ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXI, № 2, 1968

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.373

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ РАДИКАЛАМИ

X. ДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА НА АЛКИН-2-ИЛАЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ. ПОЛУЧЕНИЕ γ,γ-ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Г. М. МКРЯН, С. М. ГАСПАРЯН, Э. А. АВЕТИСЯН и Ш. Л. МНДЖОЯН

Описанная ранее реакция алкилмагнийбромидов с простыми эфирами, содержащими радикалы с тройной связью в β,γ-положении, применена к ряду алкин-2-илалкиловых эфиров. В результате изомерного замещения алкоксильных групп алкильными радикалами реактива Гриньяра получены γ,γ-дизамещенные алленовые углеводороды с выходами 52—67%.

Разработанный общий способ выгодно отличается от известных способов и позволяет получать дизамещенные алленовые углеводороды с радикалами различной длины цепи в γ,γ-положении.

Было показано [1], что при действии алкилмагнийбромидов на простые эфиры с бутин-2-ильным радикалом в качестве основного продукта реакции образуются γ,γ-дизамещенные алленовые углеводороды с 45—59%-ными выходами:

$$CH_3C{\equiv}CCH_2OR \xrightarrow{R'MgBr} CH_3CR'{=}C{=}CH_2$$

Реакция алкилмагнийбромидов с диэфирами, а именно, 1,4-диалкоксибутинами-2 [2], привела к соответствующим 3-алкоксибутадиенам-1,2 и 2,3-диалкилбутадиенам-1,3

$$ROCH_2C{\equiv}CCH_2OR \xrightarrow{R'MgBr} ROCH_2CR'{=}C{=}CH_2 \longrightarrow CH_2{=}CR'CR'{=}CH_2$$

В результате протекания ступенчатой реакции, приводящей к сравнительно легкому замещению одной алкоксильной группы, удалось выделить соответствующие γ-алкил-γ-алкоксиметилзамещенные аллены с выходами 55—62%. Для объяснения образования γ,γ-дизамещенных алленов был предложен радикальный механизм реакции [1, 2].

С целью расширения области применения вышеуказанной реакции и разработки общего способа получения γ,γ-дизамещенных алленовых углеводородов с различной длиной цепи алкильных радикалов, мы синтезировали и подвергли действию реактива Гриньяра ряд алкин-2-илалкиловых эфиров (I). В результате реакции с алкилмагнийбромидами получены шесть γ,γ-дизамещенных алленов общей формулы (II)

$$\underset{\text{I}}{RC{\equiv}CCH_2OR''} \xrightarrow{R'MgBr} \underset{\text{II}}{RCR'{=}C{=}CH_2} + R''OMgBr$$

$R{=}C_2H_5$, C_3H_7, C_4H_9; $R'{=}CH_3$, C_2H_5; $R''{=}C_2H_5$, C_4H_9.

Синтез исходных эфиров (I) осуществлялся действием хлорметилалкиловых эфиров на натриевые производные соответствующих однозамещенных ацетиленов в жидком аммиаке по известному способу [3].

Реакция алкилмагнийбромидов с бутин-2-илалкиловыми эфирами проводилась в диизоамиловом или дибутиловом эфире при 100—105°С, с дальнейшим повышением температуры реакционной смеси для полной отгонки продукта реакции. Во всех случаях, независимо от длины цепи алкильного радикала эфира и радикала алкилмагнийбромида, получаются γ,γ-дизамещенные алленовые углеводороды, т. е. продукты изомерного замещения; при этом нормальные продукты замещения (двузамещенные ацетиленовые углеводороды), как и в случае реакции алкилмагнийбромидов с бутин-2-илалкиловыми эфирами [1], отсутствуют.

Полученные алленовые углеводороды идентифицированы окислением в соответствующие кетоны и уксусную кислоту, а также снятием ИК-спектров.

Таким образом, новый способ получения дизамещенных алленовых углеводородов с радикалами разной длины цепы в γ,γ-положении является общим, и может быть рекомендован для их лабораторного получения.

Экспериментальная часть

Действие алкилмагнийбромидов на алкин-2-илалкиловые эфиры. К раствору реактива Гриньяра, полученного из 2,4 *г* (0,1 *г*-ат) магния и 0,1 моля бромистого алкила в 50 *мл* абсолютного диизоамилового эфира, прибавлялось 0,1 моля соответствующего свежеперегнанного алкин-2-илалкилового эфира. Смесь при перемешивании нагревалась при 100—105° в течение 7 часов. Затем обратный холодильник заменялся прямоточным и продукт реакции (алленовый углеводород) отгонялся из реакционной смеси. В конце отгонки температура реакционной смеси доводилась до температуры кипения растворителя. После сушки безводным углекислым калием из отгона фракционированием выделялся соответствующий γ,γ-диалкилзамещенный аллен. Оставшаяся в реакционной колбе масса разлагалась ледяной водой, подкисленной соляной кислотой. Выделившийся масляный слой экстрагировался эфиром. После сушки и отгонки эфира фракционированием выделялся спирт, соответствующий алкоксильной группе исходного алкин-2-илалкилового эфира. Например, в одном из опытов для получения 3-метилгептадиена-1,2 к раствору метилмагнийбромида, полученного из 2,4 *г* (0,1 *г*-ат) магния и 9,5 *г* (0,1 моля) бромистого метила в 50 *мл* диизоамилового эфира,

