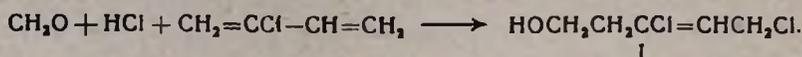


ПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРМЕТАНОЛА К ИЗОПРОПЕНИЛ- И  
 ВИНИЛИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНАМ

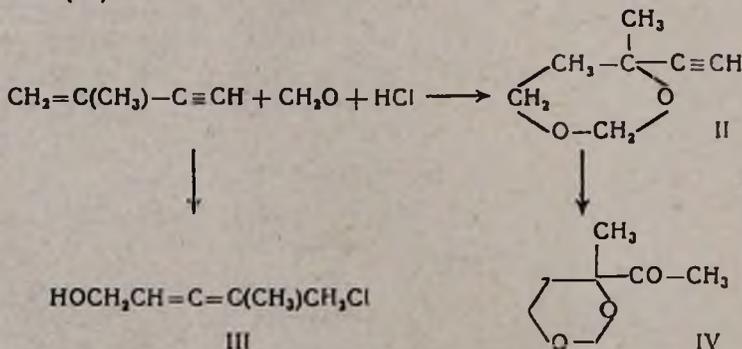
С. А. ВАРТАНЯН, А. О. ТОСУНЯН и Л. М. КОСТОЧКА

При взаимодействии 40%-ного формалина, насыщенного хлористым водородом, с изо-пропенил и винилизопропенилацетиленом протекает реакция Принса за счет замещенной двойной связи с образованием 4-метил-4-винилэтинил-*м*-диоксана (VII) и 4-метил-4-этинил-*м*-диоксана (II). Часть хлорметанола присоединяется к этим соединениям в положении 1,4. При этом образуются 1-хлор-2-метил-2,3-пентадиенол-5 (III) и 1,3-дихлор-4-оксиметил-5-метил-2,4-гептадиенол-7 (VIII).

Ранее нами было показано, что присоединение хлорметанола к 2-хлорбутадиену-1,3 протекает в положении-1,4 с образованием 1,3-дихлорпентен-2-ола-5 (I) [1]:

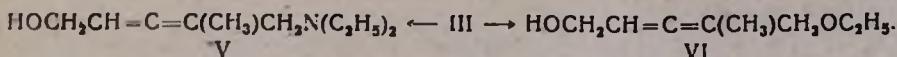


Целью настоящей работы являлось изучение порядка присоединения хлорметанола к изопропенил- и винилизопропенилацетиленам. Оказалось, что при перемешивании 40% формалина, насыщенного хлористым водородом, с изопропенилацетиленом в присутствии хлористого цинка реакция протекает в двух направлениях: с образованием 4-метил-4-этинил-*м*-диоксана (II) и 1-хлор-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (III):

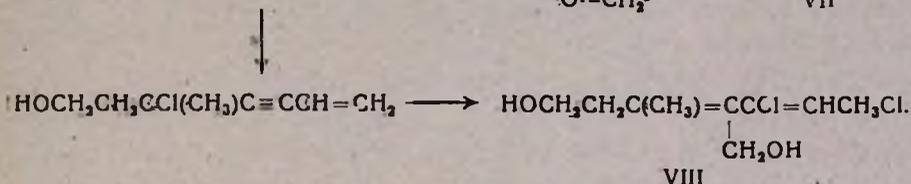
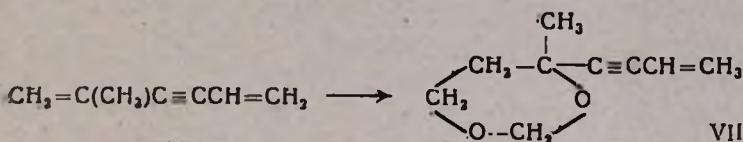


В ИК спектре продукта (II) найдены характерные частоты однозамещенной ацетиленовой (2203, 3308 и 3247  $\text{см}^{-1}$ ) и эфирной (1186, 1118 и 1064  $\text{см}^{-1}$ ) групп. Константы ацетиленового диоксана (II) совпадают с литературными данными [2]. Характерные частоты алленовой связи (1952  $\text{см}^{-1}$ ) и гидроксильной группы (3440 и 3515  $\text{см}^{-1}$ ) в спектре хлорида (III) подтверждают его строение.

