

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

X. THE DEHYDROCHLORINATION PRODUCTS OF 1,2,2,3,3-PENTACHLOROBUTANE AND SOME CONVERSIONS

R. A. KAZARIAN and G. M. MKRIAN

1,2,2,3,3-Pentachlorobutane is obtained by the chlorination of 1,2,3-trichloro-2-butene and the order of its dehydrochlorination has been studied.

It has been shown that the elimination of one molecule of hydrogen chloride from this compound by the action of alkalies takes place almost exclusively from 1,2-position yielding 1,2,3,3-trichloro-1-butene. 1,3,3-Trichloro-1-butyn, 1,2,3-trichloro-1,3-butadiene and 1,3-dichloro-2-buten-1-yn (from 1,2,3-trichloro-1,3-butadiene) are obtained as by products in the dehydrochlorination of 1,2,3,3-tetrachloro-1-butene. 1,2,3,3-Tetrachloro-1-butene, 1,3,3-trichloro-1-butyn and 1,3-dichloro-2-buten-1-yn are obtained as a result of a stepwise selective dehydrochlorination in yields of 89; 62 and 41% respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Казарян, Э. Е. Каплянц, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
2. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).

Армянский химический журнал, т. 35, № 1, стр. 727—732 (1982 г.)

УДК 547.1+547.37+547.320

р-ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТ СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ В РЕАКЦИЯХ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

ВЫСОКАЯ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ НХ
В АЛЛИЛЬНЫХ СИСТЕМАХ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ *р*-ЭФФЕКТОМ
СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ

А. А. ГЕВОРКЯН, С. М. КОСЯН и А. С. АРАКЕЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 XI 1980

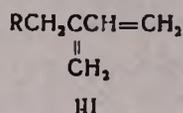
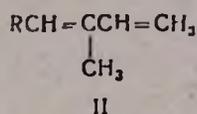
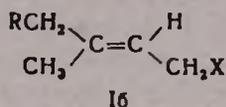
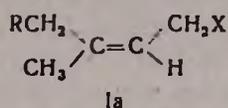
Показано, что аллильные соединения I при отщеплении НХ преимущественно образуют менее замещенные 1,3-диены. Для объяснения привлечен *р*-эффект соседней группы.

Табл. 2, библиографических ссылок 9.

Согласно общепринятым представлениям, в реакциях элиминирования алкилгалогениды преимущественно образуют термодинамически,

алкилониевые соединения—кинетически контролируемые продукты [1].

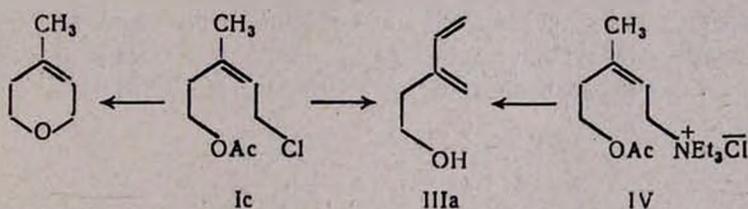
Исходя из вышесказанного надо было полагать, что аллильные соединения I, как винилологи соответствующих им алкилгалогенидов и алкилониевых соединений, будут подчиняться указанным выше закономерностям.



Хотя прямых доказательств приведенных рассуждений, насколько нам известно, в литературе нет, тем не менее этот принцип находит свое приложение при определении строения продуктов реакции (см., например, [2]).

В этом отношении интересными кажутся те данные, которые мы получили при превращении 1-хлор-3-метил-5-алкокси(ациокси)-2-алкенов в 1,3-диены.

Было замечено, что 1-хлор-3-метил-5-ацетокси-2-пентен (Ic, R = OAc, X = Cl) [3] под влиянием едких щелочей в основном дает 4-метилдигидро-2H-пиран и лишь частично подвергается дегидрохлорированию с образованием известного диеноспирта IIIa [4]. Триэтиламмониевая же соль IV хлорида Ic в тех же условиях дает IIIa с препаративным выходом.



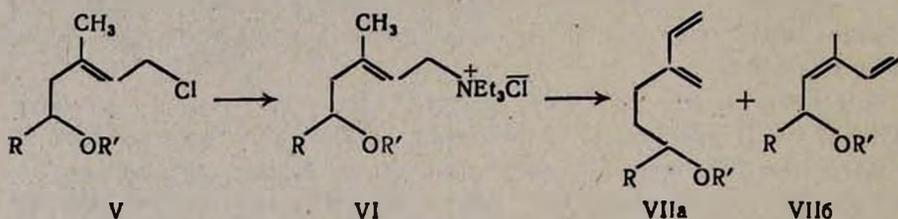
Полученный результат в соответствии с общепринятыми представлениями можно было объяснить тем, что исходный хлорид и полученная аммониевая соль имеют *цис*-конфигурацию ацетоксиэтильной (триэтиламмониевой) группы, а дегидрохлорирование (и отщепление аммонийной группы) преимущественно идет за счет протонов того радикала, который находится в *транс*-положении по отношению к группе, содержащей нуклеофильную группу.

