

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.314+547.371

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИИ
 АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

VI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИЛХЛОРМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ К
 ДВУЗАМЕЩЕННЫМ АЦЕТИЛЕНОВЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ

Г. М. МКРЯН и Э. Е. КАПЛЯНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов

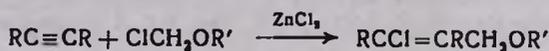
Поступило 7 VII 1969

Осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к двузамещенным ацетиленовым углеводородам. В качестве катализатора применен безводный хлористый цинк. В результате получены 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкены-2 с выходами 50—68,3%.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Ранее сообщалось [1] о возможности присоединения алкилхлорметиловых эфиров к однозамещенным ацетиленовым углеводородам в присутствии безводного хлористого цинка в качестве катализатора. В результате были получены 3-хлоралкен-2-илалкиловые эфиры (65—72%).

С целью расширения области применения указанной реакции мы осуществили присоединение алкилхлорметиловых эфиров к двузамещенным ацетиленам, согласно схеме:



- а. $R=CH_3$, $R'=CH_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 ; б. $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$, C_2H_5 , C_4H_9 ;
 в. $R=C_3H_7$, $R'=CH_3$, C_2H_5 ; г. $R=C_4H_9$, $R'=CH_3$, C_2H_5 .

Кроме 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутенов-2 [2], остальные эфиры получены впервые.

Реакцию проводили при $-5-0^\circ$ в течение 7 часов в присутствии безводного хлористого цинка (2—3%). Выходы 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкенов-2 достигают 50—68,3%.

Реакция сопровождается образованием сложной смеси высококипящих продуктов и смолы. Высококипящие продукты, которые, согласно данным ранних работ [1, 2], по-видимому, являются продуктами присоединения второй молекулы алкилхлорметилового эфира к образовавшемуся 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкеном-2, ближе нами не изучались.

Количество высококипящих продуктов увеличивается при повышении температуры реакции (комнатная и выше).

Структура 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкенов-2 подтверждена окислением 1-этокси-3-хлор-2-метилбутена-2 марганцевокислым калием в этоксиацетон и уксусную кислоту, а также дегидрохлорированием—расщеплением в изопропенилацетилен [3].

Дегидрохлорирование—расщепление эфиров, содержащих высшие 3-хлор-2-алкилалкен-2-ил радикалы, приводящее к изомерным соединениям, нами изучается.

Экспериментальная часть

1-Алкокси-3-хлор-2-алкилалкены-2. К охлажденной до $-10 \pm -15^\circ$ смеси 0,25 моля диалкилацетилена и 1 г безводного хлористого цинка при перемешивании, не допуская повышения температуры выше 0° , по каплям прибавляли 0,3 моля алкилхлорметилового эфира. После 7-часового перемешивания при $-5 \text{--} -0^\circ$ к смеси прибавляли воду и продукты реакции отгоняли с водяным паром. Масляный слой отделяли, высушивали хлористым кальцием и фракционировкой выделяли непрореагировавший диалкилацетилен, соответствующий 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкен-2 (см. табл.) и высококипящие продукты реакции.

