

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.37+547.431.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ
АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

VIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИЛХЛОРМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ
К БУТИН-2-ИЛАЛКИЛОВЫМ ЭФИРАМ. СИНТЕЗ
1-АЛКОКСИ-2-АЛКОКСИМЕТИЛ-3-ХЛОРБУТЕНОВ-2

Э. Е. КАПЛАНЯН, А. В. АРУТЮНЯН и Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов

Поступило 14 XI 1969

Осуществлена реакция присоединений алкилхлорметиловых эфиров к бутин-2-илалкиловым эфирам в присутствии хлористого цинка. В результате получены 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутены-2.

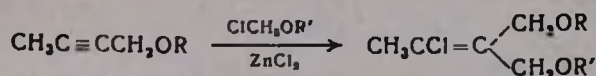
На примере 1-этоксид-2-этоксидметил-3-хлорбутена-2 показана возможность получения указанных диэфиров присоединением алкилхлорметиловых эфиров к алкил-3-хлорбутен-2-1-алкоксид-2-алкоксидметил-3,3-дихлорбутанам. Для получения 1-алкоксид-2-алкоксидметил-3-хлорбутенов-2 из указанных способов предпочтителен первый.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Было показано, что алкилхлорметиловые эфиры в присутствии хлористого цинка легко присоединяются как к однозамещенным [1], так и к двузамещенным [2] ацетиленовым углеводородам, образуя соответственно 1-алкоксид-3-хлор- и 1-алкоксид-3-хлор-2-алкилалкены-2. Для осуществления этой реакции разработаны условия, при которых протекание побочных реакций—присоединение второй молекулы алкилхлорметилового эфира к продуктам конденсации и замещение алкоксидных групп хлором, сведено к минимуму.

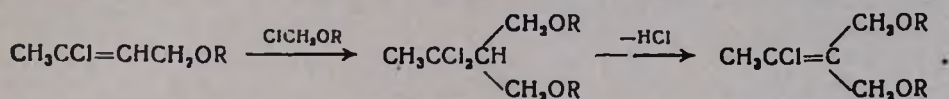
В данной работе осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к бутин-2-илалкиловым эфирам.

Установлено, что бутин-2-илалкиловые эфиры при температуре 0 — 5° в течение 6 часов в присутствии хлористого цинка присоединяют алкилхлорметиловые эфиры с образованием 1-алкоксид-2-алкоксидметил-3-хлорбутенов-2 с выходами 53—72%.

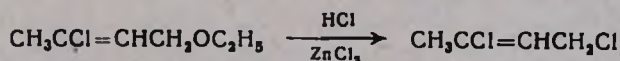


где $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ $\text{R}=\text{CH}_3, \text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$
 $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{R}'=\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7,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

На примере получения 1-этоксид-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2 показана также возможность синтеза 1-алкоксид-2-алкоксиметил-3-хлорбутенов-2, исходя из эфиров, являющихся исходными для получения бутин-2-иалкиловых эфиров по схеме:



Сравнительно лучшие результаты присоединения хлорметилэтилового эфира к 1-этоксид-3-хлорбутену-2 получены проведением реакции при комнатной температуре в течение 24 часов. В этих условиях образуются 1-этоксид-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутан (23,9%), некоторое количество (2,3%) продукта его дегидрохлорирования—1-этоксид-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2 и 1,3-дихлорбутен-2 (29,4%). Последний является (аналогично ранее изученному примеру [1]) продуктом замещения этоксильной группы хлором в исходном 1-этоксид-3-хлорбутене-2 под действием хлористого водорода в присутствии хлористого цинка.



Процесс присоединения алкилхлорметилового эфиров к 1-этоксид-3-хлорбутену-2 при комнатной температуре сопровождается слабым выделением хлористого водорода и значительным осмолением. При более низких температурах реакция идет медленнее.

Отщеплением одной молекулы хлористого водорода от 1-этоксид-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутана действием спиртового раствора едкого кали с выходом 80% получен 1-этоксид-2-этоксиметил-3-хлорбутен-2, идентичный продукту присоединения этилхлорметилового эфира к этилбутин-2-ильному эфиру.

