

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, действ. чл. АН Армянской ССР, и И. С. Максимова

Новый способ получения α -замещенных виниловых
 эфиров и кетонов

(Представлено 4. II. 1956)

Химические свойства бета-галогидоэфиров изучены очень слабо. В литературе есть указания (¹) о том, что атом хлора, стоящий в бета-положении к алкоксильной группе, не активен и было установлено, что хлор в β -хлорэфирах не омыливается при нагревании со щелочью и не отщепляет HCl при нагревании со спиртовой щелочью.

При длительном нагревании β -хлорэфира с твердой щелочью происходило лишь незначительное отщепление HCl.

Изучение свойств α, β -замещенных хлороэфиров показало, что в то время, как хлор в α -положении весьма активен, легко вступает в реакции обмена, отщепляется в виде хлористого водорода, атом хлора, находящийся в β положении, инертен.

Под действием спиртовой щелочи, сухого едкого кали, металлического натрия, аммиака — во всех случаях в реакцию вступает лишь хлор в α -положении, а хлор в β -положении остается нетронутым.

Однако в работе Швален и Бурда (²) указывается, что, несмотря на имеющееся мнение о малой активности галоида, в β -галогидоэфирах по сравнению с α -эфирами авторам удалось осуществить некоторые химические превращения β -хлорэфиров.

β -хлорэфиры, правда трудно, но реагируют с малоновым эфиром, с фенолятом по реакции Вильямсона и с анилином. Выходы продуктов реакции очень малы.

Атом иода и брома в β -иод и β -бромэфирах обладают гораздо большей подвижностью. Так А. А. Петров (³) из синтезированных им β -иодэфиров отщеплял HI и получал замещенные виниловые эфиры.

Бурд (⁴) из β -бромэфира получал углеводороды различного строения через магний органические соединения.

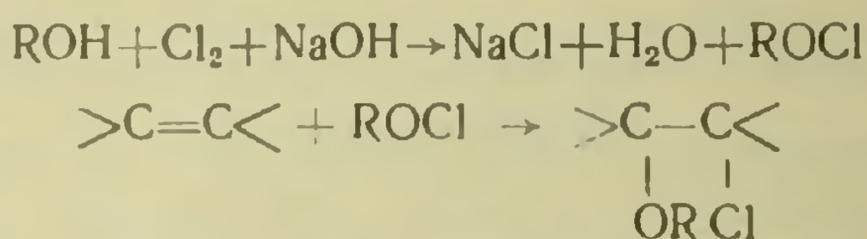
В литературе известны и другие примеры применения β -бром и нодозэфиров для синтеза различных органических веществ.

Из приведенных литературных данных следует, что в β -галондоефирах атомы брома и иода довольно подвижны, а атом хлора в обычных условиях малоподвижен.

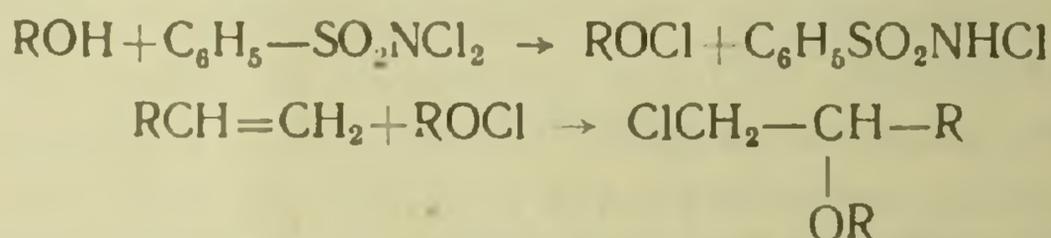
Однако нам казалось, что, изменяя условия, можно изменить подвижность хлора.

В данной работе описаны некоторые химические превращения β -хлорэфиров.

