

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.322+547.413.133.2

КОНДЕНСАЦИОННАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРИДОВ
ВИНИЛЬНО-АЛЛИЛЬНОГО ТИПА В ПРИСУТСТВИИ
ПОРОШКА МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРИТЕЛЯХ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, Л. А. СААКЯН, Р. С. АВОЯН и Ш. Л. ШАХБАТЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский медицинский институт

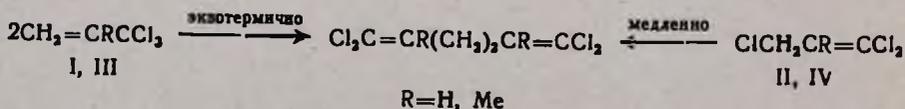
Поступило 27 V 1982

Изучена конденсационная димеризация 3,3,3-трихлор-(I), 1,1,3-трихлор-(II), 3,3,3-трихлор-2-метил-(III) и 1,1,3-трихлор-2-метилпропенов (IV) в присутствии порошка меди в пиридине, а 2,3-дихлорпропена (V), 1,2-дихлор-2-бутена (VI) и 2-дихлорметиленциклогексилхлорида (VII) в присутствии порошка железа в диметилформамиде (ДМФА). Показано, что из I и II (III и IV) образуется один с тот же продукт димеризации—1,1,6,6-тетрахлор-1,5-гексадиен (1,1,6,6-тетрахлор-2,5-диметил-1,5-гексадиен). Не вступивший в реакцию I (III) в условиях опыта изомеризуется в II (IV). Из V, VI и VII получены 2,5-дихлор-1,5-гексадиен, 3,6-дихлор-2,6-октадиен и 2,2'-бис-дихлор-метилендициклогексил, соответственно.

Библ. ссылок 13.

бис-Хлор (*бис-ХВС*), в том числе *бис-гем.* дихлорвиниловые соединения (*бис-ДХВС*), полученные в нашей предыдущей работе взаимодействием некоторых хлоридов винильно-аллильного типа (ХВА) с порошком железа в различных растворителях [1], до сих пор остаются малоизученными. Недавно одним из нас было найдено своеобразное превращение 2,7-дихлор-2,6-октадиена в 1-ацетил-2-метил- Δ^1 -циклопентен под действием серной кислоты [2]. Было показано также, что *бис-ДХВС* под действием надуксусной кислоты подвергаются окислительной перегруппировке с образованием α, α' -дихлордикарбоновых кислот [3]. Эти превращения позволяют им быть исходными веществами для синтеза самых различных классов соединений, поэтому синтез новых *бис-ХВС* и *бис-ДХВС* путем использования новых представителей ХВА и металлов представляется весьма актуальным.

Изучение димеризации ХВА в условиях [4] показало, что соединения, в которых содержится по атому хлора в винильном и аллильном положениях, как например, 1,3-дихлорпропен, 2,3-дихлор-1-пропен и 1,3-дихлор-2-бутен, почти не реагируют с медью, а соединения, имеющие в винильном положении два атома хлора, как II и IV, вступают в реакцию при нагревании, между тем, I и III реагируют экзотермично (иногда требуется охлаждение). При этом как из I и II, так и из III и IV образуются в основном те же продукты димеризации—1,1,6,6-тетрахлор-1,5-гексадиен и 1,1,6,6-тетрахлор-2,5-диметил-1,5-гексадиен, соответственно.



рованием полученного 3-хлор-1-бутена (55%), т. кип. 64—65°/680 мм, d_4^{20} 1,4159, и 1-хлор-2-бутена (45%, Z : E = 5 : 95), т. кип. 80—83°/680 мм, n_D^{20} 1,4348 [12] в 1,2,3-трихлорбутан, т. кип. 165—167°/680 мм, n_D^{20} 1,4790, d_4^{20} 1,3164, и щелочным гидрохлорированием последнего в метилцеллозольве. Выход 1,2-дихлор-2-бутена 53%, т. кип. 116—125°/680 мм, n_D^{20} 1,4642, d_4^{20} 1,1574, по данным ГЖХ, Z-изомер 65% и E-изомер 35%.

1,1,6,6-Тетрахлор-1,5-гексадиен. а) Смесь 73 г (0,5 моля) I, 100 мл пиридина и 16 г (0,25 моля) медного порошка энергично перемешивают при 30—35° 2 ч и выливают в 250 мл ледяной воды, содержащей 20% хлороводорода. Маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Присоединенные к основному слою экстракты промывают водой, сушат и перегоняют. I фракция: т. кип. 50—53°/20 мм (11,5 г), n_D^{20} 1,4960 (1,1,3-трихлорпропен по ГЖХ). II фракция: т. кип. 69—70°/3 мм, 30 г (54,5%), n_D^{20} 1,5170, d_4^{20} 1,3675, охарактеризована как 1,1,6,6-тетрахлор-1,5-гексадиен [13].

