

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.53+547.539+547.571

СИНТЕЗ α -МЕТИЛ- β -АРИЛАКРОЛЕИНОВ И ИХ АЦЕТАЛЕЙ
ИЗ 1,1-ДИХЛОР-2-МЕТИЛ-3-АРИЛ-1-ПРОПЕНОВ

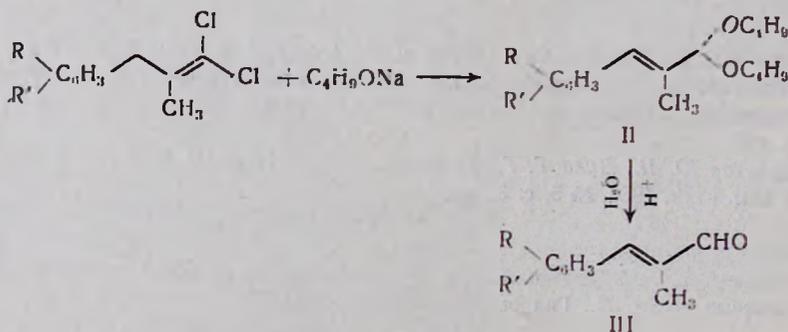
А. А. ГЕВОРКЯН, А. А. ДЖАНИНЯН и А. С. АРАКЕЛЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Поступило 10 XII 1986

Показано, что взаимодействие 1,1-дихлор-2-метил-3-арил-1-пропенов со спиртовыми щелочами приводит к ацеталам α -метил- β -арилакролеинов II. Гидролизом последних разбавленной соляной кислотой получены α -метил- β -арилакролеины III.
Табл. 2, библиографические ссылки 5.

Благодаря успехам, достигнутым при алкилировании 2-метил-1,1,3-трихлор-1-пропеном ароматических углеводородов, 1,1-дихлор-2-метил-3-арил-1-пропены стали доступными полупродуктами [1] органического синтеза. Ретросинтетический анализ показывает, что эти соединения могут служить полупродуктами для получения предшественников большого ряда известных душистых альдепидов ароматического ряда (цикламенальдегида, пноналя и т. д.) и их ацеталей [2].

Предпосылками для планирования таких синтезов служили данные литературы по реакциям некоторых 3-арил-1-хлор-1-пропенов [3], согласно которым, последние при взаимодействии со спиртовыми щелочами приводят к эфирам аллиловых спиртов или ацеталам α -арилакролеинов [4].

Нами показано, что, как и ожидалось, полученные 1,1-дихлор-2-метил-3-арил-1-пропены [1] легко реагируют с бутилатом натрия, например, при кипячении со спиртовой щелочью, образуя ацетали α -метил- β -арилакролеинов с выходами 65—72%. Последние при гидролизе разбавленной соляной кислотой приводят к α -метил- β -арилакролеинам с выходами 55—70%.



II, III. а. R=R'=H; б. R=CH₃, R'=H; в. R=R'=CH₃ (мета); г. R=C₆H₅, R'=H;
д. R=OC₂H₅, R'=H; е. R=OCH₃, R'=H; ж. R=иэо-C₃H₇, R'=H.

Соотношение *o*- и *p*-изомеров определили исходя из данных ПМР спектров. Как видно из таблицы, всегда преобладает *p*-изомер. В некоторых случаях (II г, д) протоны групп ОСНО и =СН проявляются в областях 4,6—4,9 и 6,1—6,8, соответственно, в виде четырех синглетов, что, по-видимому, указывает на присутствие геометрических изомеров у каждой пары позиционных изомеров.

Для соединения IIв ПМР спектр неинформативен, и исходя из него нельзя сделать вывод о составе реакционной смеси. Однако в литературе известно, что при алкилировании *m*-ксилола аллилбромидом образуется смесь двух изомеров, где заместители находятся в 1,3,4- и 1,2,3-положениях бензольного кольца [5]. Основываясь на этих данных можно с уверенностью сказать, что и в нашем случае образуется такая же смесь изомеров. Действительно, ГЖХ анализ показывает, что продукт реакции является смесью двух соединений с преобладанием (~2:8) менее полярного изомера. Основываясь на этом можно предположить, что при алкилировании *m*-ксилола основным изомером является 1,3,4-, а не 1,2,3-региоизомер.

Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных соединений контролировали совокупностью данных ГЖХ, ПМР и ИК спектроскопии. ГЖХ проводили на приборах ЛХМ-80—1 и ЛХМ-8Д с катарометрами на набивных колонках длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполненных 15% «Ariezon L» и 15% ПЭГА на «Chromatopon NAW». Температура разделения 130—180°, скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе ИКС-14А, ПМР спектры—на «Perkin Elmer R-12В» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ГМДС.

Получение ацеталей α -метил- β -арилакролеинов. К бутилату натрия, полученному из 2,3 г (0,1 моля) натрия и 50 мл бутилового спирта, постепенно прибавляют 0,05 моля 3-арил-2-метил-1,1-дихлор-1-пропена. После этого реакционная масса нагревалась в течение 2—3 ч при 100—125°. Затем добавляют воду, органический слой отделяют и высушивают над K_2CO_3 . Некоторые физико-химические константы полученных ацеталей, а также данные ИК и ПМР спектров приведены в табл. 1.

Получение α -метил- β -арилакролеинов. К 0,025 моля дибутилацеталей α -метил- β -арилакролеинов прибавляют по каплям 10 мл 20% раствора соляной кислоты. Нагревают при 98—100° 1—3 ч, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния. Эфир отгоняют и перегонкой в вакууме получают α -метил- β -арилакролеины, выходы, некоторые физико-химические константы, данные ИК и ПМР спектров которых приведены в табл. 2.

Таблица 1

Некоторые характеристики ацеталей α -метил- β -арилакроленов IIа-ж

Соедине- ние	R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найденно, %		Вычислено, %		Соотноше- ние о- и п-изомеров	ПМР спектр, δ , м. д., $J \equiv Гц$	ИК спектр, ν , см ⁻¹
							С	Н	С	Н			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
IIа	H	H	65	146—147/2	1,5000	0,9426	78,21	10,00	78,26	10,14	—	0,93 м (6H, CH ₃); 1,3—1,7 м (8H, CH ₂); 1,78 д (3H, =CCH ₃ , 1,5); 3,43 м (4H, OCH ₂); 4,57 с (1H, OCHO); 6,58 ш (1H, =CH); 7,25 ш (5H, C ₆ H ₅)	770, 810, 1030, 1150, 1600, 1610, 1625, 1635, 3020, 3045, 3080
IIб	CH ₃	H	68	148—150/2	1,5023	0,9752	78,56	10,44	78,62	10,34	45:55	0,90 м (6H, CH ₃); 1,3—1,7 м (8H, CH ₂); 1,62 и 1,78 ш (3H, =CCH ₃); 2,18 и 2,25 ш (3H, CH ₃ аром.); 3,40 ш (4H, OCH ₂); 4,65 и 4,71 с (1H, OCHO); 6,50 ш (1H, =CH); 7,03 ш (4H, C ₆ H ₄)	780, 820, 1100, 1110, 1600, 1620, 1640, 1680, 3010, 3030, 3075
IIв	CH ₃	CH ₃	67	153/2	1,5020	0,9556	78,56	10,66	78,95	10,53	—	0,94 м (6H, CH ₃); 1,35—1,65 м (11H, CH ₂ и =CCH ₃); 2,1—2,3 м (6H, CH ₃ аром.); 3,2—3,6 м (4H, OCH ₂); 4,70 с (1H, OCHO); 6,05 ш 6,55 ш (1H, =CH); 6,75—7,05 м (3H, C ₆ H ₃)	730, 750, 780, 840, 860, 880, 1100, 1610, 1640, 1670, 1690, 3020, 3040, 3080

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Иг	C_2H_5	H	68	150 - 151/2	1,5038	0,9754	78,82	10,53
Ид	C_2H_5O	H	72	155 - 156/2	1,5082	1,0234	75,12	10,00
Ие	CH_3O	H	71	152 - 153/2	1,5049	1,0221	74,53	9,85
Иж	$(CH_3)_2CH$	H	72	150 - 151,2	1,5036	0,9593	79,00	10,55

