

Состав и строение пирона подтверждены данными элементного анализа и ИК спектра (поглощения в областях 1720—1740 ($C=O$), 1530, 1632 cm^{-1} ($C=C$), а также превращением в соответствующий пиридон и нитрованием.

Исходя из сильно токсических свойств метилтрихлорвинилкетона нами разработан также способ непосредственного получения пирона из тетрахлорбутадиена, минуя процесс выделения кетона.

Экспериментальная часть

3-Хлор-4-метил-6-трихлорвинил-2-пирон из метилтрихлорвинилкетона. Смесь 70 г (0,4 моля) метилтрихлорвинилкетона [1] и 50 мл H_2SO_4 нагревали на водяной бане при 50—60° 17 час. Выделилось 13 г (90%) хлористого водорода (собирали в склянке Тищенко с водой). Смесь вылили на лед и оставили на ночь. Выделившиеся волокнистые кристаллы отфильтровали, промыли водой, петролевым эфиром и высушили на воздухе. Выход 34,5 г (63,5%), т. пл. 104—105° (из спирта). Найдено %: С 35,15; Н 1,75; Cl 52,04. $C_8H_4Cl_4O_2$. Вычислено %: С 35,03; Н 1,40; Cl 51,80.

3-Хлор-4-метил-6-трихлорвинил-2-пирон из 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3. Смесь 20 г (0,1 моля) тетрахлорбутадиена-1,3 и 30 г конц. H_2SO_4 нагревали при 35—40° 4,5 часа, затем добавили 10 г конц. H_2SO_4 и нагревали при 60° 6 час. Эту операцию повторили. В продолжение всего опыта выделилось 6,6 г (91,7%) хлористого водорода. После вышеописанной обработки смеси получили 9 г (63,3%) пирона.

3-Хлор-4-метил-6-трихлорвинилпиридон. Смесь 2,7 г (0,01 моля) 3-хлор-4-метил-6-трихлорвинил-2-пирона, 30 мл ледяной уксусной кислоты и 7 г ацетата аммония кипятили 13 час., затем при перемешивании по каплям вылили в холодную воду. Оставшиеся кристаллы пиридона сушили на открытом воздухе. Выход 2,4 г (88,8%). После 3-кратной перекристаллизации из этилацетата полученные желтые кристаллы плавятся при 195—197°. Найдено %: С 35,02; Н 1,95; Cl 51,73; N 5,33. $C_8H_5Cl_4ON$. Вычислено %: С 35,10; Н 1,83; Cl 52,00; N 5,10;

3-Хлор-4-метил-5-нитро-6-трихлорвинил-2-пирон. 2,7 г (0,01 моля) пирона нитровали по [5], получили 2,4 г (77,3%) 3-хлор-4-метил-5-нитро-6-трихлорвинил-2-пирона, плавящегося после 3-кратной перекристаллизации из петролевого эфира при 62—64°. Найдено %: С 31,42; Н 1,61, Cl 45,9; N 4,24. $C_8H_3Cl_4O_4N$. Вычислено %: С 31,01; Н 0,90; Cl 44,5; N 4,33.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄՈՒԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՆՐԱՑՄԱՆ
ԵՎ ՔՆՐԱԽԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XI. 3-ՔՆՐ-4-ՄԵԹԻԼ-6-ՏՐԻՔՆՐՎԻՆԻԼ-2-ՊԻՐՈՆԻ ՍԻՆԹԵԶԻ
ՈՒ ՆՐԱ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Մ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ Լ Ա. Ա. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Յույց է տրված, որ մեթիլտրիքլորվինիլկետոնը խիտ ծծմբական թթվի ներդրածությամբ ենթարկվելով ցիկլոկոնդենսացիայի գոյացնում է 3-քլոր-4-մեթիլ-6-տրիքլորվինիլ-2-պիրոն:

Քանի որ ելանյութ մեթիլտրիքլորվինիլկետոնն իր հերթին գոյանում է 1,1,2,3-տետրաքլոր-1,3-բուտադիենի ծծմբաթթվական հիդրոլիզով հիշյալ պիրոնի ստացման համապատասխան եղանակ է մշակվել ուղղակի 1,1,2,3-տետրաքլորբուտադիենից՝ առանց միջանկյալ խիստ թունավոր մեթիլտրիքլորվինիլկետոնի անջատման:

Բերված են սինթեզված պիրոնի պիրոններին հատուկ մի քանի փոխարկումները:

STUDIES IN THE FIELD OF CHLORINATION OF ORGANIC
COMPOUNDS AND TRANSFORMATIONS OF CHLORODERIVATIVES

XI. SYNTHESIS OF 3-CHLOR-4-METHYL-5-TRICHLORVYNILE-2-PYRONE
ON THE BASIS OF 1,1,2,3-TETRACHLORBUTADIENE-1,3 AND ITS
TRANSFORMATIONS

A. N. HAKOPIAN, A. M. SAHAKIAN and A. A. SAFARIAN

It has been shown that methyltrichlorvinylketone under the influence of concentrated sulfuric acid produces 3-chlor-4-methyl-6-trichlorvinyl-2-pyrone. The same pyrone has been obtained also from tetrachlorbutadiene without the intermediate formation of the very toxic methyltrichlorvinylketone. Some transformations of the pyrone has been performed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Дживадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).
2. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, А. С. Сафарян, ЖОРХ, 9, 459 (1973).
3. Л. И. Зихаркин, Л. П. Сорокина, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1445.
4. L. Rice, G. Vogel, Chem. and Ind., 992 (1959).
5. Н. П. Шушерина, Н. Д. Дмитриева, Т. Ф. Козлова, Р. Я. Левина, ЖОХ, 30, 2829 (1960).