

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.9+542.955+547.314

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ
 АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

V. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИЛХЛОРМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ К
 ОДНОЗАМЕЩЕННЫМ АЦЕТИЛЕНОВЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ.
 СИНТЕЗ АЛКИН-2-ИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Г. М. МКРЯН, С. М. ГАСПАРЯН, Э. А. ВОЛНИНА и Э. Е. КАПЛЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

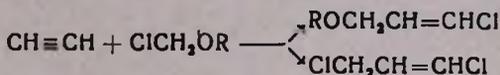
Поступило 7 VII 1969

Осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к однозамещенным ацетиленовым углеводородам. При применении в качестве катализатора безводного хлористого цинка получены 3-хлоралкен-2-илалкиловые эфиры. Дегидрохлорирование 3-хлоралкен-2-илалкиловых эфиров действием спиртовых растворов едкого кали приводит к алкин-2-илалкиловым эфирам.

Табл. 2, библиографические ссылки 6.

Присоединение α -галогидоэфиров к ацетилену впервые было осуществлено Балогом и Биндачом [1]—действием безводного хлористого алюминия в среде четыреххлористого углерода или сероуглерода при -15° .

При этом в основном получают 1-хлор-3-алкоксипропены-1. Процесс сопровождается образованием побочного продукта—1,3-дихлорпропена-1:

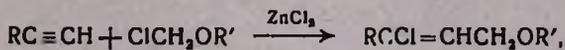


Последний получается в результате взаимодействия безводного хлористого алюминия с продуктом реакции—1-хлор-3-алкоксипропеном-1.

Аналогично протекает и присоединение бромметилалкиловых эфиров [2] и других α -хлорэфиров [3] к ацетилену.

Ценность этой реакции для синтеза ненасыщенных эфиров несомненна. Поэтому представляло интерес осуществление данной реакции с однозамещенными ацетиленовыми углеводородами.

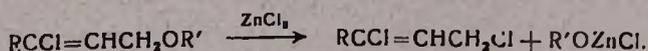
Оказалось, что алкилацетилены в присутствии 1—2% безводного хлористого цинка при -20 — -25° легко присоединяют алкилхлорметиловые эфиры с образованием 3-хлоралкен-2-илалкиловых эфиров (65—72%):



где R, R' = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉.

Хроматографическое исследование продуктов реакции показало, что присоединение алкилхлорметиловых эфиров к алкилацетиленам в обратном порядке практически не имеет места.

Как и в случае присоединения алкилхлорметиловых эфиров к ацетилену при действии хлористого алюминия [1], так и в данном случае имеет место образование побочных продуктов—1,3-дихлоралкенов-2:

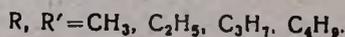
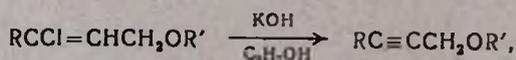


Однако при осуществлении реакции в вышеуказанных условиях эти продукты образуются в незначительных количествах. При взятии хлористого цинка в сравнительно больших количествах выход 1,3-дихлоралкенов-2 соответственно увеличивается. Специальным опытом подтверждена возможность реакции хлористого цинка с 3-хлоралкен-2-илалкиловыми эфирами. При взятии 3-хлорбутен-2-илбутиленового эфира и хлористого цинка в мольных соотношениях 2:1 1,3-дихлорбутен-2 получается с выходом 18,2%.

Исходя из данных ранее опубликованной работы [4], можно было ожидать присоединения и второй молекулы алкилхлорметилового эфира к первоначально образовавшемуся продукту—2-хлоралкен-2-илалкиловому эфиру. Действительно, в продуктах реакции обнаружено некоторое количество высококипящих веществ, количества которых значительны при сравнительно повышенных температурах. Эти продукты представляют сложную смесь соединений, которые нами не изучены.

При присоединении алкилхлорметиловых эфиров к алкилацетиленам действием хлористого алюминия происходит сильное осмоление, приводящее к резкому снижению выходов продуктов реакции.

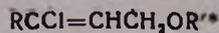
Полученные 3-хлоралкен-2-илалкиловые эфиры, аналогично 3-хлорбутен-2-илалкиловым эфирам [5], при дегидрохлорировании действием спиртовых растворов едкого кали образуют алкин-2-илалкиловые эфиры с выходами 65—79%:



Экспериментальная часть

1-Алкокси-3-хлоралкены-2. К смеси 0,5 моля алкилацетилена и 2 г свежеплавленного, растертого в порошок хлористого цинка при перемешивании и охлаждении до $-20 + -25^\circ$ по каплям прибавляли 0,65 моля соответствующего алкилхлорметилового эфира. После 7-часового перемешивания при той же температуре к смеси добавляли воду и подвергали перегонке с водяными парами. Масляный слой высушивали над сернокислым магнием, фракционировкой выделяли соответствующий 1-алкокси-3-хлоралкен-2 (табл. 1).

