

11. *Takan H., Kuda T., Tanaka T., Imabo* , *Seisan Kenkyu, Mon.* — J. Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo, 1969, v. 21, № 6, p. 418. — РЖХим, 1970, 5Г91.
12. *Yamzbe T., Falk E., Takai N., Seisan Kenkyu, Mon.* — J. Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo, 1972, v. 24, № 8, p. 358. — РЖХим, 1973, 551419.
13. *Kuroda R., Yoshitani N., Tateno K.* — J. Anal. Chem., 1978, Bd. 290, № 1, p. 46.
14. *Сенявин М. М., Шульга В. А., Рубинштейн Р. Н.* — ЖНХ, 1980, т. 35, вып. 12, с. 2569.
15. *Рубинштейн Р. Н., Волюнец М. П.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 2, с. 390.
16. *Рубинштейн Р. Н., Волюнец М. П., Китаева Л. П.* — ЖАХ, 1982, т. 37, вып. 8, с. 1370.
17. *Волюнец М. П., Рубинштейн Р. Н., Китаева Л. П.* — ЖАХ, 1983, т. 38, № 5, с. 783.
18. *Sherma J., Cline Charles W.* — Talanta, 1963, v. 10, № 7, p. 787.
19. *Гайбакян Д. С., Мкртчян Г. М., Хамуй Д. И., Давтян М. И.* — Зав. лаб., 1990, т. 56, № 10, с. 26.
20. *Гайбакян Д. С., Асатрян Н. В., Гайбакян Р. Д., Хачатрян А. Г.* — Зав. лаб., 1988, т. 54, № 8, с. 19.
21. *Сенявин М. М., Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н., Шульга В. А.* — ЖФХ, 1982, т. 56, № 11, с. 2734.
22. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* — Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1978, 239 с.
23. *Знаменский Ю. Н., Касперович А. И., Бычков Н. В.* — Теория ионного обмена и хроматография. М., Наука, 1968, с. 18.
24. *Карслоу Г., Егер Д.* — Теплопроводность твердых тел. М., Наука, 1964, 488 с.
25. *Гельферих Ф.* — Иониты. М., ИЛ, 1962, 400 с.
26. *Чернова Е. П., Некрасов В. В., Туницкий Н. Н.* — ЖФХ, 1956, т. 30, № 10, с. 2185.
27. *Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н.* — Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М., Наука, 1983, 240 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 385—390 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.371+547.32+547.31

1-АЛКОКСИ-4-ГАЛОГЕН-2-БУТЕНЫ. ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, А. И. ДВОРЯНЧИКОВ и Ю. Г. ХЛОПУЗЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 XII 1989

Предложен способ получения 1-алкокси-4-хлор-2-бутенов исходя из 1,4-диалкокси-2-бутенов. Показано, что в присутствии каталитических количеств хлористого цинка 1,4-диалкокси-2-бутены легко расщепляются хлористым и бромистым ацетилами. Выходы искоемых галогенэфиров достигают 65—68%. Изучены некоторые реакции 1-алкокси-4-галоген-2-бутенов с некоторыми нуклеофилами.

Библ. ссылок 7.

Некоторые 1-алкокси-4-галоген-2-бутены, которые могут быть получены на базе доступных 1,3-диенов (бутадиен, изопрен, хлоропрен), могут стать удобными многоцелевыми реагентами в органической хи-

мии. Предпосылкой для этого является наличие в этих молекулах лабильных (аллильных) к различным типам реагентов связей С-галоген и С—О. Однако, как показывает просмотр литературы, эти соединения пока не нашли применения для предполагаемой гомологизации и аллильной функционализации молекул.

Причиной тому могла быть малодоступность этих непредельных галогенэфиров. Действительно, согласно литературным данным [1], 1-бром-4-метокси-2-бутен получается с выходом всего 4,3% при сопряженном бромировании бутадиена. Не более доступным являются и соответствующие 1-алкокси-4-хлор-2-бутены [2]: в результате взаимодействия 1,4-дихлор-2-бутена со спиртами в основном получают 1,4-диалкокси-2-бутены. Столь низкие выходы этих непредельных галогенэфиров могли быть обусловлены тем, что последние, хотя и являются винилогами малореакционноспособных β -галогенэфиров [3], однако наделены более высокой реакционной способностью, чем исходные 1,4-дигалогенбутены-2.