б) Получают из II, выход 27% в условиях продолжительного нагревания (3,5 ч). Обработку реакционной смеси проводят аналогично предыдущему. ИК спектр, cm^{-1} : 1620 ($C=CCl_2$). Спектр ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 2,25 д ($=CCH_2$), 5,82 т ($=CH$) с относительной интенсивностью 2 : 1.

1,1,6,6-Тетрахлор-2,5-диметил-1,5-гексадиен. Получают: а) из III аналогично предыдущему с выходом 62% вместе с продуктом изомеризации III в IV с выходом 30%; б) из IV при 45—50° в течение 3 ч (28%). Т. кип. 1,1,6,6-тетрахлор-2,5-диметил-1,5-гексадиена 105—107°/5 мм, n_D^{20} 1,5220, кристаллизуется при стоянии, т. пл. 34° (метанол) [1]. ИК спектр, cm^{-1} : 1620 ($C=CCl_2$). Спектр ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 1,95 с ($=CCH_2$), 2,32 д ($=CCH_2$).

2,5-Дихлор-1,5-гексадиен. Смесь 39 г V, 80 мл ДМФА и 10 г порошка железа кипятят 1,5 ч., затем охлаждают и декантируют в воду (100 мл), маслообразный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Вытяжку вместе с маслянистым слоем сушат, остаток после отгонки эфира и не вступившего в реакцию V (9,5 г) перегоняют в вакууме. Выход 6 г (31%), т. кип. 83—86°/40 мм, n_D^{20} 1,4852, d_4^{20} 1,1642. Найдено %: С 47,45; Н 5,11; Cl 46,92. $C_6H_8Cl_2$. Вычислено %: С 47,68; Н 5,32; Cl 47,00. ИК спектр, cm^{-1} : 1624 ($C=CCl$). Спектр ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 2,5 к ($=CCH_2$), 4,6 д ($C=CH_2$).

3,6-Дихлор-2,6-октадиен. Смесь 50 г (0,4 моля) VI, 80 мл ДМФА и 11,2 г (0,2 моля) зернистого железа кипятят 45 мин. Обработку опыта проводят аналогично предыдущему. Получают: не вступивший в реакцию VI (10 г) и 17,5 г (48,8%) 3,6-дихлор-2,6-октадиена, т. кип. 73—76°/8 мм, n_D^{20} 1,4754, d_4^{20} 1,0559. Найдено %: С 53,19; Н 6,91; Cl 40,2. $C_8H_{12}Cl_2$. Вычислено %: С 53,51; Н 6,70; Cl 39,81. ИК спектр, cm^{-1} : 1625 ($C=CCl$). Спектр ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 2,0 с ($=CCH_3$), 2,8 к ($=CCH_2$), 5,7 к ($=CH$).

2,2'-бис-Дихлорметиленициклогексил. Смесь 44 г (0,22 моля) 2-дихлорметиленициклогексилхлорида, 8,4 г (0,15 моля) зернистого желе-

за и 80 мл ДМФА нагревают до начала кипения и прекращают нагревание. Происходит бурная экзотермическая реакция с изменением цвета реакционной смеси от желтого до темного. Время от времени временно охлаждают теплой водой. Экзотермическая реакция продолжается 25 мин. После охлаждения реакционную смесь выливают в 150 мл холодной воды, отделяют нижний слой от водного. Водный экстрагируют эфиром, объединяют с основным слоем, промывают водой, сушат над сульфатом магния и перегоняют в вакууме. I фракция: т. кип. 65—66°/5 мм (7,5 г), n_D^{20} 1,5270 (исходное вещество по ГЖХ). II фракция: т. кип. 166—169°/6 мм, т. пл. 144—145° (ацетон), 12,33 г (48,9%). Найдено %: С 51,49; Н 5,61; Cl 43,20. $C_{14}H_{18}Cl_4$. Вычислено %: С 51,22; Н 5,48; Cl 43,29. ИК спектр, cm^{-1} : 875, 928, 982, 1382, 1467, 1620, 2870, 2940.

