

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

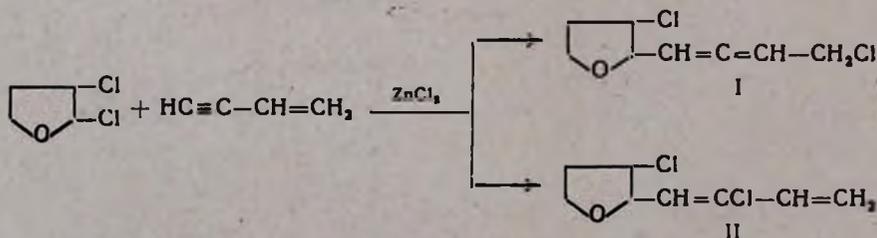
ЛXXXI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ α,β -ДИХЛОРТТЕТРАГИДРОФУРАНА К ВИНИЛ- И ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНАМ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ХЛОРИДОВ

С. А. ВАРТАНЯН, Л. Г. МЕСРОПЯН и А. О. ТОСУНЯН

Установлено, что α,β -дихлортetraгидрофуран присоединяется к винил- и изопропенилацетиленам, причем в случае винилацетилена получены 1-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиен-2,3 (I) и 3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиен-1,3 (II). В случае же изопропенилацетилена получены три изомерных хлорида: 1-хлор-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиен-2,3 (VIII), 2-метил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиен-1,3 (IX) и 3-хлор-3-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутин-1 (X). Структуры этих хлоридов доказаны с помощью ИК спектров и химическим путем. Изучены некоторые превращения полученных хлоридов (I, II, VIII).

Известно, что α,β -дихлортetraгидрофуран присоединяется к сопряженным диолефинам, аналогично α -хлорэфирам [1, 2]. При этом были получены соответствующие неопределенные соединения, содержащие тетрагидрофурановое кольцо.

В настоящей работе мы изучили реакцию присоединения α,β -дихлортetraгидрофурана к винил- и изопропенилацетиленам. Оказалось, что α,β -дихлортetraгидрофуран присоединяется к винилацетилену в положении 1,4, с образованием основного продукта реакции 1-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиена-2,3 (I) и небольших количеств изомерного хлорида с сопряженными двойными связями 3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)-бутадиена-1,3 (II). Установлено, что последний (II) получается также изомеризацией хлорида (I) под влиянием однохлористой меди в растворе 18%-ной кислоты:

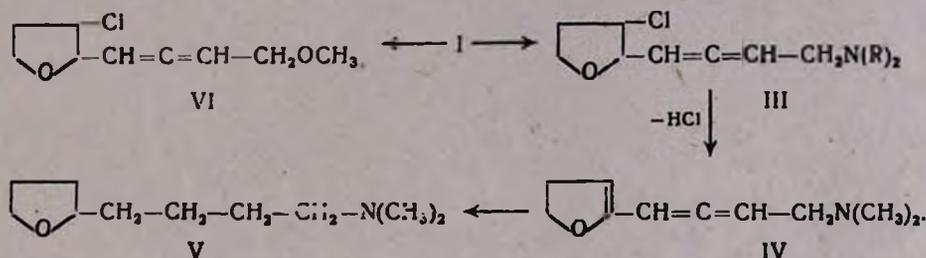


В ИК спектре хлорида (I) найдено характерное поглощение при частоте алленовой группы (1952 см^{-1}), а в спектре хлорида (II) — поглощение сопряженных двойных связей (1589 см^{-1}).

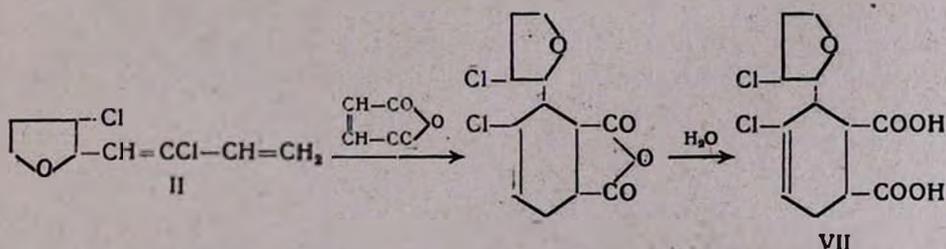
Структуры хлоридов (I) и (II) доказаны также химическим путем. Взаимодействием алленового хлорида (I) с диметил- и диэтиламинами получены 1-диметиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) бутадиен-2,3 (III, R=CH₃) и 1-диэтиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) бутадиен-2,3 (III R=C₂H₅). Отщеплением хлористого водорода от амина (III, R=CH₃), получен 1-диметиламино-4-(4',5'-дигидро-2'-фурил) бутадиен-2,3 (IV), гидрированием которого получен известный в литературе 1-диметиламино-4-(2-тетрагидрофурил) бутан (V).

