

СИНТЕЗ 1,3-ДИХЛОР-2,5,5-ТРИМЕТИЛГЕКСЕНА-2
 И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

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

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

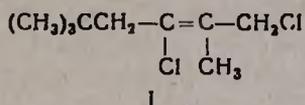
Поступило 1 VII 1971

Конденсацией трет-хлористого бутила с 2-хлор-3-метилбутадиеном-1,3 получен 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексен-2.

Взаимодействием последнего со вторичными аминами и спиртами в присутствии едкого кали получены соответственно третичные амины и эфиры.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Настоящая работа продолжает исследования галогенсодержащих диеновых соединений [1—4]. В ней описывается реакция трет-хлористого бутила с 2-хлор-3-метилбутадиеном-1,3. В результате конденсации можно было ожидать образование в основном двух изомерных продуктов (1,4- и 4,1-присоединения), однако, был получен продукт с формулой I.



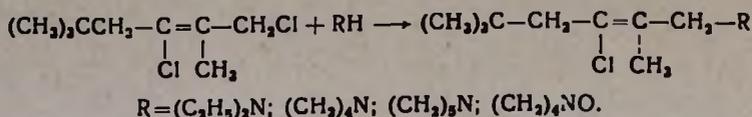
Структура полученного продукта установлена химическим путем и ИК спектрами, а направление присоединения обосновано квантово-химическими расчетами.

Образование продукта 1,4-присоединения согласуется с расчетами электронной структуры и индексов реакционной способности молекулы 2-хлор-3-метилбутадиена. Согласно расчетам, проведенным методом молекулярных орбит Хюккеля [5,6], при радикальном присоединении трет-бутиловый радикал должен атаковать концевые углеродные атомы сопряженной системы молекулы 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3, так как эти атомы имеют наименьшую энергию радикальной локализации и наивысшую свободную валентность (Fg) (см. табл. 1).

При окислении I перманганатом калия в щелочном растворе получены трет-бутилуксусная кислота и хлорацетон.

В ИК спектре продукта I наблюдается характерная полоса поглощения центральной замещенной двойной связи в области 1620 см^{-1} , C—Cl связи 710 см^{-1} .

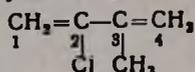
Взаимодействием 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 с вторичными аминами были получены соответствующие третичные амины.



Константы полученных продуктов приведены в таблице 2.

Таблица 1

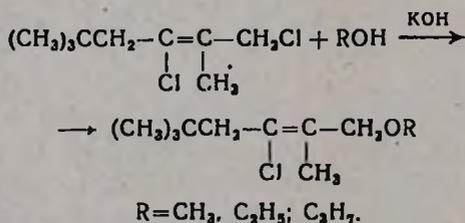
Распределение зарядов и энергии локализации атомов в молекуле 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3



r	1	2	3	3
Z_r	+0,053	-0,067	+0,011	-0,019
L_r^-	1,573	2,716	2,597	1,6332
L_r^+	1,690	2,316	2,597	1,595
L_r^*	1,6314	2,516	2,5968	1,614
F_r	0,843	0,292	0,417	0,851

В ИК спектрах полученных аминов наблюдаются характерные полосы поглощения замещенной двойной связи при 1620 см^{-1} , третичного атома азота в области $1330-1350 \text{ см}^{-1}$.

Этерификацией продукта I метиловым, этиловым и *n*-пропиловым спиртами в присутствии едкого кали получены соответствующие эфиры гексенового ряда:

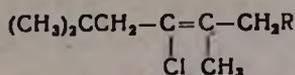


В ИК спектрах полученных эфиров наблюдаются полосы поглощения замещенной двойной связи при 1620 см^{-1} и эфирной группы (C—O) 1050 см^{-1} .

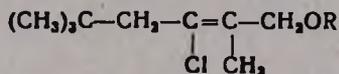
Чистота полученных продуктов установлена методом газожидкостной хроматографии (см. рис.)*.

