

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

V. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА К ПРОПИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛУ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ХЛОРИДОВ

Ш. О. БАДАНЯН, Р. Г. АГАБАБЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 4 VI 1970

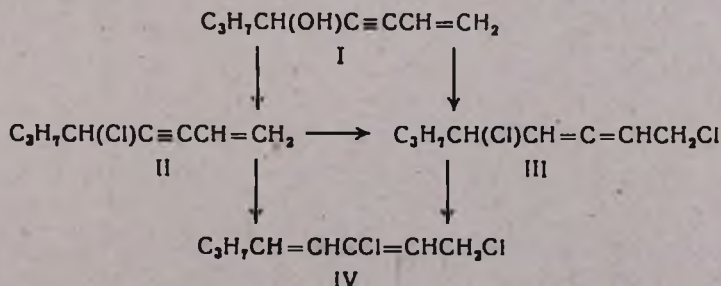
При гидрохлорировании винилацетиленовых карбинолов впервые выделен и охарактеризован алленовый галогенид.

Библ. ссылок 6.

Порядок присоединения галогеноводородов к различным винилацетиленовым соединениям является предметом изучения многих исследователей [1].

Установлено, что при гидрохлорировании диметилвинилэтинилкарбинола сначала образуется диметилвинилэтинилхлорметан, к которому вторая молекула хлористого водорода присоединяется в положении 1,4 с образованием алленового дихлорида; последний не был выделен, вследствие его изомеризации в условиях опыта в диеновый дихлорид [2]. При переходе к метилэтилвинилэтинилкарбинолу и метилэтилвинилэтинилхлорметану картина гидрохлорирования резко меняется—хлористый водород присоединяется к винилэтинильному радикалу в обратном порядке [3]. Таким образом, внесение в молекулу диметилвинилэтинилхлорметана CH_2 -группы приводит к изменению направления реакции гидрохлорирования.

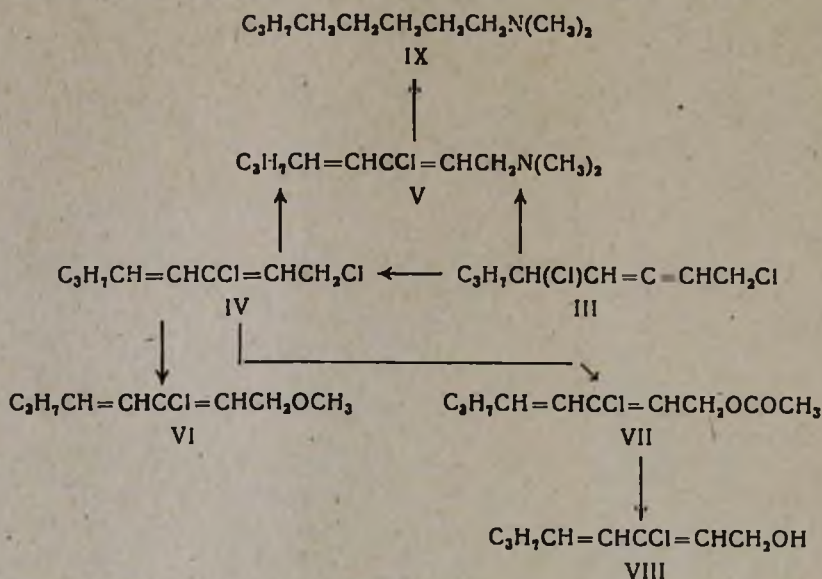
Учитывая сказанное, представлялось интересным изучение порядка присоединения хлористого водорода к пропилвинилэтинилкарбинолу и пропилвинилэтинилхлорметану. Оказалось, что при взаимодействии пропилвинилэтинилкарбинола I с хлористым водородом при комнатной температуре получается смесь пропилвинилэтинилхлорметана II и 1,5-дихлороктадиена-2,3 (III). В ИК спектре соединения III обнаружена частота, характерная для аллена (1970 см^{-1}) с сильной интенсивностью.



Гидрохлорирование же пропилвинилэтинилкарбинола в присутствии хлористой меди и хлористого аммония приводит к образованию пропилвинилэтинилхлорметана II и 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV). ИК спектр соединения IV характеризуется полосами поглощения 1610, 1630 см^{-1} (сопряженные двойные связи). В нем отсутствовали частоты, характерные для незамещенного винила ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Наши многократные попытки присоединить хлористый водород в указанных условиях к пропилвинилэтинилхлорметану не увенчались успехом. Однако в присутствии тех же катализаторов присоединение имеет место при проведении реакции в диметилформамиде с образованием диенового дихлорида IV.

