

УДК 542.955+547.317.4+547.431.4

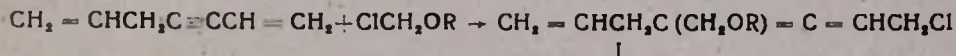
С. А. Вартанян и Ф. В. Дангян

Химия винилацетилена

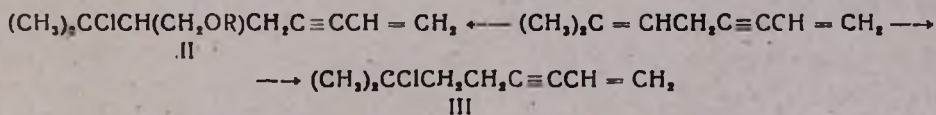
LVIII. Присоединение α -хлорэфиров к аллилвинилацетилену и винилпренилацетилену и некоторые превращения полученных хлоридов

Присоединение α -хлорэфиров к олефинам и диолефинам явилось предметом многих исследований [1]. Показано, что к винилацетиленам α -хлорэфиры присоединяются по винилэтинильному радикалу в положении 1,4 [2], а к дивинилацетиленовым системам в положении 1,2 по замещенной винильной группе [3].

Представляло интерес изучить порядок и направленность присоединения α -хлорэфиров к винилалдилацетиленам. Оказалось, что алкилхлорметилловые эфиры в присутствии хлористого цинка в растворе сухого эфира присоединяются к винилаллилациетилену в положении 1,4 по винилэтинильному радикалу с образованием 1-хлор-4-алкоксиметилгептатриена-2,3,6 (I):

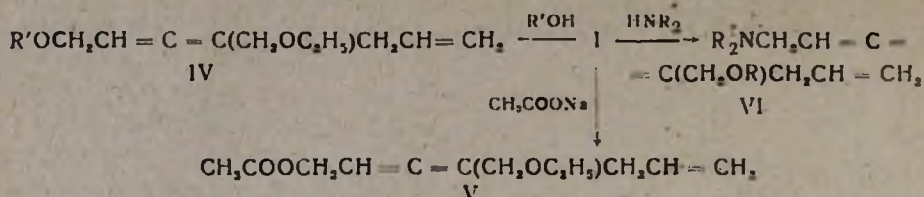


Однако, в описанных условиях это присоединение протекает исключительно по замещенной двойной связи винилпренилацетилена. При этом кроме основного продукта реакции: 2-хлор-2-метил-3-алкоксиметил-7-октен-6-ина (II) — в незначительном количестве образуется также известный хлорид (III), по-видимому, присоединением образовавшегося в условиях реакции хлористого водорода к винилпренилацетилену:

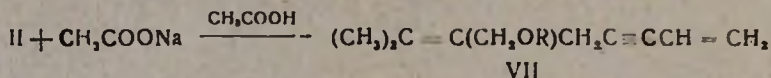


ИК-спектры свидетельствуют в пользу указанного строения хлоридов (I, II). В хлориде (I) обнаружены частоты (1952, 1643 и 3075 см^{-1}), свидетельствующие о наличии алленовой группировки и незамещенной винильной группы. В хлориде (II) обнаружены частоты поглощения незамещенной винильной группы, сопряженной с тройной связью (2216, 1610, 3072 и 1649 см^{-1}).

При нагревании хлорида (I) с метиловыми и этиловыми спиртами в присутствии порошкообразного сухого едкого кали образуются соответствующие эфиры (IV). 1-Хлор-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 вступает в реакцию с ацетатом натрия в растворе уксусной кислоты и дает 1-ацетокси-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 (V). При действии аминов на хлорид (I) получают ожидаемые амины (VI):



При попытке провести реакцию замещения хлора в хлориде (II) вместо ожидаемых продуктов всегда получается диенин (VII):



Экспериментальная часть

Исходные углеводороды, константы которых совпали с литературными данными [4], получены известным способом.

Получение хлоридов. К смеси 100 мл сухого эфира, 0,2 моля соответствующего хлорметилового эфира и 1 г свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка при комнатной температуре и перемешивании в течение 20 минут по каплям прибавлено 0,2 моля соответствующего углеводорода. После перемешивания в течение 6 часов реакционная масса оставлена на ночь. На следующий день перемешивание продолжалось еще 6 часов. Продукт реакции промыт водой, экстрагирован эфиром, высушен хлористым кальцием и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме.