* Колонка—силиконовое масло на целите 546 (80—100 меш.), 3 м., скорость газа 60 мл/мин., газ-носитель—гелий, прибор ЛХМ-8М с детектором по теплопроводности. Все остальные хроматографические анализы выполнены на той же колонке в интервале температур $170-200^\circ$.

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %				Гидрохлорид, т. пл., °С
						N		Cl		
						найденно	вычислено	найденно	вычислено	
(C ₂ H ₅) ₂ N	61,2	84—86/3	C ₁₃ H ₂₀ NCl	1,4695	0,9087	6,36 6,15	6,06 6,15	15,66 15,43	15,33	101—102
(CH ₃) ₄ N	57,3	83—85/2	C ₁₃ H ₂₄ NCl	1,4852	0,9571	6,21 6,32	6,09 6,32	15,13 15,41	15,44	180—182
(CH ₃) ₄ NO	70,2	88—89/2	C ₁₃ H ₂₄ NOCl	1,4860	1,0022	5,84 5,93	5,71	14,66 14,55	14,44	183—184
(CH ₃) ₅ N	63,2	130/7	C ₁₄ H ₂₆ NCl	1,4910	0,9609	5,82 5,95	5,74	14,65 14,73	14,59	186—187



CH ₃	68,1	62/2	C ₁₀ H ₁₉ ClO	1,4620	1,9437			18,39 18,43	18,63
C ₂ H ₅	77,5	72/2	C ₁₁ H ₂₁ ClO	1,4635	0,9412			17,31 17,52	17,36
C ₃ H ₇	66,1	91—92/5	C ₁₂ H ₂₃ ClO	1,4645	0,9429			16,46 16,23	16,24

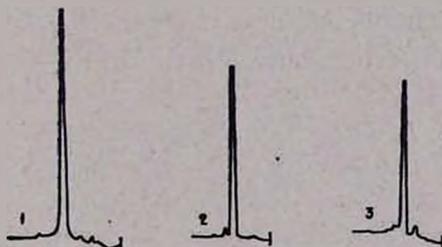


Рис. Хроматограммы: 1 — 1,3-Дихлор-2,5,5-трихлоргексена-2; 2 — 1-диэтиламино-3-хлор-2,5,5-триметилгексена-2; 3 — 1-метокси-3-хлор-2,5,5-триметилгексена-2.

Экспериментальная часть

Присоединение трет-хлористого бутила к хлоризопрену. А. К смеси 65 г (0,7 моля) трет-хлористого бутила и 5 г безводного хлористого алюминия при перемешивании и охлаждении (—20°) постепенно прибавлено 51 г (0,5 моля) хлоризопрена и 0,2 г гидрохинона. После 6-часового пе-

ремешивания при -20° смесь разложена водой. Продукт извлечен из смеси перегонкой с паром. Отделенный масляный слой после высушивания серножелезным магнием фракционирован.

Получено 15 г хлоризопрена с т. кип. $35-40^{\circ}/100$ мм и 59,2 г (62,3%) 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 с т. кип. $70-71^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4825; d_4^{20} 1,0567. MR_D найдено 53,52, вычислено 53,03. Найдено %: Cl 36,72; 36,91. $C_9H_{16}Cl_2$. Вычислено %: Cl 36,41.

Б. Смесь 25,5 г (0,25 моля) хлоризопрена, 2 г хлористого цинка, 36 г (0,4 моля) трет-хлористого бутила и 0,2 г гидрохинона перемешивалась при комнатной температуре в течение 12 часов. Реакционная смесь разложена водой, масляный слой отделен, высушен сульфатом магния и фракционирован. Выделено 11,45 г исходного хлоризопрена с т. кип. $35-40^{\circ}/100$ мм и 5,2 г (13,4%) 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 с т. кип. $70-72^{\circ}/3$ мм; n_D^{20} 1,4835; d_4^{20} 1,0564.