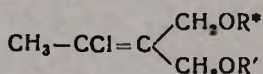
Учитывая лучшие выходы алкилбутиниловых эфиров [3] и продуктов их конденсации с алкилхлорметиловыми эфирами, первому пути получения 1-алкоксид-2-алкоксиметил-3-хлорбутенов-2 следует дать предпочтение.

Дегидрохлорирование 1-алкоксид-2-алкоксиметил-3-хлорбутена-2 действием спиртового раствора едкого кали привело к 4-алкоксид-3-алкоксиметилбутадинам-1,2 и продуктам их расщепления—2-алкоксиметилбутен-1-инам-3, о которых будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

1-Алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутены-2. К 0,5 моля алкилбутин-2-илового эфира, охлажденного до $-5 \div 10^\circ$, в присутствии 3 г безводного хлористого цинка при перемешивании по каплям прибавляли 0,625 моля соответствующего алкилхлорметилового эфира при $0 \div 5^\circ$ в течение 2 часов. После окончания интенсивной реакции смесь перемешивали при той же температуре еще 4 часа. К смеси прибавляли воду и подвергали перегонке с водяным паром. Отогнавшееся масло отделяли, высушивали сернокислым магнием и фракционировкой выделяли соответствующие 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутены-2 (см. табл.).

Таблица



R	R'	Выход, %	Молекулярная формула	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ Cl, %	
							найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	CH ₃	53,3	C ₇ H ₁₃ ClO ₂	80—82/20	1,4580	1,0578	42,29	42,21	21,20	21,50
CH ₃	C ₂ H ₅	56,7	C ₈ H ₁₅ ClO ₂	92—93/20	1,4568	1,0399	46,67	46,83	19,65	19,88
CH ₃	C ₃ H ₇	57,1	C ₉ H ₁₇ ClO ₂	103—105/21	1,4552	1,0118	51,63	51,45	18,17	18,40
CH ₃	C ₄ H ₉	58,8	C ₁₀ H ₁₉ ClO ₂	113—115/17	1,4550	0,9929	56,39	56,06	17,08	17,17
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72,4	C ₈ H ₁₇ ClO ₂	97—99/20	1,4561	1,0230	51,12	51,44	18,00	18,30
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	69,2	C ₁₀ H ₁₉ ClO ₂	105—107/17,5	1,4520	0,9906	56,05	56,06	16,97	17,20
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	66,8	C ₁₁ H ₂₁ ClO ₂	83—85/3	1,4540	0,9792	60,74	60,68	15,80	16,09
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	68,2	C ₁₁ H ₂₁ ClO ₂	93—95/3	1,4550	0,9898	60,38	60,68	16,25	16,09
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	61,5	C ₁₂ H ₂₃ ClO ₂	93—95/2	1,4555	0,9646	65,232	65,302	15,39	15,11
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	63,9	C ₁₃ H ₂₅ ClO ₂	98—100/0,5	1,4548	0,9590	10,13	69,92	13,97	14,28

* Все эфиры получены впервые.

По данным ГЖХ (хроматограф ЛХМ-7А, детектор-катарометр, колонка 3 м, 10% эпизона и 10% твина на хромосорбе W, 160—175°, гелий 60 мл/мин), все синтезированные 1-алкокси-2-алкоксиметил-3-хлорбутены-2 являются индивидуальными веществами.

Процесс сопровождается образованием смолистых продуктов (10—15%). Например, из 49 г этилбутин-2-илового эфира и 59,1 г этилхлорметилового эфира в присутствии 3 г безводного хлористого цинка получили 69,7 г (72,4%) 1-этоксид-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2; т. кип. 97—99° (20 мм); d_4^{20} 1,0230; n_D^{20} 1,4561. Выделили также 3,3 г исходного этилбутил-2-илового эфира (т. кип. 115—117°/680 мм; n_D^{20} 1,4260) и 11 г смолистого продукта. Окисление 1-этоксид-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2 марганцевокислым калием привело к уксусной кислоте; т. кип. 114—116°/680 мм; n_D^{20} 1,3750 и 1,3-диэтоксипропанолу-2, т. кип.

105°/35 мм, семикарбазон, т. пл. 89—90° (в лит. [4], т. кип. 105—105,5°/35 мм; т. пл. семикарбазона 90—91°).

