

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

1. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,3-ДИХЛОР-2-МЕТИЛБУТЕНА-2

Э. С. ВОСКАНЯН, О. Г. АКОПЯН, Э. Е. КАПЛЯН и Г. М. МКРЯН

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

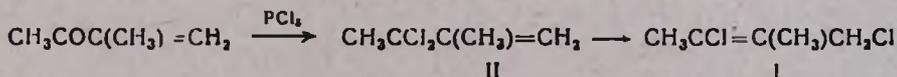
Поступило 24 II 1973

Взаимодействием метилизопропенилкетона с пятихлористым фосфором получен 1,3-дихлор-2-метилбутен-2 (I), аллильный атом хлора в котором легко замещается на различные нуклеофильные группы: при омылении водным раствором гидроксида кальция — на окси-(III), при реакции с ацетатом натрия в диметилформамиде — на ацетоксип-(IV), с алкоголем натрия и вторичными аминами — на алкокси-(V) и диалкиламино-(VI) группы, соответственно. Дегидрохлорирование III и VI действием амида натрия в жидком аммиаке приводит к соответствующим алленовым соединениям с функциональными группами.

Табл. 3. библ. ссылок 7.

В то время как 1,3-дихлорбутен-2 нашел широкое применение в органическом синтезе [1], его ближайший гомолог — 1,3-дихлор-2-метилбутен-2 (I) — до сих пор остался вне поля зрения химиков, по-видимому, из-за трудности его получения [2]. Между тем, можно было ожидать, что 1,3-дихлор-2-метилбутен-2, содержащий реакционноспособный аллильный атом хлора, окажется пригодным для синтеза различных соединений, содержащих 3-хлор-2-метилбутенильную группу, дегидрохлорирование которых, в свою очередь, привело бы к алленовым соединениям с функциональными группами.

Получение 1,3-дихлор-2-метилбутена-2 осуществили из метилизопропенилкетона аналогично 1,3-дихлорбутену-2 из метилвинилкетона [3]*.

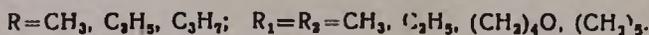
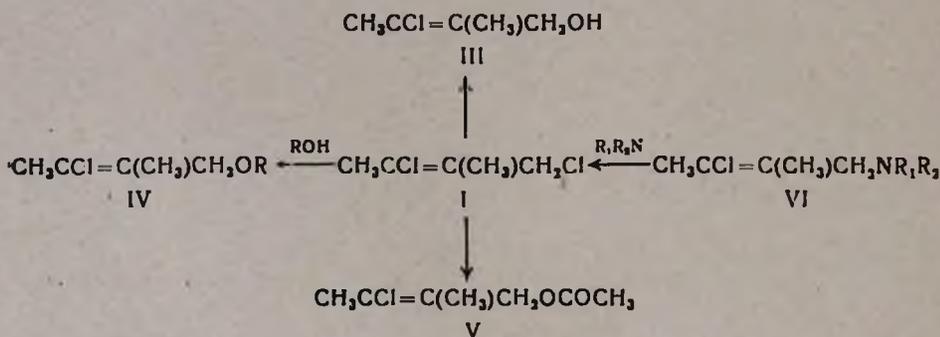


Взаимодействие метилизопропенилкетона с пятихлористым фосфором из-за легкой изомеризации 3,3-дихлор-2-метилбутена-1 (II) приво-

* Можно было ожидать получение дихлорида I из 3-хлор-2-метилбутадиена-1,3 (хлоризопрен) присоединением хлористого водорода. Однако изучение этой реакции [4] показало, что образуется смесь четырех изомерных продуктов гидрохлорирования, из которых трудно выделить I.

дит, в основном, к образованию I. Лучшие выходы (40—50%) I получены при прибавлении кетона к мелко измельченному пятихлористому фосфору и перемешивании в течение 4—5 час. при 0—5°. Выделенный I содержит лишь следы изомерного дихлорида II и, по ГЖХ, выходит двумя близко расположенными пиками (*цис*- и *транс*- формы).

Реакционная способность аллильного атома хлора в I позволила заменить его различными нуклеофильными группами. Так, при омылении I водным раствором гидроксида кальция (10—12 час., 90—95°) образуется хлорспирт III с 70% выходом, а при взаимодействии со спиртовыми растворами едкого натра хлор легко замещается на алкоксильную группу с образованием эфиров IV с 68—75% выходом.

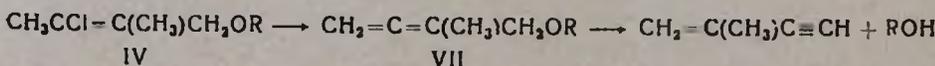


По ГЖХ, эфиры IV идентичны эфирам, полученным ранее присоединением хлорметилловых эфиров к диметилацетилену [5].

