

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.725

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXX. ПРИСОЕДИНЕНИЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 2-(α -ХЛОРЕТИЛ)ФУРАН-5-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ К НЕКОТОРЫМ НЕНАСЫЩЕННЫМ СИСТЕМАМ

С. А. ВАРТАНЯН и А. О. ТОСУНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 30 XII 1970

Взаимодействием метилового эфира 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты со стирилом, хлоропреном, изопреном, дивинилом, винилацетиленом и винилизопропенилацетиленом, в эфирном растворе в присутствии каталитических количеств хлористого цинка получены соответствующие продукты присоединения I—VII. Из хлоридов II, III, V и диметил-, диэтиламинов и пиперидина синтезирован ряд новых третичных аминов IX—XIV.

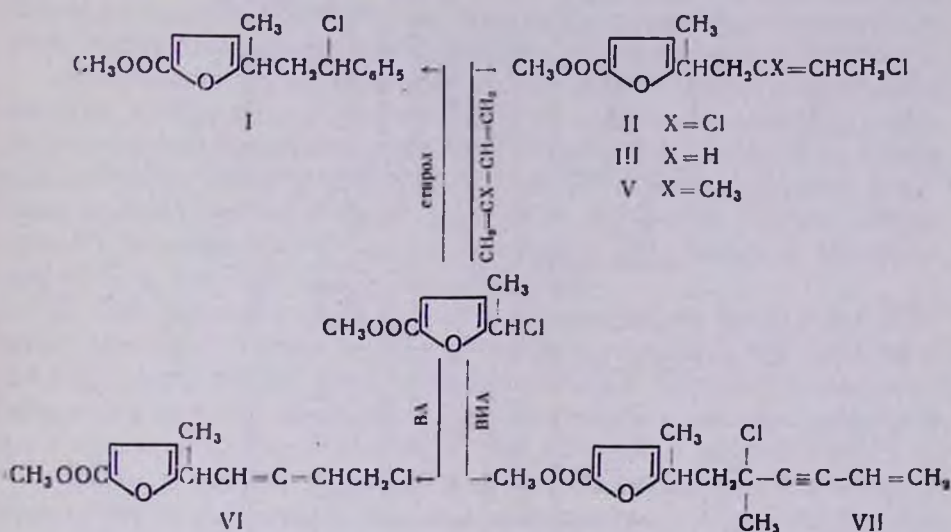
Табл. 2, библи. ссылок 3.

В настоящей работе мы поставили себе целью изучить реакцию присоединения метилового эфира 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты [1] к некоторым ненасыщенным системам.

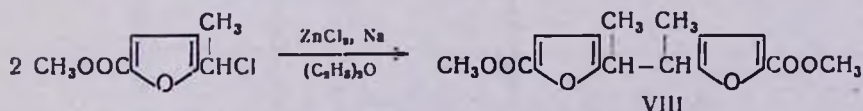
Оказалось, что аналогично α -хлорэфирам [2] метиловый эфир 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты способен присоединяться к стиrolу, хлоропрену, дивинилу, изопрену, винилацетилену и винилизопропенилацетилену в сухом эфире в присутствии хлористого цинка. В результате присоединения метилового эфира 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты к стиrolу получен эфир 2-(1-метил-3-хлор-3-фенилпропил)фуран-5-карбоновой кислоты (I). В случае хлоропрена получен продукт 1,4-присоединения—метиловый эфир 2-(1-метил-3,5-дихлор-3-пентенил)фуран-5-карбоновой кислоты (II); в ИК спектре продукта присоединения найдены характерные частоты двойной связи (1610 см^{-1}). К дивинилу присоединение идет как в 1,2, так и 1,4-положение с образованием двух изомерных продуктов: метиловых эфиров 2-(1-метил-5-хлор-3-пентенил)фуран-5-карбоновой кислоты (III) и 2-(1-метил-3-хлор-4-пентенил)фуран-5-карбоновой кислоты (IV). В случае изопрена выделен только продукт 1,4-присоединения—метиловый эфир 2-(1,3-диметил-5-хлор-3-пентенил)фуран-5-карбоновой кислоты (V). К винилацетилену присоединение идет в 1,4-положение с образо-

