

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

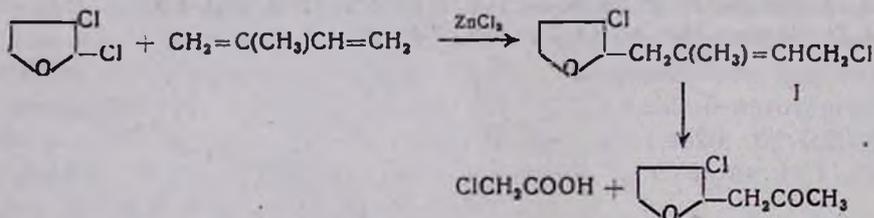
VIII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ 2,3-ДИХЛОРТЕТРАГИДРОФУРАНА К ИЗОПРЕНУ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННОГО ДИХЛОРИДА

С. А. ВАРТАНЯН, Р. А. КУРОЯН и А. О. ТОСУНЯН

Показано, что 2,3-дихлортetraгидрофуран (ДТФ) присоединяется к изопрену в основном в положении-1,4, с образованием 1-хлор-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (I). Изучены некоторые превращения последнего.

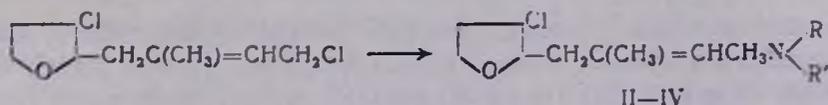
Недавно в нашей лаборатории было показано, что ДТФ присоединяется к хлоропрену исключительно в положении-1,4, с образованием 1,3-дихлор-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-бутена-2 [1]. В настоящей работе приводятся результаты исследований по реакции присоединения ДТФ к другому промышленному диену — изопрену и некоторые превращения полученного дихлорида (I).

Оказалось, что ДТФ в присутствии хлористого цинка в растворе абсолютного эфира присоединяется к изопрену в положении 1,4; продукт 1,2-присоединения нами не выделен. Строение дихлорида (I) доказано окислением перманганатом калия. При этом получены хлоруксусная кислота и 1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил) пропанон-2:



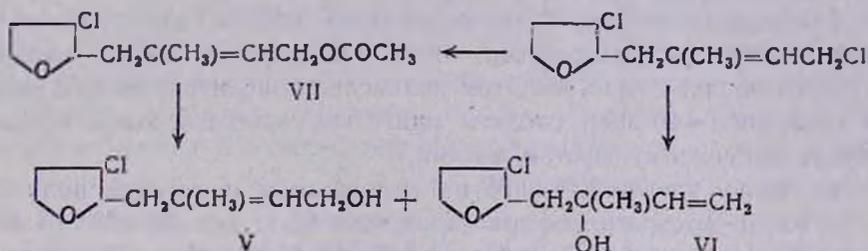
Сняты ИК-спектры дихлорида, найдены характерные частоты углерод-углеродной двойной связи при 1663 см^{-1} и эфирной группы в области $1080-1065 \text{ см}^{-1}$.

Показано, что диметиламин и диэтиламин реагируют с дихлоридом при комнатной температуре с образованием соответственно 1-диметиламино-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (II) и 1-диэтиламино-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (III). Дихлорид (I) вступает в реакцию с пиперидином в спиртовом растворе при температуре кипения этанола с образованием 1-пиперидил-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (IV).



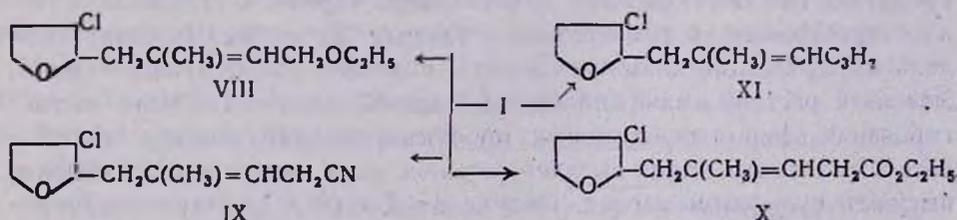
II R=R'=CH₃; III R=R'=C₂H₅; IV R и R'=пентаметилен.