С целью получения экспериментального доказательства сделанного предположения, а также учитывая препаративную ценность этих галогенэфиров, мы предприняли систематические исследования по синтезу и выяснению реакционной способности 1-галоген-4-алкоксибутенов-2 по отношению к ряду нуклеофилов.

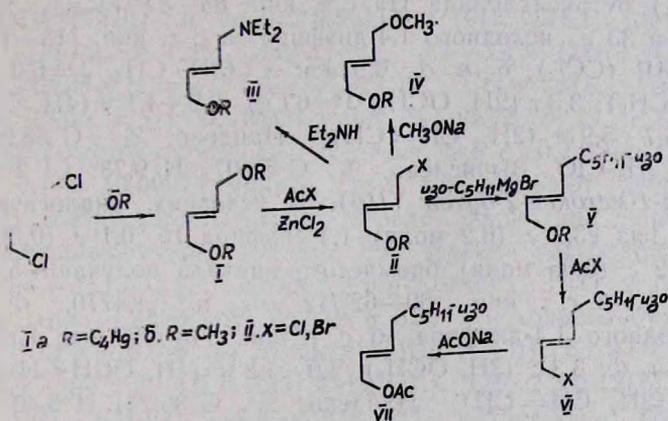
Наши поиски показали, что проблему препаративного синтеза этих непредельных галогенэфиров можно существенно упростить, получая их не из 1,4-дихлор-2-бутенов, а из 1,4-диалкокси-2-бутенов, образующихся с высокими выходами из промышленно доступного Z,E-1,4-дихлор-2-бутена. Оказывается, что этот диэфир, как и другие соединения с аллильной эфирной связью С—О [4, 5], легко расщепляется хлористым и бромистым ацетилами при каталитическом влиянии хлористого цинка с образованием галогенэфиров с выходами 65—68%. Однако при этом нужно соблюдать некоторые предосторожности, поскольку в получающихся галогенэфирах аллильная эфирная группировка все еще сохраняет достаточно высокую активность к расщеплению галогенангидридами кислот. Мы обнаружили, что отделение образующегося галогенэфира от исходного диэфира в случае хлоридов существенно облегчается, если применять эфиры высших спиртов (начиная с бутилового). В случае бромидов условия более благоприятны для первого члена ряда.

Решив проблему синтеза базовых непредельных галогенэфиров, мы провели ряд экспериментов по качественной оценке их реакционной способности с нуклеофилами. В частности, показали, что в реакции со спиртами раствором метилата натрия в конкурентной реакции 4-бром-1-метокси-2-бутен дает эфир гораздо легче, чем его предельный углеводородный аналог—бромистый гексил, но уступает в этой реакции 1-бром-2-гексену (ГЖХ контроль).

Таким образом, стало очевидным, что галогенэфиры II, в которых связь С-галоген наделена все еще достаточно высокой реакционной способностью аллиловых галогенидов с нуклеофилами, могут быть с успехом использованы в препаративных целях. Действительно, при

взаимодействии со вторичными аминами они легко дают третичные аллиловые аминоэфиры III, а со спиртами—диэфиры IV. Но особенно большой интерес представляет собой реакция с реактивами Гриньяра. При этом удается с хорошим выходом получить аллиловые эфиры V, которые при взаимодействии с хлористым и бромистым ацетилами образуют аллиловые галогениды VI. В связи с этим следует отметить, что аналогичная реакция реактивов Гриньяра с 1,4-дихлорбутеном приводит к образованию диалкилбутенов [6], но не аллиловых хлоридов VI ($X=Cl$).

Полученные галогениды VI можно использовать для высокоселективного синтеза ацетатов 2-алкенов VII, представляющих собой феромоны насекомых [7].



Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборе «ЛХМ-80-1» с катарометром, на колонках длиной 2 и 3 м и диаметром 3 мм, наполненных 15% «Аризон L» и 15% ПЭГА на хроматоне N-AW. Скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин, температура разделения 120—170°. ИК спектры сняты на приборах «ИКС-14А» и «UR-20», ПМР спектры—на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в CCl_4 (внутренний стандарт ГМДС).