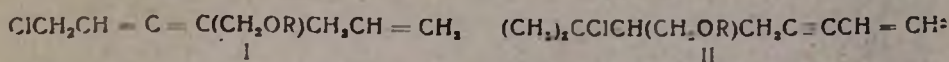
Надо отметить, что при присоединении хлорэфиров к винилпирриллацетилену наряду с основным продуктом получается в незначительном количестве также хлорид (III); т. кип. 69°/2 мм; n_D^{20} 1,4830, что совпадает с литературными данными [5].

Константы полученных хлоридов приведены в таблице.

1-Метокси-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6. Смесь 6 г хлорида (I, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$) и 4 г едкого кали в 50 мл метилового спирта нагревалась в течение 8 часов при кипении смеси (63°). После отгонки основной части метанола смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. Эфир отогнан и остаток перегнан в вакууме. Получено 3,6 г (58,5%) эфира, т. кип. 82°/10 мм; n_D^{20} 1,4915; d_4^{20} 0,9319. M_{RD} найдено 56,58; вычислено 54,88. Найдено %: С 72,37; Н 9,96. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено %: С 72,52; Н 9,88.

1-Этокси-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 (IV, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$). Из 5 г хлорида, 40 мл этилового спирта в присутствии 3 г едкого кали вышеописанным способом получено 3,2 г (60,9%) эфира, т. кип. 85—86°/9 мм; n_D^{20} 1,4996; d_4^{20} 0,9181. M_{RD} найдено 62,72; вычислено 59,50. Найдено %: С 73,84; Н 9,94. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Вычислено %: С 73,47; Н 10,21.

Таблица



№	R	Выход, %	Т. кип. в °C/мм	Молекуляр- ные формулы	n_D^{20}	d_4^{20}	M_R		Cl в %	
							вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но
I	CH ₃	37,4	80—81/9	C ₉ H ₁₃ ClO	1,4962	1,007	48,87	50,05	20,57	20,23 20,37
I	C ₂ H ₅	36,5	97—98/10	C ₁₀ H ₁₅ ClO	1,4900	0,9961	53,48	54,14	19,03	19,00 18,66
I	C ₄ H ₉	32,8	98/2	C ₁₂ H ₁₉ ClO	1,4840	0,9672	62,72	63,45	16,55	17,07 16,54
II	CH ₃	54,8	86/2	C ₁₁ H ₁₇ ClO	1,4832	0,9747	57,08	58,78	17,71	17,83 17,69
II	C ₂ H ₅	53,8	93—94/2	C ₁₂ H ₁₉ ClO	1,4800	0,9690	61,66	62,91	16,55	16,60 16,38
II	C ₄ H ₉	63,2	108/1	C ₁₄ H ₂₃ ClO	1,4770	0,9469	70,89	72,38	14,64	14,47 14,74

1-Ацетокси-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 (V). Из 5,5 г хлорида (I), 5 г ацетата натрия и 40 мл уксусной кислоты обычным способом (30 часов при 96—98°) получено 4,7 г (75,9%) ацетата (V), т. кип. 85—86°/1 мм; n_D^{20} 1,4732; d_4^{20} 0,9811. M_R найдено 60,06; вычислено 59,51. Найдено %: C 68,33; H 8,40. C₁₂H₁₈O₃. Вычислено %: C 68,57; H 8,57.

1-Диметиламино-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 (VI, R=C₂H₅, R''=CH₃). Через смесь 4 г хлорида (I, R=C₂H₅) и 40 мл сухого эфира пропущен газообразный диметиламин (привес 2,5 г). Смесь в закрытом сосуде оставлена на 4 дня. Избыток амина удален в вакууме, раствор подкислен соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Органические основания высалены поташом, экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 2 г (47,9%) амина (VI), т. кип. 95—96°/1 мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 0,9417. M_R найдено 58,21; вычислено 61,79. Найдено %: N 7,18. C₁₂H₂₁NO. Вычислено %: N 7,18.

1-Диэтиламино-4-этоксиметилгептатриен-2,3,6 (VI, R=R''=C₂H₅). Из 16 г хлорида (I, R=C₂H₅) и 2,5 г диэтиламина вышеописанным способом получено 10,5 г (54,7%) амина (VI, R=C₂H₅, R''=C₂H₅), т. кип. 120°/9 мм; n_D^{20} 1,4766; d_4^{20} 0,9710. M_R найдено 72,26; вычислено 71,03. Найдено %: N 6,38. C₁₄H₂₅NO. Вычислено %: N 6,28.

