

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.955+547.315+547.373

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ  
 РАДИКАЛАМИ

XXIV. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРМЕТИЛЭТИЛОВОГО ЭФИРА К  
 Դ,Դ-ДИМЕТИЛАЛЛЕНУ. 2-ЭТОКСИМЕТИЛ-3-МЕТИЛБУТАДИЕН-1,3

Г. М. МКРЯН, Э. Е. КАПЛЯНН, С. П. ПИР-БУДАГЯН и А. А. НАЗАРЯН

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

Поступило 21 VII 1972

Осуществлено присоединение хлорметилэтилового эфира к Դ,Դ-диметилаллину в присутствии хлористого цинка. Показано, что присоединение происходит в положении-2,3 с образованием 2-этоксиметил-3-хлор-3-метилбутена-1 (II) и продукта его изомеризации—2-этоксиметил-1-хлор-3-метилбутена-2 (III). Образуется также значительное количество 2-этоксиметил-3-метилбутадиена-1,3 (I) в результате одновременного присоединения катиона в положение-2 и отщепления протона из метильной группы с атомом хлора. I получен также дегидрохлорированием II и 1,4-расщеплением 1-этокси-2-этоксиметил-3-метилбутена-2.

Библ. ссылок 3.

Реакция присоединения  $\alpha$ -галоидэфиров к алленовым соединениям мало изучена.

В единственной опубликованной работе [1] указывается на присоединение хлор- и бромметиловых эфиров в присутствии хлористого цинка к 4-хлорбутадиену-1,2 в 1,2-положении с образованием 1-хлор-3-хлор(или бром)-5-метоксипентена-2, а также на присоединение бис( $\alpha$ -хлорметилового) эфира к 4-хлорбутадиену-1,2 и некоторым его производным, приводящим к 4,4-дихлор-3-хлорметилтетрагидропиранам.

С целью установления порядка присоединения  $\alpha$ -хлорметиловых эфиров к Դ,Դ-диалкилалленам нами осуществлено присоединение хлорметилэтилового эфира к Դ,Դ-диметилаллину (3-метилбутадиену-1,2).

Реакция проводилась при 0—3° в течение 10 час. в диэтиловом эфире в присутствии безводного хлористого цинка. Показано, что наряду с продуктом 2,3-присоединения—2-этоксиметил-3-хлор-3-метилбутена-1 (II) и его продукта изомеризации—2-этоксиметил-1-хлор-3-метилбутена-2 (III), образуется также аномальный продукт—2-этоксиметил-3-метилбутадиен-1,3 (I) в результате одновременного присоединения катиона  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5)^+$  и отщепления протона из метильной группы с атомом хлора. Аналогичное явление наблюдается при реакции бис-( $\alpha$ -хлорметилового) эфира с замещенными олефинами [2].



добавлялось 73,7 г (0,79 моля) хлорметилового эфира, и перемешивание при 0—3° продолжалось в течение 10 час. Затем в смесь добавлялась вода, отгонялся эфир. Остаток подвергался перегонке водяным паром. Отогнанное масло отделялось, высушивалось хлористым кальцием. По ГЖХ оно содержало I, II, III и высококипящие продукты в процентных соотношениях 30,5:23,8:18,5:27,2, соответственно. Фракционированием смеси выделено 15,1 г (18,9%) 2-этоксиметил-3-метилбутадие-1,3 (I), т. кип. 55—57°/30 мм;  $d_4^{20}$  0,8399;  $n_D^{20}$  1,4510.  $MR_D$  40,35; вычислено 39,853. Найдено %: С 75,7; Н 11,3.  $C_8H_{14}O$ . Вычислено %: С 76,1; Н 11,1. Согласно ГЖХ I является индивидуальным соединением (97% чистоты). Выделено также 17,5 г (16,6%) смеси 2-этоксиметил-3-хлор-3-метилбутена-1 (II) и 2-этоксиметил-1-хлор-3-метилбутена-2 (III), т. кип. 52—62°/6 мм;  $n_D^{20}$  1,4735; Смесь по ГЖХ содержит 18,3% II и 81,7% III. В остатке—7,3 г смеси высококипящих продуктов, ближе не изученных.

