

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.333+547.371+547.373

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

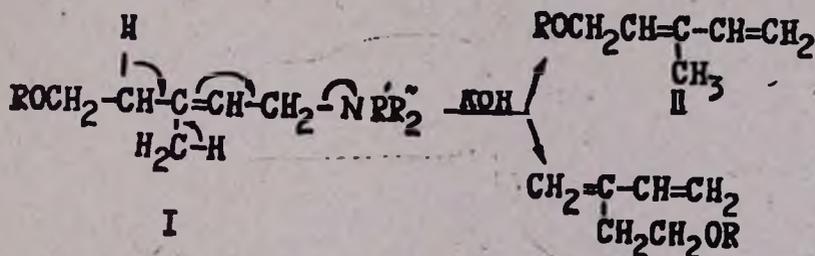
II. О НАПРАВЛЕНИИ РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ
 ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ 5-АЛКОКСИ-3-МЕТИЛПЕНТЕН-2-ИЛ-
 ТРИАЛКИЛАММОНИЯ

А. А. ПОГОСЯН, Г. Г. МКРЯН, Р. Х. АЙРАПЕТЯН, Э. Е. КАПЛАНЯН
 и Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 3 VII 1973

При получении необходимых для наших работ эталонных соединений (5-алкокси-3-метилпентадиенов-1,3) по прописи [1] обнаружено, что щелочное расщепление хлористых солей 5-алкокси-3-метилпентен-2-ил-триалкиламмония приводит к двум продуктам 1,4-расщепления, II и III в процентном соотношении 63—66:27—34 (по ГЖХ).



$R, R = \text{CH}_3$ или $\text{нэо-C}_5\text{H}_{11}$

$R = \text{а) CH}_3; \text{б) C}_2\text{H}_5; \text{в) C}_3\text{H}_7$

Это объясняется одновременной активацией атомов водорода метильной и метиленовой групп под влиянием аммониевого иона и двойной связи.

Путем фракционирования на эффективной лабораторной колонке удалось выделить эфиры IIa-в и IIIa-в с выходами 44,6—45,5 и 18,6—23,1%, соответственно (табл.).

Таким образом, эта реакция дает возможность получения наряду с 5-алкокси-3-метилпентадиенами-1,3 и неизвестных в литературе труднодоступных иными путями 2-алкоксиэтилбутадиенов-1,3.

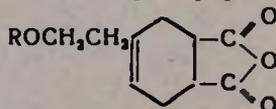
Строение II и III подтверждено ЯМР и ИК спектрами. Кроме того, получены аддукты III с малеиновым ангидридом IVa-в.

Экспериментальная часть

Исходные 5-алкокси-1-хлор-3-метилпентены-2 получены по прописи [2], в том числе неописанный 5-пропокси-1-хлор-3-метилпентен-2, т. кип. 90—93°/12 мм; n_D^{20} 1,4561; d_4^{20} 0,9571; M_{rD} 50,06, вычислено 49,8. Найдено %: С 61,34; Н 9,91. $C_9H_{17}ClO$. Вычислено %: С 61,18; Н 9,63. ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8М, детектор—катарометр, колонка—Лукоил М500, ПЭГ-адилинат 7% на хроматоне N, газ-носитель—гелий, V 40—50 мл/мин, температура 115—150°.

Таблица

5-Алкокси-3-метилпентадиены-1,3 (IIa-в) $ROCH_2CH=C(CH_3)CH=CH_2$;
2-Алкоксиэтилбутадиены-1,3 (IIIa-в) $CH_2=C(CH_2CH_2OR)CH=CH_2$;
Ангидриды 4-алкокси-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты (IVa-в)



Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	Найдено, %		Вычислено, %	
							С	Н	С	Н
IIa	CH ₃	45,5	58—59/40	0,8461	1,4670	C ₇ H ₁₁ O	74,83	11,13	75,00	10,71
IIб	C ₂ H ₅	45,0	63—65/27	0,8396	1,4630	C ₈ H ₁₄ O	76,41	11,32	76,19	11,11
IIв	C ₃ H ₇	44,6	71—73/18	0,8382	1,4620	C ₉ H ₁₆ O	76,83	11,61	77,14	11,42
IIIa	CH ₃	18,6	48—49/40	0,8283	1,4490	C ₇ H ₁₂ O	75,08	11,36	75,00	10,71
IIIб	C ₂ H ₅	21,6	53—54/27	0,8275	1,4495	C ₈ H ₁₄ O	76,32	11,51	76,19	11,11
IIIв	C ₃ H ₇	23,1	64—65/18	0,8272	1,4500	C ₉ H ₁₆ O	76,90	11,57	77,14	11,42
IVa	CH ₃	83,2	180—181/7,5	1,1957	1,4970	C ₁₁ H ₁₆ O ₄	63,21	7,40	62,85	6,66
IVб	C ₂ H ₅	67,5	176—179/6	1,1730	1,4920	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	64,53	7,45	64,28	7,14
IVв	C ₃ H ₇	72,3	172—173/3	1,1344	1,4880	C ₁₃ H ₁₈ O ₄	65,27	7,81	65,54	7,55

