

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955.3+547.317.4

Присоединение хлорноватистой кислоты
 к дивинилацетиленовым углеводородам

М. Г. Аветян, Л. Л. Никогосян и С. Г. Мацоян

Исследована реакция присоединения хлорноватистой кислоты к 5-метилгексадиен-1,5-ину-3, 5-метилгептадиен-1,5-ину-3 и 1-винилэтинилциклогексену-1. Установлено, что присоединение хлорноватистой кислоты происходит по замещенной двойной связи диенина, и при этом гидроксильная группа направляется к менее гидрогенизированному углероду.

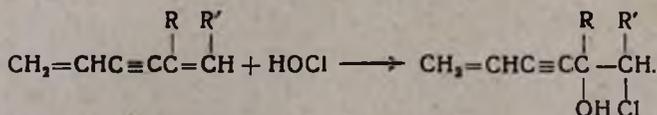
Действием на полученные хлоргидрины едкой щелочью получены соответствующие окиси: 2-метилоксида-1,2-гексен-5-ин-3, 3-метилоксида-2,3-гептен-6-ин-4 и 1-винилэтинилоксида-1,2-циклогексан.

Известно, что присоединение хлорноватистой кислоты к этиленовым углеводородам приводит к образованию хлоргидринов (α -хлорспиртов) — исходных продуктов для синтеза α -окисей.

Петров [1] исследовал реакцию присоединения бромноватистой кислоты к винилацетиленовым углеводородам — винилметилацетилену и винилэтилацетилену и показал, что присоединение происходит только по двойной связи без затрагивания тройной связи.

В связи с нашими исследованиями по синтезу и полимеризации винилацетиленовых систем [2] представляло интерес изучение реакции присоединения хлорноватистой кислоты к дивинилацетиленовым углеводородам с целью получения новых мономерных соединений.

В настоящей работе установлено, что хлорноватистая кислота избирательно присоединяется к двойной связи диенинов с образованием винилацетиленовых хлоргидринов; при этом реакция направляется исключительно к замещенной двойной связи диенина:

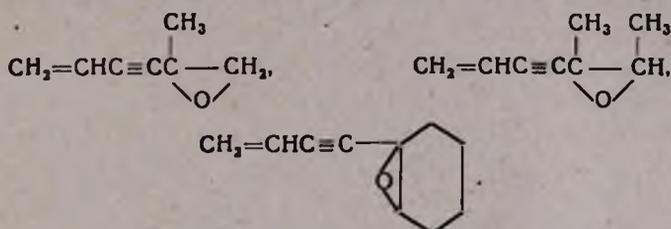


Таким путем из 5-метилгексадиен-1,5-ина-3, 5-метилгептадиен-1,5-ина-3 и 1-винилэтинилциклогексена-1 были получены следующие винилацетиленовые хлоргидрины: 2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ол-2, 3-метил-2-хлоргептен-6-ин-4-ол-3 и 1-винилэтинил-2-хлорциклогексанол-1. Нам не удалось осуществить реакцию присоединения хлорноватистой кисло-

ты к первому представителю диенинов — дивинилацетилену*, что подтверждает протекание реакции по замещенной двойной связи диенина.

Присоединение хлорноватистой кислоты происходит так, что гидроксильная группа становится у менее гидрогенизированного углерода диенина. Строение продуктов присоединения хлорноватистой кислоты к замещенным диенинам подтверждается сравнением физико-химических свойств первых двух хлоргидринов с теми же хлоргидринами, полученными Первеевым и Кудряшовой [3] конденсацией магнийбромвинилацетилена с хлорацетоном и метил- α -хлорэтилкетонем.

Как и следовало ожидать, при действии на полученные хлоргидрины порошкообразного едкого кали в эфирном растворе гладко получают следующие окиси винилацетиленового ряда:



Все полученные хлоргидрины и окиси способны полимеризоваться в присутствии радикальных инициаторов.

Экспериментальная часть

Исходные дивинилацетиленовые углеводороды получали по прописям Назарова и сотрудников [4].

Источником хлорноватистой кислоты служил раствор монохлормочевины, полученный хлорированием водного раствора мочевины в присутствии углекислого кальция до теоретического привеса [5]. Приготовленный таким образом раствор после подкисления обычно содержал 10—13% хлорноватистой кислоты.

Взаимодействие 5-метилгексадиен-1,5-ина-3 с хлорноватистой кислотой. Смесь 60 г диенина, 345 мл свежеприготовленного раствора хлормочевины, 25 мл 20%-ной серной кислоты и 20 мл уксусной кислоты энергично взбалтывалась в закупоренной склянке в течение 3—6 часов при комнатной температуре. По окончании реакции маслянистый слой отделили, а водный слой тщательно экстрагировали эфиром, который добавили к основному продукту. После сушки сульфатом магния эфир отогнали и остаток перегнали в вакууме. Получено 28 г непрореагировавшего диенина и 25 г (49,7% считая на вошедший в реакцию диенин) 2-метил-1-хлоргексен-4-ин-3-ола-2 с т. кип. 72—74°C при 6 мм, n_D^{20} 1,5040, d_4^{20} 1,0876. Найдено %: Cl 24,52, C_7H_9OCl . Вычислено %: Cl 24,54.