*1-Этокси-2-этоксиметил-3-метилбутен-2.* К раствору 11,3 г (0,2 моля) едкого кали в 16 мл этилового спирта по каплям добавлялось 22 г (0,135 моля) смеси II и III, и реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 3 час. После обработки водой из выделенного масла, после высушивания сернистым магнем и фракционирования получены: 1,3 г (8%) I, т. кип. 55—57°/30 мм;  $n_D^{20}$  1,4510; по ГЖХ идентичен с 2-этоксиметил-3-метилбутадие-1,3, полученным в предыдущем опыте; и 15,5 г (66,8%) 1-этокси-2-этоксиметил-3-метилбутена-2, т. кип. 58—59°/6 мм;  $d_4^{20}$  0,8636;  $n_D^{20}$  1,4405;  $MR_D$  52,93; вычислено 52,38. Найдено %: С 70,05; Н 11,60.  $C_{10}H_{20}O_2$ . Вычислено %: С 69,70; Н 11,62. По ГЖХ является индивидуальным соединением. ИК спектр показал наличие  $>C=C<$  группировки ( $1650\text{ см}^{-1}$ ). В остатке—1,5 г смолистого продукта.

*2-Этоксиметил-3-метилбутадие-1,3.* К 4,5 г (0,07 моля) едкого кали и 0,3 г «Неозона Д» прибавлялось 12,2 г (0,08 моля) 1-этокси-2-этоксиметилбутена-2. Смесь при перемешивании нагревалась до 120—140° при давлении 30 мм с одновременной отгонкой продуктов реакции. Отгон высушивался сернистым натрием. Фракционированием выделено 1,4 г (45,5%) этилового спирта, 5,2 г (58,4%) 2-этоксиметил-3-метилбутадие-1,3, т. кип. 55—57°/30 мм,  $n_D^{20}$  1,4510. По ГЖХ является индивидуальным соединением, идентичным с 2-этоксиметил-3-метилбутадие-1,3, полученным в предыдущих опытах.

*Ангидрид 4-этоксиметил-5-метил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты (V).* Смесь 3,6 г (0,028 моля) I и 2,7 г (0,028 моля) малеинового ангидрида перемешивалась при комнатной температуре. Происходит экзотермическая реакция (поддерживалась температура не выше 75°). Фракционированием смеси выделено 3,4 г (53,1%) V; т. кип. 175—177°/4 мм;  $d_4^{20}$  1,1539;  $n_D^{20}$  1,4925. Найдено %: С 64,87; Н 7,24.  $C_{12}H_{16}O_4$ . Вычислено %: С 64,33; Н 7,14.

## ՉՀԱԳԵՑԱՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXIV. ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԵԹԻԼԵԹԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ  $\gamma,\gamma$ -ԴԻՄԵԹԻԼԱԼԵՆԻՆ:  
2-ԷԹՕՔՄԵԿԻԼ-3-ՄԵԹԻԼԲՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3

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

Կատարված է քլորմեթիլէթիլբութերի միացում  $\gamma,\gamma$ -դիմեթիլալլենին ցինկի քլորիդի ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ միացումն ընթանում է 2,3-դիրքերում 2-էթօքսիմեթիլ-3-քլոր-3-մեթիլբութեն-1-ի և 2-էթօքսիմեթիլ-1-քլոր-3-մեթիլբութեն-2-ի դոյացումով: Միաժամանակ զգալի քանակությամբ առաջանում է 2-էթօքսիմեթիլ-3-մեթիլբութեն-1,3, Վերջինս ստացվում է նաև 2-էթօքսիմեթիլ-3-քլոր-3-մեթիլբութեն-2-ի ապահիդրոքլորմամբ, ինչպես նաև 1-էթօքսի-2-էթօքսիմեթիլ-3-մեթիլբութենի 1,4-ճեղքման ունակցիայով:

## THE CHEMISTRY OF ETHERS WITH UNSATURATED RADICALS

XXIV. ADDITION OF CHLOROMETHYL ETHYL ETHER TO  $\gamma,\gamma$ -DIMETHYLLALLENE.  
2-ETHOXYMETHYL-3-METHYL-BUTADIENE-1,3G. M. MKRIAN, E. Ye. KAPLANIAN, S. P. PIR-BUDAGHIAN and  
A. A. NAZARIAN

Addition of chloromethyl ethyl ethers to  $\gamma,\gamma$ -dimethylallene is carried out in the presence of zinc chloride. It has been shown that addition occurs in the positions 2,3 with the formation of 2-ethoxymethyl-3-chloro-3-methylbutene-1 and 2-ethoxymethyl-1-chloro-3-methylbutene-2. At the same time 2-ethoxymethyl-3-methylbutadiene-1,3 is also formed as a result of simultaneous addition of cation ( $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ) at the 2-nd carbon atom and the elimination of a proton from the methyl group.

## Լ Ի Թ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. Ц. Малхасян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 587 (1972).
2. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971).
3. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, А. А. Погосян, ЖОрХ, 3, 1160 (1967); Г. М. Мкрян, Э. А. Ованесян, А. А. Погосян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 21, 300 (1968); Г. М. Мкрян, А. А. Погосян, Э. А. Ованесян, ЖОрХ, 4, 978 (1968).