Таблица 1



| R | R' | Выход, % | Т. кип., °С/мм | Молекулярная формула | n _D ²⁰ | d ₄ ²⁰ | MR _D | | А н а л и з, % | | | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|----------|----------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------|----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | | | | | | | найдено | вычислено | С | | Н | | Сl | |
| | | | | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH ₃ | CH ₃ | 65,4 | 121—122,5/680 | C ₃ H ₅ OCl | 1,4392 | 1,0112 | 31,34 | 31,33 | 49,71 | 49,79 | 7,58 | 7,47 | 29,56 | 29,46 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | 68,1 | 65—66,5/48 | C ₆ H ₁₁ OCl | 1,4396 | 0,9830 | 35,93 | 35,95 | 53,48 | 53,53 | 8,27 | 8,17 | 26,42 | 26,39 |
| CH ₃ | C ₃ H ₇ | 70,3 | 68—70/25 | C ₇ H ₁₃ OCl | 1,4414 | 0,9653 | 40,50 | 40,57 | 56,52 | 56,56 | 8,81 | 8,75 | 23,91 | 23,90 |
| CH ₃ | C ₄ H ₉ | 71,1 | 87—88,5/25 | C ₈ H ₁₅ OCl | 1,4424 | 0,9522 | 45,53 | 45,19 | 59,00 | 59,08 | 9,21 | 9,15 | 21,80 | 21,84 |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | 66,6 | 42—44/11 | C ₆ H ₁₁ OCl | 1,4450 | 0,9987 | 35,82 | 35,95 | 53,49 | 53,53 | 8,26 | 8,17 | 26,5 | 26,39 |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 67,8 | 54—56/12 | C ₇ H ₁₃ OCl | 1,4452 | 0,9698 | 40,72 | 40,57 | 56,50 | 56,56 | 8,90 | 8,75 | 23,92 | 23,90 |
| C ₂ H ₅ | C ₃ H ₇ | 68,5 | 66—68/9 | C ₈ H ₁₅ OCl | 1,4460 | 0,9602 | 45,01 | 45,19 | 59,00 | 59,08 | 9,24 | 9,15 | 21,90 | 21,84 |
| C ₂ H ₅ | C ₄ H ₉ | 68,9 | 81—83/9 | C ₉ H ₁₇ OCl | 1,4475 | 0,9397 | 49,93 | 49,82 | 61,02 | 61,19 | 9,74 | 9,63 | 20,21 | 20,11 |
| C ₂ H ₇ | CH ₃ | 65,5 | 46—48/5 | C ₇ H ₁₃ OCl | 1,4500 | 0,9838 | 40,20 | 40,57 | 56,61 | 56,56 | 8,84 | 8,75 | 23,91 | 23,90 |
| C ₂ H ₇ | C ₂ H ₅ | 66,4 | 56—58/5 | C ₈ H ₁₅ OCl | 1,4516 | 0,9780 | 45,00 | 45,19 | 59,11 | 59,08 | 9,23 | 9,15 | 21,90 | 21,84 |
| C ₂ H ₇ | C ₃ H ₇ | 68,1 | 73—75/5 | C ₉ H ₁₇ OCl | 1,4521 | 0,9531 | 49,79 | 49,82 | 61,10 | 61,19 | 9,72 | 9,63 | 20,01 | 20,11 |
| C ₂ H ₇ | C ₄ H ₉ | 69,5 | 86—88/5 | C ₁₀ H ₁₉ OCl | 1,4524 | 0,9410 | 54,66 | 54,43 | 63,03 | 63,00 | 10,11 | 10,00 | 18,70 | 18,63 |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | 70,8 | 63—65/5 | C ₈ H ₁₅ OCl | 1,4502 | 0,9649 | 44,83 | 45,19 | 59,14 | 59,08 | 9,21 | 9,15 | 21,80 | 21,84 |
| C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | 72,2 | 76—78/7 | C ₉ H ₁₇ OCl | 1,4505 | 0,9563 | 49,45 | 49,82 | 61,10 | 61,19 | 9,70 | 9,63 | 20,10 | 20,11 |
| C ₄ H ₉ | C ₃ H ₇ | 67,5 | 88—90/7 | C ₁₀ H ₁₉ OCl | 1,4510 | 0,9450 | 54,20 | 54,43 | 63,12 | 63,00 | 10,12 | 10,00 | 18,68 | 18,63 |
| C ₄ H ₉ | C ₄ H ₉ | 68,8 | 102—103/7 | C ₁₁ H ₂₁ OCl | 1,4514 | 0,9275 | 59,31 | 59,04 | 64,50 | 64,54 | 10,34 | 10,27 | 17,30 | 17,36 |

* Кроме эфиров с 3-хлорбутен-2-ильным радикалом [5], остальные получены впервые.