В ранее опубликованных работах (⁵, ⁶) описано несколько β -хлорэфиров, полученных из пентан-амиленовой и бутанбутиленовой фракций крекинга нефти щелочным методом по схеме:



Недостатком этого метода является образование в виде побочного продукта дихлоридов, от которых хлорэфиры отделить довольно трудно. Для того, чтобы получить более чистые продукты, мы применили другой метод синтеза их, а именно, сульфамидный метод (⁷, ⁸). Синтез идет по схеме:

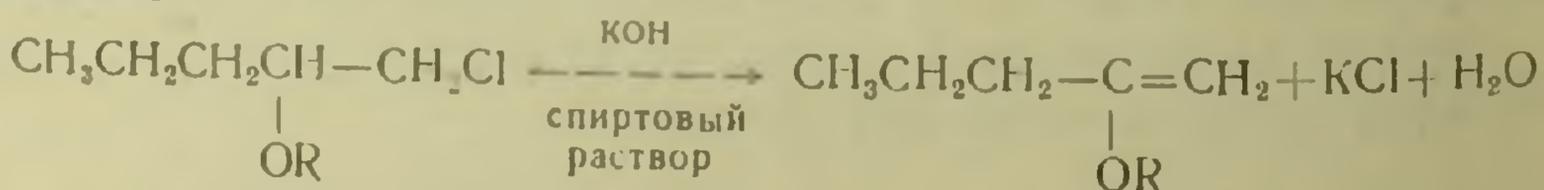


Опыты по изучению активности хлора проводились с 2-бутоксид-1-хлорпентаном и 2-метокси-1-хлорпентаном.

Во всех опытах обработки бетахлорэфиров щелочью нагреванием при различных температурах, но при атмосферном давлении, хлор в бетахлорэфирах оказался малоподвижным и после взаимодействия со щелочью бетахлорэфир почти целиком возвращался обратно.

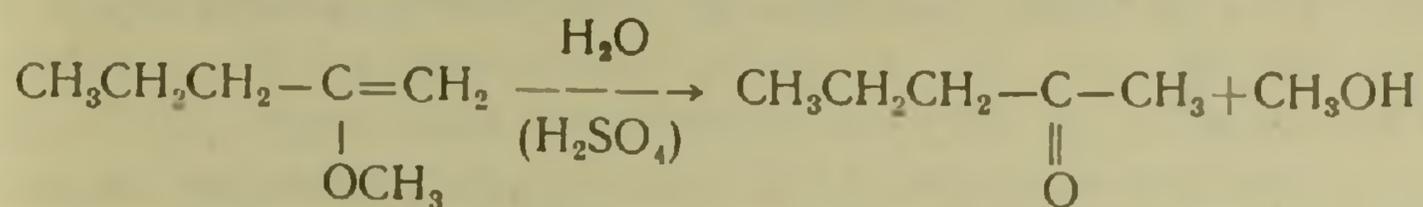
Поэтому следующая серия опытов проводилась в запаянных толстостенных ампулах из молибденового стекла. Было испытано действие щелочи в растворе метилового и этилового спирта в интервале температур 80—140°C. При этом конверсия исходного β -хлорэфира достигала 77%.

Для повышения температуры ряд опытов проводился в эмалированном автоклаве небольшой емкости при 200—280° и давлении 10—20 ат. Конверсия исходного эфира достигала 96,7%. Как и следовало ожидать, в жестких условиях идет реакция отщепления HCl по схеме:



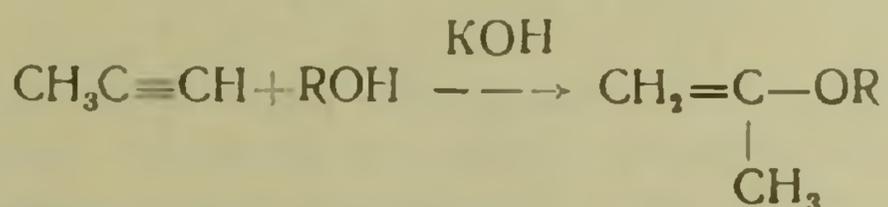
Из продуктов реакции после фракционировки выделен α -пропил виниловый эфир, с выходом 80—85% теории.

Строение α -пропил-винилового эфира доказывалось гидролизом и идентификацией выделенного кетона, через 2,4-динитрофенилгидразон.

