ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVI, № 11, 1973

УДК. 542.91+547.38

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

X. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЛОГЕНОСОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВЫХ КЕТОНОВ

Ш. О. БАДАНЯН и К. Л. САРКИСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 5 X 1972

Разработан метод получения функционально замещенных диеновых кетонов на основе реакции взаимодействия 2,3-дихлорбутадиена-1,3 с галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот.

Табл. 1, библ. ссылок 2.

В предыдущих сообщениях были описаны методы синтеза функционально замещенных непредельных кетонов, основанные на взаимодействии сопряженных диеновых и ениновых углеводородов с хлорангидридами карбоновых кислот [1,2]. Любопытно, что в случае диенов хлорангидриды карбоновых кислот с успехом заменяются их же ангидридами [2]. Данное сообщение является продолжением исследований в вышеуказанной области и посвящено изучению реакции между галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот с 2,3-дихлорбутадиеном-1,3. В результате проведенных исследований нами установлено, что хлор- и бромангидриды органических кислот, а также уксусный ангидрид в присутствии хлористого алюминия в растворе четыреххлористого углерода гладко присоединяются к 2,3-дихлорбутадиену с образованием алкилдихлорбутадиенилкетонов I:

$$CH_2=CClCCl=CH_2 \longrightarrow RCOCH=CClCCl=CH_2$$

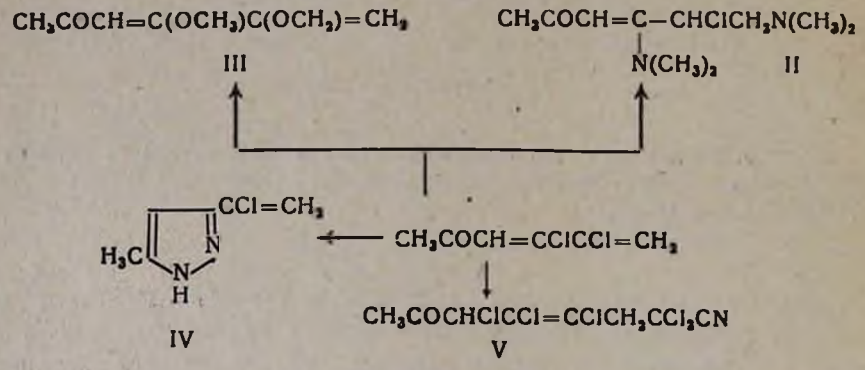
I

$R=CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ ClCH_2,\ C_6H_5.$

В ИК спектре соединения I наблюдались интенсивные полосы поглощения незамещенной винильной группы при 890—900, 956—966, 990—3100, сопряженных двойных связей при 1580—1600 и сопряженного карбонила при 1674—1682 *см*, что свидетельствует о наличии алкилбутадиенилкетонов I.

Имея в нашем распоряжении хлордиеновые кетоны, содержащие одновременно несколько реакционноспособных групп, мы сочли целесообразным изучить их некоторые превращения. Проведенные исследования показали, что высокая реакционноспособность этих групп сопровож-

дается значительной селективностью по отношению к химическим реагентам, что давало возможность провести ряд реакций на их основе, затрагивающих отдельные функциональные группы. Так оказалось, что при реакции метилдихлорбутадиенилкетона с диметиламином в эфире или метиловом спирте в присутствии натрийметилата происходит замещение винильного галогена с образованием 2-хлор-1,3-*бис*-диметиламино-3-гексен-5-она (II) и 2,3-диметокси-1,3-гексадиен-5-она (III) соответственно, а при взаимодействии с гидразином легко образуется винилпиразол IV. Наконец, присоединение к кетону трихлорацетонитрила привело к получению нитрила хлоралкеновой кетокислоты V.



Строение всех синтезированных соединений подтвердилось ИК спектроскопией.

Экспериментальная часть

Присоединение галогенангидридов и ангидридов карбоновых кислот к 2,3-дихлор-1,3-бутадиену. К смеси 0,05—0,2 моля хлорангидрида карбоновой кислоты, растворенного в хлористом метилене или в тетрахлоруглероде, при охлаждении прибавлено 0,05—0,2 моля хлористого алюминия таким образом, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше—5°. Затем при—10°—15° в течение 2—3 час. прибавлен 2,3-дихлор-1,3-бутадиен (0,05—0,2 моля). Содержимое колбы обработано смесью соляной кислоты, эфира и льда. Продукт экстрагирован эфиром, промыт водой, 10%-ным раствором соды, высушен над хлористым кальцием; после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных кетонов приведены в таблице.

2-Хлор-1,3-бис-диметиламино-3-гексен-5-он. 10 *г* (0,06 моля) 2,3-дихлор-1,3-гексадиен-5-она растворено в 50 *мл* сухого эфира и при охлаждении добавлено 9 *г* (0,2 м) диметиламина. Полученная густая масса отфильтрована. Выделить перегонкой чистое вещество не удалось, поэтому в эфирную часть был добавлен йодистый метил. Выделено 18,40 *г* (65,01%) дийодметилата. 2-Хлор-1,3-*бис*-диметиламино-3-гексен-

-5-она, т. пл. 138—140°. Найдено %: N 5,70; Cl 48,79. $C_{12}H_{25}ClJ_2N_2O$. Вычислено %: N 5,57; Cl 50,54, ИК спектр $\nu_{C=C}$ 1584; $\nu_{C=O}$ 1648, 1698 *см*$^{-1}$.

