

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.373+547.316.4

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ РАДИКАЛАМИ

XXII. 1,4-РАСЩЕПЛЕНИЕ 4-АЛКОКСИБУТАДИЕНОВ-1,2

Г. М. МКРЯН, Э. Е. КАПЛЯНЯН и С. П. ПИР-БУДАГЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (Ереван)

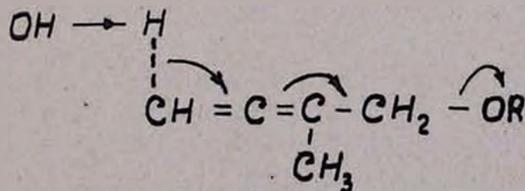
Поступило 26 VII 1971

Показано, что 4-алкоксибутадиены-1,2 при нагревании с едким кали легко расщепляются с образованием винилацетилен. Одновременно происходит изомеризация 4-алкоксибутадиенов-1,2 в бутин-2-илалкиловые эфиры. При проведении реакции расщепления при 60—62° получается винилацетилен (43%) наряду с бутин-2-ил-алкиловыми эфирами (50%). При более высоких температурах (~80°), при которых протекает расщепление и бутин-2-илалкиловых эфиров; винилацетилен получается с выходом 61—68%.

Библ. ссылок 9.

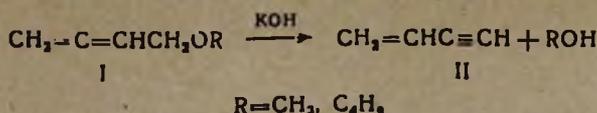
Нами сообщалось о возможности 1,4-расщепления действием едкого кали простых эфиров [1] и диэфиров [2], содержащих радикал с двумя кумулированными двойными связями.

Предполагалось, что в алленовом эфире под влиянием алкоксильной группы имеет место сдвиг электронной плотности, вследствие чего под действием едкого кали происходит синхронное отщепление водорода и алкоксильной группы из положений-1,4, например:

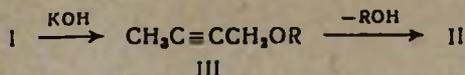


Представляло интерес поведение 4-алкоксибутадиенов-1,2, содержащих в положении-3 атом водорода в реакции расщепления.

Оказалось, что 4-алкоксибутадиены-1,2 (1) при нагревании с едким кали легко расщепляются (при 60—80°, в течение 1,5 часа) с образованием винилацетилен с выходами 61—68%.

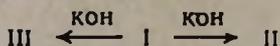


Согласно указаниям в литературе [3] о возможности изомеризации 4-алкоксибутадиенов-1,2 в бутин-2-илалкиловые эфиры (II) под действием спиртовой щелочи, можно было предположить в данном случае изомеризацию эфиров I в эфиры III, предшествующую реакции расщепления:

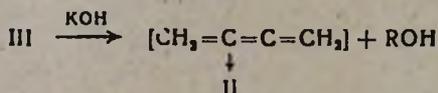


Однако, согласно данным по расщеплению бутин-2-илалкиловых эфиров [4] и данным, полученным в настоящей работе, эфиры III расщепляются труднее (начало расщепления 73°), чем эфиры I (начало расщепления 55°). Легкость расщепления эфиров I не подтверждает схему их расщепления через продукт возможной изомеризации—эфиры III.

Проведение реакции расщепления при более низких температурах (60—62°) показало, что эфиры I действительно в значительных количествах изомеризуются в эфиры III, которые в условиях реакции не расщепляются. Например, в указанных условиях из 4-метоксибутадиена-1,2 одновременно получают винилацетилен и метилбутин-2-иловый эфир с выходами 43 и 50%, соответственно:



При более высоких температурах (60—80°), при которых протекает и расщепление эфиров III, винилацетилен получается с высоким выходом.



Таким образом, при действии едкого кали на эфиры I, наряду с реакцией изомеризации, независимо от нее, происходит и реакция 1,4-расщепления.

Интересно отметить, что если алленовые эфиры I и ацетиленовые эфиры III расщепляются соответственно при 55 и 73°, изомерный им эфир—4-метоксибутин-1 не расщепляется даже при 140°, что показывает более легкое протекание реакции 1,4-расщепления по сравнению с возможной реакцией 1,2-расщепления.

Экспериментальная часть

Исходные 4-алкоксибутадиены-1,2 получены замещением атома брома в 4-бромбутадиене-1,2 алкоксильной группой действием 2 н водно-

спиртового раствора бикарбоната натрия [5], предложенным для получения 4-метокси-3-этилбутадиена-1,2.

4-Алкоксибутадиены-1,2. Смесь 66,5 г 4-бромбутадиена-1,2 [6], 53 г двууглекислого натрия и 500 мл 70%-ного водного метилового спирта перемешивали при 65° в течение 70 минут до прекращения выделения газов (углекислоты и винилацетилена). Смесь отфильтровали, фильтрат экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили серножелезным магнием. После отгонки эфира и спирта фракционированием выделили 16 г (38,3%) 4-метоксибутадиена-1,2; т. кип. 84—87°/6Е0 мм; n_D^{20} 1,4490 (лит. [7], т. кип. 87,5—87,8°/755—760 мм; n_D^{20} 1,4395); 2 г (7,1%) 4-оксибутадиена-1,2, т. кип. 120—122°/680 мм; n_D^{20} 1,4757 (лит. [6], т. кип. 68—70°/53 мм, n_D^{20} 1,4759). Во время реакции выделилось 11 г (44%) винилацетилена.