Хлорид (I) вступает в реакцию с метанолом в присутствии порошкообразного едкого кали с образованием 1-метокси-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) бутадиена-2,3 (VI).

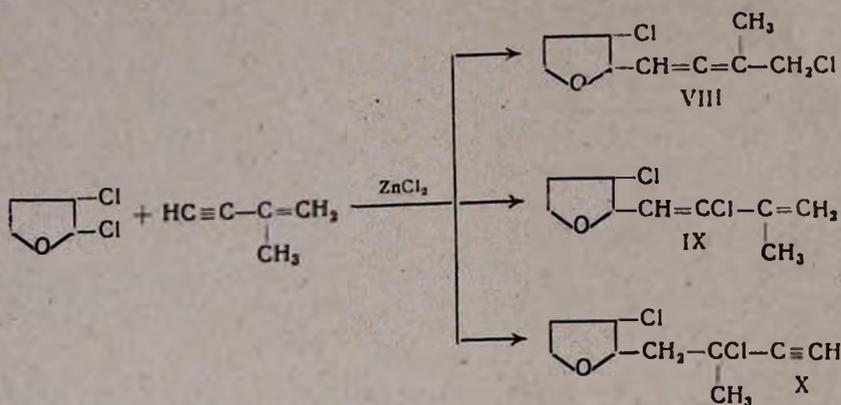
Как было найдено ранее [3], хлориды алленового ряда при этих превращениях не подвергаются изомеризации.



Хлорид (II) дает аддукт с маленновым ангидридом, который легко гидролизуется в 1-хлор-6-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) циклогексен-4,5-дикарбоновую кислоту (VII).



Показано также, что α, β -дихлортетрагидрофуран присоединяется к изопропенилацетилену с образованием смеси трех изомерных дихлоридов (VIII—X). Аналогичные данные ранее нами были получены при присоединении других хлорэфиров к изопропенилацетилену [4]. Кроме того, данными спектрального анализа подтверждены структуры дихлоридов (VIII—X). Для дихлорида VIII найдено характерное поглощение алленовой группы (1948 см^{-1}), для соединения (IX) — сопряженной диеновой связи (1592 см^{-1}), а для хлорида (X) — однозамещенной ацетиленовой группы (3088 см^{-1}).



Из хлорида (VIII) получен амин (XI) и эфир (XII) соответственно.

Экспериментальная часть

Присоединение α,β -дихлортetraгидрофурана к винилацетилену.

Через смесь 35 г α,β -дихлортetraгидрофурана в 50 мл сухого эфира, 1 г свежерасплавленного хлористого цинка и небольшого количества пирогаллола, при интенсивном перемешивании пропущен ток винилацетилена (50 г) в течение 12 часов; температура реакционной смеси поддерживалась при 10—12°. На следующий день реакционный продукт перемешивался еще 6 часов при 12—15°. Продукт реакции промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя получен 21 г (43,8%) вещества с т. кип. 95—115° при 3 мм и 9,5 г смолы. После вторичной перегонки получены две фракции, аналитические количества которых очищены тонкослойной хроматографией (окись алюминия II степени активности, система растворителей петролейный эфир—эфир (2:1), проявление парами иода). Первая фракция — 3,7 г (22,8%) 3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-1,3 (II) $R_f = 0,44$; т. кип. 98—100° при 3 мм; n_D^{20} 1,5210; d_4^{20} 1,2054; MR_D 48,67 вычислено 47,39. Найдено %: Cl 36,29. $C_8H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 36,78. Вторая фракция — 12,5 г (77,1%) 1-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (I) $R_f = 0,625$; т. кип. 110—112° при 3 мм; n_D^{20} 1,5249; d_4^{20} 1,2391; MR_D 47,66, вычислено 47,39. Найдено %: Cl 36,32. $C_8H_{10}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 36,78.

