

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ
 ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Х. ХЛОРИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛГЕКСАДИИН-3,5-ОЛА-2 И 2,7-ДИМЕТИЛОКТА-
 ДИИН-3,5-ДИОЛА-2,7 ХЛОРНОЙ МЕДЬЮ И НЕКОТОРЫЕ
 ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ХЛОРИДОВ

Г. М. МКРЯН, Д. Г. РАФАЕЛЯН, А. П. АДАМЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 3 VIII 1976

Показано, что хлорирование 2-метилгексадин-3,5-ола-2 хлорной медью в подкис-
 ленных водных растворах приводит к *транс*-1,2-дихлор-5-метилгексен-1-ин-3-олу-5.
 в метаноле же наряду с дихлорспиртом образуется в основном 1,1,2-трихлор-5-метил-
 гексен-1-ин-3-ол-5. Хлорированием 2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7 хлорной медью
 в воде получен *транс*-3,4-дихлор-2,7-диметилпектен-3-ин-5-диол-2,7.

Библ. ссылок 12.

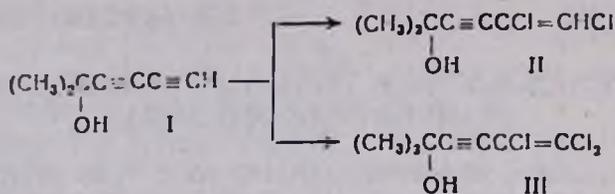
Было показано, что ацетиленовые спирты [1, 2] и гликоли [3, 4] при нагревании с водным раствором хлорной меди гладко хлорируются с образованием продуктов селективного хлорирования. Следует отметить, что в то время как бутин-2-диол-1,4 дает почти количественно *транс*-2,3-дихлорбутен-2-диол-1,4 [3], дитретичные ацетиленовые гликоли образуют 2,2,5,5-тетразамещенные 3,4-дихлордигидрофураны [4], а гексадин-2,4-диол-1,6 — *транс*-2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4-диол-1,6 [5].

Представляло интерес исследовать поведение третичного диацетиленового спирта—2-метилгексадин-3,5-ола-2 и дитретичного диацетиленового гликоля—2,7-диметилоктадин-3,5-диола-2,7 по отношению к хлорной меди.

На основании полученных ранее данных и распределения электронной плотности в однозамещенных диацетиленовых системах [6] можно было ожидать, что с хлорной медью в первую очередь будут реагировать концевые ацетиленовые группы с наибольшей электронной плотностью.

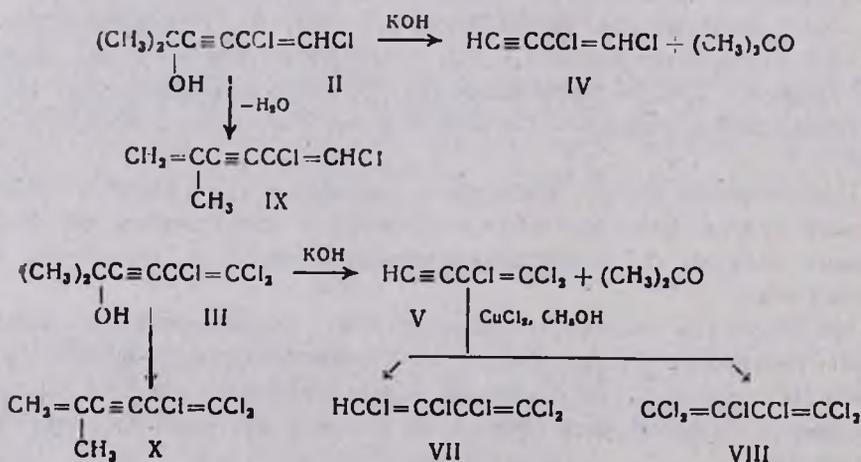
В соответствии с этим показано, что 2-метилгексадин-3,5-ол-2(I) при нагревании (50—55°, 5 час.) с хлорной медью в подкисленной соляной кислотой (для предотвращения побочной реакции окислительной димеризации [7]) водных растворах образует только один продукт

хлорирования—*транс*-1,2-дихлор-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5 (II), а в метаноле (при 50—55°) наряду с небольшими количествами II получается в основном 1,1,2-трихлор-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5 (III). Соотношение II:III—29:71.

