

СИНТЕЗЫ НА БАЗЕ 1-АРИЛОКСИ-4-ХЛОР-2-БУТЕНОВ

С. М. МИРАКЯН, Ж. Г. ГЕГЕЛЯН, А. А. ГАЛЕЧЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 28 II 1978

На базе *транс*-1-арилокси-4-хлор-2-бутенов осуществлен синтез третичных аминов и четвертичных аммониевых солей, содержащих 4-арилокси-2-бутенильную группу. Щелочным расщеплением бромистых триметил-4-арилокси-2-бутениламмониев получены 1-арилокси-1,3-бутадиены с хорошими выходами.

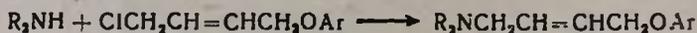
Табл. 2, библиографические ссылки 5.

*Транс*-1,4-дихлор-2-бутен является многотоннажным промышленным продуктом и синтезы на его основе представляют определенный практический интерес [1].

Настоящая статья посвящена нахождению новых путей использования 1,4-дихлор-2-бутена.

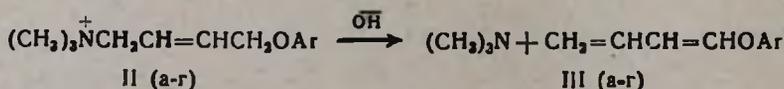
Учитывая то обстоятельство, что при взаимодействии 1,4-дихлор-2-бутена с фенолами легко образуются *транс*-1-хлор-4-арилокси-2-бутены [2], представлялось интересным использовать их в синтезе третичных аминов и четвертичных аммониевых солей, содержащих 4-арилокси-2-бутенильную группу, и щелочным расщеплением последних осуществить синтез 1-арилокси-1,3-бутадиенов.

Показано, что взаимодействие *транс*-1-хлор-4-арилокси-2-бутенов со вторичными аминами приводит к образованию ожидаемых 1-диалкиламмино-4-арилокси-2-бутенов с выходами 80—90% (табл. 1).



R=CH<sub>3</sub>; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>. Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; *o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; *m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Для осуществления синтеза 1-арилокси-1,3-бутадиенов действием бромистого метила на 1-диметиламино-4-арилокси-2-бутены с количественным выходом получены соответствующие бромметилаты и изучено их щелочное расщепление. Показано, что имеет место 1,4-отщепление, приводящее к образованию триметиламина и 1-арилокси-1,3-бутадиена (табл. 2).



а. Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; б. Ar=*o*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; в. Ar=*m*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; г. Ar=*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Установлено, что выход 1-арилокси-1,3-бутадиенов значительно увеличивается при замене водной щелочи спиртовой.

Доступность исходных и высокие выходы 1-арилокси-1,3-бутадиенов позволяют предложить щелочное расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих 4-арилокси-2-бутенильные группы в качестве препаративного метода синтеза 1-арилокси-1,3-бутадиенов.

### Экспериментальная часть

*Транс-1-арилокси-4-хлор-2-бутены* получены по [2]. Индивидуальность всех полученных аминов и 1-арилокси-1,3-бутадиенов доказана при помощи ГЖХ, которую проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром (газ-носитель—гелий, скорость 40—50 мл/мин, подвижная фаза ПЭГ 10% на хромосорбе G, длина колонки 1 м).

*1-Диалкиламино-4-арилокси-2-бутены.* К 0,1 моля 1-арилокси-4-хлор-2-бутена добавляли 0,2 моля соответствующего вторичного амина. Смесь при перемешивании нагревали на кипящей водяной бане 6—8 час. После охлаждения к смеси добавляли немного воды и подкисляли соляной кислотой. Из солянокислого слоя подщелочением, экстрагированием эфиром и перегонкой выделяли аминные продукты реакции (табл. 1). В случае диметиламина в охлаждаемый ледяной водой эфирный раствор 1-фенокси-4-хлор-2-бутена пропускали газообразный диметиламин до привеса 9 г (0,2 моля). Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на ночь.

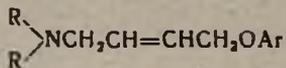
*Четвертичные аммониевые соли* получены взаимодействием эквивалентных количеств 1-диметиламино-4-арилокси-2-бутенов и бромистого метила (на 0,1 моль компонентов 100 мл эфира). Выходы почти количественные. Данные элементного анализа четвертичных аммониевых солей приведены в табл. 2.

*Расщепление бромистых солей триметил-4-арилокси-2-бутениламмония спиртовой щелочью.* Смесь 0,05 моля бромистого триметил-4-арилокси-2-бутениламмония с двойным мольным количеством 25% спиртового раствора едкого кали нагревали на водяной бане с обратным холодильником, соединенным с промывалкой с титрованной соляной кислотой. Через 30 мин. спирт отогнали, остаток в реакционной колбе тщательно экстрагировали эфиром. Из эфирного экстракта перегонкой выделили 1-арилокси-1,3-бутадиены (табл. 2), из которых получены 2,4-динитрофенилгидразоны кротонового альдегида. Т. пл. 190° [3], не дает депрессии в смеси с 2,4-динитрофенилгидразоном известного образца. Титрованием содержимого промывалки, отогнанного спирта и эфирного экстракта определяли количество выделившегося триметиламина (табл. 2). Подщелочением солянокислого раствора и экстрагированием эфиром выделили триметиламин. Пикрат плавится при 216° [4], не дает депрессии температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина.