5-Алкокси-3-метилпентадиены-1,3 (IIa-в) и 2-алкоксиэтилбутадиены-1,3 (IIIa-в) (табл.). Смесь 0,5 моля 5-алкокси-1-хлор-3-метилпентена-2, 0,5 моля диметилизоамиламина, 5 мл воды и 2 г «Неозона Д» перемешивалась на кипящей водяной бане 4 часа. К полученной четвертичной соли прибавлялся раствор 60 г едкого кали в 80 мл воды и смесь

нагревалась на песочной бане при 105—120° в условиях отгонки продуктов расщепления. Отгон подкислялся соляной кислотой, масляный слой отделялся и сушился. Согласно ГЖХ, он состоял из 2-алкоксиэтил-бутадиена-1,3 и смеси *цис*- и *транс*-5-алкокси-3-метилпентадиенов-1,3 (в хроматограмме выявлены два близлежащих пика), процентное соотношение III:II, 27—30:70—73. Фракционированием на эффективной лабораторной колонке выделены соответствующие 5-алкокси-3-метилпентадиены-1,3 (IIa-в) и 2-алкоксиэтилбутадиены-1,3 (IIIa-в) (98% чистоты по ГЖХ). Подщелочением солянокислого раствора получено 70—75% диметилизоамиламина.

Аналогично, расщеплением хлористого 5-этокси-3-метилпентен-2-ил-триметиламмония, полученного из 25,4 г 5-этокси-1-хлор-3-метилпентен-2 и 9,3 г триметиламина, под действием 17,5 г едкого кали в 53 мл воды получено 13,2 г смеси, содержащей 34% IIIб и 66% IIб. Фракционированием выделено 3,4 г (22,3%) IIIб; т. кип. 48—49°/40 мм; n_D^{20} 1,4500 и 7,5 г (49,6%) IIб; т. кип. 58—59°/40 мм, n_D^{20} 1,4671; d_4^{20} 0,8458. В змеевике, охлажденном до -20 ÷ -30°, собрано 8,4 г (90%) триметиламина.



Рис. 1.

В ИК спектре (ИКС-14) IIa имеются полосы поглощения в областях 1590, 1597 (>C=C-C=C<), 1080 см^{-1} (-C-OCH_3), в спектре IIIa—
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{1588, 1600 (<C=C-C=C<)}, 1112 \text{ см}^{-1} (\text{-C-OCH}_3). \end{array}$

Спектр ЯМР (Varian T-60) для IIa (эталон TMS, рис. 2) сдвиг групп: CH_3 (a) — 3,15; CH_3 (б) — 1,8; CH_2 (г) и CH (в) — 5; CH_2 (e) — 4; CH (г) — 6,5 м. д.; для IIIa (рис. 1) сдвиг групп CH_3 (в) — 3,15;

CH_2 (а) — 2,5; CH_2 (б) — 3,5; CH (г) — 6,5 м. д. Сигналы групп CH_2 (г и е) — 5 м. д. накладываются друг на друга.

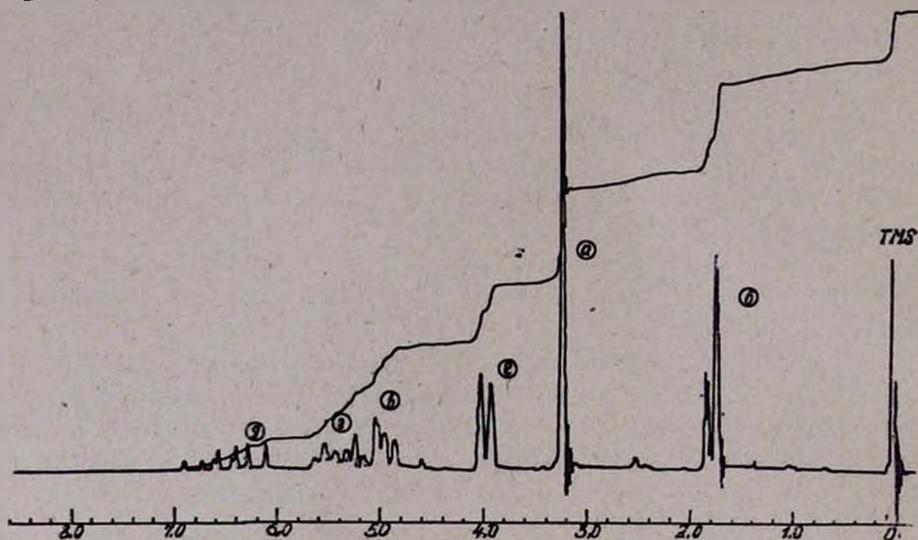


Рис. 2.

Ангидриды 4-алкоксиэтил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты (IVa-в). Эквимольная смесь 2-алкоксиэтилбутадиена-1,3 (IIIa-в) и маленового ангидрида перемешивалась при комнатной температуре. Реакция протекала с саморазогреванием. Фракционированием выделен соответствующий аддукт—ангидрид 4-алкоксиэтил-1,2,3,6-тетрагидрофталевой кислоты (табл.)

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабаян, Ж. Г. Гегелян, М. Г. Инджикян, ЖОрХ, 31, 611 (1961).
2. А. Н. Пудовик, Н. Алгушина, ЖОрХ, 28, 1635 (1956).