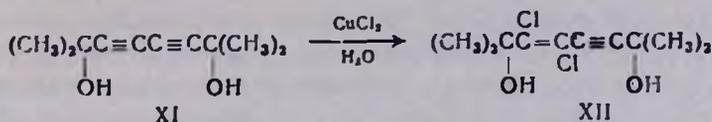


Даже при длительном нагревании (30 час.) с избытком хлорной меди как в воде, так и в метаноле центральная ацетиленовая группа в соединениях II и III практически не хлорируется, что связано, по-видимому, с пространственными затруднениями, создаваемыми атомом хлора в положении 2 [8], препятствующими электрофильной атаке $\text{Cu}^+ \text{Cl}$.

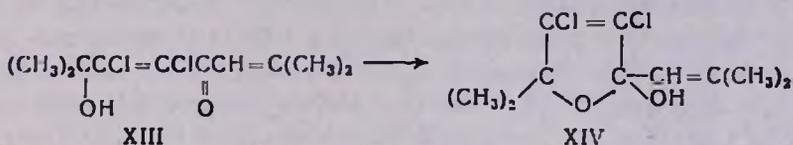
Строение спиртов II и III доказано их расщеплением едким кали на соответствующие 1,2-дихлор- (IV) и 1,1,2-трихлорбутен-1-ины-3 (V) и хлорированием последних хлорной медью. Хлорирование IV хлорной медью в солянокислых растворах полухлористой меди и хлористого аммония привело к *транс-транс*-1,2,3,4-тетрахлорбутадиеву-1,3 (VI) [9]. При хлорировании V хлорной медью в метаноле были получены 1,1,2,3,4-пентахлорбутадиев-1,3 (VII) и 1,1,2,3,4-гексахлорбутадиев-1,3 (VIII). Дегидратация спиртов II и III действием серной кислоты в присутствии уксусного ангидрида привела к 1,2-дихлор-5-метилгексадиен-1,5-ину-3 (IX) (84,3%) и 1,1,2-трихлор-5-метилгексадиен-1,5-ину-3 (X) (80,2%), соответственно.



При хлорировании 2,7-диметилгексадиен-3,5-диола-2,7 (XI) хлорной медью в водном растворе (95—96°, 5 час.) был получен только один продукт—*транс*-3,4-дихлор-2,7-диметилгексен-3-ин-5-диол-2,7 (XII) (с выходом 82%).

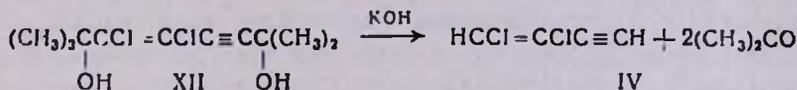


Отметим, что Залькинд и Мельтева [10] при хлорировании дитретичного диацетиленового гликоля XI действием избытка хлора получили сложную смесь продуктов. Авторы предполагают на первой стадии реакции образование соединения XIV в результате изомеризации XII и дальнейшей циклизации XIII.



В нашем случае, т. е. при хлорировании спирта I и гликоля XI хлорной медью в водных растворах, образования как соединения XIV из XI, так и соответствующего кетона из спирта II не наблюдалось.

Строение дихлорида XII установлено почти количественным разщеплением едким кали на ацетон и *транс*-1,2-дихлорбутен-1-ин-3 (IV), а также дальнейшим хлорированием последнего хлорной медью в *транс-транс*-1,2,3,4-тетрахлорбутадие-н-1,3 (VI).



Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром, колонка длиной 2 м с полиэтиленгликольсебацатом 10% на хроматоне N-AW-DMGS, газ-носитель—гелий, 60 мл/мин, температура 140—180° *транс*-1,2-Дихлор-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5 (II). Смесь 32 г I [11] (т. кип. 48—49°/2 мм, n_D^{20} 1,4930), 144 г двуhydrата хлорной меди и 70 мл 5% соляной кислоты перемешивали при 50—55° 5 час. и разбавляли водой. Органические продукты экстрагировали эфиром и сушили над Na_2SO_4 . После удаления эфира перегонкой выделено 44,2 г (83,4%) II, т. кип. 70—71°/2 мм, n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 1,2054, являющегося по ГЖХ индивидуальным веществом. Найдено %: С 46,49; Н 4,50; Cl 39,10. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено %: С 46,92; Н 4,46; Cl 39,66. ИК спектр, cm^{-1} : 2220 (—C≡C—), 1570 (—CCl=CHCl—), 3330 (—OH). 17,9 г II нагревали в вышеуказанных условиях с 52 г двуhydrата хлорной меди 30 час. Исходный II почти полностью получили обратно. Аналогичная картина наблюдается при нагревании тех же количеств II и хлорной меди в 50 мл метанола.

транс-1,2-Дихлорбутен-1-ин-3 (IV). Смесь 53,7 г II, 5 г едкого кали и 0,5 г неозона «Д» нагревали на водяной бане до 90°. Отгоняю-

щиеся продукты расщепления собирали в приемнике, охлаждаемом твердой углекислотой. После прекращения интенсивной отгонки продолжали ее под уменьшенным давлением, постепенно снижая его до 100 мм. Смесь сушили над K_2CO_3 . Фракционированием получено 15,9 г (90%) ацетона, т. кип. $52-53^\circ/680$ мм и 20,5 г (56,4%) IV, т. кип. $46-47^\circ/100$ мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,1798, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением, идентичным с эталонным образцом [9]. Хлорирование хлорной медью [9] привело к *транс-транс-1,2,3,4-тетра-хлорбутадиену-1,3*.

1,2-Дихлор-5-метилгексадиен-1,5-ин-3 (IX). К смеси 12,7 г уксусного ангидрида, 1 г конц. серной кислоты и 0,1 г гидрохинона при охлаждении до 0° и перемешивании прикапали 17,9 г II. Смесь перемешивали 2 часа при 60° . Перегоняли с водяным паром, отделили масло и высушили над $CaCl_2$. Перегонкой получено 13,5 г (84,3%) IX, т. кип. $62-63^\circ/9$ мм, d_4^{20} 1,1316, n_D^{20} 1,5400, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением. Найдено %: С 51,88; Н 4,07; Cl 43,84. $C_7H_6Cl_2$. Вычислено %: С 52,17; Н 3,72; Cl 44,09. ИК спектр, cm^{-1} : 2200 ($-C\equiv C-$), 1610 ($H_2C=C<$), 1568 (*транс*- $CCl=CHCl$). При длительном (около месяца) стоянии вещество полимеризуется.

1,1,2-Трихлор-5-метилгексен-1-ин-3-ол-5 (III). К раствору 142 г хлорной меди в 350 мл метанола при перемешивании и $45-50^\circ$ прибавили 40 г I, после 2-часовой реакции к смеси прибавили еще 142 г хлорной меди и перемешивание при той же температуре продолжали еще 3 часа. Затем к смеси прибавили воду. Органические продукты реакции экстрагировали эфиром, сушили над Na_2SO_4 . После удаления эфира остаток по ГЖХ содержал в основном II и III в процентном соотношении 29:71. Фракционированием смеси выделено 15,9 г (24%) II и 40,5 г (51,2%) III с т. кип. $91-92^\circ/4$ мм (вещество в приемнике постепенно закристаллизовывалось), т. пл. 30° , d_4^{25} 1,2852, n_D^{25} 1,5250, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением. Найдено %: Cl 49,52. $C_7H_7Cl_3O$. Вычислено %: Cl 49,87. В вышеуказанных условиях III практически не реагирует с избытком хлорной меди при длительном нагревании (30 час.).

1,1,2-Трихлорбутен-1-ин-3 (V). Смесь 55 г III, 5,6 г едкого кали и 0,5 г неозона «Д» нагревали на водяной бане до 75° , продукты расщепления собирали в приемнике, охлаждаемом твердой углекислотой, после прекращения интенсивной отгонки продолжали ее под уменьшенным давлением, постепенно снижая его до 50 мм рт. ст. Отгон сушили над K_2CO_3 , фракционированием в токе азота выделили 12,7 г (85%) ацетона с т. кип. $52-53^\circ/680$ мм и 21,2 г (52,5%) V с т. кип. $42-43^\circ/37$ мм, n_D^{20} 1,5260, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением. При стоянии через день превращается в черную смолистую массу.

