

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. 362212 (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. . 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., Трецюса 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

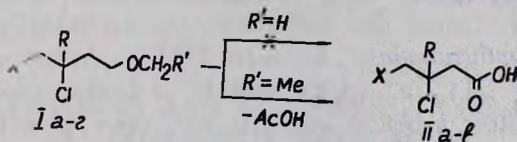
Изучено окисление алкил β , γ -дигалогенбутиловых эфиров азотной кислотой. Показано, что если алкил не является метильной группой, то указанные эфиры окисляются 60% азотной кислотой с образованием β , γ -дигалогенбутановых кислот с хорошими выходами.

Библ. ссылки 9.

Недавно нами было установлено, что алкиловые эфиры β -, γ - и δ -хлоралканолов, в отличие от соответствующих метиловых эфиров, легко окисляются азотной кислотой, образуя α -, β -, γ -хлоркарбоновые кислоты с высокими выходами [1].

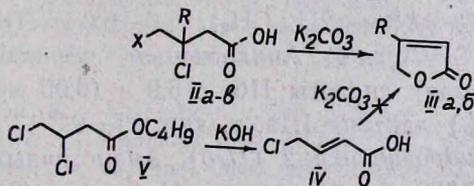
В свете этих данных определенный интерес представляет вовлечение в эту реакцию γ -, δ -дигалогенбутиловых эфиров, легко получающихся присоединением α -галогенэфиров к аллиловым галогенидам [2]. Окисление этих эфиров могло привести к ранее труднодоступным β -, γ -дигалогенбутановым кислотам и, таким образом, стать удачной альтернативой получения этих соединений путем галогенирования малодоступных и малоустойчивых β -алкенилкарбоновых кислот [3]. Наш интерес к данному синтезу обусловлен также тем, что из-за малодоступности богатые синтетические возможности β -, γ -дигалогенкарбоновых кислот по существу до сих пор остаются нераскрытыми.

Исследования показали, что метил- γ -, δ -дигалогенбутиловые эфиры (Ia) не окисляются 60% азотной кислотой даже после многочасового нагревания при 80°. В тех же условиях этил- γ -, δ -дигалогенбутиловые эфиры (Iб, в) окисляются, образуя соответствующие дигалогенкарбоновые кислоты IIa, б с выходами 72—77%. Аналогичная закономерность наблюдается с эфирами γ -метил- γ -, δ -дихлорбутанола (Iг).



- I: а. R=R'=H, X=Cl; б. R=H, R'=CH₃, X=Cl;
 в. R=H, R'=CH₃, X=Br; г. R=R'=CH₃, X=Cl.
 II: а. R=H, X=Cl; б. R=H, X=Br; в. R=CH₃, X=Cl

Как и предполагалось, полученные дигалогенкислоты наделены богатыми химическими свойствами: легко дают реакции по карбоксильной группе и связи С-галоген. В частности, показано, что кислоты IIa и IIб при взаимодействии с суспензией поташа в хлористом метиле при комнатной температуре образуют 2,5-дигидрофуранон-2 (IIIa) с выходами 60 и 58,8%, соответственно. Аналогично 4-метил-2,5-дигидрофуранон-2 получается (66%) из кислоты IIв.



Непределенные лактоны IIIa, б, по всей вероятности, образуются путем внутримолекулярного замещения и последующего дегидрохлорирования получающихся хлорлактонов, а не путем дегидрохлорирования-замещения. Об этом свидетельствует тот факт, что транс- γ -

хлоркроотоновая кислота (IV) в аналогичных условиях не образует лактон IIIa. Кислота IV была синтезирована взаимодействием бутилового эфира β , γ -дихлорбутановой кислоты (V) с бензольной суспензией порошкообразного едкого кали в присутствии катамина АВ.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе „Perkin—Elmer R—12B“ с рабочей частотой 60 МГц в CCl_4 , внутренний стандарт ГМДС. Хроматографирование проводилось на приборе „Chrom-4“, с катарометром на 2М колонке с 15% „Arlezon L.“ на Chromaton N—AW—DMCS. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин, температура 150—180°.

β , γ -Дихлорбутановая кислота (Ia). К 45 мл 60% азотной кислоты ($d=1,367$) при комнатной температуре добавляют 0,1 г нитрита натрия, а затем при 40—45° по каплям прибавляют 11,9 г (0,07 моля) γ , δ -дихлорбутилэтилового эфира. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре до прекращения выделения оксидов азота, после чего удаляют основную часть азотной кислоты при 55—60° при остаточном давлении 45—50 мм. Затем добавляют 30 мл воды и полностью удаляют азотную кислоту, а остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,5 г (77,9%) кислоты IIa, т. кип. 106—109°/3 мм, т. пл. 46—47° (из петroleйного эфира) [4]. Бутиловый эфир β , γ -дихлорбутановой кислоты, т. кип. 95—98°/3 мм, n_D^{20} 1,4335 [5].

