

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955+547.322+547.431.4

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ
 РАДИКАЛАМИ

VIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРМЕТИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ К 2-ХЛОР-
 И 2,3-ДИХЛОРБУТЕНАМ-2. ПОЛУЧЕНИЕ 1-АЛКОКСИ-3-ХЛОР-2-
 МЕТИЛБУТЕНОВ-2

Г. М. МКРЯН, Ш. Л. МНДЖОЯН, Э. Е. КАПЛЯНЯН и А. А. ПОГОСЯН

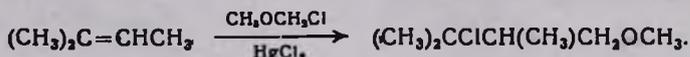
Осуществлено присоединение хлорметилалкиловых эфиров к 2-хлор- и 2,3-дихлорбутенам-2. В результате получены 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутаны и 1-алкокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутаны. Из последних в чистом виде выделен только 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутан.

Дегидрохлорированием 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутанов получены 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутены-2, из которых 1-метокси-3-хлор-2-метилбутен-2 получен также отщеплением молекулы хлора от 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутана. Омылением 1-метокси-3,3-дихлор-2-метилбутана получены метил-β-метоксиизопропилкетон и метилизопропенилкетон.

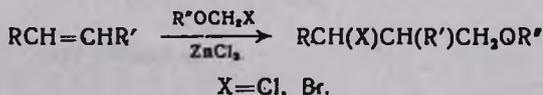
Все соединения, кроме 1-этокси-3-хлор-2-метилбутена-2, получены впервые.

В литературе описаны многочисленные работы по присоединению хлорметилалкиловых эфиров к монозамещенным олефиновым углеводородам; сравнительно меньше имеется сообщений о присоединении к двузамещенным олефинам и их производным [1].

Эту реакцию с двузамещенным олефином (триметилэтиленом) осуществили впервые Штраус и Тилл, применяя в качестве катализатора сулему [2]:

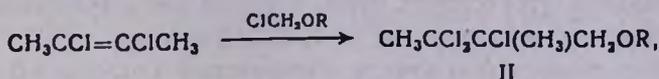
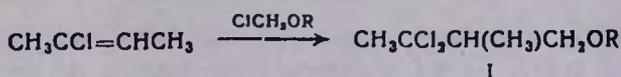


Позже в этой реакции в качестве катализатора вместо сулемы был использован хлористый цинк [3]:



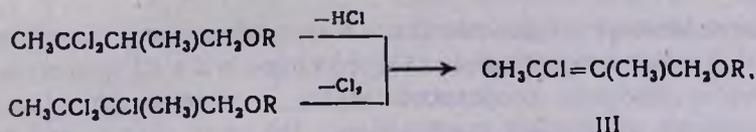
Проведено несколько работ по присоединению хлорметилалкиловых эфиров к некоторым галоидопроизводным этилена, например, к хлористому винилу [4], 1,2-дихлорэтилену и трихлорэтилену [5].

Нами впервые осуществлено присоединение хлорметилалкиловых эфиров к 2-хлор- и 2,3-дихлорбутенам-2, приводящее к образованию 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутанов (I) и 1-алкокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутанов (II), соответственно:



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

и получение путем частичного дегидрохлорирования (I) и дегалондирования (II) соответствующих 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутенов-2 (III)



Кроме 1-этокси-3-хлор-2-метилбутена-2, полученного ранее Щегловой [6], все соединения (I—III) получены впервые.

Реакция хлорметилалкиловых эфиров с 2-хлорбутеном-2 (представляющим смесь двух геометрических изомеров [7]) проведена в присутствии хлористого цинка при 55—60° в течение 18 часов; соединения (I) получают с выходами 56—63,4%.