Продолжение таблицы

10	11	12	13	14
78,95	10,53	39:61	0,92 м (6H, CH ₃); 1,23 т (3H, CH ₂ CH ₃ , 7,2); 1,4—1,7 м (1H, CH ₂ и =CCH ₃); 2,63 к (2H, CH ₂ CH ₃); 3,2—3,6 м (4H, OCH ₂); 4,6, 4,7, 4,78 и 4,88 с (1H, OCHO); 6,1, 6,25, 6,61 и 6,72 с (1H, =CH); 7,00—7,41 м (4H, C ₆ H ₄)	760, 820, 1100, 1110, 1600, 1615, 1635, 1680, 3010, 3030, 3075
75,00	10,00	36:64	0,85 м (6H, CH ₃); 1,33 т (3H, CH ₂ CH ₃ , 7,0); 1,7—1,85 м (1H, CH ₂ и =CCH ₃); 3,3 м (4H, OCH ₂); 3,98 и 4,00 к (2H, OCH ₂ CH ₃); 4,71, 4,8, 4,84 и 5,2 с (1H, OCHO); 6,37 ш (1H, =CH); 6,8 6,81 м (4H, C ₆ H ₄)	760, 820, 1100, 1110, 1245, 1600, 1610, 1640, 1680, 3000, 3040, 3080
74,51	9,80	48:52	0,90 м (6H, CH ₃); 1,3—1,7 м (1H, CH ₂ и =CCH ₃); 3,32 ш. т (OCH ₂ , 6,0); 3,73 и 3,77 с (2H, OCH ₃); 4,57 и 5,10 с (1H, OCHO); 6,19 м (1H, =CH); 6,7—7,5 м (4H, C ₆ H ₄)	770, 810, 1040, 1100, 1235, 1600, 1610, 1620, 1640, 3020, 3040, 3090
78,99	10,97	28:72	0,91 м (6H, CH ₃); 1,22 д (6H, CH ₃ , 6,7); 1,5 м (8H, CH ₂); 1,80 д (3H, =CCH ₃ , 1,2); 2,54 м (1H, CH); 3,45 ш (4H, OCH ₂); 4,71 с (1H, OCHO); 6,60 ш (1H, =CH); 7,25 ш (4H, C ₆ H ₄)	765, 785, 845, 860, 1100, 1610, 1630, 1650, 1680, 3020, 3040, 3070

Некоторые характеристики α -метил- β -арилакролеинов IIIа-ж

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		Соотношение <i>o</i> - и <i>p</i> -изомеров	ПМР спектр, δ , м. д., $J=Гц$	ИК спектр, ν , см ⁻¹
							С	Н	С	Н			
IIIа	H	H	50	99-100/2	1,5988	1,0538	81,9	6,98	82,19	6,85	—	1,73 и 1,98 д (3H, CH ₃ , 1,3); 7,1-7,5 м (6H, =CH и C ₆ H ₅); 9,48 и 9,70 с (1H, CHO)	705, 760, 800, 830, 860, 880, 165, 1630, 1685, 3040, 3070, 3090
IIIб	CH ₃	H	58	110-112/2	1,5764	1,0262	82,28	7,68	82,50	7,50	50:50	1,95 д (3H, =CCH ₃ , 1,1); 2,25 и 2,31 с (3H, CH ₃ аром.); 6,81-7,52 м (5H, C ₆ H ₄ и =CH); 9,48 и 9,52 с (1H, CHO)	705, 760, 800, 830, 860, 890, 1610, 1630, 1685, 3040, 3080
IIIг	C ₆ H ₅	H	69	113-114/2	1,5720	1,0359	82,56	8,31	82,75	8,04	19:81	1,18 т (3H, CH ₃ , 7,2); 1,95 д (3H, =CCH ₃ , 1,2); 2,6 к (2H, CH ₂ , 7,2); 6,8-7,3 м (5H, =CH и C ₆ H ₄); 9,45 и 9,70 с (1H, CHO)	705, 765, 805, 835, 860, 895, 1610, 1630, 1690, 3045, 3085
IIIд	C ₇ H ₇ O	H	70	110-111/2	1,5808	1,0467	75,53	7,48	75,79	7,37	41:59	1,38 и 1,40 т (3H, CH ₃ , 7,0); 1,93 и 2,02 с (3H, =CCH ₃); 4,02 и 4,04 к (2H, OCH ₂ , 7,0); 6,8-7,5 м (5H, C ₆ H ₄ и =CH); 9,45 и 9,57 с (1H, CHO)	755, 820, 860, 1120, 1190, 1250, 1600, 1620, 1675, 3000, 3040, 3080
IIIе	CH ₃ O	H	68	129-130/2	1,5994	1,1265	74,86	6,95	75,00	6,82	50:50	1,96 и 1,99 д (3H, =CCH ₃ , 1,2); 3,86 и 3,90 с (3H, OCH ₃); 6,95-7,75 м (5H, =CH, C ₆ H ₄); 9,68 и 9,80 с (1H, CHO)	735, 830, 895, 1180, 1250, 1600, 1620, 1685, 3010, 3030, 3070
IIIж	(CH ₃) ₂ CH	H	67	138-140/6	1,5565	1,0250	82,84	8,76	82,97	8,51	36:64	1,22 и 1,25 д (6H, CH ₃ , 7,2; 2,02 м (3H, =CCH ₃); 2,60 м (1H, CH); 7,0-7,4 м (5H, =CH и C ₆ H ₄); 9,61 и 9,72 с (1H, CHO)	710, 770, 800, 830, 860, 900, 1610, 1630, 1685, 3020, 3060

