

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.373

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

VII. ПОЛУЧЕНИЕ 2-АЛКОКСИМЕТИЛ-3-МЕТИЛБУТАДИЕНОВ-1,3

Э. Е. КАПЛЯН, Р. Х. АЙВАПЕТЯН, А. А. НАЗАРЯН и Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 23 VII 1974

Разработан удобный способ получения 2-алкоксиметил-3-метилбутадиенов-1,3 присоединением алкилхлорметиловых эфиров к 1-хлор-3-метилбутену-2 с последующим нагреванием смеси полученных эфиров с КОН.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Ранее была показана возможность получения 2-алкоксиметил-3-метилбутадиенов-1,3 (I) присоединением алкилхлорметиловых эфиров к 1-алкокси-3-метилбутенам-2 с последующим дегидрохлорированием и расщеплением образующихся простых эфиров [1]. Однако из-за сложности протекания указанных процессов получить этим путем диеновый эфир I с удовлетворительным выходом не удается.

В настоящей работе приводятся данные по разработке более доступного и удобного метода получения 2-алкоксиметил-3-метилбутадиенов-1,3 путем присоединения алкилхлорметиловых эфиров к 1-хлор-3-метилбутену-2 (II) с последующим дегидрохлорированием получающихся хлорсодержащих эфиров.

Взаимодействие алкилхлорметиловых эфиров с хлоридом II при $-5 \div -10^\circ$ в присутствии безводного хлористого цинка привело к смеси продуктов I (а-в), III—V (а-в), состоящей в основном из продукта присоединения IV и III, образующегося в результате атаки карбокатиона $(ROCH_2)^+$ по положению 2 1-хлор-3-метилбутена-2 с одновременным выбросом протона из метильной группы.

согласно ГЖХ, с эталонным образцом [2], 98,5 г фракции, кипящей при 60—90°/6,5 мм, и 36 г высококипящих продуктов. Фракция, кипящая при 60—90°/6,5 мм, согласно ГЖХ, содержит 2,9 г (3%) диенового эфира Iб, 23,6 г (24%) IIIб, 64 г (65%) IVб, 7,9 г (8%) Vб. Общий выход эфиров 54,9%. Повторным фракционированием на лабораторной колонке из вышеуказанной смеси эфиров выделены фракции, кипящие при 59—61°/6,5 мм и 85—86°/6,5 мм. Фракция, кипящая при 59—61°/6,5 мм, по ГЖХ, содержит только эфиры IIIб и Vб. Найдено %: Cl 21,2. C₈H₁₅ClO. Вычислено %: Cl 21,84. В ИК спектре имеются полосы поглощения в областях 1654 ($>C=CH_2$) 1671 см⁻¹ ($>C=C<$), 2,7 г смеси хлороэфиров IIIб и Vб (в соотношении 75:25 по ГЖХ), 1,8 г едкого кали и 2 мл этилового спирта перемешивались на водяной бане 2,5 часа. К смеси прибавлялась вода, масляный слой экстрагировался эфиром. После сушивания над MgSO₄ фракционированием выделено 0,84 г (40,1%) диенового эфира Iб (т. кип. 55—57°/30 мм, n_D^{20} 1,4510), идентичного, по ГЖХ, с эталонным образцом [1], и 0,56 г (19,6%) 1-этокси-2-этоксиметил-3-метилбутана-2 (VIб) (т. кип. 65—68°/8 мм, n_D^{20} 1,4400 [2]), содержащего, по ГЖХ, 10% 4-этокси-3-этоксиметил-2-метилбутана-1 (VIIб). VIб и VIIб идентичны с эталонными соединениями [12].

Фракция, кипящая при 85—86°/6,5 мм, представляет собой соединение IVб (чистота 95%), n_D^{20} 1,4558, d_4^{20} 1,0526. Найдено %: Cl 35,3. C₈H₁₆Cl₂O. Вычислено %: Cl 35,7. Смесь 6 г эфира IVб, 5,04 г едкого кали и 5,04 г этилового спирта перемешивалась при нагревании на водяной бане 2,5 часа. После обычной обработки фракционированием выделено 3,4 г (67,0%) 1-этокси-2-этоксиметил-3-метилбутана-2 (VI) (т. кип. 58—59°/6 мм, n_D^{20} 1,4407), идентичного, согласно ГЖХ, с эталонным образцом [2].

