

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.317.8.365.37+315.23164.32.0

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ  
 ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

VIII. СЕЛЕКТИВНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ГЕКСАДИИН-2,4-ДИОЛА-1,6  
 И ЕГО ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

Г. М. МКРЯН, Д. Г. РАФАЭЛЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

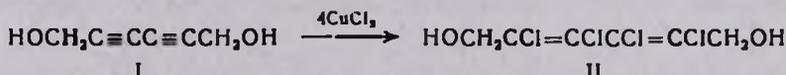
Поступило 18 XII 1973

Гексадиин-2,4-диол-1,6 при нагревании с водным раствором хлорной меди гладко хлорируется, образуя 2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4-диол-1,6 (выход 92,5%). Хлорирование диэфиров этого гликоля в метаноле идет ступенчато с образованием 1,6-диалкокси-2,3-дихлоргексен-2-инов-4 и 1,6-диалкокси-2,4,5,6-тетрахлоргексадиенов-2,4. Значительная разность между скоростями образования ди- и тетрачлорпроизводных дает возможность получить диалкоксидихлоргексенины с 88—90% выходом. Диалкокси-тетрахлоргексадиены удалось получить при длительном нагревании диалкоксигексадинов с выходом 44—80%.

Табл. 2, библиограф. ссылки 7.

Ранее нами сообщалось о хлорировании диацетиленов и его однозамещенных производных под действием хлорной меди в присутствии полухлористой меди [1—3].

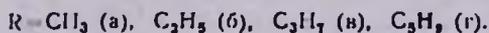
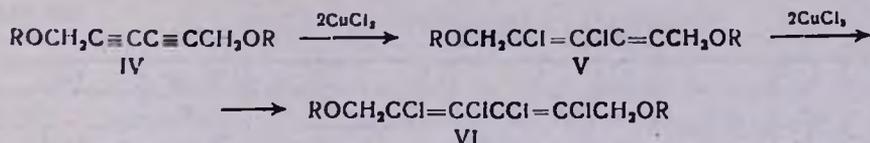
В настоящей работе показано, что гексадиин-2,4-диол-1,6 (I) при нагревании (75—80°, 6 час.) с водным раствором хлорной меди аналогично ацетиленовым спиртам [3] и гликолям [4] гладко хлорируется, образуя 2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4-диол-1,6 (II).



Тетрахлорид II идентифицирован превращением в 1,2,3,4,5,6-гексахлоргексадиен-2,4 (III) [5] под действием хлористого тионила.

Установлено, что хлорирование диэфиров IV (а—г) идет ступенчато, с резко отличающимися скоростями I и II стадий (по ГЖХ). Это обстоятельство дало возможность получить транс-1,6-диалкокси-2,3-дихлоргексен-2-ины-4 (VIa—г) с выходами 88—90% при использовании IV и хлорной меди в мольных соотношениях 1:3. Продукт присоединения

четыре атомов хлора (VIa—в) удалось получить со значительным выходом (44—80%) лишь при длительном нагревании (30 час.) диэфиров IV или V с избытком хлорной меди.



Следует отметить, что аналогично другим не растворимым в воде соединениям [3, 6] хлорирование IV проводилось двугидратом хлорной меди в метаноле.

На основании [1, 3, 7] можно предположить, что 1,6-диалкокси-2,3-дихлоргексен-2-ины-4 получают в *транс*-форме, а 2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4-диол-1,6 и его простые диэфиры—в *транс-транс*-форме.

Дихлориды Va-г и тетрахлориды VIa-в идентифицированы по данным ИК спектров. Действием хлористого водорода на V в присутствии безводного хлористого цинка получен гексахлорид III, идентичный по ГЖХ гексахлориду, полученному из гликоля II.

#### Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8М с катарометром, колонка 2 м с 10% твином-80 и 10% апиезоном L на хромосорбе W, газ-носитель—гелий—60 мл/мин, температура 220—240°.