Действием ацетата натрия на I в диметилформамиде при 90—95° хлор замещается на ацетатную группу с образованием V (выход 70%), легко омыляемого водным раствором едкого натра в хлорспирт III. Аллильный хлор легко замещается и на аминогруппу при взаимодействии I с вторичными аминами с образованием соответствующих третичных аминов VI (выход 65—85%).

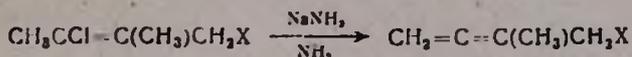
В ИК спектрах I—IV имеются все полосы поглощения, соответствующие их строению, а III—VI являются смесями *цис*- и *транс*- изомеров и, по ГЖХ, выходят двумя близко расположенными пиками.

В то время как хлорсодержащие эфиры IV при нагревании с едким кали или его спиртовыми растворами сравнительно легко отщепляют хлористый водород с образованием алленовых эфиров VII, в условиях реакции расщепляющихся в изопропенилацетилен и соответствующий спирт [6],



амины VI и спирт III в этих же условиях не подвергаются каким-либо изменениям; с порошкообразным едким кали наблюдается лишь частичное отщепление хлористого водорода при 190°. Однако эти соединения

легко отщепляют хлористый водород под действием амида натрия в жидком аммиаке. При этом образуются алленовые амины VIII и спирт IX с весьма высокими выходами (65—85%).



III, X=OH; VI, X=NR₁R₂; VIII, X=NR₁R₂; IX, X=OH.

Алленовые амины VIII и спирт IX, по ГЖХ—индивидуальные соединения, в их ИК спектрах имеются все соответствующие полосы поглощения.

Экспериментальная часть

Чистоту полученных продуктов и их идентичность определяли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8М с детектором—катарометром; колонка длиной 3 м с 5% твина-80 и 5% апиезона-L на хромосорбе-W и с 10% полиэтиленгликоля на хромосорбе-W, предварительно обработанном 0,1% раствором КОН, газ-носитель—гелий, скорость 40—60 мл/мин, температура 110—170°.

Метилизопропенилкетон получили гидратацией изопропенилацетилена по [6]; т. кип. 94—95°/680 мм, n_D^{20} 1,4197. По ГЖХ, индивидуальное вещество.

1,3-Дихлор-2-метилбутен-2 (I). К 250 г мелко измельченного пятихлористого фосфора при охлаждении (0 + —5°) и перемешивании по каплям прибавляли 84 г метилизопропенилкетона в течение 2 час. Перемешивание продолжали при этой температуре еще 2 часа и 0,5 часа при комнатной температуре. Затем реакцию смесь перегоняли с водяным паром. Масляный слой отделяли, промывали водой и высушивали над хлористым кальцием. ГЖХ анализ показал наличие 3,3-дихлор-2-метилбутена-1, 1,3-дихлор-2-метилбутена-2 (I) и двух высекипающих (ближе не изученных) продуктов в процентных соотношениях 11,5:71,2:6,4:10,9, соответственно. После перегонки на лабораторной колонке выделили 58,7 г (42,2%) дихлорида I, т. кип. 147—149°/680 мм (78—79°/82 мм); n_D^{20} 1,4803; d_4^{20} 1,1430; MR_D 34,545, вычислено 34,557 (в лит. [2] т. кип. 151—153°/760 мм, n_D^{19} 1,4737). ИК спектр: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1642, $\nu_{\text{C}=\text{H}}$ 830, 895, 973, $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 690 см⁻¹. По ГЖХ, I содержит ~1% 3,3-дихлор-2-метилбутена-1 и выходит двумя близко расположенными пиками.

Из низкокипящих фракций, полученных в нескольких аналогичных опытах, выделили 3,3-дихлор-2-метилбутен-1 (содержащий по ГЖХ 3—4% I); т. кип. 117—118°/680 мм; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 1,1222; MR_D 33,426, вычислено 34,557, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1635 см⁻¹ (в лит. [2] т. кип. 124—126°/760 мм, n_D^{20} 1,4531). По ГЖХ, полученные I и II идентичны продуктам присоединения хлористого водорода к хлоризопрену в положении 4,3 и 4,1 [4].