Аналогично реакцией хлорида II с метилхлорметилловым эфиром получено 90 г смеси Ia, IIIa—Va, кипящей при 45—90°/45—27 мм, содержащей, по ГЖХ, 15% Ia, 6% IIIa, 72% IVa и 7% Va (общий выход 54,1%), а с пропилхлорметилловым эфиром—106 г смеси Ib, IIIb—Vb, кипящей при 65—92°/7 мм, содержащей 9% Ib, 35% IIIb, 27% IVb и 29% Vb (общий выход 58,6%).

2-Алкоксиметил-3-метилбутадиены-1,3. Смесь эфиров I а-в, III—V а-в, полученных в предыдущем опыте, перемешивалась в круглодонной колбе с елочным дефлегматором при 60—70 мм с избытком едкого кали, смешанного с зернышками пемзы (20% от веса едкого кали), в присутствии 1% стабилизатора—неозона D. Наблюдается экзотермическая реакция, температура смеси поднимается до 110°. Перемешивание продолжалось при 110—130° до прекращения отгонки продуктов реакции (2 часа). Отгонявшееся масло отделялось от воды, сушилось над MgSO₄ и фракционировкой выделялся соответствующий 2-алкоксиметил-3-метилбутадиен-1,3 в чистом виде, по ГЖХ (табл.).

Таблица

2-Аллоксиметил-3-метилбутадienes-1,3

R ₂	Полученный диеновый эфир I (а-в)	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	В [1]	
					Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰
CH ₃ (а)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{OCH}_3 \end{array}$	33,56	47—49,47	1,4505	47—49/46	1,4500
C ₂ H ₅ (б)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	39,1	55—57/30	1,4510	55—57/30	1,4510
C ₃ H ₇ (в)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7 \end{array}$	37,26	66—67/23	1,4533	66—67,23	1,4555

Դիենների եվ նրանց ալոքսիմեթիլների ֆիզիկ.

VII. 2-Ալկոքսիմեթիլ-3-մեթիլ-1,3-բութադիենների ստացումը

Է. Ե. ՂԱՓԱՆՅԱՆ, Ռ. Խ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա. Ա. ՆԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Ալկիլքլորմեթիլեթերների միացումը 1-քլոր-3-մեթիլ-2-բուտենին անջուր ցինկի քլորիդի ներկայությամբ բերում է 4-քլոր-3-ալկոքսիմեթիլ-2-մեթիլ-1-բուտենի, 1,3-դիքլոր-2-ալկոքսիմեթիլ-3-մեթիլբուտանների և նրանց մասնակի դեհիդրոքլորացման արգասիքների՝ 2-ալկոքսիմեթիլ-3-մեթիլ-1,3-բուտադիենների և 1-քլոր-2-ալկոքսիմեթիլ-3-մեթիլ-2-բուտենների առաջացման: Սինթեզված միացությունների խառնուրդը տաքացնելով փոշի կալիումի հիդրօքսիդի հետ ստացվել են 2-ալկոքսիմեթիլ-3-մեթիլ-1,3-բուտադիեններ 60—63% ընդհանուր ելքով:

THE CHEMISTRY OF DIENES AND THEIR DERIVATIVES

VII. ADDITION OF ALKYLCHLOROMETHYL ETHERS TO 1-CHLORO-3-METHYLBUTENE-2

E. Ye. KAPLANIAN, R. Kh. HAIRAPETIAN, A. A. NAZARIAN and G. M. MKRIAN

The addition of alkylchloromethyl ethers to 1-chloro-3-methylbutene-2 in the presence of zinc chloride produces a mixture of 4-chloro-3-alkoxymethyl-1,2-methylbutenes-1, 1,3-dichloro-2-alkoxymethyl-3-methylbutanes and their partially dehydrochlorinated products—2-alkoxymethyl-3-methylbutadienes-1,3 and 1-chloro-2-alkoxymethyl-3-methylbutenes-2. After heating the resulting ether mixtures with KOH 2-alkoxymethyl-3-methyl-3-methylbutadienes-1,3 are formed in 60,2—64% yield.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Е. Каплян, А. А. Погосян, Н. Ц. Татевосян, А. А. Назарян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 10, 1842 (1974).
2. Т. М. Мкрян, Э. Е. Каплян, С. П. Пир-Будагян, А. А. Назарян, Арм. хим. ж., 26, 473 (1973).