

О СВОЙСТВАХ И НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ 2-ХЛОРБУТЕН-1-ИНА-3

В 1958 г. в Известиях АН СССР, ОХН [1] была опубликована статья Шостаковского и Хоменко, в которой описывались получение и некоторые превращения весьма интересного соединения—2-хлорбутен-1-ина-3. Позже указанное соединение нами было получено другим путем из ацетилена и были изучены его некоторые превращения. В ходе наших исследований возникли некоторые расхождения с результатами, полученными Шостаковским и Хоменко, которые нам и хотелось рассмотреть в порядке обсуждения.

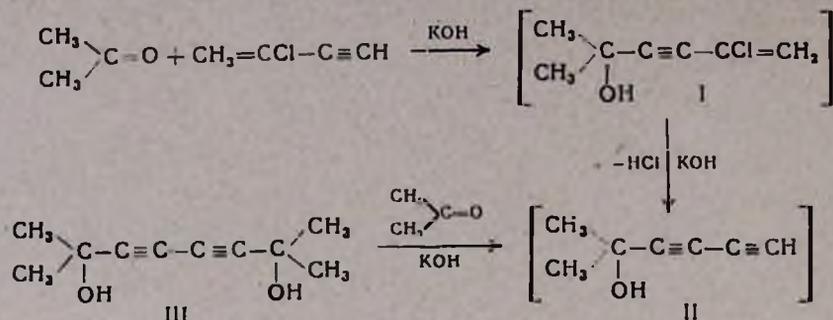
Так, полученные нами константы для 2-хлорбутен-1-ина-3 [2]: т. кип. $51^{\circ}/680$ мм, $55^{\circ}/760$ мм; n_D^{20} 1,4525; d_4^{20} 0,9930, значительно отличаются от констант, приведенных Шостаковским и Хоменко [1]: т. кип. 63° — $65^{\circ}/760$ мм; n_D^{20} 1,4697; d_4^{20} 1,030.

Кроме того, в работе [1] указано, что 2-хлорбутенин с аммиачным раствором CuCl образует осадок кирпично-красного цвета, в то время как полученный нами 2-хлорбутенин дает осадок желтого цвета, характерный для однозамещенных ацетиленидов.

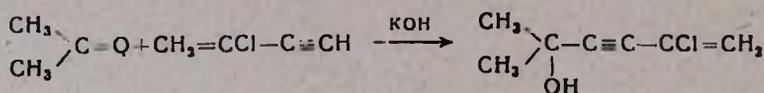
Найденные нами константы совпадают с константами 2-хлорбутенина, полученного и охарактеризованного довольно подробно данными ЯМР, масс- и ИК спектров Финлейем [3] (для 2-хлорбутенина указывается n_D^{20} 1,475). Это обстоятельство побудило нас проверить чистоту полученного нами 2-хлорбутенина при различных носителях и режимах работы хроматографа. Анализ хроматографических данных привел нас к убеждению, что полученный нами показатель преломления и удельный вес точны, так как они соответствуют хроматографически чистому веществу (впоследствии выяснилось, что в оригинале патента Финлейа приводятся данные, идентичные с нашими).

Значительные расхождения получаются и при рассмотрении химических свойств 2-хлорбутенина.

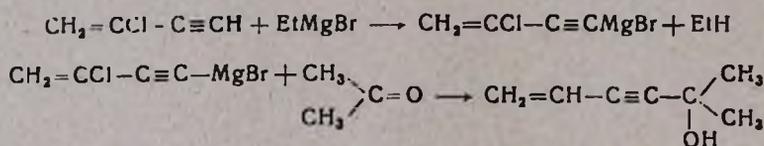
Так, Шостаковский и Хоменко сообщают [1], что при взаимодействии 2-хлорбутенина и ацетона в присутствии порошкообразного едкого кали происходит образование 2,7-диокси-2,7-диметил-3,5-октадина [III] по схеме:



По утверждению авторов выделить карбинол I невозможно. Нами же показано [4], что карбинол I с достаточно хорошим выходом получается в описанных указанными авторами условиях и не подвергается дегидрохлорированию:

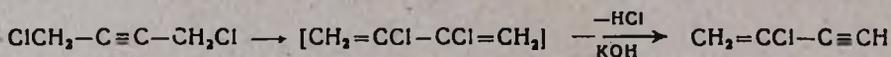


Карбинол I нами получен также другим путем по схеме:

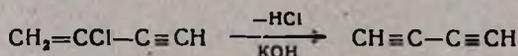


Нами установлено, что в реакцию с 2-хлорбутенином вступают и другие кетоны.

В работе [1] рассмотрен также механизм образования 2-хлорбутенина и диацетилен. Авторы считают, что 2-хлорбутенин образуется по схеме, включающей промежуточную изомеризацию 1,4-дихлорбутина-2 в 2,3-дихлорбутадиев-1,3 и частичное дегидрохлорирование последнего:



А дегидрохлорирование 2-хлорбутенина приводит к диацетилену:



Нами показано, что в условиях, применяемых Шостаковским и Хоменко для синтеза 2-хлорбутенина, последний не дегидрохлорируется. Дегидрохлорирование 2-хлорбутенина можно осуществить, и то с большим трудом, трет-бутилатом натрия в трет-бутиловом спирте. Указанное обстоятельство делает маловероятным механизм образования диацетилен, предложенный Шостаковским и Хоменко. Аналогичный вывод ранее был сделан и в работе [5].

Таким образом, есть все основания считать, что полученное Шостаковским и Хоменко соединение не соответствует приписываемой ему структуре 2-хлорбутен-1-ина-3.

К. А. КУРГИНЯН

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

Поступило 19 VII 1972

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 519; там же, 1960, 1099.
2. К. А. Кургиян, Арм. хим. ж., 21, 128 (1968); К. А. Кургиян, Р. Г. Карапетян, А. А. Геворкян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 21, 72 (1968).
3. Пат. США 2999887; [С. А., 56, 5834 (1962)].
4. А. А. Геворкян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Р. Г. Карапетян, Арм. ж., 21, 908 (1968).
5. Г. М. Мкрян, Н. А. Палазян, Э. С. Восканян, Н. С. Арутюнян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 477 (1965).