Проведенные нами превращения также подтверждают приписываемое дихлоридам III и IV строение. Так, при действии на них диметиламина получается один и тот же диеновый амин V, гидрирование которого приводит к образованию диметилоктиламина [4].



Хлорид IV превращен в хлордиеновый эфир VI и хлордиеновый ацетат VII действием на него метилатом и ацетатом натрия соответственно. Ацетат VII гидролизован в хлордиеновый спирт VIII. ИК спектры указанных соединений V, VI, VII, VIII подтверждают приписываемые им структуры.

Экспериментальная часть

Гидрохлорирование пропилвинилэтинилкарбинола. а) Без катализатора. В 53 г карбинола [5] при охлаждении пропускался хлористый водород в течение 6 часов. Поглотилось 15 г. Затем реакционная смесь оставлена на ночь. После отделения воды в смесь снова пропущен ток хлористого водорода; поглотилось 6 г. Реакционная смесь высушена над

хлористым кальцием и после многократной разгонки выделено 25 г пропилвинилэтилхлорметана II, т. кип. 60—62°/10 мм; n_D^{20} 1,4850 [6] и 12 г 1,5-дихлороктадиена-2,3 (III), т. кип. 76°/3 мм; n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,0590; MR_D найдено 50,20, вычислено 47,94. Найдено %: Cl 38,93. $C_8H_{12}Cl_2$. Вычислено: % Cl 39,65.

б) *В присутствии катализатора.* В колбу помещено 62 г пропилвинилэтилкарбинола [5], 750 мл хлористоводородной кислоты, 30 г смеси хлористой меди и хлористого аммония (1:1,3). При нагревании до 60—65° в колбу пропусклся ток хлористого водорода в течение 8 часов. После обработки выделено 10,8 г пропилвинилэтилхлорметана II; т. кип. 60—61°/10 мм; n_D^{20} 1,4860 [6] и 25 г 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV); т. кип. 70—71°/3 мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,0959; MR_D найдено 48,10, вычислено 47,94. Найдено %: Cl 39,80. $C_8H_{12}Cl_2$. Вычислено %: Cl 39,65.

Изомеризация 1,5-дихлороктадиена-2,3 в 1,3-дихлороктадиен-2,4. Смесь 6 г 1,5-дихлороктадиена-2,3 (III), 7 г хлористой меди и хлористого аммония (1:1,3), 20 мл хлористоводородной кислоты встряхивалась при комнатной температуре в течение 30 часов. После обработки выделено 3,2 г 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV); т. кип. 108—110°/13 мм; n_D^{20} 1,5020.

Присоединение хлористого водорода к пропилвинилэтилхлорметану. Смесь 55 г пропилвинилэтилхлорметана [6], 600 мл хлористого водорода, 100 мл диметилформамида в присутствии 10 г хлористой меди и хлористого аммония (1:1,3) нагревалась при перемешивании в течение 10 часов при 60—65° с одновременным введением хлористого водорода. После обработки получено 20 г 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV); т. кип. 72—74°/3 мм; n_D^{20} 1,5010. Обратно выделено 2,5 г непрореагировавшего монохлорида.

1-Диметиламино-3-хлороктадиен-2,4. а) Из алленового дихлорида (III). Смесь 5 г 1,5-дихлороктадиена-2,3 (III) и 6 г диметиламина оставлена в закрытой ампуле в течение 4 дней. Получено 3,4 г 1-диметиламино-3-хлороктадиена-2,4 (V); т. кип. 74—75°/3 мм; n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,9039; MR_D найдено 60,47, вычислено 56,25. Найдено %: N 8,12. $C_{10}H_{18}ClN$. Вычислено %: N 7,46. Т. пл. пикрата 101—102° (из спирта). ИК ν_{C-Cl} 1600, 1630 cm^{-1} . Не обнаружено частот, характерных для аллена.

б) *Из диенового дихлорида IV.* Вышеописанным способом из 14 г 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV) и 10 г диметиламина получено 7 г 1-диметиламино-3-хлороктадиена-2,4 (V); т. кип. 99—100°/10 мм; n_D^{20} 1,4950; т. пл. пикрата 101—102°. Смешанная проба с предыдущим образцом плавится без депрессии.