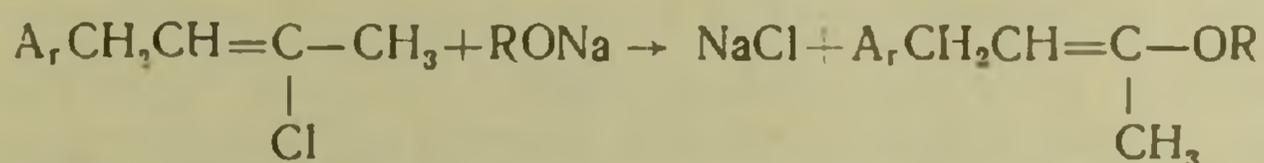


Замещенные виниловые эфиры сравнительно малоизвестные соединения.

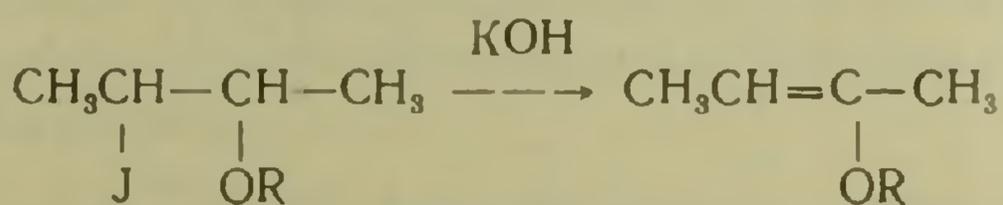
Несколько представителей α -замещенных виниловых эфиров было получено М. Ф. Шостаковским ⁽⁹⁾ действием на метилацетилен спиртов в присутствии едкого кали:



α , β -замещенные арилалкиловые эфиры были получены В. И. Исагулянцем ⁽¹⁰⁾ действием алкоголята на арилхлорбутены:



В ранее цитированной работе А. А. Петрова ⁽³⁾ был описан синтез α , β -замещенных виниловых эфиров действием спиртовой щелочи или алкоголята на β -иодэфиры α -бутилена



Однако примеров отщепления HCl от β -хлорэфиров в литературе не описано. Нами описывается новый простой метод получения замещенных виниловых эфиров и соответствующих им кетонов.

Для синтеза метилового эфира α -амилена исходным сырьем служила узкая пентан-амиленовая фракция термического крекинга, выкипающая в пределах 35—42°C, из которой обработкой соляной кислотой (уд. вес 1,19) удалялись амилены изостроения.

Иодное число 84,33, что соответствует содержанию непредельных 23,2%.

В толстостенной пятилитровой склянке, два литра пентанамиленовой фракции и 800 мл метилового спирта, охлаждались до —5—8°C и при механическом перемешивании порциями присыпался хлорамин в количестве 450 г. По окончании реакции отгонялись невступившие в реакцию углеводороды, а остаток подвергался перегонке с водяным

паром. Верхний слой отделялся, сушился и подвергался фракционировке. Фракция 135—145°С обрабатывалась 10%-й спиртовой щелочью для разрушения дихлоридов и после промывки водой подвергалась фракционировке на колонке.

Выделена фракция, кипящая при 140—143°С, в количестве 770 г или 84% теории.

Полученный 2-метокси-1-хлор-пентан в количестве 10 г нагревался в запаянной ампуле с 4,5 г едкого кали в растворе 10 мл этанола при 140° в течение 5 ч. По вскрытии ампулы газообразных продуктов не было. Стенки ампулы покрыты слоем KCl. Реакция щелочная. Продукт реакции обработан водой. Органическая часть отделена и подвергнута фракционировке.

В результате фракционированной перегонки выделен альфа-замещенный виниловый эфир, выход которого в лучших опытах достигал 77%.

Доказав возможность отщепления хлористого водорода от бета-хлороэфиров, в целях более глубокого изучения реакции превращения хлороэфира, дальнейшие опыты были поставлены в автоклаве.

Физико-химические свойства и анализ 2-метокси-1-хлорпентана

Формула	т. к.	d_4^{20}	n_D^{20}	МВ		MR		Анализ					
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	% С		% Н		% Cl	
								вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
$C_6H_{13}OCl$	140—43	0,9720	1,4290	136,5	136,15	36,28	36,54	52,79	52,42	9,52	9,44	26,40	25,9

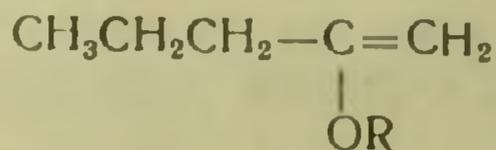
В эмалированный автоклав емкостью 350 мл загружалась смесь, состоящая из 30 г бета-хлороэфира (2-метокси-1-хлорпентана), 20 г щелочи и 40 г спирта. Автоклав помещался в печь с электрообогревом и нагревался при 240—280° в течение 8 часов.

