

КОНДЕНСАЦИЯ 2-ХЛОР-3-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3 С α,β -НЕНАСЫЩЕННЫМИ КЕТОНАМИ

Ф. А. МАРТИРОСЯН, Р. М. ИСПИРЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 14 IV 1971

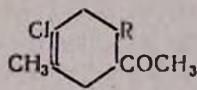
Показано, что при взаимодействии 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с алкенилкетонами получаются преимущественно 3-метил-4-хлорциклогексен-3-илалкилкетоны, а при взаимодействии с β,β -диалкилдивинилкетонами—3-метил-4-хлорциклогексен-3-илалкенил-кетоны.

Установлено, что ориентирующее влияние оказывает атом хлора.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Продолжая исследования в области диенового синтеза с 2-хлор-3-метилбутадиеном-1,3 [1,2,3] в настоящей работе мы описываем конденсацию этого диена с α,β -ненасыщенными кетонами. При конденсации с алкенилкетонами можно было ожидать образования двух изомерных аддуктов.

В результате взаимодействия были получены аддукты с формулой I:



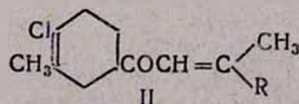
I

$R=H; C_2H_5.$

что было доказано окислением I ($R=H$) в 4-хлортетрагидронизофталевую кислоту, дегидрогенизацией которой была получена изофталевая кислота. При этом одновременно происходит и процесс восстановления.

В ИК спектре полученного аддукта (I, $R=H$) имеются полосы поглощения 1680 (двойная связь) и 1720 cm^{-1} (CO).

При взаимодействии 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с β,β -диалкилдивинилкетонами можно было ожидать образования кетонов нескольких структур. В результате взаимодействия были получены аддукты с формулой II.



II

$R=CH_3; C_2H_5.$

В ИК спектре продукта конденсации с метилэтилдвинилкетонoм наблюдаются полосы поглощения 1620 (двойная связь) и 1720 см^{-1} (CO). В спектре отсутствовала полоса поглощения свободной винильной группы.

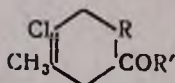
Чистота полученных продуктов установлена методом ГЖХ*.

Экспериментальная часть

1-Ацетил-3-метил-4-хлорциклогексен-3. Смесь 8 г (0,07 моля) 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3, 6 г (0,08 моля) метилвинилкетона, 0,2 г гидрохинона нагревались в запаянной ампуле при 120° 10 часов. После удаления непрореагировавших исходных веществ остаток перегнан в вакууме. Получено 5,5 г (37,32 %) 1-ацетил-3-метил-4-хлорциклогексена-3.

Аналогичным образом получены остальные кетоны циклогексенового ряда, константы которых приведены в таблице.

Таблица



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм.рт.ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_{RD}		Молекулярная формула	Cl, %	
						найдепо	вычислено		найдепо	вычислено
H	CH ₃	37,32	95/2	1,0630	1,5000	45,973	46,213	C ₉ H ₁₃ OCl	20,28	20,50
H	CH=C(CH ₃) ₂	40,31	120/2	1,0540	1,5150	59,360	60,190	C ₁₂ H ₁₇ OCl	16,61	16,70
H	CH=C(CH ₃)C ₂ H ₅	49,20	130/2	1,0570	1,5130	64,200	63,967	C ₁₃ H ₁₉ OCl	15,57	15,70
C ₆ H ₅	CH ₃	48,26	168/4	вязкое вещество	1,5098	—	—	C ₁₅ H ₁₉ OCl	14,09	14,30

4-Хлор-3-циклогексен-1,3-дикарбоновая кислота. Смесь 3 г (0,01 моля) 1-ацетил-3-метил-4-хлорциклогексена-3 и 20 мл 25 %-ной азотной кислоты кипятилась 10 часов. После охлаждения выпали кристаллы белого цвета, которые отфильтровали и промыли водой. Получено 2,8 г (71,4 %) 4-хлор-3-циклогексен-1,3-дикарбоновой кислоты. Т. пл. 315°. Найдепо %: Cl 17,21. C₈H₉O₄Cl. Вычислено %: Cl 17,45.

* Колонка—силиконовое масло на целите 545 (80—100 меш.), 3 м, скорость газа 60 мл/мин., газ-носитель—гелий, прибор ЛХМ-8М с детектором по теплопроводности. Все анализы выполнены на той же колонке в интервале температур 200—250°.

Дегидрогенизация 4-хлор-3-циклогексен-1,3-дикарбоновой кислоты

Смесь 4 г (0,01 моля) 4-хлор-3-циклогексен-1,3-дикарбоновой кислоты и 0,6 г серы нагревалась при 110—112° в вакууме (10 мм) в токе азота 2 часа. После охлаждения смесь обработали 10%-ным раствором щелочи, затем щелочной раствор подкислили разбавленной соляной кислотой.

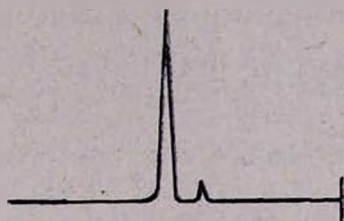


Рис. 1-Ацетил-3-метил-4-хлорциклогексен-3.

Получено 2 г (62,5%) изофталевой кислоты. Т. пл. 345°, что соответствует литературным данным [4]. Найдено %: С 57,72; Н 3,57. $C_8H_6O_4$. Вычислено %: С 57,83; Н 3,61.

2-քլոր-3-մեթիլբոմբոմ-1,3-ի կոնդենսոմից զԱԳԵՑԱՄ ԱԿԵՆԻԼ- ԵՎ ԴԻԱԿԻԼԴԻՎԻՆԻԼ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Մ. ԻՍԳԻՐՅԱՆ և Վ. Հ. ՐԱԲՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ ալկենիլ- և դիալկիլդիվինիլ կետոնների հետ 2-քլոր-3-մեթիլբոմբոմ-1,3-ի կոնդենսոմից ստացվում են համապատասխան 3-մեթիլ-4-քլորցիկոհեքսեն-3-ալկիլ և ալկենիլ կետոններ: Որպես շահագեցած կետոններ օգտագործվել են՝ բենզալացետոն, մեթիլվինիլ-, դիմեթիլ- և մեթիլէթիլ-դիվինիլ կետոններ:

Ստացված նյութերի կառուցվածքը քիմիական ճանապարհով հաստատելու նպատակով 3-մեթիլ-4-քլորցիկոհեքսեն-3-մեթիլ կետոնը ենթարկվել է օքսիդացման:

Օքսիդացման պրոպոկտի 4-քլոր-3-ցիկոհեքսեն-1,3 դիկարբոնաթթվի ապահիդրամի ստացվել է իզոֆթալական թթու: Դիալկիլ-դիվինիլ կետոնների կոնդենսման արգասիքների իվ սպեկտրներում բացակայում է ծայրային վինիլային խմբի յուրահատուկ կլանման մարզը, որը ցույց է տալիս, որ փոխադրումն ընթանում է շտեղակաված կրկնակի կապի հաշվին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Փ. Ա. Мартиросян, Р. М. Испирян, В. О. Бабалян, Арм. хим. ж., (в печати).
2. Փ. Ա. Мартиросян, Р. М. Испирян, В. О. Бабалян, Арм. хим. ж., (в печати).
3. Փ. Ա. Мартиросян, Р. М. Испирян, В. О. Бабалян, Арм. хим. ж., (в печати).
4. Справочник химика, том II, 694 (1964).