Хлорирование 1,1,2-трихлорбутен-1-ина-3 (V) хлорной медью. Смесь 15,5 г V, 14 г ацетона, 50 мл метанола, 1 г гидрохинона и 102,6 г

двугидрата хлорной меди перемешивали при 75—80° 4 часа. Смесь разбавили водой, масло экстрагировали эфиром, сушили над Na_2SO_4 . После отгонки эфира, по ГЖХ, остаток содержал 5% эфира, 1% исходного V, 19,5% VII, 72,2% VIII. Фракционированием смеси выделено 4,3 г (19%) VII с т. кип. 67—69°/9 мм, d_4^{20} 1,5945, n_D^{20} 1,5410 [12] и 15,1 г (58%) VIII с т. кип. 84—85°/10 мм, d_4^{20} 1,6825, n_D^{20} 1,5543 [12].

1,1,2-Трихлор-5-метилгексадиен-1,5-ин-3 (X). К смеси 7 г уксусного ангидрида, 0,5 г конц. серной кислоты и 0,1 г гидрохинона при охлаждении до 0° и перемешивании по каплям прибавили 10 г III. Затем перемешивание продолжали при 60° 2 часа. После обычной обработки выделенное масло по ГЖХ является индивидуальным соединением. Перегонкой выделено 7,3 г (80,2%) X с т. кип. 56—58°/3 мм, d_4^{20} 1,2484, n_D^{20} 1,5505. Найдено %: С 42,58; Н 2,65; Cl 54,20. $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3$. Вычислено %: С 42,96; Н 2,55; Cl 54,46. При стоянии через несколько дней полимеризуется.

3,4-Дихлор-2,7-диметилоктен-3-ин-5-диол-2,7 (XII). Смесь 16,6 г XI, 102 г хлорной меди и 100 мл воды перемешивали при 95—98° 5 час., продукты реакции экстрагировали эфиром и высушивали над Na_2SO_4 . После удаления эфира перекристаллизацией остатка из бензола выделили 19,4 г (82%) XII с т. пл. 53°, т. кип. 128—129°/2 мм. Найдено %: С 50,51; Н 5,80; Cl 29,82. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 50,62; Н 5,90; Cl 29,95. ИК спектр, см^{-1} : 2230 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1568 ($-\text{CCl}=\text{CCl}-$) и 3550 ($-\text{OH}$). Масс-спектр, снятый на приборе МХ-1303 прямым вводом образца $T_{\text{пр}} 90^\circ$, $I = 150 \text{ ма}$, $U = 36 \text{ в}$ при энергии 36 эв, показывал вещество с молекулярным весом 237 и отдельные осколки $-(\text{CH}_3)_2\text{C}-$ с мол. весом 43 и $-(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{C}-$ с мол. весом 59.

В вышеуказанных условиях XII практически не реагирует с избытком хлорной меди при длительном нагревании (30 час.).

Расщепление 3,4-дихлор-2,7-диметилоктен-3-ин-5-диола-2,7. Смесь 19 г XII, 2,5 г едкого кали и 0,5 г неозона «Д» нагревали на водяной бане до 80°. Отгонявшиеся продукты расщепления собирали в приемнике, охлаждаемом твердой углекислотой. Отгонку проводили под уменьшенным давлением, постепенно снижая его до 100 мм рт. ст. После сушки над Na_2SO_4 отгон по ГЖХ содержал 62% ацетона и 38% IV, идентичного с продуктом расщепления II и эталонным соединением [9]. Фракционированием смеси выделено 8,5 г (90%) ацетона с т. кип. 52—53°/680 мм и 6,1 г (62,8%) IV с т. кип. 44—45°/100 мм, n_D^{20} 1,4992. В результате реакции и перегонки получилось также ~3 г смолистого продукта.

Хлорированием 10 г IV хлорной медью, аналогично вышеуказанному опыту, получено 12,8 г (81,2%) VI с т. кип. 58—59°/10 мм, n_D^{20} 1,5290. По ГЖХ является индивидуальным соединением и идентичен с эталонным соединением [9].