4-Метил-4-этинил-*m*-диоксан гидратируется в присутствии сернистой ртути в 85%-ном метаноле с образованием 4-метил-4-ацетил-*m*-диоксана (IV). 1-Хлор-2-метил-2,3-пентадиенол-5 (III) вступает в реакцию с диэтиламино и с этиловым спиртом в присутствии едкого кали с образованием 1-диэтиламино-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (V) и 11-этокси-2-метил-2,3-пентадиенола (VI), соответственно:



Реакция присоединения хлорметанола к винилизопропенилацетилену протекает аналогично. При этом получается известный 4-метил-4-винилэтинил-*m*-диоксан (VII) [2, 3] и, по всей вероятности, 1,3-дихлор-4-оксиметил-5-метил-2,4-гептадиенол-7 (VIII), который может образоваться путем присоединения двух молекул хлорметанола по схеме:



Для хлорида (VIII) найдены характерные частоты сопряженной диеновой связи (1596  $\text{cm}^{-1}$ ) и гидроксильной группы (3442 и 3515  $\text{cm}^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

#### Взаимодействие хлорметанола с изопропенилацетиленом.

120 г 40%-ного формалина насыщено хлористым водородом (привес 30 г). Затем добавлено 3 г хлористого цинка, смесь охлаждена до 10°C, и к ней добавлено по каплям 33 г свежеперегнанного изопропенилацетилена. Реакционная масса перемешивалась при 10—12° в течение 15 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 28 г смеси продуктов, кипящей при 47—96°/8 мм и 10 г смолы. После вторичной перегонки получены следующие фракции:

I — 10 г (38,4%) 4-метил-4-этинил-*m*-диоксана (II), т. кип. 47—48° при 8 мм,  $n_D^{20}$  1,4510; константы совпадают с литературными данными [2].

II — 16 г (61,6%) 1-хлор-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (III), т. кип. 92—94° при 8 мм;  $n_D^{20}$  1,4812;  $d_4^{20}$  1,0631;  $M_{rD}$  35,39; вычислено 35,57. Найдено %: Cl 26,37; 26,61.  $C_7H_9ClO$ . Вычислено %: Cl 26,79.

*Взаимодействие хлорметанола с винилизопропенилацетиленом.* 150 г 40% формалина насыщено хлористым водородом (привес 40 г), затем добавлено 3,5 г хлористого цинка и 36,8 г винилизопропенилацетилена. Реакция длилась 16 часов при 18–20°. После обработки вышеописанным способом получено 32 г смеси продуктов, т. кип. 72–119° при 5 мм. После вторичной перегонки получены следующие фракции:

I — 22 г (78,4%) известного [2, 3] 4-метил-4-винилэтинил-*m*-диоксана (VII), т. кип. 76–78° при 9 мм;  $n_D^{20}$  1,4845.

II — 6 г (21,6%) 1,3-дихлор-4-оксиметил-5-метил-2,4-гептадиенола-7 (VIII), т. кип. 116–118° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,5215;  $d_4^{20}$  1,2085.  $MR_D$  56,64; вычислено 55,61. Найдено %: Cl 31,21.  $C_9H_{14}Cl_2O_2$ . Вычислено %: Cl 31,55.