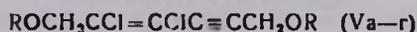
**2,3,4,5-Тетрахлоргексадиен-2,4-диол-1,6.** Смесь 11 г I, 85 г двугидрата хлорной меди и 50 мл воды перемешивалась при 75—80° 6 час. Выпавшие органические кристаллы экстрагированы эфиром; эфирный экстракт высушен над сернистым натрием. После отгонки эфира и перекристаллизации остатка из хлороформа выделено 23,2 г (92,1%) II, т. пл. 74—75°. Найдено %: С 28,35; Н 2,48; Cl 56,10. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: С 28,55; Н 2,38; Cl 56,31. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: >C=C—C=C< 1585, 1650 и OH 3300.

**1,2,3,4,5,6-Гексахлоргексадиен-2,4.** К охлажденной смеси 54 г II и 5 мл пиридина при —5° и перемешивании прикапано 59,5 г хлористого тионила. Перемешивание продолжалось еще 2 часа. На следующий день смесь нагревалась на кипящей водяной бане 3 часа. После гидролиза и перегонки с водяным паром выделено 46,4 г (80,2%) III, т. кип. 119—120°/4 мм; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,5712; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5610 [5]. Индивидуальность соединения установлена по ГЖХ. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: >C=C—C=C< 1580, 1645, C—Cl 760.

**1,6-Диалкокси-2,3-дихлоргексен-2-ины-4 (Va-г).** Смесь 0,1 моля IVa-г, 0,3 моля двугидрата хлорной меди и 30 мл метанола перемешивалась при 75—80° в течение 2 (в случае IVa) и 5 (в случае IVг) час. После обычной обработки выделены галогенэфиры V. Индивидуальность

их установлена с помощью ГЖХ. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ :  $>\text{C}=\text{C}=\text{C}<1590$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-2200$  и  $\text{C}-\text{OR} 1080$ . Выходы и константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

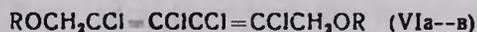


R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	А н а л и з, %					
					С		Н		Cl	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$\text{CH}_3$	88,5	96—97/2	1,2139	1,5122	46,08	45,93	4,60	4,78	33,4	33,97
$\text{C}_2\text{H}_5$	90,0	116—117/3	1,1436	1,5000	50,48	50,63	5,81	5,90	29,15	29,95
$\text{C}_3\text{H}_7$	89,1	129—130/2	1,1009	1,4945	54,20	54,33	6,72	6,89	26,33	26,78
$\text{C}_4\text{H}_9$	83,1	160—162/3	1,0705	1,4902	57,21	57,33	7,30	7,50	23,92	24,23

1,6-Диалкокси-2,3,4,5-тетрахлоргексадиены-2,4 (VIa-в).

а) 0,1 моля IV перемешивалась с 0,5 моля дигидрата хлорной меди в 45 мл метанола 30 час. Фракционированием получены VIa-в. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ :  $>\text{C}=\text{C}=\text{C}<1580-1650$ ,  $\text{C}-\text{OR} 1080-1110$ . Полоса поглощения тройной связи отсутствует. Выделены также соответствующие 1,6-диметокси-, диэтокси-, дипропокси-2,3-дихлоргексен-2-ины-4 с выходами 5,8, 8,2 и 41,6%, соответственно.

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	А н а л и з, %					
					С		Н		Cl	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$\text{CH}_3$	80,2	122—124/3	1,3730	1,5121	34,10	34,28	3,11	3,57	49,26	50,71
$\text{C}_2\text{H}_5$	78,8	129—131/2	1,2651	1,5025	38,81	38,96	4,50	4,54	45,80	46,10
$\text{C}_3\text{H}_7$	43,9	151—152/2	1,1962	1,4955	42,11	42,85	5,30	5,35	41,92	42,26

Некоторое количество полученного 1,6-диметокси-2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4 обработано газообразным HCl в присутствии безводного хлористого цинка. Получен III, идентифицированный сравнением с известным образцом.