1,4-Дибутокси-2-бутен (Ia). Смесь 100 г (2,5 моля) NaOH и 28 г (3,8 моля) бутилового спирта нагревают при 100° в течение 3 ч. Затем реакцию смесь охлаждают до 20—22° и начинают прикапывать 125 г (1 моль) 1,4-дихлор-2-бутена с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше 30°. После окончания прикапывания реакцию смесь перемешивают 2 ч при 30°, затем добавляют 200 мл воды, экстрагируют эфиром, сушат над $MgSO_4$. Удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 144 г (72%) диэфира Ia с т. кип. 110—115°/12 мм, n_D^{20} 1,4358, d_4^{20} 0,8640. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,9 иск. т (6H, CH_3 , $J=6,0$ Гц), 1,2—1,6 м (8H, CH_2), 3,3 т (4H, OCH_2 , $J=6,0$ Гц), 3,9—4,1 м (4H, $OCH_2CH=$), 5,7—5,9 м (2H, $CH=CH$). Найдено, %: C 71,89; H 12,07. $C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено, %: C 72,00; H 12,00.

1,4-Диметокси-2-бутен (Iб). В условиях, аналогичных вышеописанным, из 100 г (2,5 моля) NaOH, 200 г (6,25 моля) метакола и 125 г (1 моль) 1,4-дихлор-2-бутена получают 95,1 г (82%) диэфира Iб с т. кип. 140°/650 мм, n_D^{20} 1,4220, d_4^{20} 0,8965. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 3,3с (6H, OCH₃), 3,9—4,1 м (4H, OCH₂), 5,6—5,8 м (2H, CH=CH). Найдено, %: С 61,92; Н 10,29. C₆H₁₂O₂. Вычислено, %: С 62,06; Н 10,34.

1-Бутокси-4-хлор-2-бутен (IIа). К смеси 40 г (0,2 моля) 1,4-диэфира Ia и 0,1 г (0,00074 моля) ZnCl₂ прикапывают 3,9 г (0,05 моля) хлористого ацетила с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 25°. После окончания прикапывания перемешивают смесь еще 4 ч. при 25°. Разгонкой в вакууме выделяют 5,5 г (68%) бутоксихлорида IIа с т. кип. 85—87°/14 мм, n_D^{20} 1,4490, d_4^{20} 0,9652 и 33 г исходного 1,4-диэфира Ia с т. кип. 112—116°/13 мм. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 0,9 иск. т. (3H, CH₃, J=6,0 Гц), 1,2—1,6 м (4H, CH₂), 3,3т (2H, OCH₂, J=6 Гц), 3,9—4,1 м (4H, OCH₂CH=, CH₂Cl), 5,7—5,9 м (2H, CH=CH). Найдено, %: С 58,92; Н 9,19; Cl 22,01. C₈H₁₅ClO. Вычислено, %: С 59,07; Н 9,23; Cl 21,85.

4-Бром-1-метокси-2-бутен (IIб). В условиях, аналогичных вышеописанным, из 23,2 г (0,2 моля) 1,4-диэфира Iб, 0,1 г (0,00074 моля) ZnCl₂ и 6,2 г (0,05 моля) бромистого ацетила получают 5,4 г (65%) бромэфира IIб с т. кип. 60—62°/12 мм, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 1,3611 и 17,6 г исходного 1,4-диэфира Iб с т. кип. 140°/650 мм. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 3,3с (3H, OCH₃), 4,0—4,2 м (4H, OCH₂CH=, CH₂Br), 5,7—5,9 м (2H, CH=CH). Найдено, %: С 35,24; Br 5,40; Br 48,62. C₅H₉OBr. Вычислено, %: С 36,36; Н 5,45; Br 48,48.

1-Бутокси-4-диэтиламино-2-бутен (IIIа). Смесь 8,1 г (0,05 моля) бутоксиэфира IIа, 3,7 г (0,05 моля) диэтиламина и 30 мл бензола кипятят с обратным холодильником 6 ч. После обычной обработки выделяют 5,1 г (56%) бутоксиамина IIIа с т. кип. 123°/18 мм, n_D^{20} 1,4455, d_4^{20} 0,8448. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 1,03т (9H, CH₃, J=6,6 Гц), 1,3—1,6 м (4H, CH₂), 2,4—2,7 к (CH₂N, J=6,6 Гц), 3,2—3,4 м (2H, NCH₂CH=), 3,4т (2H, CH₂O, J=6,6 Гц), 3,9—4,1 м (2H, OCH₂CH=), 5,8—5,9 м (2H, CH=CH). Найдено, %: С 72,24; Н 12,51; N 7,09. C₁₂H₂₅NO. Вычислено, %: С 72,36; Н 12,56; N 7,03.