Но в рамках развиваемых нами представлений о влиянии *p*-электронов соседней группы на региоселективность отщепления [5] преимущественное образование монозамещенного 1,3-диена могло быть обусловлено также влиянием *p*-эффекта соседней группы.

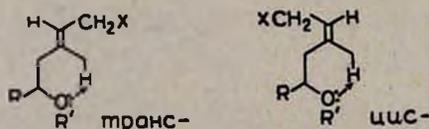
Для получения дополнительных данных нами подвергнут дегидрохлорированию один из углеводородных аналогов рассматриваемого ряда—3-метил-3-хлор-2-гептен. Выяснилось, что в этой молекуле, как и

следовало ожидать исходя из [5], реакция элиминирования идет не-региоселективно ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CH}_2$; $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHC}_6\text{H}_7$, =45:55). Отсюда можно заключить, что наличие *p*-электронов в соседней группе действительно сказывается на региоселективности элиминирования.

Видимо, по этой причине нами при совместном дегидрохлорировании пары *Z*, *E*-1,3-дихлорбутенов-2 [6] (приводящих к хлоропрену) едким натром обнаружена большая реакционная способность у *Z*-изомера, в котором отщепляющиеся атомы имеют возможность взаимодействовать друг с другом по схеме *p*-электроного содействия [5]. Поэтому с целью распознавания движущих сил региоселективности дегидрохлорирования хлоридов I (и их аммониевых солей) мы проводили ту же реакцию с рядом других аналогичных соединений, но имеющих *транс*-конфигурацию интересующих нас групп. Они были получены по [7] присоединением α -хлорэфиров к изопрену, а затем введены в реакцию с триэтиламином. Как и в случае соединений I и IV, полученные V и VI в основном давали монозамещенные диены VII с региоселективностью более 76% (табл. 1).



Получение монозамещенных 1,3-диенов из пары *Z*,*E*-изомеров алкоксихлоралкенов, как нам кажется, согласуется с нашими представлениями о *p*-электроном содействии соседней группы в реакциях элиминирования: влияние *p*-электронов эфирного кислорода стереоизомеров осуществляется по схеме, не зависящей от конфигурации олефина.

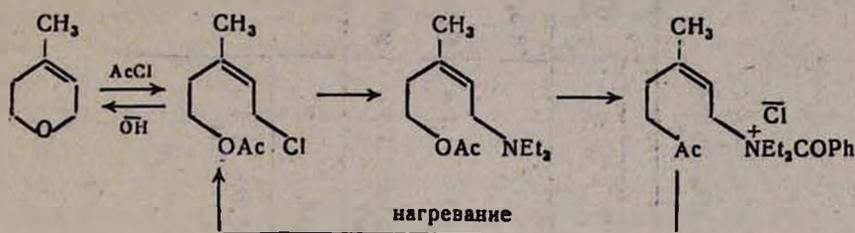


Указанное взаимодействие, видимо, осуществляется по мере растягивания связи С-Х и возникновения ионной пары аллильного карбкатиона, способствующей расшатыванию α -протонов γ -алкильных групп аллильной системы. Но поскольку дополнительному воздействию со стороны *p*-электронов соседней группы подвергаются только протоны метильной группы, депротонирование преимущественно идет за счет протонов метильной группы аллильной системы и образуются менее замещенные 1,3-диены.

Другим объяснением наблюдаемых фактов можно считать то, что при взаимодействии 1-хлор-3-метил-6-ацетокси-2-пентена с аминами [3] происходит инверсия конфигурации, а получающаяся *транс*-аммониевая соль реагирует по схеме своего рода *син*-отщепления аналогично [8]

без участия *p*-электронов соседней группы. Иначе говоря, можно было предполагать, что у соединений I 1,4-отщепление идет легче за счет радикалов, находящихся в *сим*-положении [8].

Для исключения этой альтернативы мы провели дополнительное доказательство строения аминов, получающихся из 1-хлор-3-метил-5-ацетокси-2-пентена. При помощи ГЖХ было показано, что, например, соль, образовавшаяся из 1-диэтиламино-3-метил-5-ацетокси-2-пентена [3] и хлористого бензоила при нагревании превращается в исходный хлор-ацетат, циклизирующийся с едким натром в 4-метилдигидро-2H-пиран.