*Гидратация 4-метил-4-этинил-*m*-диоксана (II).* Смесь 5 г 4-метил-4-этинил-*m*-диоксана (II), 20 мл 85% метанола, 1 г сернокислой ртути и несколько капель серной кислоты нагревалась в течение 10 часов при 80°. После удаления метанола в вакууме водоструйного насоса продукт экстрагирован эфиром, нейтрализован поташом, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 3,8 г (66,5%) 4-метил-4-ацетил-*m*-диоксана (IV), т. кип. 53–55° при 4 мм;  $n_D^{20}$  1,4483;  $d_4^{20}$  1,0704.  $MR_D$  35,92; вычислено 35,62. Найдено %: C 58,30; 58,21; H 8,58; 8,39.  $C_7H_{12}O_3$ . Вычислено %: C 58,33; H 8,33. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 165° из спирта. Найдено %: N 17,71; 17,79.  $C_{13}H_{16}N_4O_6$ . Вычислено %: N 17,28.

*1-Диэтиламино-2-метил-2,3-пентадиенол-5 (V).* Раствор 3 г хлорида (III) и 4 г диэтиламина оставлен в запаянной ампуле, при комнатной температуре 24 часа. После обычной обработки получено 2,9 г (75,9%) 1-диэтиламино-2-метил-3,3-пентадиенола-5 (V), т. кип. 86° при 2 мм;  $n_D^{20}$  1,4710;  $d_4^{20}$  0,8759.  $MR_D$  53,64; вычислено 52,91. Найдено %: N 8,52; 8,55.  $C_{10}H_{19}NO$ . Вычислено %: N 8,29.

*1-Этокси-2-метил-2,3-пентадиенол-5 (VI).* К раствору 2 г порошкообразного едкого кали в 15 мл этанола по каплям добавлено 3 г 1-хлор-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (III). Реакционная масса перемешивалась при 80° 3 часа. После удаления этанола остаток экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 2,5 г (77,8%) 1-этокси-2-метил-2,3-пентадиенола-5 (VI), т. кип. 88–90° при 7 мм;  $n_D^{20}$  1,4628;  $d_4^{20}$  0,9295.  $MR_D$  42,01; вычислено 41,38. Найдено %: C 67,38; H 9,28.  $C_8H_{14}O_2$ . Вычислено %: C 67,60; H 9,86.

ՔԼՈՐՄԵԹԱՆՈԼԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ԻՋՈՊՐՈՊԵՆԻԼ- ԵՎ  
ՎԻՆԻԼԻԻՋՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻՆ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ և Լ. Մ. ԿՈՍՏՈՉՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Իզոպրոպենիլացետիլենը ցինկի քլորիդի ներկայությամբ քլորաջրածնով հագեցած  $\pm 0^{\circ}$ -ոց ֆորմալինի հետ փոխազդելիս գոլանում են 4-մեթիլ-1-էթինիլ-5-դիօքսան (II) և 1-քլոր-2-մեթիլ-2,3-պենտադիենոլ-5 (III):

(II) և (III) միացությունների ինֆրակարմիր սպեկտրների անալիզը հաստատում է նրանց վերագրվող կառուցվածքները: (II)-ը  $85^{\circ}$ -ոց մեթանոլի լուծույթում մեթիլի սուլֆատի ներկայությամբ հեթարկվում է հիդրատացման, տալով 4-մեթիլ-4-ացետիլ-5-դիօքսան (IV): Մյուս կողմից (III)-ը կծու կալիումի ներկայությամբ մտնում է առկայի մեջ դիէթիլամինի և էթանոլի հետ, գոլացնելով համապատասխանաբար ամին (V) և եթեր (VI):

Վերոհիշյալ առկայիին նման է ընթանում նաև վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի և քլորաջրածնով հագեցված  $\pm 0^{\circ}$ -ոց ֆորմալինի առկային: Այս դեպքում ստացվում են 4-մեթիլ-4-վինիլէթինիլ-5-դիօքսանը (VII) և 1,3-դի-քլոր-4-օքսիմեթիլ-5-մեթիլ-2,4-հեպտադիենոլ-7 (VIII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 11, 263 (1958).
2. С. Г. Мацоян, А. А. Саакян, ЖОХ, 33, 3797 (1963).
3. С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Л. О. Аветян, Р. В. Токмаджян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 672 (1964).