1-Диметиламино-4-бутоксиметилгептатриен-2,3,6 (VI, R=C₄H₉, R''=CH₃). Из 4 г хлорида (I, R=C₄H₉) и 2 г диметиламина

получено 2,5 г (60%) амина (VI, $R=C_4H_9$, $R''=CH_3$), т. кип. $101^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,4695; d_4^{20} 0,8570. MR_D найдено 72,54; вычислено 71,03. Найдено %: N 6,21. $C_{14}H_{25}NO$. Вычислено %: N 6,28.

1-Фениламино-4-этоксиметилгептаприен-2,3,6 (VI, $R=C_2H_5$, $R''=C_6H_5$). Из 6 г анилина и 5 г хлорида (I, $R=C_2H_5$) получено 4 г (65,1%) амина (VI), т. кип. $145-146^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 0,9917. MR_D найдено 78,02; вычислено 76,33. Найдено %: N 6,03. $C_{18}H_{21}NO$. Вычислено %: N 5,75.

Взаимодействие ацетата натрия с 2-метил-2-хлор-3-метоксиметил-7-октен-5-ином. Из 7 г хлорида (II, $R=CH_3$), 6 г ацетата натрия и 50 мл уксусной кислоты известным способом (25 часов, $95-100^\circ$) получено 4 г (70%) 2-метил-3-метоксиметил-2,7-октадиен-5-ина (VII), т. кип. $65^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 0,8760. MR_D найдено 53,01; вычислено 51,70. Найдено %: C 80,00; H 9,59. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 80,48; H 9,14.

При попытке получения эфиров и аминов реакция протекает аналогичным образом, продуктом реакции всегда является диенин (VII).

В ы в о д ы

Хлорметилловые эфиры присоединяются к аллилвинилацетилену в положении 1,4 по винилэтинильному радикалу, а в случае винилпрепилацетилена в положении 1,2 по замещенной винильной группе. Взаимодействием хлоридов (I) со спиртами, аминами и ацетатом натрия получены простые и сложные эфиры и третичные амины соответственно.

При попытке заместить хлор в хлориде (II) другими заместителями происходит отщепление хлористого водорода с образованием диенина (VII).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 18 VI 1964

Ս. Հ. Վարդանյան և Ֆ. Վ. Դանգյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

LVIII. 2-Քլորբրերների միացումը ալիլվինիլացետիլենին և վինիլպրեպիլացետիլենին
և ստացված քլորիդների մի բանի փոխարկումները

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առիթմանքի նպատակն էր պարզել վինիլալիլացետիլենին և վինիլպրեպիլացետիլենին α-քլորբրերների միացման կարգը: Պարզված է, որ չոր բթերում ցինկի քլորիդի ներկալուծված α-քլորբրերները վինիլալիլացետիլենին միանում են 1,4-դիրքում, առաջացնելով 1-քլոր-4-ալկոբութիլհեպ-

տատրին-2,3,6 (I), իսկ վինիլպրենիլացետիլենին միանում են տեղակալված վինիլ խմրի 1,2-դիրքում, առաջացնելով 2-քլոր-2-մեթիլ-3-ալկոքսիմեթիլ-7-ոկտեն-5-ին (II):

Ռեակցիայի պայմաններում վինիլպրենիլացետիլենին միանում է քլորաչրածին, առաջացնելով գրականության մեջ հայտնի (III) քլորիդը: Ինֆրակարմիր սպեկտրները խոսում են հոգուտ ստացված (I, II) քլորիդների կառուցվածքի: Ցուլց է տրված, որ (I) քլորիդը մեթիլալկոհոլի և էթիլալկոհոլի լուծույթում կծու կալիումի ներկալուծված տաքացնելիս առաջանում են համապատասխան եթերներ (IV): Նույն քլորիդը քացախաթթվի լուծույթում ռեակցիայի մեջ մտնելով նատրիումի ացետատի հետ, տալիս է ացետատ (V), իսկ ամինների հետ առաջացնում է համապատասխան ալենալին ամիններ (VI):

Ցուլց է տրված նաև, որ (II) քլորիդը տեղակալման չի ենթարկվում, փորձի պայմաններում նրանից պոկվում է քլորաչրածին, առաջացնելով համապատասխան դիենին (VII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Straus, W. Till, Lieb. Ann. 525, 151 (1936); Մ. Мамедов, ЖОХ 27, 1499 (1957).
2. H. B. Dykstra, J. Am. Chem. Soc. 58, 1747 (1936); С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 337 (1962).
3. С. А. Вартамян, Л. Г. Месропян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 137 (1963).
4. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, К. С. Мингалева, Н. И. Светлова, ЖОХ 31, 3525 (1961).
5. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, ЖОХ 33, 419 (1963).