Присоединение этилхлорметилового эфира к метилацетилену. В смесь 52 г этилхлорметилового эфира и 2 г хлористого цинка пропускали 20 г метилацетилена при $-20 + -25^\circ$ и перемешивали при этой температуре в течение 7 часов. После обработки реакционной смеси вышеуказанным путем получили 45,8 г (68,1%) 1-этоксигептена-2 с т. кип. $65-66,5^\circ$ при 48 мм; d_4^{20} 0,9830; n_D^{20} 1,4396 (в лит. [5] т. кип. $137-139^\circ$ при 680 мм; n_D^{20} 1,4395).

На хроматограмме, снятой на хроматографе ЛХМ-7А (с детектором-катарометром при 155° , длина колонки 2 м, диаметр 4 мм, 20% ПЭГ 4000 на целите 545, газоноситель—гелий, 35 мл/мин) получены только два сливающихся пика (характерных для *цис*- и *транс*-изомеров), совпадающих с пиками специально синтезированного [5] 1-этоксигептена-2. В 6,3 г выделенного низкокипящего продукта реакции (фр. с т. кип. $39-60^\circ$ при 82 мм) хроматографическим путем обнаружено 5,7% (0,35 г) 1,3-дихлорбутена-2.

Выделено также 7,4 г вещества, кипящего при $83-96^\circ$ при 18 мм и 4,6 г смолистого продукта. Хроматографическое исследование этой фракции показало, что она представляет из себя сложную смесь продуктов, которые нами не изучены.

Из 26 г этилхлорметилового эфира, 1,3 г хлористого алюминия, 10 г метилацетилена вышеуказанным путем получили 14,7 г (43,4%) 1-этоксигептена-2 и 9,7 г смолистого продукта.

Действие хлористого цинка на 1-бутокси-3-хлорбутен-2. К 16,25 г 1-бутокси-3-хлорбутена-2 при охлаждении до -20° прибавили 6,8 г безводного порошкообразного хлористого цинка и смесь перемешивали при этой температуре в течение 7 часов. После обычной обработки и сушки получили 15,8 г смеси продуктов реакции. Хроматографический анализ показал наличие в нем 6,9% (1,1 г) бутилового спирта, 14,4% (2,28 г) 1,3-дихлорбутена-2 и 78,7% (12,4 г) исходного 1-бутокси-3-дихлорбутена-2.

Выходы 1,3-дихлорбутена-2 и бутилового спирта, рассчитанные на взятый 1-бутокси-3-хлорбутен-2, составляют соответственно 18,2 и 14,9%.

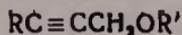
1-Алкоксиалкины-2. К смеси 28 г абсолютного этилового спирта и 28 г едкого кали прибавляли 0,25 моля 1-алкокси-3-хлоралкена-2. Смесь перемешивали при нагревании на водяной бане в течение 7 часов, а затем подвергали перегонке с водяным паром. Фракционировкой высушенного масляного слоя выделяли соответствующие алкин-2-алкиловые эфиры (табл. 2).

Так, из 51,1 г 1-бутокси-3-хлоргептена-2 вышеуказанным путем получили 33,0 г (78,8%) 1-бутоксигептена-2 с т. кип. $88-89^\circ$ при 8 мм; d_4^{20} 0,8333; n_D^{20} 1,4396 (в лит. [6] т. кип. 101° при 15 мм; n_D^{20} 1,4390).

| R | R' | Выход, % | T. кип., °C/мм | Молекулярная формула |
|-------------------------------|---------------------------------|----------|----------------|-----------------------------------|
| CH ₃ | CH ₃ | 65,6 | 99—96/680 | C ₈ H ₈ O |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | 67,2 | 115—116/680 | C ₈ H ₁₀ O |
| CH ₃ | C ₃ H ₇ | 67,5 | 136—137/680 | C ₇ H ₁₂ O |
| CH ₃ | C ₄ H ₉ | 70,2 | 157—158/680 | C ₈ H ₁₄ O |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ * | 73,4 | 52—54/75 | C ₈ H ₁₀ O |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ * | 75,5 | 63—65/20 | C ₇ H ₁₂ O |
| C ₂ H ₅ | C ₃ H ₇ * | 75,9 | 57—59/8 | C ₈ H ₁₄ O |
| C ₂ H ₅ | C ₄ H ₉ | 76,3 | 61—62/8 | C ₉ H ₁₆ O |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ * | 74,4 | 63—64/20 | C ₇ H ₁₂ O |
| C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ * | 75,5 | 56—57/8 | C ₉ H ₁₄ O |
| C ₃ H ₇ | C ₃ H ₇ | 76,1 | 62—63/8 | C ₉ H ₁₆ O |
| C ₃ H ₇ | C ₄ H ₉ | 76,8 | 76—77/8 | C ₁₀ H ₁₈ O |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | 76,8 | 56—57/12 | C ₈ H ₁₄ O |
| C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | 77,6 | 64—65/12 | C ₉ H ₁₆ O |
| C ₄ H ₉ | C ₃ H ₇ | 77,5 | 75—67/8 | C ₁₀ H ₁₈ O |
| C ₄ H ₉ | C ₄ H ₉ | 78,8 | 88—89/8 | C ₁₁ H ₂₀ O |