Дихлорид легко гидролизуется с помощью 15%-ного водного раствора карбоната калия с образованием соответствующего спирта (V). В этом случае имеет место частичная аниотропная изомеризация, в результате чего получается изомерный спирт (VI). А при гидролизе 1-ацетокси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (VII), который получается взаимодействием дихлорида (I) с ацетатом натрия в уксусной кислоте, образуется только первичный спирт (V):



Показано, что при кипячении дихлорида (I) с этиловым спиртом в присутствии едкого кали образуется 1-этоксиг-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (VIII). При действии цианистого натрия на дихлорид (I) в присутствии йодистого калия в водно-спиртовом растворе ацетона получается 1-циано-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (IX), который при алкоголизе дает сложный эфир соответствующей кислоты (X).

Действием этилмагнийбромида на дихлорид (I) получен 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)гексен-2 (XI):



Экспериментальная часть

1-Хлор-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (I).
Смесь 14,5 г свежеперегнанного изопрена и 100 мл абсолютного эфира в присутствии 0,3 г свежерасплавленного хлористого цинка охлаждалась до -5° и при интенсивном перемешивании в течение 0,5 часа к ней добавлялось по каплям 30 г 2,3-дихлортетрагидрофурана. Перемешивание реакционной смеси в вышеуказанных условиях про-

должалось 12 часов. Продукт реакции дважды промыт водой, высушен сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 20 г 1-хлор-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)-бутена-2 (I) (выход 44,9%), т. кип. 107—109°/2 мм; n_D^{20} 1,5008; d_4^{20} 1,1856. MR_D 51,86; вычислено 52,47. Найдено %: Cl 34,00. $C_9H_{13}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 33,67.

Окисление 1-хлор-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (I). К охлажденной до 5—8° смеси 10 г дихлорида и 150 мл воды при интенсивном перемешивании по порциям добавлено в течение 5 часов 15,1 г мелко растертого перманганата калия. На следующий день после перемешивания реакционной массы в течение двух часов смесь отфильтрована, фильтр многократно промыт горячей водой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Водный раствор солей органических кислот выпарен досуха на водяной бане. Остаток подкислен концентрированной соляной кислотой (~10 мл), кислоты тщательно экстрагированы эфиром, экстракт высушен сульфатом магния.

а) После удаления эфира из нейтральных продуктов получено 3 г 1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пропанола-2, т. кип. 86—88° (3 мм); n_D^{20} 1,4780. Найдено %: C 51,45; H 7,00; Cl 21,86. $C_7H_{11}ClO_2$. Вычислено %: C 51,69; H 6,77; Cl 21,84.

Т. пл. тиосемикарбазона 111—112° (из спирта).

ИК-спектр полученного соединения дает сильно выраженное поглощение в области 1720—1725 cm^{-1} .

б) Из эфирного экстракта органических кислот получено 0,1 г хлоруксусной кислоты, т. пл. 61°; не дает депрессии температуры плавления с известным образцом.

1-Диметиламино-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (II). Через раствор 7,3 г дихлорида (I) и 70 мл сухого эфира пропущен ток газообразного диметиламина (привес 5 г). Смесь оставлена при комнатной температуре в течение 20 часов. На следующий день избыток диметиламина удален с помощью водоструйного насоса. Эфирный раствор амина подкислен соляной кислотой. После экстрагирования эфиром нейтральных продуктов водный раствор хлоргидрата ожидаемого амина выделен поташом, амин экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 4,7 г (61,6%) 1-диметиламино-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (II), т. кип. 91—92°/1 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 1,0217; MR_D 60,91; вычислено 60,78. Найдено %: Cl 16,26. $C_{11}H_{20}ClNO$. Вычислено %: Cl 16,32.

Пикрат т. пл. 105—106° (из спирта), йодметилат т. пл. 130—131° (из ацетона). Найдено %: N 3,65, Cl 10,04. $C_{11}H_{22}ClNJO$. Вычислено %: N 3,89; Cl 9,87.