γ -Бром- δ -хлорбутановая кислота (IIb). Аналогичным образом взаимодействием 14,2 г (0,066 моля) δ -бром- γ -хлорбутилэтилового эфира с 45 мл 60% азотной кислоты получают 10 г (72,2%) кислоты IIb, т. кип. 110—112°/1 мм, т. пл. 45—47° (из петр. эф.). Найдено, %: С 24,21; Н 2,66; Вг 39,52; Сl 17,61. $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClBrO}_2$. Вычислено, %: С 23,82; Н 2,97; Вг 39,70; Сl 17,61.

β -Метил- β , γ -дихлорбутановая кислота (IIв). Аналогичным образом взаимодействием 12 г (0,064 моля) γ -метил- γ , δ -дихлорбутилэтилового эфира с 45 мл 60% азотной кислотой получают 5,8 г (53%) кислоты IIв, т. кип. 100—102°/2 мм, n_D^{20} 1,4780 [6].

2,5-Дигидрофуранон-2 (IIIa). а) Смесь 6,3 г (0,04 моля) кислоты IIa, 5,5 г поташа и 0,2 г катамина АВ в 25 мл хлористого метилена перемешивают при 40° в течение 4 ч. После охлаждения, фильтрации и отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 3 г (89,2%) лактона IIIa, т. кип. 91—93°/13 мм, n_D^{20} 1,4690 [7]. ПМР спектр, δ , м. д.: 4,78—4,9 м (2H, CH_2); 6,0—6,2 м (1H, $\text{C}=\text{CHCO}$); 7,6 д. т. (1H, $\text{CH}=\text{CHCO}$). б) Аналогичным образом, взаимодействием 10,1 г (0,05 моля) кислоты IIb с 6,9 г (0,05 моля) поташа получают 3,1 г (73,8%) лактона IIIa, т. кип. 91—94°/13 мм, n_D^{20} 1,4700.

4-Метил-2,5-дигидрофуранон-2 (IIIб). Аналогичным образом взаимодействием 5 г (0,029 моля) кислоты IIв с 4 г (0,029 моля) поташа получают 1,9 г (67%) лактона IIIб, т. кип. 136—139°/20 мм, n_D^{20} 1,4721 [8]. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,2 уш. с. (3H, CH_3); 4,8 уш. с. (2H, CH_2); 5,8—5,95 м (1H, CH).

γ-Хлоркроотоновая кислота (IV). К смеси 4,5 г (0,08 моля) порошкообразного едкого кали, 0,2 г катамина АВ и 50 мл бензола при 20° по каплям прибавляют 7,9 г (0,037 моля) бутилового эфира β,γ-дихлорбутановой кислоты. Реакционную смесь перемешивают при этой температуре 4 ч. Затем перемешивают при 60° 4 ч. После охлаждения и экстракции эфиром водный слой подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, высушивают сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,3 г (74%) кислоты IV, т. кип. 93—96°/3 мм, т. пл. 80—81° [9]. ПМР спектр (в воде), δ, м. д.: 3,8 д.д. (2H, CH₂); 5,74 д.т. (1H, CH=CHCO), J=16 Гц; 6,65 д.т. (1H, CH=CHCO).

β, γ-ԴԻԿԼՈՐԳԵՆ ԲՈՒՏԱՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Թ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ Ե Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալկիլ-γ, δ-դիհալոգենբուտիլ էթերների օքսիդացումը ազոտական թթվով: Ցույց է տրվել, որ մեթիլ-γ, δ-դիհալոգենբուտիլ էթերները չեն օքսիդանում ազոտական թթվով, մինչդեռ էթիլէթերները օքսիդանում են առաջացնելով β, γ-դիհալոգենբուտանաթթուներ լավ ելքերով: Վերջիններս հիման վրա սինթեզված են 2,5-դիհիդրոֆուրանոններ և γ-քլորկրոտոնաթթուներ:

SYNTHESIS AND SOME REACTIONS OF
β,γ-DIHALOBUTANOIC ACIDS

A. A. GUEVORKIAN, A. T. MANUKIAN and M. S. SARGSSIAN

The oxidation reaction of alkyl γ,δ-dihalobutyl ethers by nitric acids has been studied. It has been shown that, unless the alkyl group is methyl one those ethers are able to oxidize by 60% nitric acid resulting in the formation of β,γ-dihalobutanoic acids with high yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Сарссян М. С., Манукян А. Т., Хизанцян Н. М., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 397.
2. Поконова Ю. В. — Галондэфиры. М.—Л., 1966, с. 57.
3. Glatfeld I. W. E., Rietz E. — J. Am. Chem. Soc., 1940, v. 52, p. 974.
4. Dormael A. — Trav. lab. chim. gen., Univ. Louvain, 1942—1947, p. 34, C. A., 1950, v. 44, 8325d.
5. Andre B., Rambaud R. — C. r., 1944, v. 218, p. 880.
6. Ahmad I., Gedye R. N., Nechvatal A. — J. Chem. Soc., C 1968, n. 2, p. 185.
7. Koskey — J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Soc., 1970, v. 73, n. 7, p. 6832.
8. Pelletier S. W., Diarmati Z., Lajstic S. D., Micovic I. V., Yang D. T. C. A. — Tetrah., 1975, v. 31, № 13, p. 1659.
9. Braun G. — J. Am. Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 3167.