

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.722.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ  
 АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Х. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,4-ДИТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ  
 С СОЛЯМИ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ  
 2,2,5,5-ТЕТРАЗАМЕЩЕННЫХ 3,4-ДИГАЛОИДДИГИДРОФУРАНОВ

Г. М. МКРЯН, Д. Г. РАФАЭЛЯН, Э. С. ВОСКАНЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 28 VII 1971

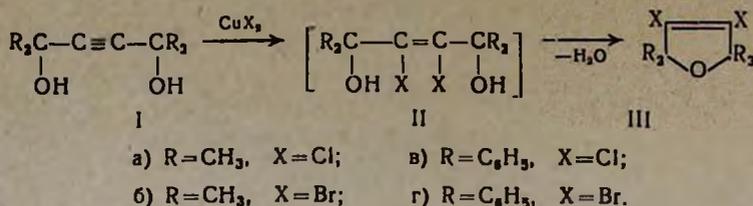
При взаимодействии дитретичных ацетиленовых гликолей с хлорной или бромной медью в водном или метанольном растворе происходит присоединение двух атомов галогена с одновременной циклизацией образующихся дигалондпроизводных в 2,2,5,5-тетразамещенные 3,4-дихлор- или -дибромдигидрофураны с 75—80% выходами. В этих условиях продукты селективного галогенирования бутин-2-диола-1,4—2,3-дигалондбутен-2-диола-1,4 не циклизуются.

Табл. 11, библиограф. ссылок 6.

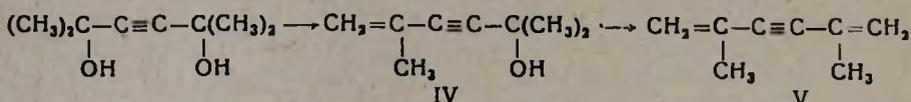
В предыдущем сообщении [1] было показано, что ацетиленовый опирт—бутин-2-ол-1 и бутин-2-илалкиловые эфиры хлорируются хлорной медью в полярных растворителях с образованием соответствующих *транс*-дихлорпроизводных. Известно также, что бутин-2-диол-1,4 с хлорной медью в воде образует 2,3-дихлорбутен-2-диол-1,4 с почти количественным выходом [2].

Интересно было изучить поведение дитретичных ацетиленовых гликолей в условиях галогенирования солями двухвалентной меди. С этой целью в настоящей работе изучено взаимодействие 1,4-дитретичных ацетиленовых гликолей I с хлорной и бромной медью в водном или метанольном растворе.

Оказалось, что ацетиленовые гликоли I при нагревании с хлорной или бромной медью в воде или в метанольном растворе легко образуют 2,2,5,5-тетразамещенные 3,4-дигалонддигидрофураны III, по-видимому, в результате циклизации промежуточно образующихся дигалондных гликолей II.



Хлорирование и циклизация легко протекают при 60—65° в течение 8—12 часов с 75—80% выходами с частичной дегидратацией I (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) в ениновый спирт IV и углеводород V, количество которых при более высокой температуре становится значительным.



Образование 2,2,5,5-тетраметил-3,4-дибромдигидрофурана с ~80% выходом происходит уже при 40—50° в течение 6—7 часов. При бромировании I (R = CH<sub>3</sub>) при более высокой температуре образуются и высококипящие продукты.

Строение полученных дигалоиддигидрофуранов III подтверждено как данными элементарного анализа, сравнением физико-химических констант с литературными данными на примерах IIIa, б, г, так и методом ИК спектроскопии. В ИК спектрах III отсутствуют полосы поглощения тройной связи и гидроксильных групп; имеются полосы двойной связи и эфирной группировки. IIIa также хлорирован (газообразным хлором в хлороформе) в 2,2,5,5-тетраметил-3,3,4,4-тетрахлортетрагидрофуран, описанный в литературе.

Промежуточные дигалоидгликоли II нам не удалось выделить и охарактеризовать, по-видимому, ввиду большой их способности к циклизации.