1-Диэтиламино-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (III). Смесь 5,5 г дихлорида (I) и 6 г диэтиламина оставлена в закрытой склянке в течение 30 часов при комнатной температуре.

После обычной обработки получено 3,6 г (56,2%) 1-диэтиламино-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (III), т. кип. 112—113°/2 мм; n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 0,9897; MR_D найдено 70,94, вычислено 70,08. Найдено %: N 6,32. $C_{13}H_{17}ClNO$. Вычислено %: N 5,71.

1-Пиперидил-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (IV). Смесь 4 г дихлорида (I), 3,3 г пиперидина и 20 мл сухого этанола кипятится при перемешивании в течение 20 часов. После обычной обработки получено 3,1 г (63,2%) 1-пиперидил-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (IV), т. кип. 174—176°/6 мм; n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,0432. MR_D найдено 73,31; вычислено 72,43. Найдено %: N 5,50; Cl 13,50. $C_{14}H_{24}ClNO$. Вычислено %: N 5,43; Cl 13,78.

1-Ацетокси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (VII). Смесь 5 г ацетата натрия, 6 г дихлорида (I) и 15 мл уксусной кислоты кипятится при 110° 8 часов. После удаления уксусной кислоты с помощью водоструйного насоса продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 3,9 г (58,2%) 1-ацетокси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (VII), т. кип. 142—144°/2 мм; n_D^{20} 1,4845; d_4^{20} 1,1340. MR_D найдено 58,64; вычислено 58,50. Найдено %: Cl 15,30. $C_{11}H_{17}ClO_2$. Вычислено %: Cl 15,22.

Гидролиз 1-ацетокси-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (VII). 3 г (VII) гидролизовано с помощью 30 мл 10%-ного водного раствора едкого натра при кипячении в течение 10 часов. Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 1,4 г (57,1%) 1-окси-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (V), т. кип. 123—125°/1 мм; n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 1,1503. MR_D найдено 48,69, вычислено 49,13. Найдено %: Cl 18,50. $C_9H_{15}ClO_2$. Вычислено %: Cl 18,63.

Гидролиз 1-хлор-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2. Смесь 11,5 г дихлорида (I) и 50 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия кипятится при 100° в течение 10 часов. Продукт реакции экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получены:

а) 2,2 г (21,1%) 3-окси-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-1 (VI), т. кип. 118—120°/4 мм; n_D^{20} 1,4905; d_4^{20} 1,1432; MR_D найдено 48,20; вычислено 49,13. Найдено %: Cl 19,20; $C_9H_{15}ClO_2$. Вычислено %: Cl 18,63.

б) 4,2 г (40,3%) 1-окси-3-метил-4-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (V), т. кип. 100—102°/0,5 мм; n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 1,1500. MR_D найдено 48,43, вычислено 49,13. Найдено %: Cl 18,34; $C_9H_{15}ClO_2$. Вычислено %: Cl 18,63.

1-Этокси-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (VIII). К раствору 1,1 г едкого кали в 15 мл этанола добавлено по каплям 4 г дихлорида (I). Реакционная масса перемешивалась в течение 8 часов при 50°. Растворитель отогнан в слабом вакууме. Продукт реакции экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом

магния. Получено 3 г (71,7%) 1-этоксигидрофурилбутена-2 (VIII), т. кип. 109—110°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,0708; M_{RD} найдено 57,42; вычислено 58,48. Найдено %: Cl 16,45; $C_{11}H_{19}ClO_2$. Вычислено %: Cl 16,24.

1-Циано-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутен-2 (IX). Смесь 10,7 г дихлорида (I), 15 мл ацетона, 15 мл воды, 15 мл этилового спирта, 2,5 г йодистого калия и 5 г цианистого натрия перемешивалась при 45—50° в течение четырех часов. После удаления ацетона и этанола с помощью водоструйного насоса продукт экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 4,9 г (48,5%) 1-циано-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (IX), т. кип. 130—132°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 1,1357; M_{RD} найдено 51,00; вычислено 52,04. Найдено %: N 7,64. $C_{10}H_{24}ClNO$. Вычислено %: N 7,02.