1-Метокси-4-диэтиламино-2-бутен (IIIб). В условиях, аналогичных вышеописанным, из 8,3 г (0,05 моля) бромэфира IIб, 3,7 г (0,05 моля) диэтиламина и 30 мл бензола получают 6,6 г (84%) 1-метокси-4-диэтиламино-2-бутена с т. кип. 178—179°/650 мм, n_D^{20} 1,4420, d_4^{20} 0,8494. Спектр ПМР (CCl₄), δ , м. д.: 0,9т (6H, CH₃, J=6,6 Гц), 2,2—2,6 к (4H, CH₂N, J=6,6 Гц), 3,0—3,1 м (2H, NCH₂CH=), 3,3с (3H, OCH₃), 3,9—4,0 м (2H, OCH₂), 5,7—5,8 м (2H, CH=CH). Найдено, %: С 68,91; Н 12,14; N 8,82. C₉H₁₉NO. Вычислено, %: С 68,78; Н 12,10; N 8,91.

1-Бутокси-4-метокси-2-бутен (IV). К метилату натрия, полученному из 1 г (0,025 моля) едкого натра и 10 мл метанола, прикапывают 2,7 г (0,0165 моля) хлорэфира IIа при 24°, затем смесь перемешивают

вают 3 ч при 30°. Добавляют воду, экстрагируют эфиром, сушат над $MgSO_4$. Удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 2 г (76%) диэфира IV с т. кип. 92—93°/20 мм, n_D^{20} 1,4286, d_4^{20} 0,8744. Спектр. ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,9 иск. т (3H, CH_3 , $J=6,0$ Гц), 1,2—1,6 м (4H, CH_2), 3,3 с (3H, OCH_3), 3,3—3,5 т (2H, OCH_2 , $J=6,0$ Гц), 3,9—4,1 м (4H, $OCH_2CH=$), 5,6—5,8 м (2H, $CH=CH$). Найдено, %: С 68,42; Н 11,32. $C_9H_{18}O_2$. Вычислено, %: С 68,35; Н 11,39.

1-Бутоксиг-7-метил-2-октен (V). К реактиву Гриньяра, полученному из 7,7 г (0,3 моля) Mg и 4,83 г (0,32 моля) изоамилбромида, прикапывают 41 г (0,25 моля) хлорэфира IIa. После окончания прикапывания смесь нагревают 0,5 ч при 30°, далее гидролизуют, удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 23,3 г (47%) 1-бутоксиг-7-метил-2-октена V с т. кип. 105—107°/9 мм, n_D^{20} 1,4395, d_4^{20} 0,8208. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,8—1,0 м (9H, CH_3), 1,2—1,5 м (9H, CH_2 , CH), 1,9—2,2 м (2H, $CH_2CH=$), 3,2—3,4 м (2H, OCH_2), 3,8—4,0 м (2H, $OCH_2CH=$), 5,6—5,8 м (2H, $CH=CH$). Найдено, %: С 78,91; Н 13,06. $C_{13}H_{26}O$. Вычислено, %: С 78,78; Н 13,13.

7-Метил-1-хлор-2-октен (VI). К смеси 39,6 г (0,2 моля) бутоксиалкена V и 0,1 г (0,00074 моля) $ZnCl_2$ прикапывают при 25° 3,9 г (0,05 моля) хлористого ацетила. После окончания прикапывания смесь перемешивают еще 4 ч при 25°. Далее разгонкой в вакууме выделяют 4,5 г (56%) 7-метил-1-хлор-2-октена (VI) с т. кип. 84—86°/13 мм, n_D^{20} 1,4503, d_4^{20} 0,8949 и 32,1 г исходного бутоксиалкена V с т. кип. 105—107°/9 мм. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,9 д (6H, CH_3 , $J=6,0$ Гц), 1,2—1,5 м (5H, CH_2 , CH), 1,9—2,2 м (2H, $CH_2CH=$), 3,9—4,1 м (2H, CH_2Cl), 5,6—5,8 м (2H, $CH=CH$). Найдено, %: С 67,38; Н 10,62; Cl 22,01. $C_9H_{17}Cl$. Вычислено, %: С 67,28; Н 10,59; Cl 22,11.