* При этом в незначительном количестве образуется дихлоропроизводное дивинилацетилена.

По литературным данным [3] т. кип. 70—71° при 5 мм; n_D^{20} 1,49976, d_4^{20} 1,0816.

Взаимодействие 5-метилгептадиен-1,5-ина-3 с хлорноватистой кислотой. Аналогично предыдущему опыту, из 26 г диенина, 150 мл раствора хлормочевины, 10 мл 20%-ной серной кислоты и 10 мл уксусной кислоты получили 15 г непрореагировавшего диенина и 8 г (48,7% считая на вошедший в реакцию диенин) 3-метил-2-хлоргептен-6-ин-4-ола-3 с т. кип. 59—61° при 2 мм, n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,0566. Найдено %: Cl 22,45. $C_8H_{11}OCl$. Вычислено %: Cl 22,37.

По литературным данным [3] т. кип. 69° при 3,5 мм, n_D^{20} 1,49416, d_4^{20} 1,0606.

Взаимодействие 1-винилэтинилциклогексена-1 с хлорноватистой кислотой. Из 132 г диенина, 400 мл раствора хлормочевины, 25 мл 20%-ной серной кислоты и 20 мл уксусной кислоты получили 74 г непрореагировавшего диенина и 39,5 г (48,7% считая на вошедший в реакцию диенин) 1-винилэтинил-2-хлорциклогексанола-1 с т. кип. 94—95° при 3 мм, n_D^{20} 1,5355; d_4^{20} 1,1060; MR_D найдено 52,032, вычислено 50,103. Найдено %: Cl 19,24. $C_{10}H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 19,22.

Дегидрохлорирование 2-метил-1-хлоргексен-5-ин-3-ола-2. Смесь 15 г хлоргидрина, 65 мл сухого эфира и 25 г порошкообразного едкого кали перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Продукт реакции обработали водой, экстрагировали эфиром и высушили сернокислым магнием. Получено 12 г (72%) 2-метилоксида-1,2-гексен-5-ина-3 с т. кип. 50—52° при 15 мм, n_D^{20} 1,4875; d_4^{20} 0,9260.

По литературным данным [6] т. кип. 50—51° при 15 мм n_D^{22} 1,47394, d_4^{20} 0,9249.

Дегидрохлорирование 3-метил-2-хлоргептен-6-ин-4-ола-3. Дегидрохлорирование осуществлено аналогично предыдущему опыту. Из 5 г хлоргидрина, 30 мл сухого эфира и 10 г едкого кали получено 2,2 г (68,8%) 3-метил-оксида-2,3-гептен-6-ина-4 с т. кип. 60—62° при 14 мм, n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 0,8950.

По литературным данным [6] т. кип. 54—55° при 12 мм, n_D^{20} 1,4881, d_4^{20} 0,9005.

Дегидрохлорирование 1-винилэтинил-2-хлорциклогексанола-1. Из 15 г хлоргидрина, 60 мл сухого эфира и 20 г едкого кали получено 8,4 г (70%) 1-винилэтинил-оксида-1,2-циклогексана с т. кип. 62—64° при 1 мм; n_D^{20} 1,5275, d_4^{20} 1,0089, MR_D найдено 45,2, вычислено 42,95. Найдено %: C 81,25; H 8,37. $C_{10}H_{12}O$. Вычислено %: C 81,04; H 8,16.

**ՀԻՊՈՔԼՈՐԱՅԻՆ ԹԹՎԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ
ԱՍԻԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻՆ**

Ս. Հ. Ավեսյան, Լ. Լ. Նիկողոսյան և Ս. Գ. Մացոյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է 5-մեթիլ-1,5-հեքսադիեն-3-ինին, 5-մեթիլ-1,5-հեպտադիեն-3-ինին, և 1-վինիլէթինիլ-1-ցիկլոհեքսենին հիպոքլորալին թթվի միացման ռեակցիան: Ցուլց է տրված, որ հիպոքլորաթթուն միանում է դիենինի տեղակալված կրկնակի կապին, ընդ որում հիդրոքսիլ խումբը միանում է ավելի քիչ հիդրոգենված ածխածնի ատոմին:

Իրականացնել հիպոքլորաթթվի միացումը դիվինիլացետիլենին՝ մեղջհաջողվեց:

Ստացված քլորհիդրինները կծու կալիումի ներկայությամբ առաջացնում են համապատասխան օքսիդներ՝ 2-մեթիլօքսիդա-1,2-հեքսեն-5-ին-3, 3-մեթիլօքսիդա-2,3-հեպտեն-6-ին-4 և 1-վինիլէթինիլօքսիդա-1,2-ցիկլոհեքսան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, ЖОХ, 24, 803 (1954).
2. С. Г. Мацюк, Н. М. Морляк, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 347 (1963).
3. Ф. Я. Первеев, Н. И. Кудряшова, ЖОХ, 22, 1580 (1952).
4. И. Н. Назаров, Избранные труды, АН СССР, Москва, 1961, 118.
5. Синтезы органических препаратов, ИЛ, Москва, т. 4, 1953, 550.
6. М. С. Малиновский, Окиси олефинов и их производные, Москва (1961), стр. 458