

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955.2+547.413+547.431.4

Исследования в области галоидопроизводных диенов

II. Присоединение алкилхлорметиловых эфиров к 2,3-дихлорбутадиеву-1,3.  
 Синтез 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиенов-1,3

Г. М. Мкрян, Р. А. Казарян, С. А. Акопян и С. Э. Зурабян

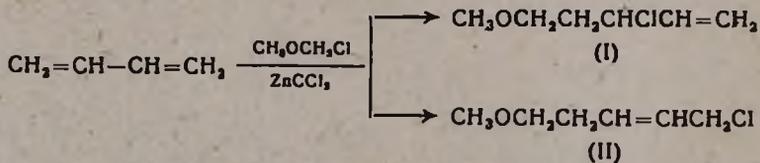
Осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к 2,3-дихлорбутадиеву-1,3 в присутствии хлористого цинка. В результате получены 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2 с выходами 68—79%.

Показано, что действие спиртовых растворов едкого кали на 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2 приводит к легко полимеризующимся 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиенам-1,3. Образование продуктов замещения — диэфиров — происходит при этом в незначительной степени. Получены аддукты синтезированных алкоксидихлорпентадиенов с малеиновым ангидридом.

Все синтезированные соединения — 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2, 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиены-1,3 и их аддукты с малеиновым ангидридом — 3-алкоксиметил-4,5-дихлортетрагидрофталевые кислоты и их ангидриды — описываются впервые.

Каталитическое присоединение хлорэфиров к диеновым соединениям исследовалось многими авторами.

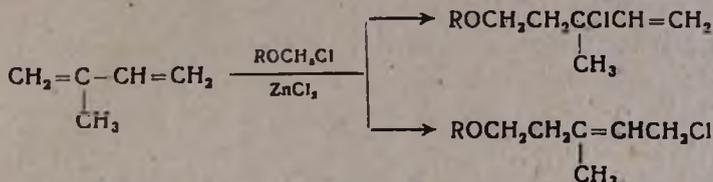
Штраус и Тиль [1] на примере бутадиена-1,3 впервые показали, что диеновые углеводороды под каталитическим влиянием хлористого цинка, сулемы или хлористого олова могут присоединять α-галондэфиры. В результате были выделены два изомерные метоксихлорпентена, являющиеся продуктами 1,2- (I) и 1,4-присоединения (II):



Было показано также, что 5-метокси-3-хлорпентен-1 (I) при перегонке под обыкновенным давлением частично изомеризуется в первичный хлорид — 5-метокси-1-хлорпентен-2 (II).

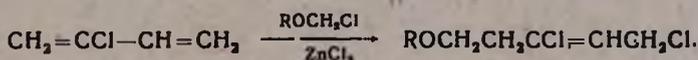
В дальнейшем Пудовик и Арбузов [2] изучали эту реакцию более подробно. Они установили, что в присутствии хлористого цинка (I) образуется на 73—75%, а (II) — только на 25%. Эти продукты устойчивы при комнатной температуре, однако при нагревании до ~140° в присутствии 10% хлористого цинка (I) изомеризуется во (II) на 80—90%. Обратная изомеризация протекает в тех же условиях лишь на 10%.

Позднее Пудовиком и Алтуниной [3] было осуществлено присоединение  $\alpha$ -галогидэфиров к изопрену в присутствии хлористого цинка. Реакция протекает чрезвычайно энергично и приводит к значительному осмолению; удовлетворительные результаты были получены при проведении реакции в растворе диэтилового эфира при охлаждении. Порядок присоединения хлорметилаккиловых эфиров, такой же, как и в случае бутадиена:

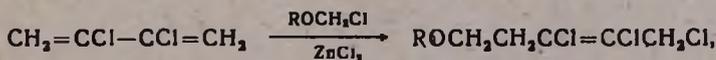


Авторы указывают, что изомеризация продукта 1,2-присоединения в продукт 1,4-присоединения здесь протекает легче, чем при соответствующих продуктах бутадиена.