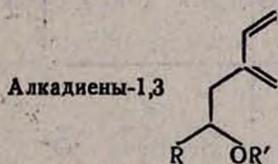
Это говорит о том, что в условиях эксперимента изменения конфигурации двойной связи рассматриваемых систем не происходит.

Экспериментальная часть

Чистоту, идентичность и соотношение изомерных соединений определили при помощи ГЖХ на приборах ЛХМ-8Д с катарометром и «Хром-4». Разделение проводили на аналитических набивных колонках длиной 2 м с 5% апиезона Л и М на хроматоне и 10% ПЭГ 20М на инертоне. Температура разделения 120—150°, скорость газа-носителя (гелий) 50—80 мл/мин.

ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А. ПМР спектры сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренним стандартом служил ТМС.

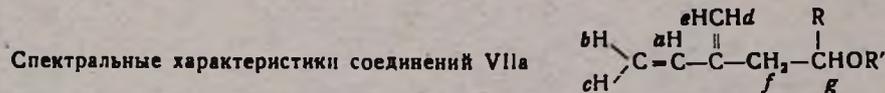
Таблица 1

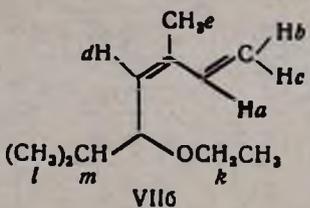


R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		Соотношение VIIa: VIIб по ГЖХ
						С	Н	С	Н	
CH(CH ₃) ₂	CH ₃	42	61—63/10	0,892	1,4845	72,91	10,42	73,47	10,20	100:0
CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	50	55—57/12	0,874	1,4575	77,89	11,75	78,46	11,11	76: 24
H	H	43	61—62/10	0,826	1,4520	78,52	11,36	78,57	11,90	100:0

E-1-хлор-3-метил-5-алкокси-2-алкены получили по известной схеме [7]. Взаимодействие 1-диэтиламино-3-метил-5-ацетокси-2-пентена [3] и

Таблица 2



R'	R	С п е к т р П М Р, δ , м. д.							ИК спектр, cm^{-1}
		Ha	Hb, Hc, Hd, He	Hf, Hg	Hk, Hl, Hm				
H	H	6,3 м 1H	4,7 м + 5,2 ш. с 4H	2,4 т · 3,6 т 2H 2H					995, 1609, 1621, 3105
CH ₃ k	CH(CH ₃) ₂ m l	6,3 м 1H	4,7 м + 5,2 ш. с 4H	2,3 д 3,6 м 2H 1H	3,2 с 0,9 д 3H 6H	1,8 м 1H			992, 1590, 1625, 3095
CH ₂ CH ₃ k	CH(CH ₃) ₂ m l	6,3 м 1H	4,7 м + 5,2 ш. с 4H	2,3 д 3,6 м 2H 1H	3,4 к 0,92 д 2H 6H	1,8 м 1H			990, 1589, 1625, 3090
	 VIIb	Ha	Hd	Hb, Hc	He, Hg	Hk, Hl, Hm			
		6,3 м 1H	6,3 м 1H	5,3 д 2H	1,78 ш. с 3,6 м 3H 1H	3,4 к 0,92 д 2H 6H	1,8 м 1H		

хлористого бензоила проводили аналогично [9] в бензоле. Выпавшую соль промывали бензолом, нагревали до 150°, выдерживали при этой температуре 3—5 мин, реакцию смесь растворили в бензоле и хроматографировали. В результате разложения получился хлорацетат Ic. Обработка бензольного раствора полученного хлорида Ic едким натром привела к 4-метилдигидро-2H-пирану, идентичному с известным образцом.

Дегидрохлорирование 1-хлор-3-метил-5-алкокси(ациокси)-2-алкенов. Смесь 0,2 моля хлоралкена V, 0,6 моля триэтиламина и 20 мл бензола нагревают в колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром, на водяной бане 35—40 ч. Выпавшую в осадок соль отделяют от углеводородного слоя экстракцией последнего эфиром. Оставшуюся соль растворяют в 20 мл воды и в течение 10 мин прикапывают к горячему 70% раствору едкого кали. Температуру снижают до 40—50° и продолжают перемешивание еще 2 ч. Выделившийся углеводородный слой экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния.

Выходы, некоторые физико-химические константы, данные элементного анализа и соотношение изомеров приводятся в табл. 1, спектральные данные—в табл. 2.

Аналогичные результаты получаются (ГЖХ контроль) при прикапывании V к горячему (80—90°) раствору трет-бутилата натрия в диметилсульфоксиде.