Аналогично смесь 53 г 4-бромбутадиена-1,2, 21,1 г двууглекислого натрия, 33,4 г 70%-ного бутилового спирта перемешивая, нагревали 1,5 часа. После обычной обработки выделили 3,8 г (7,6%) 4-бутоксибутадиена-1,2; т. кип. 150°/680 мм; n_D^{20} 1,4445 (лит. [7], т. кип. 153,5—154°/755—760 мм; n_D^{20} 1,4432) и 14,4 г (69,3%) винилацетилена.

Расщепление 4-метоксибутадиена-1,2. а). Смесь 16,3 г 4-метоксибутадиена-1,2 и 9,9 г едкого кали перемешивалась при 65—80° в течение 1,5 часа (до прекращения выделения газа). В змеевике, охлажденном до 15—20°, сконденсировалось 6,91 г (68,5%) винилацетилена, т. кип. 4,5°/680 мм. По ГЖХ идентичен с эталонным образцом.

б). Смесь 20 г 4-метоксибутадиена-1,2 и 16,6 г едкого кали перемешивалась при 60—62° до прекращения выделения газа. В змеевике сконденсировалось 5,3 г (43%) винилацетилена. Из остатков в реакционной колбе после обычной обработки и высушивания выделено 10 г (50%) 1-метоксибутинна-2; т. кип. 95—97°/680 мм; n_D^{20} 1,4238 (лит. [8], т. кип. 95,5—96°/680 мм, n_D^{20} 1,4224).

Определение начала расщепления 4-метоксибутадиена-1,2(а)- и 1-метоксибутинна-2(б). а). В смесь 4-метоксибутадиена-1,2 и едкого кали пропускался ток азота при постоянном повышении температуры смеси. Начиная с 55°, наблюдалось появление желтого винилацетиленида меди в счетчике с раствором Илосвая.

б). Аналогично, в смесь 1-метоксибутинна-2 и едкого кали пропускался ток азота. Начиная с 73°, наблюдалось появление желтого винилацетиленида меди в счетчике с раствором Илосвая.

Расщепление 4-бутоксибутадиена-1,2. Аналогично вышеописанному опыту, из 3,8 г 4-бутоксибутадиена-1,2 и 2,1 г едкого кали после 1,5 часового нагревания при 80° получено 0,95 г (60,9%) винилацетилена. Из оставшейся в колбе смеси после обычной обработки водой выделено 1,6 г (72,7%) бутилового спирта и 0,5 г смолистых продуктов.

Действие едкого кали на 4-метоксибутин-1 при 140°. Смесь 1 г 4-метоксибутин-1 (т. кип. 85°; d_4^{20} 0,8505; n_D^{20} 1,4114), полученного описанным в литературе [9] способом, 0,83 г едкого кали и 2 г дифениллоксида медленно нагревали на масляной бане до 140°. Выделение газообразного продукта не наблюдалось. Из масляного слоя, полученного после перегонки реакционной смеси с водяным паром, выделили исходный 4-метоксибутин-1.

ՇՀԱԳԵՑԱՄ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXII. 4-ԱԿՕԲՍԻՐՈՒՑԱԴԻԵՆ-1,2-ՆԵՐԻ 1,4-ՃԵՂՎՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ և Ս. Պ. ՊԻՐ-ԲՈՒԴԱԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ 4-ալկոքսիբուտադիեն-1,2-ները կծու կալիումի հետ տաքացնելիս հեշտութչամբ ճեղքվում են, առաջացնելով վինիլացետիլեն (ճեղքման սկիզբը 55°). Այս դեպքում տեղի է ունենում նաև 4-ալկոքսի-բուտադիեն-1,2-ների մասնակի իզոմերացում բուտին-2-իլալկիլեթերների ճեղքման ռեակցիան 60—62°-ում կատարելիս միաժամանակ ստացվում են վինիլացետիլեն (43 %) և բուտին-2-իլալկիլեթեր (50 % ելքով), Ռեակցիան ավելի բարձր ջերմաստիճանում (80°) կատարելիս տեղի է ունենում նաև բուտին-2-ալկիլեթերների ճեղքում (ճեղքման սկիզբը 73°) և վինիլացետիլենը ստացվում է 61—68 % ելքով:

CHEMISTRY OF UNSATURATED ETHERS

XXII. 1,4-SPLITTING OF 4-ALKOXYBUTADIENES-1,2

G. M. MKRIAN, E. Ye. KAPLANIAN and S. P. PIR-BUDAGHIAN

S u m m a r y

It has been shown that 4-alkoxybutadienes-1,2 are subject to splitting and produces vinylacetylene when heated with potassium hydroxide. Isomerization of 4-alkoxybutadienes-1,2 into butine-2-ylalkyl ethers takes place simultaneously.

The reaction has been studied at different temperatures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Э. Е. Каплян, Ш. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 20, 701 (1967); ЖОрХ, 5, 1566 (1969); Э. Е. Каплян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 24, 78 (1971); Г. М. Мкрян, Э. Е. Каплян, Э. С. Косканын, А. А. Назарян, ЖОрХ, 7, 1101 (1971).
2. Г. М. Мкрян, Э. Е. Каплян, А. В. Арутюнян, ЖОрХ, 7, 448 (1971).

3. *R. A. Jacobson, H. B. Dykstra, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 56, 1164 (1934).*
4. *Г. М. Мкрян, ДАН Арм ССР, 9, 111 (1948).*
5. *E. Michel, C. Troyanowsky, C. r., 264, 1874 (1967).*
6. *W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2807 (1933).*
7. *А. А. Петров, ЖОХ, 22, 1516 (1952).*
8. *Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, ФМЕТ, 1, 259 (1948).*
9. *P. A. Mccusker, J. W. Kroeger, J. Am. Chem. Soc., 59, 214 (1937).*