Вартанян и Тосунян [4] осуществили присоединение алкилхлорметиловых эфиров к хлоропрену. Реакция проводилась при комнатной температуре в присутствии хлористого цинка. В отличие от вышеуказанных примеров, здесь результатом реакции оказался только один продукт — продукт 1,4-присоединения:

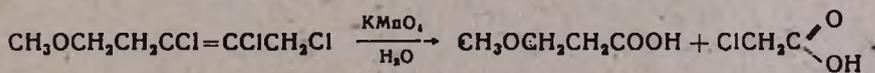


Нами осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к 2,3-дихлорбутадиеву-1,3. В присутствии безводного хлористого цинка при комнатной температуре, без растворителя удается присоединить хлорметиловые эфиры к дихлорбутадиеву. В результате с хорошими выходами (до 79%) образуются продукты 1,4-присоединения — 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2. Образование продуктов 1,2-присоединения — 5-алкокси-2,3,3-трихлорпентенов-1 не наблюдалось.

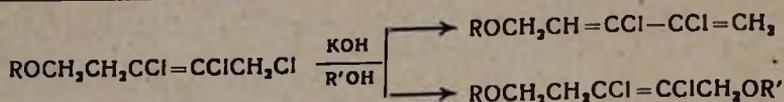


где  $R=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ .

Окисление полученных 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентенов-2 водным раствором перманганата калия дает хлоруксусную и соответствующие алкоксипропионовые кислоты, как например:



Изучение действия спиртовых растворов едкого кали на полученные 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2 показало, что, в отличие от указанных выше продуктов 1,4-присоединения алкилхлорметиловых эфиров к бутадиеву, изопрену и хлоропрену, образующих диэфиры [3—6], в этом случае происходит 1,4-отщепление хлористого водорода с образованием 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиенов-1,3 с выходами до 55%. Соответствующие 1,5-диэфиры образуются в незначительных количествах (около 10%).

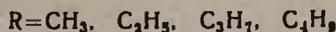
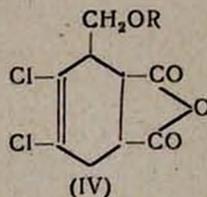
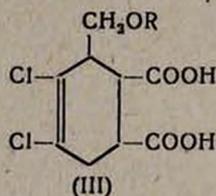


1,4-Отщепление хлористого водорода от соединения, имеющего структуру, подобную 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентенам-2, наблюдалось также при дегидрохлорировании 1,2,3-трихлорбутена-2 [7].

Из 1,5-диалкоксипроизводных выделен и охарактеризован только 1,5-дипропокси-2,3-дихлорпентен-2. Остальные из-за близости температур кипения с исходными хлоридами и их малых количеств не были выделены.

5-Алкокси-2,3-дихлорпентадиены-1,3 при стоянии в течение 2—3 дней при комнатной температуре полимеризуются в мягкие клейкие каучукоподобные продукты.

Конденсацией алкоксидихлорпентадиенов с малеиновым ангидридом получены соответствующие аддукты—3-алкоксиметил-4,5-дихлортетрагидрофталевые кислоты (III) и их ангидриды (IV).



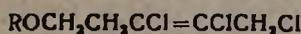
Все полученные соединения, как 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2, так и 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиены-1,3 и их аддукты с малеиновым ангидридом (III и IV) описываются впервые.

### Экспериментальная часть

**5-Алкокси-1,2,3-трихлорпентены-2.** К 0,6 моля алкилхлорметилового эфира с 4 г свежеплавленного порошкообразного хлористого цинка добавлялось по каплям при интенсивном перемешивании при 20—25° 0,5 моля 2,3-дихлорбутадиена-1,3 (т. кип, 40—42° при 80 мм,  $n_D^{20}$  1,4881,  $d_4^{20}$  1,1800; получен разработанным ранее способом [8]), стабилизированного гидрохиноном. Перемешивание продолжалось 14 часов, реакционная смесь оставлялась на ночь, после чего обрабатывалась и промывалась водой. Масляный слой отделялся и сушился хлористым кальцием. При пониженном давлении отгонялся непрореагировавший дихлорбутадиев (3—4 г до 50° при 80 мм). Остаток фракционировался. Выходы, физические константы и анализ на хлор синтезированных 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентенов-2 приведены в таблице 1.