Присоединение α,β -дихлортetraгидрофурана к изопропенилацетилену. К смеси 55 г α,β -дихлортetraгидрофурана, 75 мл сухого эфира, 1 г свежерасплавленного хлористого цинка и небольшого количества пирогаллола при 10—12° по каплям добавлено 30 г изопропенилацетилена в течение 30 минут. Реакция длилась 20 часов при 15°. После обработки вышеописанным способом, получено 23 г (28,5%) вещества с т. кип. 75—107° при 4 мм и 14 г смолы.

После вторичной перегонки получены следующие фракции.

I фракция—3 г (14,35%) 3-хлор-3-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутина-1 (X), т. кип. 77—79° при 4 мм; n_D^{20} 1,4895; d_4^{20} 1,2007; MR_D 49,65, вычислено 50,94. Найдено %: Cl 34,3. $C_9H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 34,29.

II фракция—4,1 г (19,6%) 2-метил-3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-1,3 (IX), т. кип. 91—95° при 4 мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,2063; MR_D 50,45, вычислено 52,01. Найдено %: Cl 34,00. $C_9H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 34,29.

III фракция—13,8 г (66%) 1-хлор-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (VIII), т. кип. 102—104° при 4 мм; n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,2387; MR_D 49,96, вычислено 52,005. Найдено %: Cl 33,84. $C_9H_{12}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 34,29.

Изомеризация 1-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (I). Смесь 5,5 г хлорида (I), 15 мл эфира, 15 мл 18%-ной соляной кислоты и 1,5 г однохлористой меди нагревалась на водяной бане в течение 3 часов при 38—40°. После обычной обработки получено 3,7 г (67,2%) 3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-1,3 (II), т. кип. 97—99° при 4 мм, n_D^{20} 1,5206.

Конденсация малеинового ангидрида с 3-хлор-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) бутадиеном-1,3 (II). Смесь 6,5 г хлорида (II), 25 мл ацетона и 2,5 г малеинового ангидрида нагревалась на водяной бане, при 65° в течение 6 часов. После удаления ацетона выпали белые кристаллы; на них добавлено 25 мл воды и смесь нагревалась еще 6 часов на кипящей водяной бане. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира получено 2,9 г (28,1%) белых кристаллов 1-хлор-6-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) - 1-циклогексен-4,5-дикарбоновой кислоты (VII), т. пл. 182° (вода-ацетон). Найдено %: Cl 23,00; 23,34. $C_{12}H_{14}Cl_2O_5$. Вычислено %: Cl 22,99.

1-Диметиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил) бутадиен-2,3 (III, R=CH₃). Через раствор 7 г хлорида (I) в 60 мл сухого эфира пропущен ток сухого диметиламина (привес 12 г). На следующий день, после удаления избытка диметиламина в вакууме водоструйного насоса, раствор подкислен соляной кислотой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Водный раствор солей аминов высален поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 5 г (68,5%) амина (III, R=CH₃), т. кип. 95—97° при 2 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,0552; MR_D 55,95, вычислено 55,70. Найдено %: N 7,21. $C_{10}H_{16}ClNO$. Вычислено %: N 6,94. Т. пл. пикрата 105—106° (из спирта).

Отщепление хлористого водорода от 1-диметиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (IV). После растворения 5 г порошкообразного едкого кали в 15 мл этанола, по каплям добавлено 4 г амина (III, R=CH₃). Реакционная масса перемешивалась в течение трех часов при 80°. После обычной обработки получено 2,1 г (64,2%) 1-диметиламино-4-(4',5'-дигидро-2'-фурил)бутадиена-2,3 (IV), т. кип. 66—70° при 2 мм; n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,9401. MR_D 51,06,

вычислено 50,36. Найдено %: С 72,62; Н 8,97. $C_{10}H_{13}NO$. Вычислено %: С 72,72; Н 9,09.

Гидрирование 1-диметиламино-4-(4',5'-дигидро-2'-фурил)бутадиена-2,3 (IV). 1 г амина (IV) гидрировался в 10 мл этанола, в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). После удаления растворителя получено 0,71 г (68,9%) 1-диметиламино-4-(2'-тетрагидрофурил)бутена (V); т. кип. 89—90° при 8 мм; n_D^{20} 1,4505; т. пл. пикрата 98° (из спирта); не дает депрессии с известным образцом [2].

1-Диэтиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадие-2,3 (III, R=C₂H₅). К 11 г хлорида (I) прибавлено 6 г диэтиламина. Смесь оставлена в закрытой ампуле на ночь. После обычной обработки получено 4,7 г (35,9%) 1-диэтиламино-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (III, R=C₂H₅), т. кип. 132° при 5 мм; n_D^{20} 1,5050, d_4^{20} 1,0347. MR_D 65,65, вычислено 64,93. Найдено %: N 5,81. $C_{12}H_{20}ClNO$. Вычислено %: N 6,10.