1-Ацетилоксиг-7-метил-2-октен (VII). Смесь 2,9 г (0,03 моля) сулового ацетата калия и 10 мл диметилформаида перемешивают 1,5 ч при 60°, затем прикапывают 3,2 г (0,02 моля) октенилхлорида VI и перемешивают смесь 8 ч при 95—100°. Добавляют воду, экстрагируют эфиром, сушат над $MgSO_4$. Удаляют эфир и разгонкой в вакууме выделяют 2,8 г (76%) 1-ацетилоксиг-7-метил-2-октена (VII) с т. кип. 104—105°/12 мм, n_D^{20} 1,4375, d_4^{20} 0,9026. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1730 (C=O), 1640, 1680 (CH=), 1200—1300 (COC). Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,9 д (6H, CH_3 , $J=6,0$ Гц), 1,2—1,5 м (5H, CH_2 , CH), 2,0 с (3H, $COCH_3$), 1,9—2,2 м (2H, $CH_2CH=$), 4,5—4,7 м (2H, $OCH_2CH=$), 5,6—5,8 м (2H, $CH=CH$). Найдено, %: С 71,84; Н 10,81. $C_{11}H_{20}O_2$. Вычислено, %: С 71,73; Н 10,86.

1-ԱԼԿՈՔՍԻ-4-ՀԱԼՈԳԵՆ-2-ԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՊՐԵՊԱՐԱՏԻՎ ՄԻՆԵՐԸ ԻՎ ՆՈՒՎԼԵՆՅԵՐԻ ՀԵՏ ՈՐՈՇ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆԶԻՎՈՎ և ՅՈՒ. Հ. ԿԼՈՊՈՒԳՅԱՆ

Առաջարկված է 1-ալկոքսի-4-հալոգեն-2-բուտենների ստացման եղանակ՝ ելնելով 1,4-դիալկոքսի-2-բուտեններից՝ ջուլց է տրված, որ կատարիտիկ քանակությամբ ցինկի քլորիդի ներկայությամբ 1,4-դիալկոքսի-2-բու-

տենները հեշտությամբ ճեղքվում են աղետիլ քլորիդի և աղետիլ բրոմիդի ազդեցության տակ, Սպասվելիք հալոգենեթերների ելքերը կազմում են 65—68%: Ուսումնասիրված է 1-ալկոքսի-4-հալոգեն-2-բուտենների փոխազդեցությունը մի շարք նուկլեոֆիլների հետ:

1-ALKOXY-4-HALOGENO-2-BUTENES. THEIR PREPARATION AND SOME REACTIONS WITH THE NUCLEOPHILES

A. A. GUEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN, A. I. DVORIANCHIKOV
and Yu. H. KHLOPUZIAN

The method of preparation of 1-alkoxy-4-halogeno-2-butenes from the initial 1,4-dialkoxy-2-butenes has been put forward. It has been shown that in the presence of catalytic amounts of zinc chloride 1,4-dialkoxy-2-butenes readily undergo the cleavage by acetyl chloride or bromide. The yields of the resulting haloethers are 65—68%. Some reactions of 1-alkoxy-4-halogeno-2-butenes with the nucleophiles (alkoxides, secondary amines, Grignard reagents) resulting in the formation of the products of allylic α -substitution have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Heatley V. L., Chamberlain P. H. — J. Org. Chem., 1970, v. 35, № 2, p. 339.
2. Пат. 3862212 (1975), США/Hiroyuki N., Takio K., Kozo N., Masahisa T., Takashi N., Kazuo I. — РЖХим, 1975, 23:16:11.
3. Поконова Ю. В. — Химия и технология галогенэфиров. Л., ЛГУ, 1982, 272 с.
4. Burvell R. L. — Chem. Rev., 1944, v. 54, № 4, p. 615.
5. Косян С. М. — Новые данные по проявлению р-эффекта соседней группы в элиминировании протона и некоторые пути их использования для синтеза гомоаллиловых спиртов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ИОХ АН АрмССР, 1985, 16 с.
6. Левина Р. Я., Скавирченко В. Р., Трещова Е. Г., Ташевский В. М. — ЖОХ, 1950, т. 20, вып. 3, с. 419.
7. Джексоном М. — Половые феромоны насекомых. М., Мир, 1976, с. 181.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 390—393 (1990 г.)

УДК 547.27+547.295+546.175

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ β , γ -ДИГАЛОГЕНБУТАНОВЫХ КИСЛОТ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. Т. МАНУКЯН и М. С. САРГСЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 XII 1989

Изучено окисление алкил β , γ -дигалогенбутиловых эфиров азотной кислотой. Показано, что если алкил не является метильной группой, то указанные эфиры окисляются 60% азотной кислотой с образованием β , γ -дигалогенбутановых кислот с хорошими выходами.

Библ. ссылки 9.