**Окисление 5-метокси-1,2,3-трихлорпентена-2.** К 20,3 г 5-метокси-1,2,3-трихлорпентена-2 в 200 мл воды при перемешивании и

Таблица 1

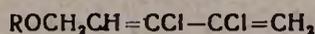


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		% Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	79,1	64,5—66/1,5	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O	1,4915	1,2889	45,76	45,68	52,15	52,26
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74,4	85—87/3	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> O	1,4890	1,2490	50,30	50,30	48,64	48,88
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	71,0	94—95/3	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O	1,4861	1,2001	55,36	54,92	45,82	45,95
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68,5	106—107/3,5	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> O	1,4838	1,1704	59,95	59,53	43,10	43,32

охлаждении снаружи водой добавлялось небольшими порциями 34,8 г перманганата калия. Двоокись марганца отфильтровывалась, промывалась горячей водой. Раствор органических кислот нейтрализовался добавлением раствора едкого кали, смесь упаривалась до суха. Остаток подкислялся концентрированной соляной кислотой, и из полученного раствора органические кислоты экстрагировались эфиром. Эфирный раствор высушивался сульфатом магния, и после удаления эфира фракционировкой из остатка выделены хлоруксусная кислота с т. кип. 185—190°/680 мм, т. пл. 61° и метоксипропионовая кислота с т. кип. 207—210°/680 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4204, что соответствует литературным данным [4].

5-Алкокси-2,3-дихлорпентадиены-1,3. К 0,45 моля едкого кали в 80 мл этилового спирта при перемешивании прибавлялось по каплям 0,3 моля 5-алкокси-1,2,3-трихлорпентена-2, стабилизированного 1—2 г неозона "D". Наблюдалось разогревание смеси; охлаждением снаружи водой не допускалось повышение температуры выше 50°. Перемешивание и нагревание при этой же температуре продолжалось еще 3 часа. Реакционная масса разбавлялась водой, промывалась разбавленной соляной кислотой и снова водой. Масляный слой, стабилизированный *n*-трет-бутилкateхином, сушился сульфатом магния и фракционировался.

Таблица 2

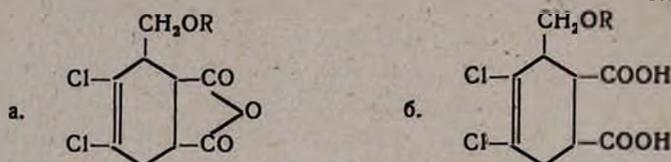


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		% Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	54,6	53—54/2	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O	1,4980	1,2160	40,22	40,35	42,49	42,45
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	55,1	68—69/5	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O	1,4938	1,1501	45,78	44,97	39,17	39,13
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	52,6	74,5—77,5/3,5	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O	1,4885	1,1202	50,25	49,59	36,60	36,36
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	54,3	83—85/3	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O	1,4855	1,0944	54,79	54,79	33,72	33,93

В таблице 2 приведены выходы, физические константы и анализ на хлор полученных 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиенов-1,3.

В вышекипящих фракциях содержались трудноразделяемые исходные алкокситрихлорпентены и 1,5-диалкокси-2,3-дихлорпентены-2. На примере дегидрохлорирования 5-пропокси-1,2,3-трихлорпентена-2 в присутствии пропилового спирта в вышеуказанных условиях после многократной фракционировки было выделено также 6,7 г (7,5%) фракции, соответствующей 1,5-дипропокси-2,3-дихлорпентену-2, с т. кип. 110—113°/3,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4655,  $d_4^{20}$  1,0643.  $M_{R_D}$  66,36, вычислено 65,55. Найдено %: Cl 28,22.  $C_{11}H_{20}Cl_2O_2$ . Вычислено %: Cl 27,81.