б) Смесь 0,1 моля V, 0,3 моля дигидрата хлорной меди и 30 мл метанола перемешивалась при 75—80° 30 час. Фракционированием выделены 1,6-диметокси-, диэтокси-, дипропокси-2,3,4,5-тетрахлоргексадиены-2,4 с выходами 77,2, 74,7, 42,1 и исходные V—соответственно с 4,4, 7,5, 42,7% (табл. 2).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

VIII. ՀԵՔՍԱԴԻՈՆ-2,4-ԴԻՕԼ-1,6-ի եվ ԵՐԱ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Դ. Դ. ՌԱՖԱԵԼՅԱՆ և Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

Հեքսադիին-2,4-դիոլ-1,6-ը պղնձի քլորիդի ջրային լուծույթում տաքացնելիս առաջացնում է 2, 3, 4, 5-տետրաքլորհեքսադիեն-2,4-դիոլ-1,6 92% Լըքով, Այդ դիէկոլի դիէթերների քլորացումը մեթանոլում ընթանում է աստիճանական, առաջացնելով դի- և տետրաքլորածանցյալներ, որոնց արագությունների միջև եղած զգալի տարբերությունը, հնարավորություն է տալիս դիալկոքսիդիքլորհեքսենինները ստանալ 80—90% Ելքով:

STUDY OF COMPOUNDS OF DIACETYLENIC SERIES

VIII. SELECTIVE CHLORINATION OF HEXADIYNE-2,4-DIOL-1,6  
AND ITS ETHERS

G. M. MKRIAN, D. G. RAFAELIAN and N. A. PAPAZIAN

When hexadiyne-2,4-diol-1,9 is heated with an aqueous solution of cupric chloride, it is easily chlorinated and produces 2,3,4,5-tetrachlorhexadiene-2,4-diol-1,6 (92,5% yield). The chlorination of diethers of this glycol in methanol takes place stepwise to form 1,6-dialkoxy-2,3-dichlorhexene-2-yne-4 and 1,6-dialkoxy-2,3,4,5-tetrachlorhexadienes-2,4. The substantial difference in the formation rates of di- and tetrachlor derivatives favours the production of dialkoxydichlorhexenyne with 88—90% yield.

It has been found that prolonged heating of dialkoxyhexadiynes produces dialkoxytetrachlor hexadienes with 44—80% yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Ա. Սապազյան, Է. Ս. Վոսկանյան, Դ. Գ. Րաֆաէլյան, Գ. Ա. Շուխաճյան, Արմ. քիմ. ժ., 19, 192 (1966).
2. Ն. Ա. Սապազյան, Կանդ. ճիսս., ԼԳՄ, 1967.
3. Գ. Մ. Մկրյան, Դ. Գ. Րաֆաէլյան, Լ. Կ. Արուստյան, Ն. Ա. Սապազյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 129 (1972).
4. Ն. Klejnert, Ն. Furst, J. pr. Chem., 36, 252 (1967); Գ. Մ. Մկրյան, Դ. Գ. Րաֆաէլյան, Է. Ս. Վոսկանյան, Ն. Ա. Սապազյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 309 (1972).
5. Ա. Ն. Այոպյան, Վ. Ս. Ասլամազյան, Իզվ. ԱՆ Արմ. ՍՍՐ, ԽՈ, 8, 155 (1960).
6. Ս. Է. Castro, Է. Դ. Gaughan, Դ. Ս. Owsly, J. Org. Chem., 30, 587 (1965).
7. Անգլ. պատ. 736375 (1955); [Ս. Ա., 50, 8705 (1956)]; պատ. ՓՐԳ 1011414 (1957); [ՐՋԽ, 1958, 68311]; պատ. ՓՐԳ 1094734 (1960); [Ս. Ա., 55, 25754 (1961)]; պատ. ՓՐԳ 1097977 (1961); [ՐՋԽ, 1963, 14Ո19].