилену и некоторые превращения полученных хлоридов

Хлорметилловые эфиры в присутствии хлористого цинка и хлористого висмута присоединяются к винилацетилену в положении 1,4 с образованием алкоксихлоридов алленового ряда, которые в условиях опыта частично изомеризуются в алкоксихлориды диенового ряда [1, 2]. Показано, что хлорметилловые эфиры присоединяются к алкилвинилацетиленам только в положении 1,4 с образованием соответствующих хлоридов алленового ряда, которые не способны изомеризоваться в диеновые хлориды [1, 3]. Установлено также, что в случае изопропенилацетилену присоединение хлорметилловых эфиров протекает в положении 1,4 и 3,4 с образованием смеси трех хлоридов [4].

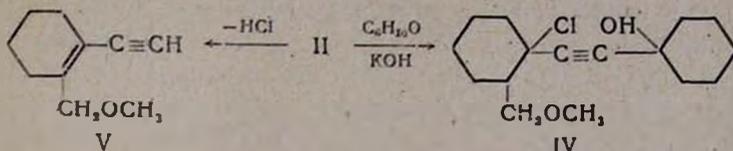
Интересно было изучить порядок и направленность присоединения хлорметилового эфира к Δ'-циклогексенилацетилену. Оказалось, что присоединение приводит к получению смеси хлоридов (I, II). Вероятно, хлорид (I) образуется изомеризацией продукта 1,4-присоединения (III), который в условиях эксперимента полностью превращается в диеновый хлорид (I). Хлориды (I, II), по-видимому, образуются независимо друг от друга, так как отдельным опытом показано, что они в условиях опыта не подвергаются изомеризации. Следовательно хлорид (II) является непосредственным продуктом 3,4-присоединения:



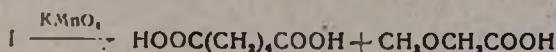
Структуры хлоридов (I и II) доказаны с помощью ИК-спектров и химическим путем. В спектрах поглощения для хлорида (II) найдена характерная частота монозамещенной ацетиленовой связи 3303 см^{-1} , а для хлорида (I) частота сопряженной диеновой связи 1598 см^{-1} .

Хлорид (II) с аммиачным раствором нитрата серебра дает ацетиленид серебра, с циклогексаном в присутствии едкого кали конденса-

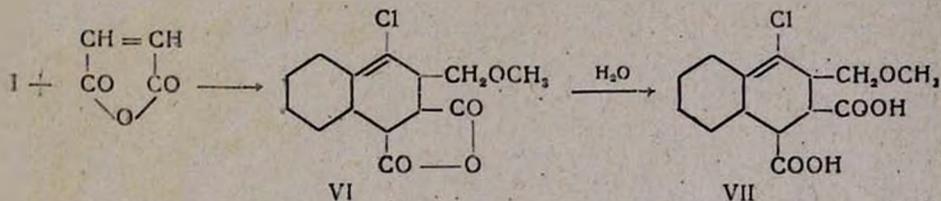
руется, образуя карбинол (IV). Отщеплением хлористого водорода от 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана (II) получается 1-этинил-2-метоксиметил-1-циклогексен (V). В спектре поглощения последнего найдены частоты 3286, 2087 и 1586 см^{-1} :



Окислением хлорида (I) перманганатом калия получены адипиновая и метоксиуксусная кислоты:



Хлорид (I) вступает в реакцию Дилса—Алдера с малеиновым ангидридом, давая соответствующий аддукт (VI). Последний легко гидролизуется с образованием 1-хлор-2-метоксиметил-3,4-дикарбокси- $\Delta^{1(9)}$ -окталиина (VII):



Экспериментальная часть

Присоединение хлорметилового эфира к Δ' -циклогексенилацетилену. К 28 г Δ' -циклогексенилацетилена [5], растворенного в 50 мл сухого эфира, в присутствии 2 г хлористого цинка и пирогаллола при 10—12 добавлено по каплям 22 г хлорметилового эфира. Реакция велась 12 часов. Смесь дважды промыта водой, высушена сульфатом магния. После удаления растворителя получено 26 г (52,9%) смеси двух хлоридов (I, II). Остаток — 12 г смолы. После вторичной перегонки:

I фракция — 10 г (38,4%) 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана (II), т. кип. 54—56°/4 мм; n_D^{20} 1,5180; d_4^{20} 1,0485. M_{RD} найдено 53,85; вычислено 50,69. Найдено %: Cl 19,37. $C_{10}H_{15}ClO$. Вычислено %: Cl 19,03.

С аммиачным раствором азотнокислого серебра дает белый осадок ацетиленида серебра.

II фракция — 16 г (61,6%) 1- Δ' -циклогексенил-1-хлор-3-метоксипропена (I), т. кип. 87—88°/3 мм; n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,0652. M_{RD} найдено 53,22; вычислено 51,76. Найдено %: Cl 19,31. $C_{10}H_{15}ClO$. Вычислено %: Cl 19,03.

Окисление 1- Δ' -циклогексенил-1-хлор-3-метоксипропена (I). К смеси 7 г хлорида (I) и 100 мл воды при интенсивном перемешивании добавлено маленькими порциями 23,5 г перманганата калия. Температура смеси поддерживалась в пределах 5—8°. На следующий день продукт отфильтрован, перекись марганца промыта несколько раз горячей водой. Водный слой солей органических кислот выпарен на водяной бане досуха. Соли кислот обработаны концентрированной соляной кислотой до кислой реакции (10 мл). Органические кислоты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. После удаления растворителя отогнана метоксиуксусная кислота, т. кип. 95—97°/12 мм; n_D^{20} 1,4181 [6]. После ее отгонки выпали кристаллы адипиновой кислоты, т. пл. 148° (из спирта).

