

# УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXXVIII

1969 г.

Вып. 3

УДК 547.315

## УСПЕХИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ОСНОВЕ 1-АЛКОКСИДИЕНОВ И 1-АЛКОКСИПОЛИЕНОВ

С. М. Макин

Обзор посвящен рассмотрению способов получения и химических свойств 1-алкоксидиенов и 1-алкоксиполиенов. Интерес к 1-алкоксидиенам обусловлен тем, что на их основе легко могут быть получены различные классы органических соединений: алифатические, карбоциклические и гетероциклические. Наибольшее значение 1-алкоксидиены приобрели в синтезе полиенов, в том числе природных соединений типа витамина А и β-каротина. На основе 1-алкоксидиенов стали доступными высшие цианиновые красители.

В обзоре отражены как теоретические, так и практические аспекты химии 1-алкоксидиенов и 1-алкоксиполиенов.

Обзор охватывает все имеющиеся в мировой литературе сведения по химии алкоксидиенов и предназначен для широкого круга химиков-органиков, студентов и аспирантов. Библиография — 86 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	454
II. Синтез 1-алкоксидиенов-1,3	454
III. Синтез 1-алкоксиполиенов	459
IV. Синтезы на основе 1-алкоксидиенов-1,3	460

### I. ВВЕДЕНИЕ

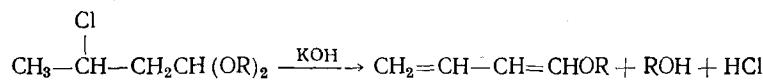
Весьма реакционноспособные 1-алкоксидиены, обладающие сопряженной диеновой системой и подвижной аллоксильной группой, представляют большой интерес для синтетической органической химии. Работами последних лет было показано, что эти соединения можно успешно использовать для получения алифатических, карбоциклических и гетероциклических соединений. Однако наиболее часто 1-алкоксидиены применяли для синтеза различных типов ненасыщенных соединений, в том числе полиенов, относящихся к ряду витамина А и каротиноидов. На основе 1-алкоксидиенов стали доступными также высшие цианины, использующиеся в качестве красителей.

Успехи в области синтеза и применения 1-алкоксидиенов в химической литературе еще не обобщались, и настоящий обзор имеет своей целью восполнить этот пробел. Кроме того, в обзоре приводятся пока еще немногочисленные сведения об 1-алкоксиполиенах.

### II. СИНТЕЗ 1-АЛКОКСИДИЕНОВ-1,3

#### 1. Из ацеталей β-хлормасляного альдегида

Впервые 1-алкоксидиены-1,3 получил Вихтерле<sup>1</sup> нагреванием диалкилацеталей β-хлормасляного альдегида с порошкообразным едким кали; при этом происходит дегидрохлорирование с одновременным отщеплением спирта:

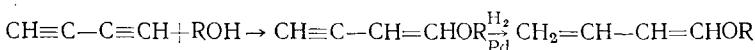


где R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Однако при таком методе выходы 1-алкоксициленов очень низки (~10%) и плохо воспроизводятся. Обычно вместо циленов образуются исключительно ацетали кротонового альдегида<sup>2</sup>. Поскольку в более поздней работе<sup>3</sup> не удалось получить алкоксицилены этим способом, его следует вообще признать неудовлетворительным.

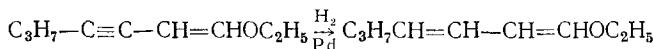
## 2. Из этинилвиниловых эфиров

Шостаковский, Богданова и Красильникова<sup>4,5</sup> предложили способ получения 1-алкоксициленов частичным гидрированием этинилвиниловых эфиров над Pd-катализатором. Исходные эфиры при этом получают присоединением спиртов к диацетилену:



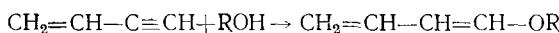
где R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>.

Этот метод был использован также для синтеза 4-замещенного 1-алкоксицилена<sup>6</sup>:



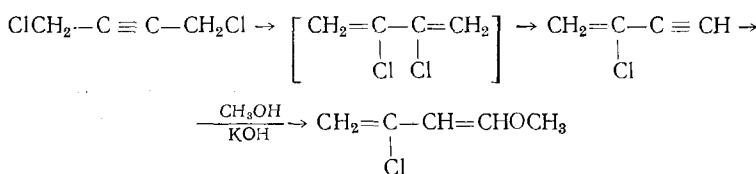
## 3. Из винилацетилены

Вихтерле и Прохазка<sup>7</sup> получили 1-этоксибутадиен-1,3 нагреванием винилацетилены и спирта со щелочью в автоклаве:



По данным Трайбса<sup>8,9</sup> 1-алкоксибутадиены можно получить присоединением алифатических или циклоалифатических спиртов к винилацетилену в присутствие алкоголятов щелочных металлов.