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

X. 2-ՄԵԹԻԼՀԵՔՍԱԴԻՆ-3,5-ՕԼ-2-Ի ԵՎ 2,7-ԴԻՄԵԹԻԼՕԿՏԱԴԻՆ-3,5-ԴԻՕԼ-2,7-Ի
ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻԴՈՎ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ
ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Դ. Գ. ԲԱՖԱԵԼՅԱՆ, Ա. Պ. ԱԴԱՄՅԱՆ Ե Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ :

Ցույց է տրվել, որ 2-մեթիլհեքսադիին-3,5-օլ-2-ը պղնձի քլորիդի թթվեցրած ջրային լուծույթում առաջացնում է տրանս-1,2-դիքլոր-5-մեթիլհեքսեն-1-ին-3-օլ-5, իսկ մեթիլ սպիրտում դիքլորոսպիրտի հետ միաժամանակ առաջացնում է 1,1,2-տրիքլոր-5-մեթիլհեքսեն-1-ին-3-օլ-5, 2,7-դիմեթիլօկտադիին-3,5-դիօլ-2,7-ի քլորացումը պղնձի քլորիդով ջրում առաջացնում է տրանս-3,4-դիքլոր-2,7-դիմեթիլօկտեն-3-ին-5-դիօլ-2,7, Երկու միացություններում էլ քլորացման ենթարկվում է միայն մեկ ացետիլենային կապը: Ստացված արգասիքների կառուցվածքն ապացուցված է նրանց հիմնային ճեղքումը և ստացված քլորենինային միացությունների հետագա քլորացմամբ: 1,2-դիքլոր-1,1,2-տրիքլոր-5-մեթիլհեքսեն-1-ին-3-օլ-5-ի դեհիդրատացիայից ստացվել են 1,2-դիքլոր- և 1,1,2-տրիքլոր-5-մեթիլհեքսադիեն-1,5-ին-3:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF COMPOUNDS IN THE
DIACETYLENE SERIES

X. CHLORINATION OF 2-METHYLHEXADIYN-3,5-OL-2 AND
2,7-DIMETHYLOCTADIYN-3,5-DIOL-2,7 WITH CUPRIC CHLORIDE AND SOME
CONVERSIONS OF THE CHLORIDES FORMED

G. M. MKRIAN, D. G. RAFAELIAN, A. P. ADAMIAN and N. H. PAPIZIAN

Chlorination of 2-methylhexadiyn-3,5-ol-2 with cupric chloride in acidified aqueous solutions leads to the formation of trans 1,2-dichloro-5-methylhexen-1-yn-3-ol-5 (I), while in methanol 1,1,2-trichloro-5-methylhexen-1-yn-3-ol-5 (II) is also formed together with I. Chlorination of 2,7-dimethyloctadiyn-3,5-diol-2,7 in a aqueous cupric chloride solutions results in the formation of trans 3,4-dichloro-2,7-dimethylocten-3-yn-5-diol-2,7. In both compounds only a single triple bond was submitted to chlorination. The structure of the chlorinated products was confirmed by their alkaline splitting and by further chlorination of the compounds thus obtained. Finally 1,2-dichloro- and 1,2,2-trichloro-5-methylhexadien-1,5-yn-3 were obtained from dehydration of I and II respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкряв, Д. Г. Рафаелян, Л. К. Арушанян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 25, 129 (1972).
2. Г. М. Мкряв, Д. Г. Рафаелян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 30, 57 (1977).

3. *H. Kleinert, H. Fürst, J. pr. chem., 36, 252 (1967).*
4. *Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаелян, Э. С. Восканян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 25, 309 (1972).*
5. *Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаелян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 27, 748 (1974).*
6. *Ю. И. Порфирьева, Б. Я. Симкин, В. И. Минкин, А. А. Петров, ЖОрХ, 11, 496 (1975).*
7. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН Арм. ССР, 16, 17 (1953).*
8. *Д. Г. Рафаелян, А. П. Адамян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 28, 585 (1975).*
9. *Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Д. Г. Рафаелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 19, 192 (196).*
10. *Ю. С. Залькинд, Н. И. Мельтева, ЖОХ, 18, 990 (1948).*
11. *Б. П. Гусев, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1062 (1962).*
12. *К. А. Кургиян, Р. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, 27, 661 (1974).*