Окисление 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2. К раствору 20 г перманганата калия в 200 мл воды прибавлено 10 г (0,05 моля) 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2. Смесь перемешана при $60-70^{\circ}$ до обесцвечивания (12 часов). Двухкись марганца отфильтрована и промыта горячей водой. Фильтрат экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан. Получено 1,7 г хлорацетона с т. кип. $115-118^{\circ}$, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. $125-126^{\circ}$ (лит. данные [8]: т. кип. 119° , 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. $124-125,5^{\circ}$) и 2,8 г исходного вещества с т. кип. $72^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,4830. Водный раствор упарен до 1/4 объема, после охлаждения подкислен разбавленной соляной кислотой и экстрагирован эфиром. Экстракт высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,2 г трет-бутилуксусной кислоты с т. кип. $94-96^{\circ}/25$ мм, n_D^{20} 1,4090; амид т. пл. $130-132^{\circ}$ (лит. данные [7]: т. кип. $94-96^{\circ}/26$ мм; n_D^{20} 1,4096; амид, т. пл. $131-131,5^{\circ}$).

Взаимодействие 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 с вторичными аминами. Смесь 9,75 г (0,05 моля) исходного продукта и 0,1 моля амина оставлена при комнатной температуре 12 часов. К смеси прибавлена 10%-ная соляная кислота. Непрореагировавший исходный 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексен-2 экстрагирован эфиром. Водный раствор подщелочен поташом и амин экстрагирован эфиром. Получены соответствующие амины, константы которых приведены в таблице 2.

Взаимодействие 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2 с первичными спиртами. К алкогольату, приготовленному из 3 г порошкообразного едкого кали и 30 мл спирта, прибавлено 9,75 г (0,05 моля) 1,3-дихлор-2,5,5-триметилгексена-2. Смесь при перемешивании нагревалась на водяной бане в течение 10 часов, после чего прибавлено 100 мл воды и подкислено разбавленной соляной кислотой. Продукты реакции экстрагированы эфиром, высушены серножелезным магнием. Константы полученных эфиров приведены в таблице 2.

1,3-ԴԻՔԼՈՐ-2,5,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼՀԵԽՏԵՆ-2-Ի ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. Մ. ԻՍԳԻՐՅԱՆ, Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Պ. ՋԱԲԱՐՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է երրորդային բուտիլքլորիդի փոխազդումը 2-քլոր-3-մեթիլբուտատդիենի հետ: Ապացուցված է, որ ստացվում է 1,3-դիքլոր-2,5,5-տրիմեթիլհեքսեն-2: Վերջինս փոխազդելով երկրորդային ամինների և առաջնային սպիրտների հետ տալիս է համապատասխան երրորդային ամիններ և էթերներ:

SYNTHESIS OF 1,3-DICHLORO-2,5,5-TRIMETHYLHEXENE-2
AND ITS TRANSFORMATIONS

R. M. ISPIRIAN, F. A. MARTIROSSIAN, R. P. ZAKARIAN and V. H. BABAYAN

The Abovian Pedagogical Institute (Yerevan)

The compound in the heading has been obtained by condensation of tertiary butyl chloride with 2-chloro-3-methylbutadiene-1,3. Interaction of this compound with secondary amines results in tertiary amines, while with primary alcohols in the presence of potassium hydroxide produces the corresponding ethers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 316, (1969).
2. В. О. Бабаян, А. А. Петров, ЖОрХ, 5, 421 (1969).
3. А. А. Петров, В. О. Бабаян, ЖОХ, 53, 26 33 (1964).
4. А. А. Петров, В. О. Бабаян, ЖОрХ, 3, 643 (1967).
5. Э. Стрейтвизер, «Теория молекулярных орбит для химиков-органиков», «Мир», М., 1965.
6. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Г. Дядюща, В. И. Хильченко, «Методы вычислений в квантовой химии. Расчет π -электронной структуры молекул простыми методами молекулярных орбиталей», «Наукови Думка», Киев (1967).
7. А. А. Петров, В. В. Лягас, ЖОХ, 26, 1113 (1956).
8. К. Ноогеген, М. Jansen, Rec, trav. chim., 51, 260 (1932).