Таблица



| R | R' | Выход, % | Т. кип., °С/мм | Молекулярная формула | n_D^{20} | d_4^{20} | MR _D | | Анализ, % | |
|-------------------------------|-------------------------------|----------|-------------------|-------------------------------------|------------|------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | | | | | найдено | вычислено | найдено | вычислено |
| CH ₃ | CH ₃ | 63,8 | 76—78/70 | C ₈ H ₁₁ ClO | 1,4490 | 1,0009 | 36,00 | 35,95 | 26,07 | 26,39 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | 68,3 | 80—82/50 | C ₇ H ₁₃ ClO | 1,4470 | 0,9711 | 40,62 | 40,56 | 23,81 | 23,90 |
| CH ₃ | C ₃ H ₇ | 62,1 | 96—98/46 | C ₈ H ₁₃ ClO | 1,4467 | 0,9570 | 45,04 | 44,79 | 22,02 | 21,84 |
| CH ₃ | C ₄ H ₉ | 63,2 | 91—93/21 | C ₉ H ₁₇ ClO | 1,4458 | 0,9471 | 49,55 | 49,80 | 20,29 | 20,1 |
| C ₂ H ₅ | CH ₃ | 63,2 | 80—82/21 | C ₅ H ₁₃ ClO | 1,4578 | 0,9821 | 45,12 | 45,18 | 21,92 | 21,84 |
| C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | 67,0 | 85—87/22 | C ₉ H ₁₇ ClO | 1,4530 | 0,9521 | 50,09 | 49,80 | 20,18 | 20,1 |
| C ₂ H ₅ | C ₄ H ₉ | 66,1 | 72—74/2 | C ₁₁ H ₂₁ ClO | 1,4520 | 0,9350 | 58,83 | 59,04 | 16,96 | 17,3 |
| C ₃ H ₇ | CH ₃ | 64,1 | 71—73/5 | C ₁₀ H ₁₉ ClO | 1,4628 | 0,9632 | 54,37 | 54,42 | 18,40 | 18,3 |
| C ₃ H ₇ | C ₂ H ₅ | 62,7 | 74—76/3 | C ₁₁ H ₂₁ ClO | 1,4570 | 0,9428 | 59,06 | 59,24 | 17,56 | 17,3 |
| C ₄ H ₉ | CH ₃ | 50,1 | 106—109/5 | C ₁₂ H ₂₃ ClO | 1,4640 | 0,9423 | 63,90 | 63,66 | 15,92 | 16,24 |
| C ₄ H ₉ | C ₃ H ₇ | 58,0 | 109—111/3 | C ₁₄ H ₂₇ ClO | 1,4585 | 0,9137 | 73,09 | 72,89 | 14,27 | 14,4 |

Присоединение этилхлорметилового эфира к диметилацетилену. Из 13,5 г диметилацетилена и 28,3 г этилхлорметилового эфира в присутствии 1 г хлористого цинка в вышеуказанных условиях получили 3,4 г непрореагировавшего исходного диметилацетилена, кипящего при $26^\circ/680 \text{ мм}$, 19,1 г ($68,3\%$) в расчете на израсходованный

диметилацетилен) 1-этокси-3-хлор-2-метилбутена-2 с т. кип. 80—82°/50 мм; d_4^{20} 0,9711; n_D^{20} 1,4470 (в лит. [2] т. кип. 79—82°/50 мм; d_4^{20} 0,9733; n_D^{20} 1,4465). Окислением 1-этокси-3-хлор-2-метилбутена-2 марганцевокислым калием получили уксусную кислоту с т. кип. 112—114°/680 мм; n_D^{20} 1,370 и этоксиацетон, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 162° (в лит. [4] т. пл. 160—161,5°). Дегидрохлорированием—расщеплением ранее разработанным методом [3], получили изопропенилацетилен (75,6%) с т. кип. 29—31°/680 мм.

Выделили также 3,8 г фракции, кипящей при 80—120°/20 мм, и 3,4 г смолистого продукта. Эта фракция, по данным ГЖХ (хроматограф ЛХМ-7А, детектор—катарометр, колонка 2 м, диаметр 4 мм, 20% ПЭГ 4000 на целите 545), содержит шесть разных веществ, которые нами не изучены.

По данным ГЖХ, все синтезированные 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкены-2 являются индивидуальными веществами.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VI. ԱԿԻԼՔԼՈՐՄԵԹԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ԵՐԿՏԵՂԱԿԱՎԱՍԾ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԾԵԱԶՐԱՄԻՆՆԵՐԻՆ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ Լ Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Իրականացված է երկտեղակալված ացետիլենային ածխաջրածիններին —5 —0°-ում ալկիլքլորմեթիլեթերների միացումը ջրազուրկ ցինկի քլորիդի ներկայությամբ:

50—68% ելքերով ստացվել են 1-ալկոքսի-3-քլոր-2-ալկիլալկեն-2-ներ: Ռեակցիան ուղեկցվում է բարձր եռացող նյութերի բարդ խառնուրդների և խեժերի առաջացմամբ, որոնց քանակությունը մեծանում է, երբ ռեակցիան կատարվում է ավելի բարձր ջերմաստիճանում:

Բացի 1-ալկոքսի-3-քլոր-2-մեթիլքլորոտեն-2-ներից, մնացած եթերները ստացված են առաջին անգամ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Волгина, Э. Е. Каплянц, Арм. хим. ж., 23, 419 (1970).
2. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Э. Е. Каплянц, А. А. Погосян, Арм. хим. ж., 20, 366 (1967).
3. Г. М. Мкрян, Э. Е. Каплянц, Ш. Л. Мнджоян, ЖОрХ, 5, 1566 (1969).
- 4 J. Kenner, G. N. Richards, J. Chem. Soc., 1953, 2242.