

УДК 547.371+547.373

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

XI. СИНТЕЗ АЛКАДИЕНОВ-1,3 НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

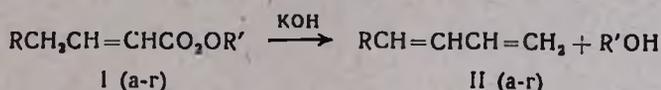
Г. М. МКРЯН, А. А. ПОГОСЯН и А. А. КАЙЦУНИ

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 15 VI 1977

Ранее нами был предложен общий способ получения диеновых углеводородов и их производных путем расщепления едким кали простых эфиров, содержащих радикал с двойной связью в β - γ -положении [1, 2].

В настоящей работе эта реакция применена для синтеза алкадиенов-1,3 нормального строения.



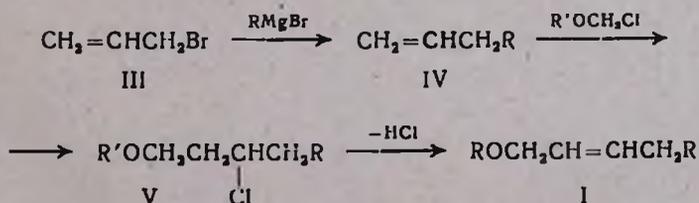
- а) $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, б) $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$,
 в) $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$, г) $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}'=\text{C}_4\text{H}_9$.

Как и следовало ожидать, высшие 1-алкоксиалкены-2 (I) при нагревании с едким кали расщепляются труднее по сравнению с 1-алкоксибутенами-2 [1], так как +J-эффект алкильных групп уменьшает подвижность водородов у 4-углеродного атома.

Расщепление 1-алкоксиалкенов-2 осуществляли действием порошкообразного едкого кали при 185—215° с одновременной отгонкой продуктов реакции. Алкадиены-1,3 получают с выходом 74—85%.

Учитывая то, что температуры кипения эфиров I ниже их температуры расщепления, реакцию проводили в высококипящем растворителе—дифенилоксиде.

Исходные эфиры I синтезированы по схеме



Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к алкенам-1 в присутствии безводного хлористого цинка [4] проводили при 15—20° в течение 10—14 час. Выход 1-алкокси-3-хлоралканов (V) 32—40%.

Отщепление хлористого водорода от соединений V осуществляли спиртовым раствором едкого кали [5]. 1-Алкоксиалкены-2 (I) получены с 71—81% выходом.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций, идентификацию и анализ продуктов проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром. Разделительными колонками служили стальные капилляры диаметром 4 мм и длиной 2,5—3,5 м, ПЭГ-себацнат 10% на хромосорбе G. Температурный интервал 30—180°; газ-носитель—гелий, 20—60 мл/мин.

Алкены-1 (IV). Получены по [3] из бромистого аллила и соответствующего алкилмагнийбромида.

Бутен-1 получен в кипящем диэтиловом эфире, т. кип. — 4 ÷ ÷—5°/680 мм. выход 88,9%.

Пентен-1 получен в дибутиловом эфире при 60° с отгонкой из реакционной среды, т. кип. 26—27°/680 мм, n_D^{20} 1,3722, выход 83,0%.

Гексен-1 получен в кипящем диэтиловом эфире, т. кип. 60—65,5°/680 мм, n_D^{20} 1,3875, выход 77,3%.

Полученные алкены по ГЖХ являются индивидуальными соединениями.

Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к алкенам-1. а) Присоединение хлорметилалкиловых эфиров к бутену-1. В реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, охлаждаемым смесью сухого льда и ацетона помещали 1 моль хлорметилалкилового эфира и 4 г свежеплавленного хлористого цинка. В смесь при перемешивании при 15—20° в течение 4 час. подавали 0,85 моля бутена-1 и продолжали перемешивание еще 4 часа (до прекращения появления флегмы в обратном холодильнике). Реакционную смесь обрабатывали водой, масляный слой отделяли, водный экстрагировали эфиром. Соединенные эфирные вытяжки и масляный слой сушили над CaCl₂. После удаления эфира фракционированием выделяли 1-алкокси-3-хлоралканы (табл. 1).