α -Մեթիլ- β -ԱրիլԱԿՐՈԼԵՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
1,1-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՄԵԹԻԼ-3-ԱՐԻԼ-1-ՊՐՈՊԵՆՆԵՐԻՑ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ա. ԶԱՆԻՅԱՆ Լ Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ցույց է արված, որ 1,1-դիքլոր-2-մեթիլ-3-արիլ-1-պրոպենների փոխազդեցությունը սպիրտային հիմքերի հետ բերում է α -մեթիլ- β -արիլակրոլեինների: Վերջիններիս նոսր ալաթթվով հիդրոլիզով ստացվում են α -մեթիլ- β -արիլակրոլեիններ:

SYNTHESIS OF α -METHYL- β -ARYLACROLEINS AND THEIR ACETALS FROM 1,1-DICHLORO-2-METHYL-3-ARYL-1-PROPENES

A. A. GUEVORKIAN, A. A. JANINIAN and A. S. ARAKELIAN

It has been shown that the reaction of 1,1-dichloro-2-methyl-3-aryl-1-propens with sodium alcoholates leads to the formation of acetals of α -methyl- β -arylacroleins. The latter when hydrolyzed by diluted muriatic acid result in the formation of α -methyl- β -arylacroleins.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Геворкян А. А., Аракелян А. С., Джанинян А. А., Паносян Г. А. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 4, с. 215.
2. Arctander S. — Perfume and Flavor Chemicals, Copenhagen, 1969, v. 1, 2.
3. Bert L. — Bull. soc. chim. France, 1925, v. 37, p. 879.
4. Захаркин Л. И., Корнева В. В. — Изв. АН СССР, ОХН, 1957, т. II, № 11, с. 1344.
5. Абдурасулева А. Ф., Таджимухамедов Х. С., Ахмедов К. Н. — Уэб. хим. ж., 1984, № 6, с. 31.

Армянский химический журнал, т. 41, № 10, стр. 619—624 (1988 г.)

УДК 547.222+547.311+547.811+547.412.2

БРОМГИДРИНИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
БРОМИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ
И ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

А. И. ДВОРЯНЧИКОВ, В. С. АРУТЮНЯН, О. МИ НАМ, Т. В. КОЧИКЯН,
А. С. АРАКЕЛЯН, А. А. АВЕТИСЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 6 V 1987

Изучена реакция получения бромгидринов ряда циклических и ациклических этиленовых соединений взаимодействием последних с бромистоводородной кислотой и пероксидом водорода. Показано, что селективность бромгидрирования не всегда зависит от концентраций применяемой бромистоводородной кислоты и пероксида водорода. Разработано низкотемпературное дегидробромирование образующихся смесей бромгидринов и дибромидов без специальной очистки. Образуются соответствующие оксиды с высокими выходами.

Табл. 2, библиограф. ссылок 12.