

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 315.2+547.582

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Х. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ГАЛОГЕНАНГИДРИДОВ И АНГИДРИДОВ  
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ К 2-ХЛОРБУТАДИЕНУ-1,3. НЕКОТОРЫЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-ХЛОР-1,3-ГЕКСАДИЕН-5-ОНА

Ш. О. БАДАНЯН и К. Л. САРКИСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 28 VI 1972

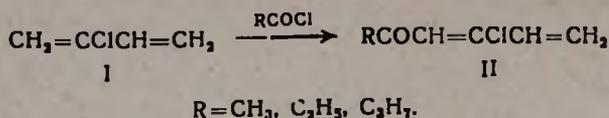
Галогенангидриды и ангидриды карбоновых кислот легко присоединяются к хлоропрену с образованием производных галогендиеновых кетонов. Изучены некоторые превращения последних.

Библ. ссылки 10.

Благодаря интенсивным исследованиям в области реакции гетеролитического и гомолитического присоединения к кратным связям в настоящее время мы располагаем многочисленными данными относительно реакционной способности этилена, ацетилен и их производных [1—6]. Однако о взаимодействии галоидангидридов органических кислот с диеновыми и ениновыми системами в литературе мы не нашли сведений.

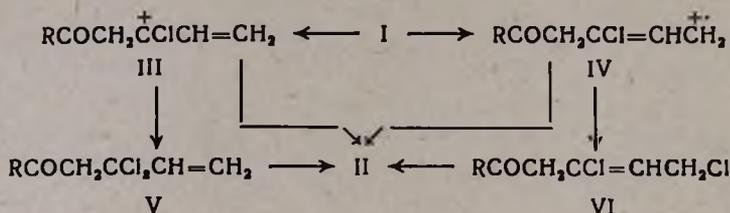
Разностороннее исследование этих реакций, в частности реакции галогенангидридов органических кислот с сопряженными диенами и енинами, наряду с выявлением новых закономерностей относительно легкости, направления и ориентации названных реакций открыло бы возможность разработки доступных методов получения новых классов соединений, могущих представить и практический интерес. С этой точки зрения нами предпринято исследование реакции диеновых углеводородов с хлорангидридами карбоновых кислот.

В проведенных нами опытах по присоединению хлорангидридов органических кислот к бутadiену и изопрену образовалась гамма продуктов, из которых не удалось выделить индивидуальных соединений. Интересно было изучить взаимодействие ангидридов органических кислот с функционально замещенными диеновыми соединениями. В качестве объекта исследований был избран хлоропрен. При этом оказалось, что в отличие от бутadiена и изопрена, хлоропрен гладко вступает в указанную реакцию, причем вместо ожидаемых алкенилкетон с аллильным атомом хлора получают галогенсодержащие диеновые кетоны II.



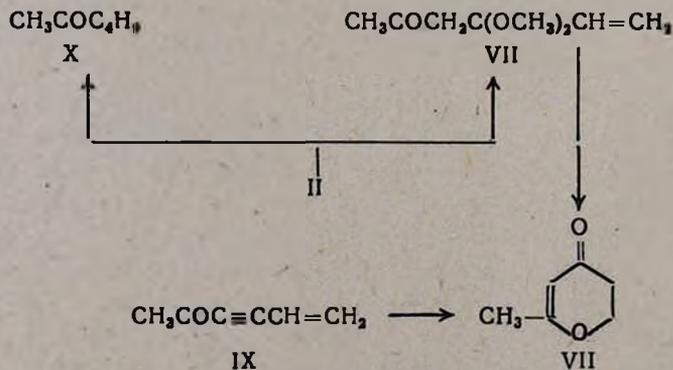
В этой реакции хлорангидриды карбоновых кислот можно заменить ангидридами кислот с получением тех же кетонов II.

Реакцию между хлоропреном и ацилкатонами (или ацилгалогенидами, свободными или комплексными) по аналогии с реакцией алкенов [7] можно представить протекающей через образование промежуточных карбоновых ионов III и IV с дальнейшей стабилизацией их путем депротонизации с образованием хлордиеновых кетонов III (S<sub>E</sub>I) или присоединением хлораниона, приводящим к дигалогеналкенилкетонам V и VI. Последние отщеплением хлористого водорода могут легко превратиться в хлордиеновые кетоны II (присоединение—отщепление).



Аналогичным образом можно представить и реакцию 2-хлорбутадиена-1,3 с ангидридами органических кислот.

Синтезированные хлордиеновые кетоны II—очень неустойчивые соединения, быстро полимеризующиеся при стоянии. Для них характерен ряд интересных реакций, затрагивающих как отдельные функциональные группы, так и сопряженную систему в целом. Так, при взаимодействии ацетилхлоропрена с метилатом натрия в метаноле местом атаки нуклеофила является β-углеродный атом; при этом получается 3,3-диметокси-1-гексен-5-он (VII), легко превращающийся в 2-метил-5,6-дигидропиран-4-он (VIII).



