XXI, № 10, 1968

УДК 543.878+547.322

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ 2-ХЛОРВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Нами был описан [1] удобный метод получения 2-хлорвинилацетилена, химические свойства которого до сих пор почти не изучены.

Надо было полагать, что молекула 2-хлорвинилацетилена должна обладать большими синтетическими возможностями, связанными с наличием в ней хлорвинильной группы и тройной связи с ацетиленовым атомом водорода.

С целью проверки реакционной способности 2-хлорвинилацетилена нами проведен ряд реакций, "затрагивающих отдельные функциональные группы этой системы. Показано, что ацетиленовый водород обладает значительной активностью: в условиях реакции Фаворского легко взаимодействует с ацетоном с образованием 2-хлор-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5.

$$CH_3=CCIC \equiv CH + CH_3COCH_3 \xrightarrow{KOH} (CH_3)_2C(OH)C \equiv CCCI=CH_3$$

Выход $60^{\circ}/_{\circ}$, т. кип. $49-50^{\circ}/1$ мм, n_{D}^{20} 1,4945, d_{4}^{20} 1,049.

С параформом и диэтиламином в присутствии хлористой меди 2-хлорвинилацетилен дает 5-(диэтиламино)-2-хлорпентен-1-ин-3 с выходом $53^{\circ}/_{\circ}$, т. кип. $85-86^{\circ}/10$ мм, n_{D}^{20} 1,4873, d_{A}^{20} 0,957.

$$\mathsf{CH_2} = \mathsf{CCIC} = \mathsf{CH} + \mathsf{CH_2O} + \mathsf{HN}(\mathsf{C_2H_5})_2 \xrightarrow{\mathsf{CuCl}} \mathsf{CH_3} = \mathsf{CCIC} = \mathsf{CCH_2N}(\mathsf{C_2H_5})_2$$

2-Хлорвинилацетилен, в отличие от винилацетилена, обладает пониженным сродством к электрофильным реагентам. Так, его гидратация в метаноле в присутствии сульфата ртути приводит к 1-метокси-2-хлорбутанону-3 (выход $32,5^{\circ}/_{\circ}$, т. кип. $71-72^{\circ}/23$ мм, $n_{\rm D}^{20}$ 1,4368, $d_{\rm C}^{20}$ 1,119) только после многочасового кипячения.

$$CH_2 = GCIC \equiv CH \xrightarrow{H_3O} CH_2 = CCICOCH_3 \xrightarrow{CH_3OH} CH_3OCH_2CHCICOCH_3$$

2-Хлорвинилацетилен с еще большим трудом присоединяет хлористый водород. Интересно, что дегидрохлорирование 2-хлорвинилацетилена с образованием диацетилена также протекает с трудом; это удается только при действии такого реагента, как алкоголят третбутилового спирта.

$$CH_{3} = CCICCI = CH_{3} \xrightarrow{+HCI} CH_{2} = CCIC = CH \xrightarrow{-HCI} CH = C - C = CH$$

А. А. ГЕВОРКЯН.

К. А. КУРГИНЯН,

Р. Г. КАРАПЕТЯН,

н кждахун . А. 1

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 11 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Кургинян, Р. Г. Карапетян, А. А. Геворкян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 21, 72 (1968).