ванием метилового эфира 2-(1-метил-5-хлор-2,3-пентадиенил)фуран-5-карбоновой кислоты (VI). В ИК спектре хлорида VI найдена алленовая группа (1952 см^{-1}). А к винилизопропенилацетилену присоединяется в 1,2-положение по замещенной двойной связи с образованием метилового эфира 2-(1,3-диметил-3-хлоргексен-6-ин-4)фуран-5-карбоновой кислоты (VII).

Данные элементного и спектрального анализов и наличие подвижного хлорида в продуктах присоединения подтверждают принятые структуры продуктов присоединения.

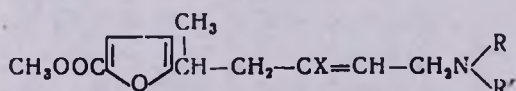


Надо отметить, что почти во всех случаях, наряду с продуктами присоединения, образуется также продукт конденсации метилового эфира 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты. Отдельными опытами показано, что в условиях эксперимента под влиянием хлористого цинка, а также в присутствии натрия две молекулы метилового эфира 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты конденсируются.



Подобная конденсация нами была отмечена и раньше в случае присоединения 1,2-дихлортetraгидрофурана к 2,3-дихлорбутадиену-1,3 [3].

Взаимодействием диметил-, диэтиламинов и пиперидина с хлоридами II, III, V синтезирован ряд новых третичных аминов.



IX X=Cl R=R'=CH₃

X X=Cl R=R'=C₂H₅

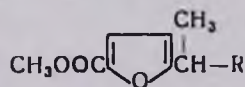
XI X=Cl R и R'=пентаметилен

XII X=H R=R'=CH₃

XIII X=CH₃ R=R'=CH₃

XIV X=CH₃ R и R'=пентаметилен.

Таблица 1



№ соеди- нения	R	Т. реакции, °C	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Колич. димера, г	Молекулярная формула	А н а л и з, % Cl	
								найденно	вычислено
I	CH ₂ -CHCl-C ₆ H ₅	35	72,5	188—191/2	1,5578	1,5	C ₁₈ H ₁₇ ClO ₃	12,58; 12,03	12,14
II	CH ₂ -CCl=CHCH ₂ Cl	20	69,1	158—160/2	1,5287	3,0	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ O ₃	25,21	25,63
III	CH ₂ CH=CHCH ₂ Cl	20	75,0	148—150/5	1,5180	2,5	C ₁₂ H ₁₃ ClO ₃	13,93	14,64
IV	CH ₂ CHCl-CH-CH ₂	20	25,0	137—139/5	1,5092	—	C ₁₂ H ₁₃ ClO ₃	14,32	14,64
V	CH ₂ C(CH ₃)-CHCH ₂ Cl	20	49,0	155—158/5	1,5250	3,5	C ₁₃ H ₁₇ ClO ₃	13,36	13,84
VI	CH=C=CHCH ₂ Cl	12	45,7	166—168/5	1,5355	4,0	C ₁₂ H ₁₃ ClO ₃	14,64	14,79
VII	CH ₂ -CCl(CH ₃)-C≡C-CH=CH ₂	18	33,1	185—188/3	1,5410	6,0	C ₁₃ H ₁₇ ClO ₃	12,34	12,65
VIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{CH} \end{array} \text{COOCH}_3$	20	10—20	220—222/3	1,5572	—	C ₁₆ H ₁₈ O ₆	%: C 63,10 %: H 5,82	%: C 62,74 %: H 5,89

* В закрытой ампуле на качалке.