1-Метокси-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадие-2,3 (VI). После растворения 1,5 г порошкообразного едкого кали в 20 мл метанола, по каплям, при перемешивании добавлено 5 г хлорида (I). Реакционная масса перемешивалась еще 3 часа при 60°. Смесь отфильтрована от хлористого калия, метанол удален в вакууме водоструйного насоса, остаток разбавлен эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления растворителя, получено 3,8 г (79%) (VI), т. кип. 88—90° при 3 мм; n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 1,1024; MR_D 50,9, вычислено 48,78. Найдено %: Cl 19,30; 19,34. $C_6H_{13}ClO_2$. Вычислено %: Cl 18,83.

2-Метокси-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадие-2,3 (XII). После растворения 2,1 г порошкообразного едкого кали в 20 мл метанола, по каплям добавлено 7,8 г хлорида (VIII). Реакционная масса перемешивалась в течение трех часов при 60°. После обычной обработки получено 3 г (39,4%) 2-метокси-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (XII), т. кип. 86—87° при 4 мм; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,0848; MR_D 55,06; вычислено 53,40. Найдено %: С 58,88; 58,79; Н 7,40, 7,16; Cl 17,68. $C_{10}H_{15}ClO_2$. Вычислено %: С 59,25; Н 7,47; Cl 17,53.

1-Диметиламино-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадие-2,3 (XI). Через раствор 6 г хлорида (VIII) в 30 мл сухого эфира, пропущен ток сухого диметиламина (привес 10 г) и оставлено на ночь. После обычной обработки получено 1,5 г 1-диметиламино-2-метил-4-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)бутадиена-2,3 (XI) (24,1%), т. кип. 105—107° при 5 мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,0354; MR_D 59,31, вычислено 60,31. Найдено %: N 6,60; 6,31. $C_{11}H_{18}ClNO$. Вычислено %: N 6,49. Т. пл. пикрата 88° (из спирта). Найдено %: N 13,15; 12,94. $C_{17}H_{21}ClN_2O$. Вычислено %: N 13,06.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXI. α,β -Դիբրոբրոտերադիբրոմիդի ՄԻԱՅՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼ-ԵՎ ԳԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆՆԵՐԻՆ ԵՎ ՍՏՁՑՎԱԾ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ և Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու ի մ

Հաստատված է, որ α,β -դիբրոբրոտերադիբրոմիդում ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում է վինիլացետիլենին գոյացնելով երկու իզոմեր քլորիդներ (I և II), ըստ որում քլորիդ (I)-ը միարժեք պղնձի քլորիդի ներկայությամբ իզոմերանում է քլորիդ (II)-ի: Ալլենային քլորիդ (I)-ը դիմեթիլ և դիէթիլամինների հետ առաջացնում է համապատասխան երրորդային ամինները (III, $R = CH_3, C_2H_5$): Ամին (III)-ից ($R = CH_3$) մեկ մոլեկուլա քլորաջրածին պոկելով և ստացված չհագեցած ամինը (IV) հիդրելով, պլատինե կատալիզատորի ներկայությամբ պատրաստված է գրականության մեջ հայտնի հագեցած ամինը (V):

Մյուս կողմից քլորիդ (I)-ը ռեակցիայի մեջ մտնելով մեթանոլի հետ կծու կալիումի ներկայությամբ տալիս է համապատասխան եթերը (VI): Դիննային քլորիդ (II)-ը մալեինաթթվի անհիդրիդի հետ գոյացնում է ադդուկտ, որը հեշտությամբ հիդրոլիզվելով առաջացնում է համապատասխան դիկարբոնաթթուն (VII):

α,β -Դիբրոբրոտերադիբրոմիդում միանում է նաև իզոպրոպենիլացետիլենին գոյացնելով երեք իզոմեր քլորիդներ (VIII, IX և X): Այս դեպքում ևս ալլենային քլորիդ (VIII)-ից, վերոհիշյալ եղանակով պատրաստված են համապատասխան ամինն (XI) ու եթերը (XII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян, Изв. АН Арм. ССР 18, 227 (1965).
2. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОрХ, 2, 610 (1966).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 337 (1962).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН Арм. ССР 17, 184 (1964).