Таблица 3



R	Выход, %	Т. пл., °С растворитель для кристаллизации	Молекулярная формула	% Cl		
				найдено	вычислено	
CH <sub>3</sub>	а	68,9	104—105 (CCl <sub>4</sub> )	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	26,56	26,75
	б	85,2	208—209 (водн. спирт)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,55	25,03
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	а	86,6	118—119 (бензол)	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	25,31	25,46
	б	93,1	177—178 (вода)	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,70	23,87
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	а	—	—	—	—	—
	б	70,0	169,5—171 (водн. спирт)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22,58	22,79
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	а	70,5	55,5—57 ( <i>n</i> -октан)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	23,44	23,09
	б	84,2	163—164 (водн. спирт)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	21,78	21,80

Во всех случаях дегидрохлорирования наблюдалось образование полимерного продукта в количестве 10—15%, считая на алкоксидихлорпентадиен. Проведение реакции при комнатной температуре в течение более длительного времени не привело к снижению количества полимеров и повышению выхода алкоксидихлорпентадиенов.

Синтезированные 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиены-1,3 в течение 2—3 дней стояния без стабилизатора превращаются в подвижные липкие полимеры.

*3-Алкоксиметил-4,5-дихлортetraгидрофталевые кислоты и их ангидриды.* Смесь 0,1 моля 5-алкокси-2,3-дихлорпентадиена-1,3, 0,1 моля малеинового ангидрида и 0,2 г *n*-трет.-бутилкатехина перемешивалась при 50—60° в течение 24 часов. После удаления непрореагировавших исходных веществ отгонкой в вакууме (2 мм) на кипящей водяной бане сырой аддукт — ангидрид 3-алкоксиметил-4,5-дихлортetraгидрофталевой кислоты — омылялся 5%-ным водным раствором едкого натра при нагревании в течение нескольких минут на водяной бане. При наличии полимерных продуктов раствор фильтровался, подкислялся разбавленной соляной кислотой; выпавшие кристаллы 3-алкоксиметил-4,5-дихлортetraгидрофталевой кислоты фильтровались, промывались водой и перекристаллизовывались.

Ангидриды кислот выделялись из сырого аддукта кристаллизацией.

Выходы, температуры плавления, растворитель для кристаллизации и анализ на хлор синтезированных аддуктов приведены в таблице 3.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 23 VII 1965

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԵՆՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱՅԻՆ ԱՍՏԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

II. Ալկիլբուրմբիլբրենների միացումը 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ին: 5-Ալկոքսի-2,3-դիքլորպենտադիեն-1,3-ների սինթեզ

Գ. Մ. Մկրյան, Ռ. Հ. Ղազարյան, Ս. Ա. Հակոբյան և Ս. Է. Զուռարյան

### Ա մ փ ո փ ու մ

Իրականացված է ցինկի քլորիդի ներկայությամբ 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ին ալկիլքլորմեթիլմեթիլենների միացում, որի հետևանքով ստացված են 5-ալկոքսի-1,2,3-տրիքլորպենտեն-2-ներ 68—79% ելքերով:

Ցուլց է տրված, որ կծու կալիումի սպիրտային լուծույթների և 5-ալկոքսի-1,2,3-տրիքլորպենտեն-2-ների փոխազդեցության հետևանքով առաջանում են հեշտ պոլիմերացող 5-ալկոքսի-2,3-դիքլորպենտադիեն-1,3-ներ: Այդ պայմաններում տեղակալման պրոդուկտներ՝ դիմեթիլեններ առաջացնում են չնչին քանակով:

Ստացված են սինթեզված ալկոքսիդիքլորպենտադիենների ադուկտները մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ:

Բոլոր սինթեզված միացությունները՝ 5-ալկոքսի-1,2,3-տրիքլորպենտեն-ները, 5-ալկոքսի-2,3-դիքլորպենտադիեն-1,3-ները և նրանց ադուկտները մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ — նկարագրվում են առաջին անգամ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *F. Straus, W. Thiel, Lieb. Anp.*, 525, 151 (1936).
2. *А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 427.
3. *А. Н. Пудовик, Н. Алтунина*, ЖОХ, 26, 1635 (1956).
4. *С. А. Вартамян, А. О. Тосунян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 10, 195 (1957).
5. *А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 377.
6. *А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 529.
7. *R. M. Thomas*, доп. пат. США 86407; С. А., 47, 4894 (1953).
8. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 50 (1965).