ՎԻՆԻԼԱԼԻԱՅԻՆ ՏԻՊԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԴԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՊԴՆՁԻ ԵՆ ԵՐԿԱԹԻ ՓՈՇՈՒՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ԼՈՒՄԻՆՉՆԵՐՈՒՄ

Կ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Հ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՎՈՅԱՆ ԵՆ Ե. Լ. ՇԱԿԻԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3,3,3-տրիքլոր-(I), 1,1,3-տրիքլոր-(II), 3,3,3-տրիքլոր-2-մեթիլ-(III) և 1,1,3-տրիքլոր-2-մեթիլպրոպենների (IV) դիմերացումը պղնձի փոշու ներկայությամբ պիրիդինում, իսկ 2,3-դիքլորպրոպենի (V), 1,2-դիքլոր-2-բուտենի (VI) և 2-դիքլորմեթիլենցիկլոհեքսիլքլորիդի (VII) դիմերացումը հատիկավորված երկաթի ներկայությամբ դիմեթիլֆորմամիդում: Ցույց է տրված, որ առանձին վերցրած I-ից և II-ից ստացվում է 1,1,6,6-տետրաքլոր-1,5-հեքսադիեն, իսկ III-ից և IV-ից՝ 1,1,6,6-տետրաքլոր-2,5-դիմեթիլ-1,5-հեքսադիեն: V, VI և VII դիմերվում են առաջացնելով համապատասխանաբար 2,5-դիքլոր-1,5-հեքսադիեն, 3,6-դիքլոր-2,6-օկտադիեն և 2,2'-բիս-դիքլորմեթիլենցիկլոհեքսիլ:

THE DIMERIZATION OF VINYL—ALLYL TYPE CHLORIDES IN THE PRESENCE OF COPPER AND IRON POWDER IN SOLVENTS

G. M. SHAKHNAZARIAN, L. A. SAKIAN, R. S. AVOYAN and Sh. L. SHAKHBATIAN

The dimerization of 3,3,3-trichloro-(I), 1,1,3-trichloro-(II), 3,3,3-trichloro-2-methyl-(III) and 1,1,3-trichloro-2-methylpropenes (IV) in the presence of copper powder in pyridine and of 2,3-dichloropropene (V), 1,2-dichloro-2-butene (VI) and 2-dichloromethylenecyclohexylchloride (VII) in the presence of granular iron in dimethylformamide has been investigated by IR and NMR methods.

It has been shown that 1,1,6,6-tetrachloro-1,5-hexadiene is formed from I and II taken separately, and 1,1,6,6-tetrachloro-2,5-dimethyl-1,5-hexadiene from III and IV, V, VI and VII undergo dimerization forming 2,5-dichloro-1,5-hexadiene, 3,6-dichloro-2,6-octadiene and 2,2'-bis-dichloromethylenedicyclohexyl, respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, Ш. Л. Шахбатян, Арм. хим. ж., 31, 236 (1978).
2. Г. М. Шахназарян, там же, 34, 606 (1981).
3. Г. М. Шахназарян, Ш. Л. Шахбатян, там же, 34, 701 (1981).
4. Л. М. Яеупольский, Е. А. Чайка, ЖОрХ, 2, 1741 (1966).
5. Y. Ogata, H. Nakamura, J. Org. Chem., 21, 1170 (1956).
6. W. R. Dolbier, Yun, C. A. Norman, Chem. Soc. Chem. Comm., 1971, 150.
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, ДАН СССР, 78, 717 (1951).
8. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибин, М. Т. Дангян, Авт. свид. СССР № 197570 (1967).
Бюлл. изобр. № 13 (1967).
9. D. G. Kundtger, H. Pledger, L. E. Oil, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
10. L. F. Hatch, L. B. Cordon, J. J. Russ, J. Am. Chem. Soc., 70, 1093 (1948).
11. D. G. Kundtger, H. Pledger, Jr. J. Am. Chem. Soc., 78, 6101 (1956).
12. A. E. Montagna, L. G. Hess, Пат. США 3055954 (1962); С. А., 58, 7828 (1963).
13. Т. А. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2715.

Армянский химический журнал. т. 36, № 8, стр. 508—514 (1983 г.)

УДК 547.233+547.316+546.492

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХСVII. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ДИАМИНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ АМИНОМЕРКУРИРОВАНИЯ-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

С. Ж. ДАВТЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VI 1982

Разработан метод синтеза смешанных диаминов на основе реакции аминомеркурирования-демеркурирования изопрпенилацетиленна.

Библ. ссылок 7.

Недавно полученные результаты по сольвомеркурированию-демеркурированию (ДМ) винил-, изопрпенил-, циклогексенил-, пропенил- и метилвинилацетиленов показали, что региохимия и реакционная способность в основном определяются углеродным скелетом енина. При этом в случае винил- и пропенилацетиленна амины в первую очередь ориентируются на двойную связь, а в остальных случаях атаке подвергается тройная связь [1—4].

С целью детального исследования реакции сопряженного присоединения к изопрпенилацетилену представлялось важным сравнить поведение свободных и координированных аминов. В связи с этим были получены донорно-акцепторные комплексы последних с ацетатом ртути с координационным числом 2 [5] и исследовано их взаимодействие с изопрпенилацетиленом. При этом после восстановления реакционной смеси порошкообразным боргидридом натрия (БГН) в абс. метаноле были выделены алкениламиниы II и диамины III с более низкими выходами, чем при использовании свободных аминов [1, 2].