прибавлено 16,8 *г* (0,1 моля) свежеперегнанного 1-бутоксигептина-2 (т. кип. 101° при 15 *мм*). В результате опыта выделено 9,8 *г* (59,4%) вещества, кипящего при 121—123°/680 *мм*, представляющего собой 3-метилгептадиен-1,2; n_D^{20} 1,4392; d_4^{20} 0,7602. ИК-спектр, снятый на приборе ИКС-14, показал наличие только алленовой группировки (>C=C=CH$_2$, полоса поглощения 1955 $см^{-1}$); двузамещенная ацетиленовая связь не обнаружена. После разложения оставшейся в реакционной колбе смеси водой и дальнейшей обработки выделено 6,8 *г* (61%) бутилового спирта (т. кип. 112—114° при 680 *мм*). Обратно получено 6,1 *г* исходного 1-бутоксигептина-2 (т. кип. 101° при 15 *мм*, n_D^{20} 1,4386).

Окисление 3-метилгептадиена-1,2 проводилось бихроматом калия в присутствии серной кислоты по известной прописи [4]. Получен метилбутилкетон с т. кип. 121—123° при 680 *мм*, n_D^{20} 1,4155 [5], семикарбазон которого плавился при 117—118°, что соответствует литературным данным [6]. Выделена также уксусная кислота с т. кип. 115—116° при 680 *мм*.

Аналогично получены и другие дизамещенные алленовые углеводороды, выходы и физические константы которых приведены в таблице. Из них γ-этил-γ-бутилаллен получен действием этилмагнийбромида как на 1-этокси-, так и на 1-бутоксигептин-2. 3-Этилгексадиен-1,2 получен впервые.

Таблица

RR'C = C = CH$_2$

R	R'	Молекулярная формула	RC≡CCH$_2$OR''		R'MgBr	Т. кип. в °C, 680 *мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D		Выход в %
			R	R''	R'				найдено	вычислено	
C_2H_5	CH_3	C_6H_{10}	C_2H_5	C_4H_9	CH_3	68—69	1,4300	0,7286	29,04	28,97	58,6
C_2H_5	C_2H_3	C_7H_{12}	C_2H_5	C_4H_9	C_2H_5	95—97	1,4320	0,7339	33,74	33,59	59,1
C_3H_7	CH_3	C_7H_{12}	C_3H_7	C_4H_9	CH_3	94—96	1,4325	0,7358	33,79	33,59	59,4
C_3H_7	C_2H_5	C_8H_{14}	C_3H_7	C_4H_9	C_2H_5	120—122	1,4360	0,7629	37,63	38,21	67,08
C_4H_9	CH_3	C_8H_{14}	C_4H_9	C_4H_9	CH_3	121—123	1,4392	0,7602	38,05	38,21	59,39
C_4H_9	C_2H_5	C_9H_{16}	C_4H_9	C_2H_5	C_2H_5	143—146	1,4364	0,7662	42,24	42,82	52,1
C_4H_9	C_2H_5	C_9H_{16}	C_4H_9	C_4H_9	C_2H_5	143—146	1,4368	0,7668	42,25	42,82	53,3

Физические константы полученных дизамещенных алленов близки к литературным данным [7].

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 8 X. 1966

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

X. ԴՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼԿԻՆ-2-ԻԼԱԼԿԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՎՐԱ։ γ,γ-ԵՐԿՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԱԼԵՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Շ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Նախկինում նկարագրված ալկիլմագնեզիումբրոմիդների և β,γ-դիրքում եռակի կապով ռադիկալներ պարունակող եթերների ռեակցիան գործադրված է մի շարք ալկին-2-իլալկիլեթերների նկատմամբ։ Գրինյարի ռեակտիվի ալկիլ ռադիկալներով ալկօքսի խմբերի իզոմերային տեղակալման հետևանքով ստացվում են γ,γ-երկտեղակալված ալենային ածխաջրածիններ՝ 52—67%-ի չափով։

Այս և նախորդ հաղորդումների տվյալների հիման վրա առաջարկված է երկտեղակալված ալենային ածխաջրածինների ստացման ընդհանուր եղանակ, որը դրականապես տարբերվում է գրականության մեջ հայտնի եղանակներից և հնարավորություն է տալիս ստանալու ալենային ածխաջրածիններ, որոնք γ,γ-դիրքում պարունակում են շղթայի տարբեր երկարությամբ ռադիկալներ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Мкрян. Ш. Л. Мнджоян, Г. М. Гаспарян,* Арм. хим. ж., 19, 37 (1966).
2. *Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян,* ЖОрХ, 3, 808 (1967).
3. *R. Epsztein,* Bull. soc. chim. France, 1956, 158; *P. P. Montijn, H. M. Smidt, J. H. V. Boom, H. J. T. Bos, L. Brandsman, Y. E. Arens,* Rec. trav. chim., 84, 271 (1965).
4. *А. Альбицкий,* ЖРХО, 19, 365 (1887).
5. *L. Clarke,* J. Am. Chem, Soc., 34. 681 (1921); *E. Erlenmeyer, J. A. Wanklyn,* Lieb. Ann., 135, 145 (1865).
6. *A. Michael,* J. Am. Chem. Soc., 41, 416 (1919).
7. *А. А Петров, А. В. Федорова,* Усп. хим., 33, 3 (1964).