Последний был синтезирован независимым путем—гидратацией метилвинилэтинилкетона IX. Сравнение физико-химических констант образ-

цов, полученных обоими методами, показало их идентичность. Гидрирование ацетилхлоропрена II в этиловом спирте в присутствии платинового катализатора (по Адамсу) привело к получению метилбутилкетона X.

Во всех случаях строение синтезированных продуктов подтверждено данными их ИК и УФ спектров.

### Экспериментальная часть

*3-Хлор-1,3-гексадиен-5-он.* а) К 39,52 г (0,5 моля) хлористого ацетила при охлаждении смесью соли и льда прибавлено 67 г (0,5 моля) хлористого алюминия таким образом, чтобы температура не поднималась выше  $-5^{\circ}$ . Затем при температуре  $-5$ — $-8^{\circ}$  в течение 3 час. прибавлено 44 г (0,5 моля) хлоропрена, после чего содержимое колбы обработано смесью соляной кислоты и льда. Хлордиеновый кетон экстрагирован эфиром, промыт водой, 10%-ным раствором соды, высушен хлористым кальцием, и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выделено 34 г (52%) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она (II,  $R=CH_3$ ); т. кип.  $65^{\circ}/5$  мм;  $n_D^{20}$  1,5090;  $d_4^{20}$  1,1262;  $MR_D$  найдено 34,57, вычислено 33,86. Найдено %: С 55,19; Н 6,03; Cl 26,58.  $C_8H_7ClO$ . Вычислено %: С 55,17; Н 5,36; Cl 27,21. ИК спектр:  $\nu_{CO}$  1680;  $\nu_{C=C-C-C}$  1580, 1610;  $\nu_{-CH_2}$  3090;  $\delta_{CH=CH_2}$  910, 990  $cm^{-1}$ .

б) В аналогичных условиях из 8,8 г (0,1 моля) ангидрида уксусной кислоты получено 7 г (53,85%) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она (II,  $R=CH_3$ ); т. кип.  $67^{\circ}/6$  мм;  $n_D^{20}$  1,5085;  $d_4^{20}$  1,1249.

*3-Хлор-1,3-гептадиен-5-он.* По описанному методу из 14 г (0,15 моля) хлорангидрида пропионовой кислоты и 14 г (0,15 моля) хлоропрена получено 10 г (47,61%) 3-хлор-1,3-гептадиен-5-она (II,  $R=C_2H_5$ ); т. кип.  $83^{\circ}/5$  мм;  $n_D^{20}$  1,5010;  $d_4^{20}$  1,0586;  $MR_D$  найдено 38,57, вычислено 38,47. Найдено %: С 57,16; Н 6,39; Cl 24,41.  $C_9H_9ClO$ . Вычислено %: С 58,14; Н 6,23; Cl 24,56. ИК спектр:  $\nu_{-CH_2}$  3090;  $\delta_{CH=CH_2}$  907, 987;  $\nu_{C=C}$  1606;  $\nu_{CO}$  1664  $cm^{-1}$ .

*3-Хлор-1,3-октадиен-5-он.* Аналогичным способом из 9 г (0,1 моля) хлорангидрида масляной кислоты и 9 г (0,1 моля) хлоропрена получено 7 г (44,30%) 3-хлор-1,3-октадиен-5-она (II,  $R=C_2H_5$ ); т. кип.  $72^{\circ}/1$  мм;  $n_D^{20}$  1,5050;  $d_4^{20}$  1,0345;  $MR_D$  найдено 45,67, вычислено 44,19. Найдено %: С 59,90; Н 7,06; Cl 22,40.  $C_9H_{11}OCl$ . Вычислено %: С 60,56; Н 6,94; Cl 22,39. ИК спектр:  $\delta_{CH=CH_2}$  895, 1000;  $\nu_{-CH_2}$  3090;  $\nu_{C=C}$  1589, 1606;  $\nu_{CO}$  1666  $cm^{-1}$ .

*3,3-Диметокси-1-гексен-5-он.* К метилату натрия, приготовленному из 1,4 г (0,06 моля) металлического натрия в 10 г метанола, при охлаждении прибавлено по каплям 5 г (0,03 моля) 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она, после чего реакционная смесь перемешивалась в течение 16 час., затем прибавлено 20 мл воды, продукт экстрагирован эфиром и высушен над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Вы-

делено 3,5 г (58,33%) 3,3-диметокси-1-гексен-5-она VII; т. кип. 82°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4670;  $d_4^{20}$  1,0825;  $MR_D$  найдено 41,30, вычислено 41,57. Найдено %: С 59,99; Н 8,66.  $C_8H_{14}O_3$ . Вычислено %: С 60,77; Н 8,87. ИК спектр:  $\nu_{CO}$  1674;  $\nu_{C-C}$  1600;  $\delta_{CH-CH_2}$  856, 904, 1000;  $\nu_{-CH_2}$  3075  $cm^{-1}$ .

