

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХИИ. ПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ α -ХЛОРЕФИРОВ К АЦЕТИЛЕНУ

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

α,β -Дихлорэтилэтилэфир-, α,β -дихлортетрагидрофуран и бис-(хлорметилэфир) присоединяются к ацетилену с образованием соответственно 1,4-дихлор-3-этоксидибутена-1 (II), 1-хлор-2-(3'-хлор-2'-тетрагидрофурил)этилена (III) и ди-(3-хлораллилового) эфира (IV). Структура этих продуктов (II—IV) доказана с помощью ИК спектров и некоторых химических превращений.

Известно, что хлорэфиры присоединяются к олефинам, диолефинам, винилацетиленам и дивинилацетиленам [1], а также к тетраметилбутиндиолу [2].

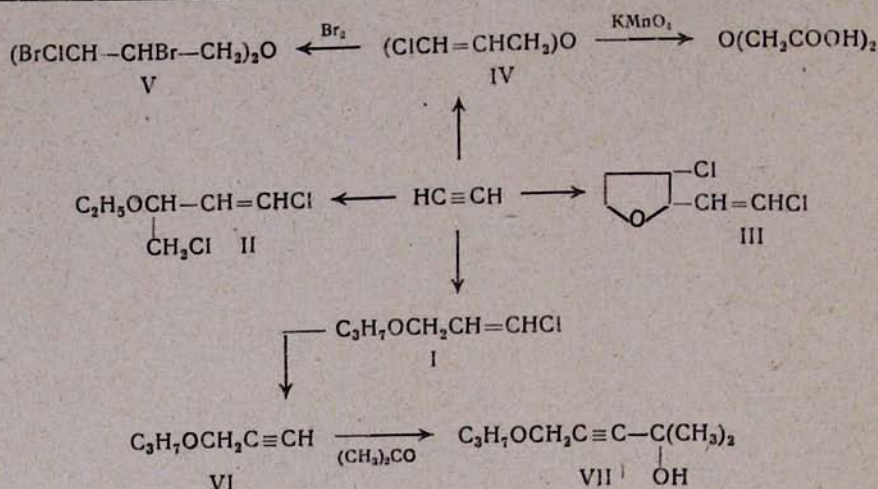
Реакции присоединения хлорэфиров к самому ацетилену до сих пор остались почти неизученными, за исключением одной работы [3], где авторы сообщают, что хлорметилловые эфиры присоединяются к ацетилену с образованием 1-хлор-3-алкоксипропен-1 (I) с выходами 43—55%.

Для дальнейшего изучения химических превращений продукта (I) мы синтезировали 1-хлор-3-пропоксипропен-1 (I) аналогично описанному в литературе [3]. При этом установлено, что выход повышается до 60% если к реакционной смеси добавляется раствор хлорэфира в сухом эфире. Кроме того, мы изучили реакции присоединения α,β -дихлорэтилэтилэфира, α,β -дихлортетрагидрофурана и бис-(хлорметил)эфира к ацетилену. Показано, что указанные хлорэфиры, в присутствии безводного хлористого алюминия, в растворе тетрахлорметана присоединяются к ацетилену с образованием хлоридов (I—IV).

Структуры полученных продуктов присоединения доказаны с помощью ИК спектров на примере хлорида (IV) и некоторых химических превращений хлорида (I). Так, для бис-(3-хлораллилового) эфира (IV) найдены характерные частоты хлорвиниловой группы (1620 см^{-1}) и эфирной группы (1110 — 1150 см^{-1}).

Бромированием бис-(3-хлораллилового) эфира (IV) в сухом тетрахлорметане получен бис-(3-хлор-2,3-дибромпропиловый) эфир (V). А окислением того же продукта (IV) выделена дигликолевая кислота.

С другой стороны, отщеплением хлористого водорода от 1-хлор-3-пропоксипропена (I) и последующей конденсацией пропилового эфира пропаргилового спирта (VI) с ацетоном в присутствии едкого кали получен 2-метил-5-пропокси-3-пентиол-2 (VII).



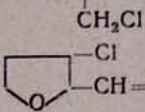
Экспериментальная часть

Присоединение бис-(хлорметил)эфира к ацетилену (IV). Через смесь 100 мл сухого четыреххлористого углерода и 52 г безводного хлористого алюминия при интенсивном перемешивании и охлаждении до -15° (соль-лед), пропускался сильный ток высушенного ацетилена и в течение 5 часов, по каплям внесено 23 г свежеперегнанного бис-(хлорметил) эфира, растворенного в 20 мл сухого эфира; температура реакционной смеси поддерживалась в пределах -15 , -10° . По окончании добавления хлорэфира ацетилен пропускался еще в течение часа. Продукт реакции слит на смесь льда с водой. Нижний слой отделен от водного, а водный экстрагирован эфиром. Нижний слой и эфирный экстракт промыты водой, высушены сульфатом магния. После удаления растворителя продукт перегнан. Выход и константы бис-(3-хлораллилового) эфира (IV), а также хлоридов II и III приведены в таблице.