Температура плавления пробы смешения с известным образцом депрессии не дала.

1-Хлор-2-метоксиметил-3,4-дикарбокси- $\Delta^{1(9)}$ -окталин (VII). Смесь 14 г хлорида (I), 10 г малеинового ангидрида и 16 г ацетона нагревалась на водяной бане при 50° в течение 2 часов. После охлаждения ацетон удален в вакууме водоструйного насоса. К остатку добавлено 25 мл воды. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 3 часов. После охлаждения выпали белые кристаллы 1-хлор-2-метоксиметил-3,4-дикарбокси- $\Delta^{1(9)}$ -окталина (VII). Кристаллы отфильтрованы, промыты эфиром. Получено 18 г вещества (79,3%), т. пл. 192°. Найдено %: Cl 11,89; C 55,42; H 6,10. $C_{14}H_{19}ClO_5$. Вычислено %: Cl 11,73; C 55,53; H 6,28.

Конденсация 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана (II) с циклогексаноном. К смеси 20 г порошкообразного едкого кали и 12 г хлорида (II) в 150 мл сухого эфира при комнатной температуре добавлено по каплям 7 г свежеперегнанного циклогексанона. Реакционная масса перемешивалась 12 часов. Продукт гидролизован водой (25 мл), экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 10,2 г (55,9%) карбинола (IV), т. кип. 136—138°/3 мм; n_D^{20} 1,5370; при стоянии закристаллизовался, т. пл. 46° (из бензола). Найдено %: C 67,51; H 8,92. $C_{16}H_{25}ClO_2$. Вычислено %: C 67,48; H 8,78.

Отщепление хлористого водорода от 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана (II). 12 г едкого кали растворено в 20 мл этилового спирта при нагревании на водяной бане. После охлаждения к смеси добавлено по каплям 7 г 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана, причем наблюдалось саморазогревание смеси. Смесь кипятилась на водяной бане при интенсивном перемешивании в течение 10 часов. Хлористый калий отфильтрован, промыт эфиром. Этанол удален под уменьшенным давлением. Остаток экстрагирован эфиром. После обычной обработки получено 3,5 г (62,2%) 1-этинил-2-метоксиметилциклогексана (V), т. кип. 98—99°/7 мм; n_D^{20} 1,4988; d_4^{20} 0,9050. M_{R_D} найдено 48,01; вычислено 45,35. Найдено %: C 80,32; H 9,02. $C_{10}H_{14}O$. Вычислено %: C 80,00; H 9,03.

В ы в о д ы

Хлорметиловый эфир в присутствии хлористого цинка присоединяется к Δ'-циклогексенилацетилену в положениях 1,4 и 3,4 с образованием 1-хлор-2-метоксиметил-1-этинилциклогексана (II) и 1-Δ'-циклогексенил-1-хлор-3-метоксипропена (I). Изучены некоторые превращения этих хлоридов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 14 V 1964

Ս. Հ. Վաղդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան և Լ. Մ. Կասպյա

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LIX. Քլորմեթիլէթերի միացումը Δ'-ցիկլոհեքսեցիլացետիլէնին և ստացված քլորիդների մի քանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ու մ

Հոդվածում ցույց է տրված, որ քլորմեթիլէթերը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում է Δ'-ցիկլոհեքսեցիլացետիլէնին, առաջացնելով երկու քլորիդների (I և II) խառնուրդ: Ամենայն հավանականությամբ (I) քլորիդը գոյանում է 1,4-միացման պրոդուկտի (III) իզոմերացման հետևանքով, իսկ (II) քլորիդն ստացվում է 3,4-դիրքում քլորմեթիլէթերի միացումով: Ստացված երկու քլորիդների (I և II) կառուցվածքը հաստատված է ինֆրակարմիր սպեկտրների օգնությամբ և քիմիական փոխարկումների միջոցով: Այսպես, (II) քլորիդը արծաթի նիտրատի ամոնիակային լուծույթի հետ գոլացնում է ացետիլլենիդ, իսկ հիմքի ներկայությամբ կոնդենսվում է ցիկլոհեքսանոնի հետ, գոլացնելով համապատասխան (IV) կարբինոլը: 1-Քլոր-2-մեթօքսիմեթիլ-1-էթինիլցիկլոհեքսանից (II) քլորազրթին պոկելիս ստացվում է 1-էթինիլ-2-մեթօքսիմեթիլցիկլոհեքսեն (V): Մյուս կողմից (I) քլորիդը կալիումի պերմանգանատով օքսիդացնելիս ստացվել են ադիպինաթթու և մեթօքսիքացախաթթու: Բացի դրանից, (I) քլորիդը մալեինաՆիդրիդի հետ տալիս է (VI) ադուկտ, որը ջրով հեշտությամբ հիդրոլիզվելով գոլացնում է 1-քլոր-2-մեթօքսիմեթիլ-3,4-դիկարբօքի-Δ¹⁽⁹⁾-օկտալին (VII):

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. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 58, 1747 (1936).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 499 (1963).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 184 (1964).
5. S. C. Hamlet, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. 1951, 2652.
6. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 598.