1-Этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутан. К 67,25 г 1-этокси-3-хлорбутена-2 в присутствии 2 г безводного хлористого цинка при комнатной температуре прибавили 59,1 г этилхлорметилового эфира и перемешивали в течение 24 часов (во время опыта наблюдается слабое выделение хлористого водорода). Смесь подвергали перегонке с водяным паром (в колбе остается около 10 г смолистых продуктов). Отогнавшееся масло отделили (85,2 г), высушили сернистым магнием и фракционированием выделили 41,6 г вещества, кипящего при 122—140°/680 мм, содержащего, согласно хроматографическому анализу, 44% (18,3 г) 1,3-дихлорбутена-2 и 56% (23,3 г) исходного 1-этокси-3-хлорбутена-2. Выделили также 2,2 г (2,3%) 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2, т. кип. 76—78°/5 мм, 97—99°/20 мм; d_4^{20} 1,0202; n_D^{20} 1,4540 (согласно ГЖХ, идентичен с 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутеном-2, полученным вышеуказанным путем) и 27,4 г (23,9%) 1-этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутена, т. кип. 82—84°/5 мм; d_4^{20} 1,0760; n_D^{20} 1,4478; MR_D найдено 56,82, вычислено 56,78; найдено %: Cl 30,68. $C_9H_{18}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 31,0. Согласно ГЖХ, 1-этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутен является индивидуальным соединением.

Дегидрохлорирование 1-этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутана. Смесь 18,8 г 1-этокси-2-этоксиметил-3,3-дихлорбутана, 5,7 г едкого кали, 5,7 г этилового спирта при нагревании на кипящей водяной бане перемешивали в течение 5 часов. После обычной обработки реакционной смеси фракционированием выделили 127 г (80,3%) 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутена-2, т. кип. 97—99°/20 мм; d_4^{20} 1,0202; n_D^{20} 1,4540; MR_D найдено 51,11, вычислено 51,44. Согласно данным ГЖХ, полученное вещество является индивидуальным и идентично 1-этокси-2-этоксиметил-3-хлорбутену-2, полученному вышеуказанным способом.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՅՆՏԻՆՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VIII. ԲՈՒՏԻՆ-2-ԻՆԱԿԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻՆ ԱԿԻԼՔԼՈՐՄԵԹԻԼ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ.

1-ԱԿՈՔՍԻ-2-ԱԿՈՔՍԻՄԵԹԻԼ-3-ՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-ՆԵՐԻ ՄԻԼԵԹԵԶ

Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ, Ա. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իրականացված է բուտին-2-ի և 1-ինվալիդի եթերներին ցինկի քլորիդի ներկայությամբ ալկիլքլորմեթիլ եթերների միացումը և ստացված են 1-ակոքսի-2-ակոքսիմեթիլ-3-քլորբուտեն-2-նեթ (53—72% ելքերով):

1-էթօքսի-2-էթօքսիմեթիլ-3-քլորբուտեն-2-ի ստացման օրինակի վրա ցույց է տրված նշված եթերների ստացման հնարավորությունը՝ ալկիլքլորմեթ-

թիւ եթերների ալկիլ-3-քլորրոտեն-2-ներին միացնելով և ստացված 1-ալկոքսի-2-ալկոքսիմեթիլ-3,3-դիքլորրոտանների հետագա դեհիդրոքլորումով՝

1-Ալկոքսի-2-ալկոքսիմեթիլ-3-քլորրոտեն-2-ներին ստացման նշված եղանակներից զգալի առավելություն ունի առաջինը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Դ. Մ. Մկրյան, Շ. Մ. Կասարյան, Յ. Ա. Վոլնինա, Յ. Ե. Կափայան, Արմ. քիմ. յ. (վ քչատի).
2. Դ. Մ. Մկրյան, Յ. Ե. Կափայան, Արմ. քիմ. յ. (վ քչատի).
3. Դ. Մ. Մկրյան, Իզվ. ԱՈ ԱրմՏՏՐ, ՓՄԵՏՈ, 1, 259 (1948).
4. Ո. Ք. Ոenze, Յ. Դ. Քogers, J. Am. Chem. Soc., 61, 433 (1939).