ՀԱՐԵՎԱՆ ԽՄՐԻ *p*-ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՑԻՆ ԷՅԵԿՏԸ ՊՈՎՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

ԱՐԼԱՑԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ ՀԱՐԵՎԱՆ ԽՄՐԻ *p*-ԷՅԵԿՏՈՎ ՊԵՏՄԱՆԱՎՈՐՎԱՄ
HX-Ի ՊՈՎՄԱՆ ԲԱՐՁՐ ՌԵԳԻՍԵԼԵԿԻՎԻՏԻՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Մ. ՔՈՍՅԱՆ Լ Ա. Ս. ԱՐԱՔԵԼԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ I տիպի ալիլային միացություններում, շնորհիվ հարևան խմբի *p*-էջեկտի, HX-ի պոկումը բերում է քիչ տեղակալած 1,3-դիենների առաջացմանը:

THE *p*-EFFECT OF ADJACENT GROUPS IN ELIMINATION REACTIONS

THE HIGH REGIOSELECTIVITY OF HX ELIMINATION IN CERTAIN ALLYLIC SYSTEMS, CONDITIONED BY THE *p*-EFFECT OF AN ADJACENT GROUP

A. A. GUEVORKIAN, S. M. KOSSIAN and A. S. ARAKELIAN

It has been shown that both Z and E-1-chloro-3-methyl-5-alkoxy (or acyoxo)-2-alkenes are dehydrochlorinated and their triethylammonium salts are cleaved by the action of alkalis to form almost exclusively less substituted 1,3-dienes.

This fact is in agreement with the assumption made previously about the ability of the lone pair electrons of the adjacent group to reverse the regioselectivity of the elimination contrary to the Zaitsev rule.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Изд. «Мир», М., 1973; Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977; В. Х. Сондерс, Реакции элиминирования в растворе, в кн. «Химия алкенов» под ред. С. Патая, Изд. «Химия», 1969, стр. 98; Д. Бетел, В. Голд, Карбониевые ионы, Изд. «Мир», 1970; О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, М., 1964; Л. А. Яновская, Современные теоретические основы органической химии, Изд. «Химия», М., 1978; А. С. Днепровский, Т. И. Темникова, Теоретические основы органической химии, Изд. «Химия», Л., 1979; М. А. Алескеров, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Усп. хим., 47, 235 (1978); D. V. Banthorp, Elimination Reactions, Elsevir Publ. Co., London, 1963; D. L. McLennan, Tetrah., 31, 2999 (1975).
2. J. N. Coker, T. E. Londergan, T. E. Mortens, J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 77, 5546 (1955); А. А. Погосян, Г. Г. Мкрян, Р. Х. Айрапетян, Э. Е. Капаламян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 27, 615 (1974).
3. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезалян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
4. S. Nunomoto, Y. Yamashita, J. Org. Chem., 44, 4788 (1979).
5. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 32, 57 (1979).
6. L. F. Hatch, S. J. Ballin, J. Am. Chem. Soc., 71, 1039 (1949).
7. С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Изв. АН Арм.ССР, 14, 133 (1961); А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956).
8. J. Sicher, L. Jolin, Synthesis, 1977, 786.
9. Я. Л. Гольдфарб, Р. М. Испирия, Л. И. Беленький Изв. АН СССР, 1969 (4), 923.

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 733—737 (1982 г.)

УДК 547.841+547.335,2+541.69

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

XV. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ N-[1-(1,4-БЕНЗОДИОКСАН-2-ИЛ)-1-ЭТИЛ]-ЗАМЕЩЕННЫХ СИММЕТРИЧНЫХ АМИНОВ

А. С. АВАКЯН, С. О. ВАРТАНЯН, А. С. ЦАТИНЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяндоояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1981

Взаимодействием (1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина (III) с дихлорангидридами некоторых алифатических дикарбоновых кислот и дальнейшим восстановлением полученных диамидов IV алюмогидридом лития (АГЛ) синтезированы соответствующие диамины I. Разработаны пути синтеза ди(1,4-бензодиоксан-2-ил)-1-этиламина (II). Изучены адreno-, симпато- и холинолитические свойства гидрохлоридов I и II. Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Большое число холинолитических, гипотензивных и бронхорасширяющих средств представляет собой дизамещенные производные алкилендиаминов. К ним относятся регутензин, гексапреналин, сферофинин и др. [1, 2]. Из производных 1,4-бензодиоксана подобен им в структурном отношении 1,4-бис(1,4-бензодиоксан-2-ил-метил)пиперазин — сильный симпатолитик, известный в медицинской практике под названием дибозан [3].