Аналогичный результат получается при синтезе амина из дихлорида IV, полученного изомеризацией 1,5-дихлороктадиена-3,4 (III).

Гидрирование 1-диметиламино-3-хлороктадиена-2,4. 4 г 1-диметиламино-3-хлороктадиена-2,4 гидрировалось в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено 2 г 1-диметиламинооктана (IX); т. кип. 169—170°/760° мм; n_D^{20} 1,4250 [4].

1-Метокси-3-хлороктадиен-2,4 [4]. К метилату натрия, полученному из 50 мл метанола и 2,3 г натрия, прибавлено 14,3 г 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV). Реакционная смесь нагревалась при 50—60° в течение 6 часов. Выделено 7 г 1-метокси-3-хлороктадиена-2,4 (VI); т. кип. 78°/4 мм; n_D^{20} 1,4869; d_4^{20} 0,9600; MR_D найдено 52,14, вычислено 49,34. Найдено %: Cl 18,70. $C_8H_{13}ClO$. Вычислено %: Cl 20,34.

1-Ацетокси-3-хлороктадиен-2,4. Смесь 14,3 г 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV) и 9,6 г уксуснокислого натрия в 200 мл ледяной уксусной кислоты нагревалась при 100° в течение 8 часов. Затем реакционная смесь вылита в ледяную воду. Выделившийся масляный слой экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 8 г 1-ацетокси-3-хлороктадиена-2,4 (VII); т. кип. 125—128°/13 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,0531; MR_D найдено 54,98, вычислено 53,96. Найдено %: Cl 16,91. $C_{10}H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 17,52.

Гидролиз 1-ацетокси-3-хлороктадиена-2,4. Смесь 2,5 г 1-ацетокси-3-хлороктадиена-2,3 и 10 мл 10%-ного водного едкого натра перемешивалась при комнатной температуре в течение 10 часов. После обработки выделено 1,2 г 1-окси-3-хлороктадиена-2,4 (VIII), т. кип. 82—83°/3,5 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,0009; MR_D найдено 47,06, вычислено 44,60. Найдено %: Cl 19,40. $C_8H_{13}OCl$. Вычислено %: Cl 22,11.

ՀՀԱԳԵՅԱՍԻ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

V. ԶԼՈՐԱԶՐԱՄԵՆԻ ՄԻԱՅՈՒՄԸ ՊՐՈՊԻԼԻՆԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԲՈՒՆՈՒՆ ԵՎ ԳՈՅԱՑՈՂ ԴԻԶԼՈՐԻՏԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Գ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պրոպիլվինիլէթինիլկարբինոլի և շրորաշրածնի փոխազդեցությունը սենյակային շերմաստիճանում բերում է պրոպիլվինիլէթինիլշրորմեթանի և 1,5-դիշրորակտադին-2,3-ի, իսկ նրա ռեակցիան տարվում է պղնձի շրորիդի և ամոնիումի շրորիդի ներկայությամբ 50—60°-ում արդյունքում ստացվում է 1,3-դիշրորակտադին-2,4: Ցույց է տրված, որ 1,5-դիշրորակտադին-2,3-ը պղնձի շրորիդի և ամոնիումի շրորիդի ներկայությամբ թափահարելիս իզոմերացվում է 1,3-դիշրորակտադին-2,4-ի:

Ուսումնասիրված է 1,3-դիշրորակտադին-2,4-ի ռեակցիան՝ ամինների, նատրիումի մեթիլատի և ալկալիների հետ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

V. ADDITION OF HYDROGEN CHLORIDE TO PROPYLVINYLETHINYLCARBINOL
AND TRANSFORMATIONS OF THE PRODUCTS

Sh. H. BADANIAN, R. G. AGHABABIAN and S. H. VARTANIAN

S u m m a r y

By hydrochlorination of vinylacetylenic carbinols allenic halogenides have been separated and characterized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Усп. хим. 31, 1137 (1962); 33, 517 (1964).
2. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Г. А. Мусаханян, Р. Г. Агабабян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 19 (1963).
3. С. А. Вартанян, Г. А. Мусаханян, Л. О. Авегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 164 (1964).
4. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Изв. АН СССР, 1980, 2245.
5. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1097 (1933).
6. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, М. Г. Айвазян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 366 (1965).