2-Метил-5,6-дигидропиранон-4. К 7 мл 10%-ной соляной кислоты при интенсивном перемешивании по каплям прибавлено 2,5 г 3,3-диметокси-1-гексен-5-она. Перемешивание продолжено еще 18 час. затем добавлено едкое кали и смесь экстрагирована эфиром. Эфирные экстракты объединены, высушены сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 1,5 г (70,42%) 2-метил-5,6-дигидропиранона-4 (VIII); т. кип. 57°/3,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4690;  $d_4^{20}$  1,0280;  $MR_D$  найдено 30,31; вычислено 28,89. Найдено %: С 65,12; Н 7,24.  $C_8H_8O_2$ . Вычислено %: С 64,29; Н 7,14. ИК спектр:  $\nu_{C=O}$  1138;  $\nu_{CO}$  1670;  $\nu_{C-C}$  1618  $cm^{-1}$ ,  $\lambda_{max}$  270 мк. ИК и УФ спектры поглощения хорошо совпали со спектрами его аналогов [8]. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 86—88°.

б) К 20 мл 10%-ной серной кислоты и 1 г сернистой ртути при охлаждении ледяной водой добавлено 5 г (0,053 моля) метилвинилэтилкетона. Перемешивание продолжалось в течение суток. Затем смесь экстрагирована эфиром, промыта водой и высушена над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выделено 2,5 г (42,03%) VIII; т. кип. 49°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4640. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 87—89°. Последний не дает депрессии с 2,4-динитрофенилгидразоном вышеприведенного образца.

Гексен-5-он. 4 г 3-хлор-1,3-гексадиен-5-она гидрировалось в этаноле в присутствии 1,85 г карбоната натрия и платинового катализатора (по Адамсу). Смесь отфильтрована и после удаления спирта выделено 2,5 г (50%) кетона. Константы полученного кетона и температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона соответствуют гексан-5-ону [9].

1-Гексен-3-ин-5-он. К 40 г хорошо активированной двуокиси магния (нагретой в сушильном шкафу в течение суток при 140—150°) прибавлено 10 г 1-гексен-3-ин-5-ола в растворе 30 мл метилхлорида. Затем смесь перемешивалась 3 дня. После фильтрования и удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Выделено 4,3 г (43,9%) 1-гексен-3-ин-5-она; т. кип. 56°/22 мм;  $n_D^{20}$  1,4880 [10].

### ՉՀԱԳՆՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

Ճ. ԿԱՐՐՈՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՀԱՊԳՆԱՆՀԻԴՐԻԴՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ  
2-ՔԼՈՐՐՈՒՏԱԴԻՆՆԻՆ: 3-ՔԼՈՐ-1,3-ՀԵՔՍԱԴԻՆ-5-ՕՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ Ե Կ. Լ. ՍԱՐԿՅԱՆ

Կարրոնաթթուների անհիդրիդները և քլորանհիդրիդները միանում են 2-քլորրոտադիենին, առաջացնելով քլոր պարոնակող չհագեցած դիենային կիսոններ:

Կատարված են 3-քլոր-1,3-հեքսադիեն-5-օնի մի շարք փոխարկումներ.  
 Երա հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### X. THE ADDITION OF ACYL HALIDES AND ANHYDRIDES TO 2-CHLOROBUTADIENE. CONVERSIONS OF 3-CHLORO-1,3-HEXADIENE-5-ON

Sh. H. BADANIAN and K. L. SARKISSIAN

It has been shown, that acyl halides and anhydrides add to 2-chlorobutadiene producing chlorine containing unsaturated diene ketones.

The conversion products of 3-chloro-1,3-hexadiene-5-on have been obtained and their properties have been studied.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химия ацетиленов, под ред. С. Лотоя, Изд. «Химия», Л., 1969.
2. Химия ацетиленовых соединений, под ред. Г. Г. Виле, Изд. «Химия», М., 1973.
3. С. А. Варганян, Химия винилацетиленов и его производных, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966.
4. А. А. Петров, М. Л. Генусов, Ионная теломеризация», Изд. «Химия», Л., 1968.
5. Н. К. Кочеников, А. Я. Хоршич, Н. Я. Корнейчук, ЖОХ, 26, 695 (1956).
6. W. R. Benson, A. E. Pohland, J. Org. Chem., 29, 385 (1964).
7. С. D. Nenitzescu, A. T. Balaban, in Olabs, Friedel—Crafts and Related Reactions, vol. 3, p. 1033, Interscience Publisones, N-Y., 1964.
8. Б. Л. Гусев, Е. А. Эльперина, В. Ф. Кучеров, Изд. АН СССР, 1967, 2345.
9. Словарь органических соединений, М., 2, 639 (1949).
10. K. Bowden, J. Hellbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1946, 39.