1-Окси-3-хлор-2-метилбутен-2 (III). Смесь 22 г гидроокиси кальция, 75 мл воды и 41,7 г 1,3-дихлор-2-метилбутена-2 перемешивали на водяной бане 15 час. при 90—95°. Затем экстрагировали эфиром, отделяли эфирный слой, высушивали над сульфатом натрия и после отгонки эфира перегоняли. Получено 25,5 г (70,5%) спирта III с т. кип. 93—95°/30 мм; n_D^{20} 1,4792; d_4^{20} 1,1144. Найдено %: С 49,94; Н 7,80; Cl 29,21. C_5H_9ClO . Вычислено %: С 49,79; Н 7,47; Cl 29,46. По ГЖХ, III выходит двумя близко расположенными пиками. ИК спектр: 3325 (ОН), 1640 (C=C) cm^{-1} .

Полученный хлороспирт III, по ГЖХ, идентичен спирту, полученному при омылении 1-ацетокси-3-хлор-2-метилбутена-2 10% водным раствором едкого натра.

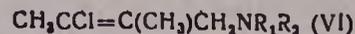
1-Алкокси-3-хлор-2-метилбутены-2 (IV). К 0,45 молям едкого натра и 0,45 молям соответствующего спирта медленно прибавляли 0,3 моля 1,3-дихлор-2-метилбутена-2 и продолжали перемешивание при 70—80° в течение 6 час. После обычной обработки и перегонки выделяли соответствующие эфиры IV (табл. 1), которые, по ГЖХ, не содержат примесей.

Таблица 1

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Лиг. [4]	
				т. кип., °С/мм	n_D^{20}
CH_3	68	76—78/70	1,4496	76—78/70	1,4490
C_2H_5	75	82—84/54	1,4492	80—82/50	1,4470
C_3H_7	70	96—97/46	1,4472	96—98/46	1,4467

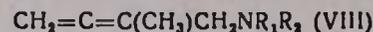
1-Ацетокси-3-хлор-2-метилбутен-2 (V). К 12,3 г прокаленного ацетата натрия в 25 мл диметилформамида прибавляли 13,9 г дихлорида I. Смесь перемешивали 10 час. при 90—95°. Затем разбавляли водой, экстрагировали эфиром и высушивали. Перегонкой выделили 11,5 г (70,7%) ацетата V с т. кип. 74—76°/10 мм; n_D^{20} 1,4579; d_4^{20} 1,0966; MR_D 39,987, вычислено 40,580. Найдено %: С 51,23; Н 7,18; Cl 21,65. $C_7H_{11}ClO_2$. Вычислено %: С 51,69; Н 6,92; Cl 21,84. ИК спектр: $\nu_{C=O}$ 1640, ν_{O-H} 1748 cm^{-1} . По ГЖХ, V выходит двумя пиками (цис- и транс-изомеры).

1-Амино-3-хлор-2-метилбутены-2 (VI). К 0,65 моля вторичного амина в 75 мл эфира при перемешивании прибавляли 0,2 моля 1,3-дихлор-2-метилбутена-2 (в случае диметиламина через эфирный раствор дихлорида I пропускали ток диметиламина). Смесь перемешивали при комнатной температуре 10 час. и оставляли на ночь, после чего прибавляли разбавленный раствор соляной кислоты, отделяли водный слой и обрабатывали поташом. Обратно выделившиеся амины экстрагировали эфиром. После отгонки эфира перегонкой выделяли соответствующие третичные амины VI (табл. 2).



R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %								Гидрохлорид				
							найдено				вычислено				т. пл., °С	Cl, %		N, %	
							С	Н	Cl	N	С	Н	Cl	N		найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	78	71—73/40	C ₇ H ₁₄ ClN	1,4592	0,9427	56,78	9,65	23,95	9,62	56,95	9,49	23,95	9,49	168—169	38,69	38,59	7,68	7,60
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65	92—94/30	C ₉ H ₁₈ ClN	1,4607	0,9284	60,74	9,87	20,56	8,22	61,54	10,25	20,22	7,92	158—160	33,17	33,49	6,45	6,60
	(CH ₂) ₄ O	81	93/7	C ₉ H ₁₈ ClON	1,4893	1,0639	56,75	8,65	18,32	7,53	56,99	8,44	18,73	7,39	174—175	31,34	31,41	6,08	6,19
	(CH ₂) ₅	85	98—99/10	C ₁₀ H ₁₈ ClN	1,4880	0,9288	63,99	9,75	18,78	7,29	64,00	9,60	18,93	7,47	213—215	31,63	31,74	6,13	6,25

Таблица 3



R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %		ν _{C=C-CH₂} , см ⁻¹	Пикрат		
							N			т. пл., °С	N, %	
							найдено	вычислено			найдено	вычислено
CH ₃ *	CH ₃	75	115—116/680	C ₈ H ₁₅ N	1,3996	0,7853	12,43	12,61	1956	85—86	23,21	23,33
C ₂ H ₅ **	C ₂ H ₅	81	40—41/10	C ₉ H ₁₇ N	1,4402	0,7920	10,24	10,07	1960	65—66	20,73	20,89
	(CH ₂) ₄ O	87	74—75/10	C ₉ H ₁₅ ON	1,4670	0,9250	9,31	9,15	1965	108—109	19,64	19,82
	(CH ₂) ₅	85	68—69/10	C ₁₀ H ₁₇ N	1,4695	0,8602	9,21	9,27	1970	128—129	19,87	20,00

* Лит. [7] т. кип. 115—117/680 мм; n_D²⁰ 1,4400; т. пл. пикрата 86—87°.

