

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.955 + 547.426.251

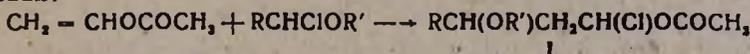
С. А. Вартанян, Ш. А. Геворкян и Ф. В. Дагян

Присоединение α -хлорэфиров к винилацетату

α -Хлорэфиры присоединяются к кратным связям олефинов [1] виниловым эфирам [2], диолефинам [3] и другим непредельным соединениям [4] с образованием ожидаемых γ -хлорэфиров.

О присоединении α -хлорэфиров к винилацетату в литературе нет сведений. Поэтому было интересно уточнить возможность присоединения α -хлорэфиров к винилацетату, что дало бы возможность получить 1-хлор-1-ацетокси-3-алкоксиалканы. Последние могут явиться хорошими исходными соединениями для органического синтеза.

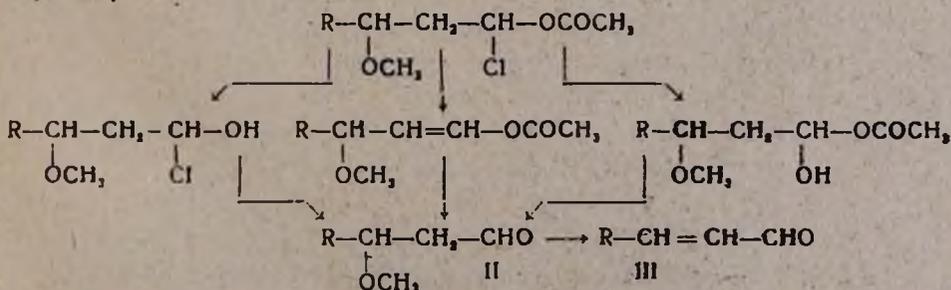
Оказалось, что α -хлорэфиры в присутствии хлористого цинка в растворе эфира присоединяются к винилацетату по правилу Марковникова с образованием ожидаемых хлорэфиров (I). Последние в условиях эксперимента, по-видимому, подвергаются частичной теломеризации с образованием неперегоняющегося теломера, который нами не исследован:



Показано, что 1-хлор-1-ацетокси-3-метоксибутан при перемешивании в растворе с 5—10%-ным раствором бикарбоната натрия гидролизом и отщеплением метанола переходит в кротоновый альдегид (III, R = CH₃). Аналогично протекает гидролиз 1-хлор-1-ацетокси-3-метоксигексана, однако, при этом кроме 3-пропилакролеина (III, R = C₃H₇) удалось выделить и промежуточный β -метоксигексаналь (II, R = C₃H₇).

Показано, что при нагревании β -метоксигексаняля (II, R = C₃H₇) с *l*-толуолсульфокислотой отщеплением метанола получается 3-пропилакролеин.

Химизм образования альдегидов (II) можно представить следующим образом:

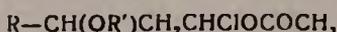


Экспериментальная часть

α -Хлорэфиры синтезированы известным способом [5] и без очистки введены в реакцию.

Присоединение α -хлорэтиловых эфиров к винилацетату. К смеси 0,4 моля α -хлорэфира, 150 мл этилового эфира и 1 г безводного хлористого цинка при перемешивании при температуре 5—10° в течение 30 минут прибавлялось 0,4 моля свежеперегнанного винилацетата. Реакционная масса перемешивалась в течение 7—10 часов при комнатной температуре. Затем прибавлялось небольшое количество воды, смесь экстрагировалась эфиром и сушилась над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица



I		Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярные формулы	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ Сl в %	
R	R'						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	CH ₃	57	59—60/3	C ₇ H ₁₃ ClO	1,081	1,4275	42,84	42,69	10,56	19,66
CH ₃	C ₂ H ₅	47	69—71/4	C ₈ H ₁₅ ClO	1,046	1,4260	47,62	47,31	18,67	18,25
CH ₃	C ₃ H ₇	63	79—81/4	C ₉ H ₁₇ ClO	1,023	1,4273	52,30	51,93	17,42	17,02
CH ₃	C ₄ H ₉	55	93—95/2	C ₁₀ H ₁₉ ClO	1,015	1,4307	56,69	56,54	16,45	15,95
C ₂ H ₅	CH ₃	50	77—79/1	C ₈ H ₁₇ ClO	1,046	1,4340	51,93	51,93	17,30	17,02
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	50	88—89/3	C ₁₀ H ₁₉ ClO	1,025	1,4342	56,53	56,54	15,78	15,95

Гидролиз 1-хлор-1-ацетокси-3-метоксибутана. Смесь 16 г 1-хлор-1-ацетокси-3-метоксибутана и 50 мл 5%-ного водного раствора бикарбоната натрия перемешивалась в течение 6 часов при 30—31°. Далее смесь охлаждалась, экстрагировалась эфиром, высушивалась хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 4,8 г (77%) кротонового альдегида.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 188—190° (из бензола, петролейного эфира), что совпадает с литературными данными [6]. Найдено %: N 22,43. C₁₀H₁₀N₄O₄. Вычислено %: N 22,40.

Гидролиз 1-хлор-1-ацетокси-3-метоксигексана. Из 8 г хлорида и 40 мл 10%-ного бикарбоната натрия в течение 3,5 часов при 60—65° вышеописанным способом после вторичной перегонки получены 2 фракции: I — (III, R=C₂H₅) 2,2 г (35%) т. кип. 53°/23 мм; n_D^{20} 1,4370.

2,4-Дифенилгидразон т. пл. 144—145°. В литературе 144° [7]. Найдено %: N 20,15. C₁₂H₁₄N₄O₄. Вычислено %: N 20,14.

II (V, R=C₂H₅) 1,6 г (42,6%), т. кип. 74°/25 мм; n_D^{20} 1,4240. Найдено %: C 64,91; H 10,37. C₇H₁₄O₂. Вычислено %: C 64,61; H 10,76.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 139—140°. Найдено %: N 10,28, C₁₃H₁₅N₄O₅. Вычислено %: N 18,06.

Отщепление метанола. 1,5 г 3-метоксигексанола (II, R=C₃H₇) нагревались с несколькими кристаллами *n*-толуолсульфокислоты в течение 30 минут, при 50°. Перегонкой в вакууме получено 0,8 г альдегида (III, R=C₃H₇), константы которого хорошо совпадали с константами 3-пропилакролеина. 2,4-Динитрофенилгидразон не дал депрессии температуры плавления в смеси с динитрофенилгидразоном 3-пропилакролеина, полученного в предыдущем опыте.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 5 II 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. 423520 [С. 1935, II, 920]; пат. США 2.024.749 [С. 1936, I, 4071]; Ш. Мамедов, ЖОХ, 27, 1499 (1957); С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 143 (1962).
2. Р. Я. Попова, Т. В. Протопопова, В. Г. Вицюров, А. П. Сколдинов, ЖОХ 34, 114 (1964).
3. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 63 (1962).
4. L. Summers, Chem. Rev. 55, 301 (1955).
5. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Изв. АН АрмССР, ХН, 14, 133 (1961).
6. Словарь органических соединений I. ИЛ Москва, 1949, 578.
7. Th. Curtius, H. Franzen, Lieb. Ann. 390, 89 (1912); 404, 93 (1914).