Алкоголиз 1-циано-3-метил-4(3-хлор-2-тетрагидрофурил)бутена-2 (IX). К 30 мл сухого этанола, насыщенного хлористым водородом, по каплям добавлено 8 г нитрила (X). Смесь нагревалась на водяной бане при 60—65° в течение 5 часов; при этом образовался осадок хлористого аммония. Осадок отфильтрован, а этанол удален в слабом вакууме. Продукт экстрагирован эфиром, промыт водой, высушен сульфатом магния. Получено 5,5 г (55,5%) этилового эфира 4-метил-5-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)пентен-3-овой кислоты (XI), т. кип. 135—137°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,2428. M_{RD} найдено 62,03; вычислено 63,11. Найдено %: Cl 14,21. $C_{12}H_{19}ClO_3$. Вычислено %: Cl 14,40.

2-Метил-1(3-хлор-2-тетрагидрофурил)гексен-2 (XI). К реактиву Гриньяра из 4 г бромистого этила и 1 г магния в 20 мл абсолютного эфира по каплям добавлено 8 г дихлорида (I). Реакция проводилась при температуре кипения эфира в течение 5 часов. После обработки водой продукт реакции тщательно экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния. Получено 4,1 г (52,9%) 2-метил-1-(3-хлор-2-тетрагидрофурил)гексена-2 (XI), т. кип. 80—81°/2 мм, n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,0080; M_{RD} найдено 57,05; вычислено 56,84. Найдено %: Cl 17,40; $C_{11}H_{19}ClO$. Вычислено %: Cl 17,52.

ՉՀԱԳԵՑԱԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

ԿՐԻ. 2.3-ԴԻՓԼՈՐՏԵՏՐԱԶԻԴՈՅՈՒՐԱՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԻԶՈՊՐԵՆԻՆ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԿ
ԳԻՓԼՈՐԻԴԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ և Հ. Հ. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ 2,3-դիքլորտետրահիդրոֆուրանը ցինկի քլորիդի ներկալուծվածքում շոր եթերի լուծույթում միանում է իզոպրենին, հիմնականում 1,4-դիքլում, առաջացնելով 1-քլոր-3-մեթիլ-4(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)-բուտեն-2 (I): Վերջինիս կառուցվածքը հաստատված է օքսիդացմամբ և ինֆրակարմիր սպեկտրասկոպիական մեթոդով: Օքսիդացման հետևանքով ստացվել են քլորքացախաթթու և 1-(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)պրոպանոն-2: Ցույց է տրված, որ (I) դիքլորիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում դիմեթիլամինի, դիէթիլամինի և պիպերիդինի հետ, գոյացնելով համապատասխան երրորդային ամիններ (II, III, IV): (I) դիքլորիդը հիդրոլիզվելիս առաջացնում է համապատասխան ալկոհոլը (V) և նրա իզոմերը (VI): (V) Սպիրտը ստացվել է նաև 1-ացետօքսի-3-մեթիլ-4(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)բուտեն-2-ը (VII) հիդրոլիզելով, որը սինթեզվել է (I) դիքլորիդից քացախաթթվի միջավայրում, նատրիումի ացետատով աղղելով: Ցույց է տրված, որ (I) դիքլորիդը հիմքի ներկալուծվածքում էթիլալին սպիրտի միջավայրում եռացնելիս առաջացնում է 1-էթօքսի-3-մեթիլ-4(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)բուտեն-2 (VIII): (I) Դիքլորիդի վրա նատրիումի ցիանիդով աղղելիս առաջանում է 1-ցիան-3-մեթիլ-4(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)բուտեն-2 (IX), որի ալկոհոլիզով առաջանում է համապատասխան թթվի էսթերը (X): (I) Դիքլորիդի վրա էթիլմագնեզիում-բրոմիդով աղղելիս առաջանում է 2-մեթիլ-1-(3-քլոր-2-տետրահիդրոֆուրիլ)հեքսեն-2 (XI):

Л И Т Е Р А Т У Р А

- ձ. С. А. Вартимян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОРХ, 2, 46 (1966); С. А. Вартимян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, Р. А. Куроян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 227 (1965).