** Лит. [7] т. кип. 39—40/10 мм; n_D²⁰ 1,4485; т. пл. пикрата 67—69°.

1-Диалкиламино-2-метилбутадиены-2,3 (VIII). К амиду натрия в жидком аммиаке (полученного из 4,26 г натрия в 400 мл аммиака) при перемешивании по каплям прибавляли 0,1 моля соответствующего амина VI. После 4-час. перемешивания смесь обрабатывали хлористым аммонием и водой. отделяли масляный слой, высушивали поташом. Перегонкой выделяли соответствующие алленовые амины VIII (табл. 3), индивидуальные по ГЖХ.

1-Окси-2-метилбутадиен-2,3 (IX). К амиду натрия (из 13,8 г натрия в 400 мл аммиака) медленно прибавляли 27,8 г 1-окси-3-хлор-2-метилбутена-2 (III). После 4—5-час. перемешивания смесь обрабатывали аналогичным образом. После сушки над сульфатом натрия получили 17,4 г (82%) хроматографически чистого алленового спирта IX; т. кип. 60—62/30 мм, n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 0,8627; M_{rD} 25,804, вычислено 25,881. Найдено %: С 71,11; Н 10,08. C_5H_8O . Вычислено %: С 71,42; Н 9,52. ИК спектр: $\nu_{C=C-CH_2}$ 1954, ν_{OH} 3310 cm^{-1} .

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

1. 1,3-դիքլոր-2-մեթիլբուտեն-2-ը եվ նրա մի քանի ֆոնարկոմերները

է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Չ. Գ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Է. Ե. ԿԱՊԵԼՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Մեթիլիզոպրոպենիլկետոնի և ֆոսֆորի պենտաքլորիդի փոխազդմամբ ստացված է 1,3-դիքլոր-2-մեթիլբուտեն-2(I) և տետրամասիրված են նրա մի քանի փոխարկոմերները: Կալցիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթով 1,3-դիքլոր-2-մեթիլբուտեն-2-ի հիդրոլիզով ստացվում է 1-օքսի-3-քլոր-2-մեթիլբուտեն-2 (III), իսկ դիմեթիլֆորմամիդում նրա ռեակցիան նատրիումի ացետատի հետ հանգեցնում է 1-ացետօքսի-3-քլոր-2-մեթիլբուտեն-2-ի գոյացման: Նատրիումի ալկոհոլատների և երկրորդային ամինների հետ I-ի փոխազդմամբ համապատասխանաբար ստացված են 1-ալկօքսի- (IV) և 1-դիալկիլամինա-3-քլոր-2-մեթիլբուտեն-2-ներ (VI):

Նատրիումի ամիդով հեղուկ ամոնիակում III-ի և VI-ի դեհիդրոքլորումով ստացվում են համապատասխան ալենային սպիրտ և երրորդային ամիններ:

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

I. SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF 1,3-DICHLORO-2-METHYL-2-BUTENE

E. S. VOSKANIAN, H. G. HAKOPIAN, E. E. KAPLANIAN and
G. M. MKRIAN

1,3-Dichloro-2-methyl-3-butene have been synthesized by the reaction of methylisopropenyl ketone with phosphoric pentachloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Исагулянц, Г. Г. Татевосян, Г. Т. Есаян, Усп. хим., 19, 744 (1950). В. И. Исагулянц, Г. Т. Есаян, Усп. хим., 33, 52 (1964).
2. Д. В. Тищенко, ЖОХ, 8, 1232 (1938).
3. А. Н. Чурбаков, ЖОХ, 10, 977 (1940).
4. Г. М. Мкрян, Э. Е. Капелян, Н. Т. Татевосян, Ф. Х. Сизрян, ЖОрХ, 9, 1126 (1973).
5. Г. М. Мкрян, Э. Е. Капелян, Арм. хим. ж., 23, 698 (1970).
6. К. А. Оглоблин, ЖОХ, 18, 2151 (1948).
7. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, ЖОрХ, 7, 27 (1971).