Реакцией омыления установлено положение атомов хлора в 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутанах; омылением 1-метокси-3,3-дихлор-2-метилбутана 15%-ным водным раствором поташа получен метил-β-метоксизопропилкетон. Наряду с последним выделено также значительное количество продукта отщепления метилового спирта от метил-β-метоксизопропилкетона—метилизопропенилкетона. Физические константы полученных кетонов, а также температуры плавления семикарбазона метилизопропенилкетона и 3,4-диметил-N-(2,4-динитрофенил)пиразолина, полученного из метил-β-метоксизопропилкетона, совпали с литературными данными.

Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к 2,3-дихлорбутену-2 (*транс*-изомер) осуществлялось в условиях, аналогичных присоединению к 2-хлорбутену-2. Из продуктов присоединения выделен только 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутан. Продукты конденсации хлорметилэтилового и высших алкилэфиров, из-за разложения при перегонке, даже при низких давлениях, выделить в свободном от примесей виде не удалось. Эти соединения при перегонке образуют низкокипящие продукты, которые ближе не исследовались.

Отщепление одной молекулы хлористого водорода от 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутанов осуществлялось действием спиртовых растворов едкого кали при нагревании на кипящей водяной бане в течение 10—12 часов. При этом получают 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутены-2 с выходами 70,2—82,6%.

На примере окисления 1-метокси-3-хлор-2-метилбутена-2 водным раствором перманганата показано, что окисление 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутенов-2 приводит к образованию уксусной кислоты и соответ-

ствующего алкоксихетона—метоксиацетона, что показывает положение-2 двойной связи; то же подтверждают данные ИК-спектра.

В продуктах отсутствует эфир, который мог образоваться отщеплением хлористого водорода из положений-3,4.

Показана также возможность образования 1-метокси-3-хлор-2-метилбутена-2 (с выходом 60%) из 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутана при нагревании с цинковой пылью в этиловом спирте.

Экспериментальная часть

Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к 2-хлорбутену-2. К смеси 0,5 моля хлорметилалкилового эфира и 2 г свежеплавленного, растертого в порошок хлористого цинка в течение двух часов при перемешивании по каплям прибавлялось 0,5 моля смеси двух геометрически изомерных форм [7] 2-хлорбутена-2 (т. кип. 62—67° при 680 мм, n_D^{20} 1,4173). При этом наблюдается саморазогревание до 50°. После подачи всего количества хлорида реакционная смесь нагревалась при 55—60° в течение 7—8 часов, затем прибавлялся 1 г хлористого цинка, после чего нагревание и перемешивание продолжалось еще 10 часов. Реакционная смесь обрабатывалась водой (25 мл), масляный слой отделялся, водный — экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки с масляным слоем сушились безводным хлористым кальцием. Фракционировкой выделялся соответствующий 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутан.

Выходы, физические константы и данные анализов полученных эфиров приведены в таблице 1.

Таблица 1

CH ₃ CCl ₂ CH(CH ₃)CH ₂ OR									
R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, Cl в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	63,4	67—69,5/20	C ₆ H ₁₂ Cl ₂ O	1,4460	1,0784	42,49	42,52	42,04	41,52
C ₂ H ₅	56,3	78—81/20	C ₇ H ₁₄ Cl ₂ O	1,4467	1,0683	46,24	45,903	38,42	38,38
C ₃ H ₇	53	90—94/17	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ O	1,4468	1,0500	50,61	50,521	36,15	35,67
C ₄ H ₉	56	100—103/14,5	C ₉ H ₁₈ Cl ₂ O	1,4485	1,0291	55,41	55,139	33,0	33,3

Омыление 1-метокси-3,3-дихлор-2-метилбутана. Смесь 68,4 г (0,4 моля) 1-метокси-3,3-дихлор-2-метилбутана, 110,4 г карбоната калия и 736 мл воды (15% раствор) перемешивалась и нагревалась в колбе с обратным холодильником в течение 14 часов (до прекращения выделения углекислого газа). К концу реакции масляный слой отделялся, водный — экстрагировался эфиром, масляный слой и эфирные вытяжки сушились сернокислым магнием. Фракционировкой выделен метилизопропенилкетон 11,42 г (34%), т. кип. 93—96° при