Таблица

Алкил-, арилбутадиенилкетоны $RCOCH=CClCCl=CH_2$

R	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекулярная формула	Анализ, %					
						C		H		Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	67,90 75,00* 60,09**	97/5	1,5250	1,2741	$C_6H_6Cl_2O$	42,78	43,64	3,46	3,64	43,48	43,29
C_2H_5	53,47	74/3	1,5170	1,1964	$C_7H_8Cl_2O$	47,10	46,93	4,85	4,47	40,80	39,66
C_3H_7	51,81	85/2	1,5210	1,1944	$C_8H_{10}Cl_2O$	47,90	49,43	5,20	5,18	36,60	36,80
CH_2Cl	53,13	130/5	1,5370	1,4263	$C_6H_5Cl_3O$	35,89	36,08	2,95	2,50	54,03	53,40
C_6H_5	53,48	160/7	1,5730	1,2548	$C_{11}H_8Cl_2O$	58,19	58,80	3,56	3,10	31,76	30,90

* С ангидридом уксусной кислоты.
** С бромангидридом уксусной кислоты.

2,3-Диметокси-1,3-гексадиен-5-он. К раствору метилата натрия в 15 *мл* метанола, приготовленному из 4,16 *г* (0,18 моля) натрия, при охлаждении добавлено 10 *г* (0,06 моля) 2,3-дихлор-1,3-гексадиен-5-она. При этом температура повысилась до +60°. После охлаждения реакционная смесь перемешивалась в течение 20 час. затем отфильтрована и перегнана в вакууме. Выделено 7 *г* (72,16%) 2,3-диметокси-1,3-гексадиен-5-она, т. кип. 176°/2 *мм*; n_D^{20} 1,4450; d_4^{20} 1,0015; MR_D найдено 41,43, вычислено 41,20. Найдено %: C 60,85; H 7,69. $C_8H_{12}O_3$. Вычислено %: C 61,53; H 7,76. ИК спектр $\nu_{C=C}$ 1582; $\nu_{C=O}$ 1670; $\nu_{=CH_2}$ 3100; $\delta_{CH=CH_2}$ 920, 963, 1026 *см*$^{-1}$.

3-Метил-5-хлорвинилпиразол. К раствору 10 *г* (0,06 моля) 2,3-дихлор-1,3-гексадиен-5-она в 30 *мл* сухого эфира при охлаждении до—5° прибавлено 10 *г* (0,2 моля) гидразилгидрата, при этом температура поднялась до+30°. Раствор охлажден до комнатной температуры и перемешивался в течение суток, после чего его нагревали на водяной бане в течение 1,5 час. при температуре кипения эфира; затем добавлено 40 *мл* 40%-ного раствора NaOH. Полученная твердая черная масса растворена в метаноле, осаждена эфиром, и перекристаллизована из гептана, промыта и высушена в вакууме. Получено 6,3 *г* (73,11%) 2-метил-4-хлорвинилпиразола; т. пл. 156°. Найдено %: N 19,70. $C_6H_7ClN_2$. Вычислено %: N 19,65. ИК спектр $\nu_{C=C}$ 1613,1584; $\delta_{CH=CH_2}$ 939, 981; $\nu_{=CH_2}$ 3053 *см*$^{-1}$.

Нитрил 2,2,4,5,6-пентахлор-4-октен-7-оновой кислоты. К раствору 5 *г* (0,037 моля) трихлорацетонитрила в 15 *мл* ацетонитрила добавлено 0,1 *г*

однохлористой меди. При перемешивании по каплям прибавлено 5,7 *г* (0,037 моля) 2,3-дихлор-1,3-гексен-5-она. Смесь нагревалась в течение 3 суток при 60—50°. Затем прибавлено 15 *мл* воды, продукт экстрагирован эфиром, высушен над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Выделено 5 *г* (47,17%) нитрила 2,2,4,5,6-пентахлор-4-октен-7-оновой кислоты, т. кип. 135°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5310; d_4^{20} 1,4667; MR_D найдено 65,28; вычислено 62,84. Найдено %: Cl 55,40; N 4,59. $C_8H_6Cl_5NO$. Вычислено %: Cl 57,35; N 4,52. ИК спектр $\nu_{C\equiv N}$ 2260; $\nu_{C=C}$ 1666; $\nu_{C=O}$ 1735 $см^{-1}$.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

X. ՀԱԼՈԳԵՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԴԻԵՆԱՅԻՆ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Կ. Լ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Կարբոնաթթուների հալոգենանհիդրիդները ալյումինիումի եռքլորիդի ներկայությամբ միանում են 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ին, առաջացնելով քլորդիենային կետոններ։

2,3-Դիքլոր-1,3-հեքսադիեն-5-ոնի հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով կատարված են նրա մի քանի փոխարկումներ։

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

X. SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF THE HALODIENYLKETONS

Sh. H. BADANIAN and K. L. SARKISSIAN

Using the reaction of addition of the anhydrides and haloanhydrides to the 2,3-dihalobutadyens-1,3 halodienylketons have been synthesized and their transformations studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ш. О. Баданян, К. П. Саркисян*, Арм. хим. ж., 26, 773 (1973).
2. *Ш. О. Баданян, К. Л. Саркисян*, Арм. хим. ж., 26, 817 (1973).