Попытки получить дигалоиддигидрофураны из бутин-2-диола-1,4 оказались безуспешными. В отличие от I, незамещенный бутин-2-диол-1,4 в воде или в метаноле как с хлорной, так и с бромной медью образует только продукт селективного галоидирования—2,3-дигалоидбутен-2-диола-1,4 (VI). Циклизация VI в 3,4-дигалоиддигидрофуран не имеет места даже при 90—95°. Нам не удалось получить индивидуальные продукты циклизации VI и в присутствии таких циклизующих агентов, как фосфорная и серная кислоты, окись алюминия, пятиокись фосфора или хлористый цинк.

### Экспериментальная часть

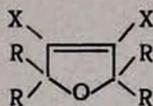
Для определения состава реакционных смесей и оценки чистоты полученных продуктов применяли метод ГЖХ; хроматограф ЛХМ-8М, детектор-катарометр, колонка 2 м с 10%-ным твином—80 и 10%-ным алиезоном—L на хромосорбе W, газ-носитель гелий—60 мл/мин, температура 100—140°.

**Взаимодействие 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 с хлорной медью.** Смесь 35,6 г (0,25 моля) 2,5-диметилгексин-3-диола-1,4 и 130 г (~0,75 моля) гидрата хлорной меди в 100 мл воды, перемешивая, нагревали 12 часов при 60—65°. Масляный слой отделили, водный экстрагировали эфиром, объединили с масляным слоем и высушили сульфатом магния. После удаления эфира и перегонки получили 38,5 г (78,6%) 2,2,5-тетраметил-3,4-дихлордигидрофурана с т. кип. 47—48°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4632. По литературным данным [3] т. кип. 46—48°/6 мм,  $n_D^{20}$  1,4638. ИК спектр: двойная связь — 1620  $см^{-1}$ , эфирная группировка — 1260  $см^{-1}$ . Выделено также 2,5 г фракции с т. кип. 40—42°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4845, представляющей собой, в основном, 2,5-диметилгексадиен-1,5-ин-3 (по ГЖХ, сравнением с эталонным образцом [4]) и 1,9 г фракции, являющейся 2-окси-2,5-диметилгексен-2-ином-3, т. кип. 53—56°/7 мм,  $n_D^{18}$  1,4792. По литературным данным [4] т. кип. 58°/8 мм,  $n_D^{18}$  1,4740.

При проведении реакции в метиловом спирте выход 2,2,5,5-тетраметилдихлордигидрофурана составляет 76%.

Условия получения, константы и аналитические данные аналогично полученных тетразамещенных дигалоиддигидрофуранов приведены в таблице.

Таблица



III		Исходный гликоль	Условия реакции				Выход, %	Т. пл., °С (из спирта)	Т. пл., °С по лит. данным [5]
R	X		среда	реагент	т., °С	время, часы			
CH <sub>3</sub>	Br	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CC≡CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>          OH   OH	H <sub>2</sub> O или CH <sub>3</sub> OH	CuBr <sub>2</sub>	40—45	7	76	48 (т. кип. 74—75°/ 5 мм)	49 (т. кип. 84—86°/ 10 мм)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CC≡CC(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CuCl <sub>2</sub>	67—70	12	76	119*	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CC≡CC(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>          OH   OH	CH <sub>3</sub> OH	CuBr <sub>2</sub>	67—70	8	79	198*	201

\* Найдено %: С 77,63; Н 4,42; Cl 15,97. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O. Вычислено %: С 75,84; Н 4,51; Cl 16,02.

\*\* Найдено %: Br 29,73. C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>O. Вычислено %: Br 30,07.

**Селективное бромирование бутин-2-диола-1,4.** Смесь 17,02 г бутин-2-диола-1,4 (0,02 моля) и 112 г бромной меди в 70 мл воды, перемешивая, нагревали 8 часов при 75—80°. После обычной обработки получили 39 г 2,3-дибромбутен-2-диола-1,4, т. пл. 114°. В литературе [6] т. пл. 116,5—117,5°. Выход 79,2%. В метиловом спирте при 60° получен аналогичный результат.