Таблица 2

R	Выход в %	Т. кип. в °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ в %					
						найдено	вычислено	C		H		Cl	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₁ H ₃	82,6	139—144/680	C ₈ H ₁₁ ClO	1,4495	1,0018	36,04	35,951	—	8,17	26,39	—	26,11	—
C ₂ H ₅	79,1	79—82/50	C ₇ H ₁₃ ClO	1,4465	0,9733	40,72	40,560	—	—	—	—	—	—
C ₃ H ₇	76	92—94/44	C ₆ H ₁₅ ClO	1,4443	0,9581	45,07	44,787	—	—	—	—	—	—
C ₄ H ₉	77,2	89—94/20	C ₅ H ₁₇ ClO	1,4440	0,9488	49,84	49,805	—	—	—	—	—	—

680 мм; n_D^{20} 1,4220, семикарбазон которого плавится при 173°. Полученные данные соответствуют литературным данным [8, 9].

Выделен также метил-β-метоксиизопропилкетон 16,7 г (36%), т. кип. 138—141° при 680 мм, n_D^{20} 1,4120; 3,4-диметил-N-(2,4-динитрофенил)пиразолин, полученный из него, плавится при 190°, что совпадает с литературными данными [8].

1-Алкокси-3-хлор-2-метилбутены-2. К смеси 21 г (0,375 моля) едкого кали и 26 мл абсолютного этилового спирта прибавлялось 0,25 моля 1-алкокси-3,3-дихлор-2-метилбутана. После самопроизвольной реакции смесь нагревалась на водяной бане при перемешивании в течение 10—12 часов, затем обрабатывалась водой, после чего — эфиром. Эфирный слой отделялся, сушился безводным сернистым натрием. Фракционировкой выделялся соответствующий 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутен-2.

Выходы, физические константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

Окисление 1-метокси-3-хлор-2-метилбутена-2. К 44,81 г (0,33 моля) 1-метокси-3-хлор-2-метилбутена-2 при охлаждении до 20° и перемешивании медленно прибавлялся раствор перманганата калия (164,2 г, 1,04 моля) и едкого кали (18,9 г, 0,33 моля) в 200 мл воды. После прибавления раствора смесь перемешивалась при комнатной температуре несколько часов, затем отфильтрована от выпавшей двуокиси марганца, последняя промыта несколько раз горячей водой.

Фильтрат экстрагирован эфиром. Водный слой выпарен досуха, сухой остаток промыт эфиром. Эфирные экстракты, соединенные вместе, высушены серноокислым натрием. Фракционировкой выделено 14,93 г метоксиацетона с т. кип. 110—112 при 680 мм, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавился при 159—160°, что соответствует литературным данным [10].

Сухой остаток подкислялся концентрированной серной кислотой и экстрагировался эфиром. Отгонкой эфирного экстракта выделена уксусная кислота (15,3 г, 78,8%) с т. кип. 114—116° при 680 мм, n_D^{20} 1,370.

Присоединение хлорметилового эфира к 2,3-дихлорбутену-2. Реакция проведена в условиях, аналогичных присоединению хлорметилалкиловых эфиров к 2-хлорбутену-2. Получено 31,4 г (30,8%) 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутана (т. кип. 88—91° при 19 мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,2631; M_{RD} найдено 46,01, вычислено 46,15). Найдено %: Cl 51,3; $C_6H_{11}Cl_3O$. Вычислено %: Cl 51,9.

Аналогичным образом присоединены хлорметилэтиловый и -пропиловый эфиры, однако полученные продукты, из-за разложения при перегонке (4 мм), выделить в чистом виде не удалось.