1-Хлор-3-пропоксипропен-1(1). Из 36 г хлорметилпропилового эфира, растворенного в 20 мл сухого эфира, и 44 г хлористого алюминия, растворенного в 100 мл четыреххлористого углерода, вышеописанным способом получено 27 г (60,5%) 1-хлор-3-пропоксипропена-1 (I); т. кип. $39-40^\circ$ при 13 мм, n_D^{20} 1,4350, что совпадает с литературными данными [3].

Ди-(3-хлор-2,3-дибромпропиловый) эфир (V). К раствору 6,5 г бис-(3-хлораллилового) эфира в 25 мл сухого четыреххлористого углерода при интенсивном перемешивании добавлено по каплям 12,4 г брома. Температура реакции $0-5^\circ$. После удаления растворителя получено 14 г (74,1%) ди-(3-хлор-2,3-дибромпропилового) эфира (V); т. кип. $177-178^\circ$ при 3 мм; n_D^{20} 1,5818. Найдено %: Br 65,28; Cl 14,20. $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{Br}_4\text{O}$. Вычислено %: Br 65,44; Cl 14,52. Остаток—4 г смолы.

Таблица

Ф о р м у л ы	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молеку- лярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		% Cl	
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$C_3H_7OCH_2CH=CHCl$	60,5	40—41/14	$C_6H_{11}ClO$	1,4350 [3]					
$C_2H_5OCH=CH=CHCl$	38,2	47—48/6	$C_6H_{10}Cl_2O$	1,4730	1,2330	38,38	40,82	41,97	41,76
	48,7	67—68/4	$C_6H_8Cl_2O$	1,4950	1,2766	38,93	38,62	42,55	42,51*
$(ClCH=CHCH_2)_2O$	58,3	66—68/3	$C_6H_8Cl_2O$	1,4880	1,1898	40,42	40,33	41,93	42,51

* Присоединение α,β -дихлортетрагидрофурана к ацетилену проводилось при 0—5°.

Окисление ди-(3-хлораллилового) эфира (IV). 6,5 г бис-(3-хлораллилового) эфира (IV) окислены в 100 мл воды с помощью 24 г мелко растертого перманганата калия. При окислении температура поддерживалась в пределах 5—10°. После обычной обработки выделены белые кристаллы дигликолевой кислоты, т. пл. 147° (по литературным данным [4] т. пл. 148°).

2-Метил-5-пропокси-3-пентинол-2 (VII). В колбу Фаворского помещено 20 г порошкообразного едкого кали. Из капельной воронки по каплям добавлено 18 г 1-хлор-3-пропоксипропена-1 (I, R=C₃H₇); при этом происходит сильное разогревание (колба охлаждается водой). Затем смесь в перегонной колбе нагревалась до 100—105°. Получено 7 г пропилового эфира пропаргилового спирта (VII); т. кип. 96—98°. Последний конденсирован с 5 г ацетона по методу Фаворского [5]. Получено 4,5 г (40,5%) 2-метил-5-пропокси-3-пентинола-2 (VII), т. кип. 82—84° при 8 мм; n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 0,9119; MR_D найдено 46,53, вычислено 44,93. Найдено %: C 69,85; H 10,39. C₉H₁₆O₂. Вычислено %: C 69,23; H 10,20.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 5 IV 1967

ՀՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XIII. ՄԻ ՔԱՆԻ α -ԲԼՈՐԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ԱՅՆՏԻԼՆԻՆ

Ս. Հ. ՎՍՐԴԱՆՑԱՆ. Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՑԱՆ և Լ. Վ. ԿՈՍՏՈՉԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ α,β -դիբլորեթիլէթիլէթերը, α,β -դիբլորտետրահիդրոֆուրանը և բիս-(բլորմէթիլէթերը), ալլումինիումի բլորիդի ներկալութեամբ միանում են ացետիլենին, գոյացնելով համապատասխանաբար 1,4-դիբլոր-

-3-էթօքսիբուտեն-1 (II), 1-քլոր-2-(3'-քլոր-2'-տետրահիդրոֆուրիլ)էթիլեն (III) և դի-(3-քլորալիլալին) եթեր (IV):

Այս միացութիւնների կառուցվածքը հաստատված է ինֆրակարմիր սպեկտրների օգնութեամբ և մի քանի քիմիական փոխարկումների միջոցով: Այսպես, դի-(3-քլորալիլալին)եթերը (IV) բրոմելիս ստացված է տետրաբրոմ ածանցյալը (V), իսկ (IV)-ի օքսիդացմամբ ստացված է գլիկոլաթթու: Միուս կողմից կծու կալիումի օգնութեամբ 1-քլոր-3-պրոպօքսիպրոպեն-1-ից (I) քլորաշրածին պոկելով և ստացված պրոպարգիլալին սպիրտի եթերի (VI) ու ացետոնի կոնդենսմամբ սինթեզված է 2-մեթիլ-5-պրոպօքսի-3-պենտինոլ-2 (VII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Усп. хим., 34, 637 (1965).
2. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 665 (1964).
3. L. Bindacz, A. Balog, Chem. Ber., 93, 1716 (1960).
4. Слов. орг. соед., 1, 804 (1949).
5. А. Е. Фаворский, ЖРФХО, 33, 357 (1901); 37, 643 (1905).