При вскрытии из вентиля автоклава газа почти не выделялось. В реакционной массе много осадка KCl, реакция сильно щелочная.

Продукт реакции разлагался водой, сушился над поташом и фракционировался.

Широкая фракция 70—120 собиралась от нескольких опытов, промывалась несколько раз водой, сушилась над прокаленным поташом и фракционировалась.

Выделена фракция с температурой кипения 85—86°С, которая представляет собой замещенный виниловый эфир строения:



Из 150 г β -хлороэфира было получено 93 г α -пропилвинилового эфира или $\sim 80\%$ теории.

Строение винилового эфира было доказано гидролизом его при нагревании с 10%-й H_2SO_4 .

В круглодонную колбочку, снабженную обратным холодильником бралось 10 мл винилового эфира и 10 мл 10%-го раствора H_2SO_4 . Смесь кипятилась в течение 2 часов, а затем была нейтрализована, кетон экстрагировался серным эфиром, сушился над хлористым кальцием и фракционировался; выделена фракция с т. к. 98—100°C, n_D^{20} 1,3940 в количестве ~ 7 г.

Физико-химические свойства и анализ α -пропилвинилового эфира

Формула	т. к.	d_4^{20}	n_D^{20}	МВ		МR		Бромное число	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
$C_6H_{12}O$	85—86	0,8013	1,4020	100	100,08	31,08	30,25	160	156,8

Из кетона был получен 2,4-динитрофенилгидразон, который после двукратной перекристаллизации из абсолютного спирта дал температуру плавления 142°C. Температура плавления 2,4-динитрофенилгидразона метилпропилкетона — 143°C.

Таким образом, в результате настоящего исследования разработан метод почти количественного превращения бетахлорэфиров в α -замещенные виниловые эфиры и соответствующие им кетоны.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՅ ԵՎ Ի. Ս. ՄԱԿՍԻՄՈՎԱ

α -տեղակալված վինիլային էֆիրների ստացման հոր եղանակ

Այս աշխատության մեջ շարադրված են β քլորէֆիրներում քլորի ատոմի ակտիվության վերաբերող հետազոտությունների արդյունքները: Յուրյց է տրված, որ β քլորէֆիրները, սովորական պայմաններում չափազանց կայուն են հիմքերի նկատմամբ, բայց բարձր ջերմաստիճանում և բարձր ճնշման տակ β քլորէֆիրները հիմքերի սպիրտային լուծույթի ներկայությամբ հեշտությամբ վերափոխվում են: Ետևում համարյա քանակական ելքով, համապատասխան α տեղակալված վինիլային էֆիրները: Այդ միացությունները իրենց հերթին թթու միջավայրում նույնքան հեշտությամբ և լավ ելքով վերածվում են կետոնների:

Այսպիսով, առաջարկված է α տեղակալված վինիլային էֆիրների և համապատասխան կետոնների ստացման նոր եղանակ:

ЛИТЕРАТУРА — Г Р Ц Ц Ц Ъ П Р Ф З П Р Ъ

¹ М. И. Лихошерстов и Жаботинская, Ж О Х, 11, 997 (1938). ² Швален и Бурд, „Синтез углеводородов бензиновой фракции. Изд. амер. нефт. инст., 1953. ³ А. А. Петров, Ж О Х, 9 (1934). ⁴ А. Д. Петров, Синтез и изомерные превращения углеводородов. ⁵ А. П. Селезнев и И. С. Максимова, Ж П Х, XXV, 78 (1952). ⁶ В. И. Исагуляни и И. С. Максимова, ДАН АрмССР, XX, 4 (1955). ⁷ В. А. Скляр, Ж О Х, 23, 2121 (1939). ⁸ М. И. Лихошерстов и Шалаева, Ж О Х, 4, 370, (1938). ⁹ М. Ф. Шостаковский и Е. П. Грачева, Ж О Х, 7, 1154, 1953. ¹⁰ В. И. Исагуляни, ДАН АрмССР, 5 (1944).