

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.373

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ
 РАДИКАЛАМИ

IX. 1,4-РАСЩЕПЛЕНИЕ 4-АЛКОКСИ-3-МЕТИЛБУТАДИЕНОВ-1,2

Г. М. МКРЯН, Э. Е. КАПЛАНЯН и Ш. Л. МНДЖОЯН

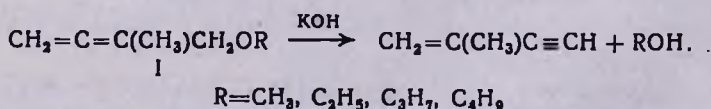
На примере 4-алкокси-3-метилбутадиенов-1,2 показана возможность 1,4-расщепления простых эфиров, содержащих радикал с двойными кумулированными связями, нагреванием с порошкообразным едким кали при температуре 85—105°, приводящего к образованию изопропенилацетилена и соответствующих спиртов.

Возможность 1,4-расщепления указанных эфиров объясняется легкой протонизацией водородных атомов в положении 4 по отношению к алкоксильной группе.

В ранних сообщениях [1,2] было показано, что простые эфиры, содержащие радикалы с тройной или двойной связью в β,γ-положении, из-за легкой протонизации водородных атомов в положении-4 по отношению к алкоксильной группе расщепляются при нагревании с едким кали с образованием соответственно ениновых и диеновых углеводородов, причем ацетиленовые эфиры [1] расщепляются легче, чем соответствующие этиленовые эфиры [2]. Оказалось возможным осуществление аналогичного расщепления простых эфиров, содержащих радикал с кумулированными двойными связями.

В настоящей работе описывается реакция расщепления 4-алкокси-3-метилбутадиенов-1,2 (1).

В результате нагревания (при температуре 90—120°) с едким кали (1,25 моля на моль эфира) указанные эфиры расщепляются по схеме:



Здесь, как и в вышеуказанных случаях [1,2], отщепление молекулы спирта происходит из положений-1,4.

Продукт расщепления взятых нами алленовых эфиров—изопропенилацетилен получается с хорошим выходом (81,2—91,1%); соответствующие спирты были выделены с выходами 70,2—85,3%.

Определение температуры начала расщепления показало, что 4-алкокси-3-метилбутадиены-1,2 вступают в реакцию с едким кали

гревании на масляной бане при температуре 90—120° до прекращения выделения изопропенилацетилена (3—4 часа). Изопропенилацетилен собранный в приемнике и змеевике, подвергался повторной перегонке. После окончания реакции к оставшейся в реакционной колбе массе прибавлялась вода и смесь экстрагировалась эфиром. Эфирные вытяжки сушились сульфатом магния и после удаления эфира фракционировкой выделялся полученный в результате реакции спирт.

Из смеси 12,6 г (0,1 моля) 4-пропокси-3-метилбутадиена-1,2 и 7 г (0,25 моля) порошкообразного едкого кали вышеуказанным путем получено 6,01 г (91,1%) изопропенилацетилена с т. кип. 31—32° при 680 мм, n_D^{20} 1,4160, d_4^{20} 0,7080. M_{R_D} найдено 23,2; вычислено 28,82 (по литературным данным [5], т. кип. 32—32,5°, n_D^{20} 1,4158). Выделено также 5,03 г (83,8%) пропилового спирта с т. кип. 94—96° при 680 мм, n_D^{20} 1,3880.

Чистота полученного изопропенилацетилена проверялась на хроматографе ХТ-2М. На хроматограмме обнаружен один пик.

Аналогичным образом были расщеплены и 4-метокси-, 4-этокси- и 4-бутокси-3-метилбутадиены-1,2. Выходы полученного изопропенилацетилена и соответствующих спиртов приведены в таблице.

Расщепление $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OR}$

Таблица

R	Темп. начала расщепления в °C	Выход продуктов реакции в %	
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$	ROH
CH ₃	85—87	81,2	70,2
C ₂ H ₅	89—90	83,4	75,1
C ₃ H ₇	94—95	91,1	83,8
C ₄ H ₉	100—102	88,2	85,3

Определение температуры начала расщепления. Расщепление 4-алкокси-3-метилбутадиенов-1,2 проводилось вышеописанным образом, лишь с той разницей, что в смесь пропускался слабый ток азота; при постепенном повышении температуры смеси. Температура начала реакции расщепления определялась в момент появления желтого изопропенилацетиленида меди в растворе Илосвая, находящемся в счетчике, соединенном с дефлегматором. Полученные данные приведены в таблице.

Гидратация изопропенилацетилена. При гидратации 8,8 г (0,133 моля) изопропенилацетилена по прописи [6] было выделено

7,32 г (65,3%) метилизопропенилкетона с т. кип. 93—9°, при 680 мм рт.ст. 1,4190 (по данным литературы [6, 7] т. кип. 96—99° при 760 мм рт.ст. 1,4217), динитрофенилпиразолин которого, полученный действием динитрофенилгидразина, плавится при 189—190°, что соответствует литературным данным [7].

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 8 X 1966

ՀԱՅԵՑԱՄ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

IX. 4-ԱԼԿՈԲՍԻ-3-ՄԵԹԻԼՐՈՒՏԱԴԻՆԵՆ-1,2-ՆԵՐԻ 1,4-ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ և Շ. Լ. ՄՆԶՈՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

4-Ալկոբսի-3-մեթիլբուտադիեն-1,2-ների օրինակի վրա ցույց է տրված հարակցված կրկնակի կապերով ռադիկալներ պարունակող եթերների 1,4-ճեղքման հնարավորությունը, փոշիացրած կծու կալիումի հետ տաքացնելիս

ճեղքումը տեղի է ունենում 85—105 ջերմաստիճանային միջավայրում և հանգեցնում է իզոպրոպենիլացետիլենի և համապատասխան սպիրտների առաջացման, 81,2—91,1% և 80,3—85,8% ելքերով:

Նշված եթերների 1,4-ճեղքման հնարավորությունը բացատրվում է ալկոբսի խմբի նկատմամբ 4-դիրքում կանգնած ջրածնային ատոմների հեշտ պրոտոնավորմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, ДАН АрмССР, 9, 111 (1948); Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 306 (1964); 18, 44 (1965).
2. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, А. А. Погосян, ЖОРХ, 3, 1160 (1967).
3. Г. М. Мкрян, С. А. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОРХ, 3, 808 (1967).
4. Gauthier, Ann. Chim., [8], 16, 340 (1909).
5. Герм. пат. 290558; Zbl., 1916, 1, 644.
6. К. А. Оглоблин, ЖОХ, 18, 2153 (1948).
7. И. А. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацюян, ЖОХ, 25, 1111 (1955).