* Получены впервые.

Таблица 2



| d_4^{20} | n_D^{20} | MR_D | | Найдено, % | | Вычислено, % | |
|------------|------------|---------|-----------|------------|-------|--------------|-------|
| | | найдено | вычислено | C | H | C | H |
| 0,8546 | 1,4226 | 24,96 | 24,98 | 71,20 | 9,64 | 71,39 | 9,52 |
| 0,8457 | 1,4253 | 29,54 | 29,55 | 73,25 | 10,44 | 73,47 | 10,20 |
| 0,8410 | 1,4262 | 34,09 | 34,17 | 74,94 | 10,82 | 75,00 | 10,71 |
| 0,8370 | 1,4325 | 38,75 | 38,79 | 76,01 | 11,14 | 76,19 | 11,11 |
| 0,8487 | 1,4316 | 29,79 | 29,55 | 73,12 | 10,24 | 73,47 | 10,20 |
| 0,8464 | 1,4322 | 34,27 | 34,17 | 74,91 | 10,85 | 75,00 | 10,71 |
| 0,8439 | 1,4330 | 38,67 | 38,79 | 75,91 | 11,20 | 76,19 | 11,11 |
| 0,8420 | 1,4337 | 43,56 | 43,41 | 76,97 | 11,61 | 77,14 | 11,42 |
| 0,8468 | 1,4352 | 34,37 | 34,17 | 74,83 | 10,88 | 75,00 | 10,71 |
| 0,8425 | 1,4356 | 39,03 | 38,79 | 76,02 | 11,22 | 76,19 | 11,11 |
| 0,8410 | 1,4360 | 42,82 | 43,41 | 76,85 | 11,54 | 77,14 | 11,42 |
| 0,8397 | 1,4368 | 48,23 | 48,03 | 77,65 | 14,07 | 77,92 | 14,00 |
| 0,8412 | 1,4320 | 39,94 | 38,79 | 75,84 | 11,18 | 76,19 | 11,11 |
| 0,8384 | 1,4328 | 43,25 | 43,41 | 77,01 | 11,61 | 77,14 | 11,42 |
| 0,8356 | 1,4358 | 48,12 | 48,02 | 77,76 | 14,11 | 77,92 | 14,00 |
| 0,8333 | 1,4396 | 53,00 | 52,63 | 78,32 | 12,01 | 78,57 | 11,90 |

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Վ. ԱԿԻԼՔԼՈՐՄԵԹՈՒԼՍՔԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ՄԵԿ ՏԵՂԱԿԱՎՎԱԾ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ
ԱՍԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻՆ: ԱԿԻՆ-2-ԻԱԿԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Ջ. ՄԿՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ՎՈՒՆԻԱ և Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ռ ի մ

Իրականացված է ալկիլբլորմեթիլեթերների միացումը մեկ տեղակալված ացետիլենային ածխաջրածիններին: Անշուր ցինկի քլորիդի ներկայությամբ բարձր ելքերով (65—72%) ստացվել են 3-բլորակեն-2-իլալկիլեթերներ: Ալլոամինիումի քլորիդի օգտագործմամբ վերջինների ելքերը ցածր են (43,4%): Կալիումի հիդրօքսիդի սպիրտային լուծույթներով 3-բլորակեն-2-իլալկիլեթերների դեհիդրոքլորումով ստացվել են ալկին-2-իլալկիլեթերներ 65—79% ելքերով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Balog, L. Bindacz, Chem. Ber., 93, 1716 (1960).
2. L. Bindacz, A. Balog, Chem. Ber., 93, 1722 (1960).
3. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Л. М. Косточка, Арм. хим. ж., 21, 397 (1968).
4. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Минджоян, Э. Е. Каплян, А. А. Погосян, Арм. хим. ж. 20, 366 (1967).
5. Г. М. Мкрян, Изв. АН АрмССР, Ест. науки, т. 1, № 3, 259 (1948).
6. R. Erstein, Bull. soc. chim., Fr, 1956, 158.