Экспериментальная часть

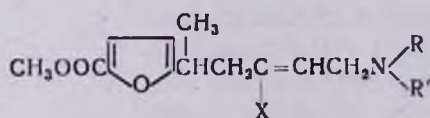
Присоединение метилового эфира 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты к ненасыщенным системам. К раствору 0,1 моля ненасыщенного продукта (стирол, хлоропрен, дивинил, изопрен, винилацетилен, винилизопропенилацетилен) в 20—30 мл сухого эфира, в присутствии 0,5—0,6 г свежеплавленного хлористого цинка, добавлялось 18,9 г (0,1 моля) метилового эфира 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты. Перемешивание продолжалось 5—6 часов. Продукт реакции промывался водой, высушивался сульфатом магния. После удаления растворителя получался продукт присоединения. Температуры реакции, константы и выходы полученных продуктов конденсации VIII приведены в таблице 1.

Конденсация метилового эфира 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты. А. В условиях эксперимента. 9,5 г (0,05 моля) метилового эфира 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты, 0,5 г хлористого цинка в 25 мл сухого эфира перемешивались при 18° в течение 10 часов. Реакционная смесь промыта водой, высушена сульфатом магния. Получено 5 г не вошедшего в реакцию хлорида и 3,5 г продукта конденсации VIII, т. кип. 220—223°/3 мм; n_D^{25} 1,5570.

Б. Под действием натрия. В 30 мл сухого эфира взято 9,5 г (0,05 моля) метилового эфира 2-(α -хлорэтил)фуран-5-карбоновой кислоты и 2,3 г (0,1 г-ат) натрия. Смесь перемешивалась 5 часов (до полного исчезновения натрия). Получено 2 г не вошедшего в реакцию хлорида и 5,1 г продукта конденсации VIII, т. кип. 225—228°/4 мм; n_D^{20} 1,5572.

Синтез третичных аминов (IX—XIV). Смесь исходного хлорида и соответствующего амина в мольном соотношении 1:2,5 взбалтывалась на качалке 10—12 часов. В случае диметиламина последний пропускался через эфирный раствор хлорида.

Таблица 2



№ соединения	X	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Молекулярная формула	Анализ, %			
								найдено		вычислено	
								Cl	N	Cl	N
IX	Cl	CH ₃	CH ₃	61,9	180—182/6	1,5130	C ₁₄ H ₂₀ ClO ₃ N	11,96	5,11	12,43	4,91
X	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	62,5	185—187/3	1,5132	C ₁₈ H ₂₄ ClO ₃ N	10,91	4,86	11,28	4,46
XI	Cl	пентаметилен		52,0	198—200/2	1,5250	C ₁₇ H ₂₄ ClO ₃ N	10,66	4,74	10,91	4,30
XII	H	CH ₃	CH ₃	51,5	160—162/5	1,5128	C ₁₅ H ₂₃ O ₃ N	—	4,88	—	5,28
XIV	CH ₃	пентаметилен		67,1	178—180/4	1,5096	C ₁₇ H ₂₇ O ₃ N	—	4,60	—	4,57

Смесь подкислялась соляной кислотой. Эфиром экстрагировались нейтральные продукты. Водный раствор солей аминов высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния. Выходы, константы и данные элементного анализа приведены в таблице 2.

ԶԶԱԴԵՑԱՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXX. 2-(α -բլորեթիլ)-5-Ֆոսֆորուս ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՎԻ ՄԵԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ
ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ԶԶԱԴԵՑԱՍ ՄԻՍՏԵՄՆԵՐԻՆ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Չոր եթերում ցինկի բլորիդի ներկայությամբ ստերոլի, բլորապրենի, դի-վինիլի, վինիլացետիլենի և վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի հետ 2-(α -բլորեթիլ)-5-ֆոսֆորանկարբոնաթթվի մեթիլէսթերի փոխազդմամբ ստացված են համապատասխան միացման պրոդուկտներ I—VII:

II, III և V բլորիդների և դիմեթիլ- ու դիէթիլամինների ու պիպերիդինի փոխազդմամբ ստացվել են մի շարք նոր երրորդային ամիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миндзоян, А. А. Ароян, Н. Х. Хачатрян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 377, (1961).
2. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Усп. хим., 34, 618 (1965).
3. А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 21, 898 (1968).