б) Присоединение хлорметилбутилового эфира к высшим алкенам. К смеси 0,5 моля хлорметилбутилового эфира и хлористого цинка при перемешивании при 15—20° в течение 4 час. прикапывали 0,5 моля алкена-1. Фракционированием выделенного обычной обработкой масла получали 1-алкокси-3-хлоралканы (табл. 1).

1-Алкоксиалкены-2. К смеси 56 г едкого кали и 56 г этилового спирта добавляли 0,5 моля 1-алкокси-3-хлоралкана. Перемешивали при кипении смеси 5 час. Обычной обработкой смеси и фракционированием выделенного масла получали 1-алкоксиалкены-2 (табл. 1).

Алкоксиалкадиены-1,3. Смесь 0,3 моля 1-алкоксиалкена-2, 16,8 г одкого кали, 0,1 г неозона «Д» и 75 мл дифенилоксида перемешивали и нагревали при 185—210° в течение 4—4,5 час. При этом почти полностью отгонялись продукты расщепления. Из собранного отгона после сушки Na_2SO_4 фракционированием выделяли соответствующие алкадиены (табл. 2) и спирт (67—70%).

Таблица 1

1-Алкокси-3-хлоралканы Va-г, 1-алкоксиалкены-2 Ia-г

| Соедине- ние | R | R' | Выход, % | Т. кип., °C/мм | n_D^{20} | d_4^{20} | С, % | | Н, % | | Cl, % | |
|-----------------|------------------------|------------------------|----------|-------------------|------------|------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| | | | | | | | найде- но | вычис- лено | найде- но | вычис- лено | найде- но | вычис- лено |
| Va | CH_3 | C_2H_5 | 35,2 | 47—48,5/9 | 1,4240 | 0,9312 | 55,67 | 55,81 | 10,10 | 9,96 | 23,29 | 23,58 |
| Vб | CH_3 | C_4H_9 | 32,2 | 79—80/8 | 1,4270 | 0,9082 | 60,37 | 60,50 | 10,82 | 10,64 | 19,65 | 19,88 |
| Vв | C_2H_5 | C_4H_9 | 37,5 | 92—93/8 | 1,4330 | 0,9054 | 62,40 | 62,33 | 11,10 | 10,90 | 18,50 | 18,44 |
| Vг | C_3H_7 | C_4H_9 | 39,3 | 89—90/2 | 1,4361 | 0,9033 | 63,69 | 63,92 | 11,25 | 11,14 | 17,00 | 17,19 |
| Ia | CH_3 | C_2H_5 | 75,5 | 120—122/680 | 1,4150 | 0,7981 | 73,82 | 73,68 | 12,35 | 12,28 | | |
| Iб | CH_3 | C_4H_9 | 80,9 | 53—54/9,5 | 1,4215 | 0,7989 | 76,00 | 76,05 | 12,82 | 12,67 | | |
| Iв | C_2H_5 | C_4H_9 | 77,8 | 71—73/8 | 1,4245 | 0,8020 | 79,52 | 79,60 | 12,56 | 12,80 | | |
| Iг | C_3H_7 | C_4H_9 | 78,4 | 68/1,5 | 1,4267 | 0,8032 | 77,49 | 77,64 | 13,15 | 12,94 | | |

Таблица 2

Алкадиены-1,3 II

| R | Выход, % | Т. кип., °C/680 мм | n_D^{20} | d_4^{20} |
|------------------------|-------------|-----------------------|------------|------------|
| CH_3 | 81,5 | 39—40 | 1,4290 | 0,6827 |
| C_2H_5 | 79,5 | 70—72 | 1,4330 | 0,7105 |
| C_3H_7 | 82,7 | 97—99 | 1,4385 | 0,7395 |

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 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, 578 (1968); Г. М. Мкрян, А. А. Погосян, ЖОРХ, 5, 1746 (1969); Г. М. Мкрян, А. А. Погосян, Н. А. Папазян, Р. М. Испирян, ЖОРХ, 7, 2056 (1971).
- T. Brooks, J. Hirthgey, Am. Chem. Soc., 40, 832 (1918); Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгард, Г. А. Тарасова, ЖОХ, 17, 1503 (1947).
- Б. А. Пишнамазаде, Тр. инст. хим. АН Азерб. ССР, 13, 49 (1954); Ш. Мамедов, ЖОХ, 27, 1499 (1957).
- Ш. Мамедов, Б. Пишнамазаде, ЖОХ, 28, 1834 (1958).