Дехлорирование 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутана. К 7,84 г (0,12 моля) цинковой пыли и 35 мл абсолютного этилового спирта прибавлено 23,6 г (0,11 моля) 1-метокси-2,3,3-трихлор-2-метилбутана. Смесь кипятилась на водяной бане в течение 6 часов, после чего разбавлена водой, масляный слой отделен и высушен серноокислым натрием. Фракционировкой выделено 10,79 г фракции с т. кип. 139—143° при 680 мм, n_D^{20} 1,4500, соответствующей 1-метокси-2-хлор-3-метилбутену-2 (выход 70,1%).

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 24 VI 1966

ՉՀԱՅԵՑԱՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿԱՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

VIII. 2-ՔԼՈՐ- Ե 2,3-ԴԻՔԼՈՐՔՈՒՄԵՆ-2-ՆԵՐԻՆ ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԱԿԵԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ:
1-ԱԿՕՔՄԻ-3-ՔԼՈՐ-2-ՄԵԹԻԼՔՈՒՄԵՆ-2-ՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Շ. Լ. ՄՆԶՈՅԱՆ, Է. Ե. ԿԱՊԼԱՆՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջին անգամ իրականացված է ըլորմեթիլալիլեթերների միացումը 2-քլոր- և 2,3-դիքլորքուտեն-2-ներին, որի հետևանքով ստացված են համապատասխանաբար 1-ակօքսի-3,3-դիքլոր-2-մեթիլքուտաններ (56—63% ելքերով) և 1-ակօքսի-2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլքուտաններ: 1-Ակօքսի-2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլքուտաններից միայն 1-մեթօքսի-2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլքուտանն է անշաղկապ մաքուր վիճակում, 30,8% ելքով:

1-Աալիօքսի-3,3-դիքլոր-2-մեթիլբուտանների զեհիդրոքլորմամբ ստացված են 1-ալիօքսի-3-քլոր-2-մեթիլբուտան-2-ներ (76,2—82,6% ելքերով), որոնցից 1-մեթօքսի-3-քլոր-2-մեթիլբուտան-2-ը ստացված է նաև 1-մեթօքսի-2,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլբուտանից, քլորի մեկ մոլեկուլ պոկելով:

1-Մեթօքսի-3,3-դիքլոր-2-մեթիլբուտանի սապոնացմամբ ստացված են մեթիլ- β -մեթօքսիդոպրոպիլկետոն և մեթիլիդոպրոպենիլկետոն:

Բոլոր միացութիւնները, բացի 1-էթօքսի-3-քլոր-2-մեթիլբուտանից, ստացված են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Реакции и методы исследования орг. соед., т. 2, стр. 7. Госхимиздат, Москва, 1952 г.; С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Усп. хим., 34, 618 (1965).
2. F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann., 525, 151 (1936).
3. Ш. Мамедов, Б. К. Зейналов, Изв. АН Азерб.ССР, 1950, № 8, 27; Б. К. Зейналов, там же, 1951, № 1, 47; Б. Ф. Пишнамаз-заде, Труды ин-та химии Груз.ССР, 1956, т. XII.
4. Германский патент 898.588 (1953); С. А., 52, 10143 (1958).
5. A. Balog, L. Bindacz, Stutta Univ. Babes-Bolyai Chem. 3, № 4, 165 (1958) [РЖХим 5Ж46 (1961)].
6. Н. Щеглова, Сборник статей „Синтез и полимеризация изопрена и хлоропрена“, Москва, 1938 г., стр. 37.
7. L. Navez, Bull. soc. chim. Belg., 39, 435 (1930); [С. А., 25, 2412' (1931)].
8. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацолян, ЖОХ, 25, 1111 (1955).
9. И. А. Фаворская, Н. Н. Копылов-Шахматов, ЖОХ, 27, 2406 (1957).
10. R. P. Marietta, J. L. Leech, J. Am. Chem. Soc., 71, 3558 (1949).