R	Ar	Выход, %	T. кип., °C/мм
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	107—108/1,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	125—126/1,5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	170—171/2,5
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	153—154/2,5
CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	103—104/1,5
CH <sub>3</sub>	<i>m</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89	105—106/1
CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87	110—111/1

\* Перекристаллизованы из спирта.

Таблица 1



$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	C, %		H, %		C, %		Т. пл. пикратов, °C
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
0,9654	1,5180	75,43	75,39	9,27	8,90	7,36	7,33	108—109
0,9563	1,5120	76,12	76,71	9,95	9,58	6,55	6,40	69—70
0,9269	1,4995	78,85	78,55	10,97	10,55	5,48	5,09	—
1,0045	1,5310	77,37	77,92	8,95	9,09	6,32	6,06	129—130
0,9600	1,5170	75,95	76,09	9,15	9,27	6,60	6,83	136—137
0,9564	1,5160	75,85	76,09	9,00	9,97	6,50	6,83	76—77
0,9560	1,5160	75,90	76,09	9,10	9,27	6,48	6,83	104—105

Таблица 2

## Четвертичные аммониевые соли и продукты их расщепления

Исходная соль*	N, %		$\bar{W}$ , %		Продукты расщепления III-г			1-Арилокси-1,3-бутадены							
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	выход триэтиламина, %	1-арилокси-1,3-бутадена	выход 1-арилокси-1,3-бутаденов, %	Т. кип., °C/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	C, %		H, %		
											найдено	вычислено	найдено	вычислено	
IIa	5,00	4,89	29,49	29,79	96,8	IIIa**	78,4	—	—	—	—	—	—	—	—
IIб	4,23	4,66	26,37	26,66	97,5	IIIб	82,0	59—60/1	0,9620	1,5570	82,05	82,05	7,15	7,50	
IIв	4,14	4,66	26,27	26,66	96,9	IIIв	88,0	71—72/1	0,9637	1,5580	82,89	82,50	7,35	7,50	
IIг	4,38	4,66	26,42	26,66	96,8	IIIг	81,0	93—94/5	0,9623	1,5579	82,14	82,50	7,03	7,50	

\* Все соли гигроскопичны.

\*\* Описан в [5].

Расщеплене бромистого триметил-4-фенокси-2-бутиламмония водной щелочью. Смесь 10,6 г (0,037 моля) бромистого триметил-4-фенокси-2-бутиламмония с двойным мольным количеством 25% водного раствора едкого кали нагревали на масляной бане в колбе с нисходящим холодильником, соединенным с приемником и промывалкой, содержащей титрованную соляную кислоту. Расщепление происходило в основном при 110—115° с отгонкой продуктов расщепления. После окончания расщепления отгон экстрагировали эфиром, к нему добавили эфирный экстракт из реакционной колбы. Из эфирного экстракта перегонкой получили 3 г (56,5%) 1-фенокси-1,3-бутадиена, т. кип. 103—104°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,5630 [5]. В соляной кислоте титрованием найдено 0,02285 моля (62%) амина. Подщелочением и экстрагированием эфиром выделили триметиламин. Т. пл. пикрата 216°, не дает депресси температуры плавления в смеси с пикратом триметиламина.

### ՍԻՆԹԵԶՆԵՐ 1-ԱՐԻԼՕՔՍԻ-2-ՐՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Մ. ՄԻՐԱԿՅԱՆ, Ժ. Գ. ԳԵԳԵԼՅԱՆ, Ա. Ա. ԳԱԼԵՉՅԱՆ Ե Վ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

տրանս-1-Արիլօքսի-4-քլոր-2-բուտենների հիման վրա իրականացված է 4-արիլօքսի-2-բուտենիլային խումբ պարունակող երրորդային ամինների և շրրորդային ամոնիումային աղերի սինթեզը:

Տրիմեթիլ-4-արիլօքսի-2-բուտենիլամոնիում բրոմիդների հիմնային ճեղքումով լավ ելքերով ստացված են 1-արիլօքսի-1,3-բուտադիեններ:

### SYNTHESIS ON THE BASIS OF 1-ARYLOXY-4-CHLORO-2-BUTENES

S. M. MIRAKIAN, Zh. G. GUEGELIAN, A. A. GALECHIAN  
and G. T. MARTIROSSIAN

Synthesis of tertiary and quaternary ammonium salts containing *trans*-4-aryloxy-2-butenyl groups has been carried out starting with *trans*-1-aryloxy-4-chloro-2-butenes.

Alkaline cleavage of trimethyl-4-aryloxy-2-butenylammonium bromides resulted in the formation of 1-aryloxybutadienes-1,3 in high yields.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартирոсян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 691 (1974); Г. Т. Мартирոсян, Р. Л. Авоян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 27, 990 (1974); Ж. Г. Гегелян, Н. Г. Нонезян, М. И. Бошнякова, Г. Т. Мартирոсян, Арм. хим. ж., 28, 107 (1975); Н. Г. Нонезян, Н. М. Давтян, С. А. Оганесян, Г. Т. Мартирոсян, Арм. хим. ж., 29, 354 (1976).
2. B. S. Thyagarajan, K. K. Balasubramanian, R. Bhima Rao, Tetrah., 23, 3533 (1967).
3. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1, 1949, стр. 578.
4. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 3, 1949, стр. 649.
5. M. Julla, M. Baillarge, Compt. Rend., 254, 4313 (1962).