При получении диацетилены из 1,4-дихлорбутана и раствора едкого кали в метаноле Шостаковский и Хоменко<sup>10</sup> наблюдали образование небольшого количества 1-метокси-3-хлорбутадиена-1,3 наряду с другими соединениями:

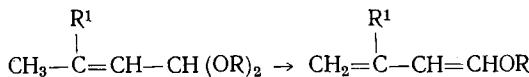


## 4. Из ацеталей α,β-ненасыщенных альдегидов

Флайг<sup>11</sup> показал, что 1-метокси- и 1-этоксибутадиены легко образуются при пропускании паров соответствующих ацеталей кротонового альдегида над контактными катализаторами [NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] при 300—350° и пониженном давлении.

Этим методом Назарову, Макину, Крупцову и Миронову<sup>12</sup> удалось получить 1-метокси- и 1-этокси-3-метилбутадиен из ацеталей диметилакрилового альдегида. Аналогично были получены 1-n-бутокси- и 1-n-гексоксибутадиены<sup>13</sup>, причем в качестве катализатора использовали Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Назаровым с сотр.<sup>14</sup> был разработан способ получения 1-алкоксициленов жидкофазным пиролизом ацеталей α,β-ненасыщенных альдегидов, например:

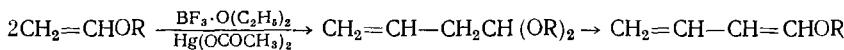


где R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>.

Этот способ заключается в нагревании ацеталей  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов при 165—220° в присутствии катализаторов кислотного типа. Процесс ведут таким образом, чтобы образующиеся при пиролизе низкокипящие спирт и 1-алкоксидаен непрерывно удалялись из зоны реакции.

### 5. Из ацеталей винилуксусного альдегида

Удобным методом получения 1-алкоксибутадиенов является пиролиз ацеталей винилуксусного альдегида<sup>15, 16</sup>, которые легко получаются конденсацией винилалкиловых эфиров в присутствии комплексных катализаторов  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$  или  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{HgO}$ <sup>15, 17</sup>:

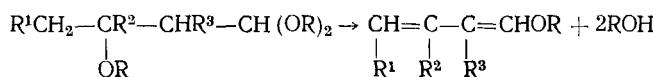


где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ .

Отщепление спирта проводят при 330—350° в присутствии катализаторов  $\text{MgHPO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3$ <sup>15</sup> или  $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ <sup>16</sup>, выход диенов при этом составляет более 70%.

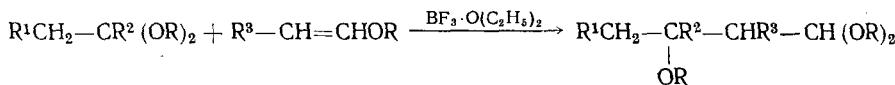
### 6. Из 1,1,3-триалкоксиалканов

Наиболее общим и удобным методом получения 1-алкоксидаенов является пиролиз 1,1,3-триалкоксиалканов:

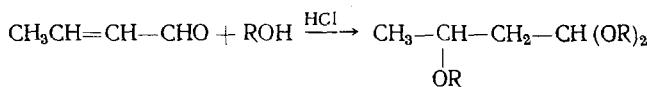


Этот метод позволяет с высоким выходом синтезировать 1-алкоксидаены с различными заместителями как в диеновой части, так и в алкохильном остатке<sup>11, 12, 14, 18—24</sup> (см. табл. 1).

Исходные 1,1,3-триалкоксиалканы легко получаются конденсацией ацеталей и кеталей с винилалкиловыми эфирами в присутствии аprotонных кислот<sup>25, 26</sup>:



Этот метод синтеза 1,1,3-триалкоксиалканов приобрел реальное практическое значение в связи с разработкой доступного способа получения кеталей и ацеталей с помощью тетраалкоксисилианов<sup>28</sup>. Из других методов синтеза исходных соединений следует упомянуть удобный способ получения 1,1,3-триалкоксибутанов из кротонового альдегида и спирта<sup>17</sup>:



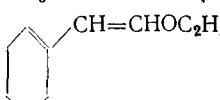
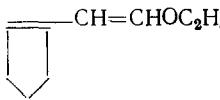
Обмен алкохигрупп 1,1,3-триметокси- и 1,1,3-триэтоксиалканов с высшими спиртами позволяет легко получать триалкоксиоединения с другими алкохильными остатками. Такие триалкоксипроизводные являются исходными веществами для синтеза 1-алкоксидаенов с тяжелыми алкохильными группами<sup>27</sup>:



Получение 1-алкоксидаенов пиролизом 1,1,3-триалкоксиалканов осуществляется двумя способами: парофазным и жидкофазным.

ТАБЛИЦА 1

## Выходы 1-алкоксициденов при пиролизе 1,1,3-триалкоксиалканов

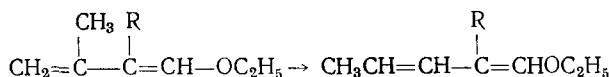
1-Алкоксиден	Выход, %		Ссылки на литературу
	парофазный способ	жидкофазный способ	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOCH}_3$	64,0		11,12
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	72,0	77,5	11,12,13
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOC}_4\text{H}_9-n$	42,0	—	27
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOC}_6\text{H}_{11-i}$	37,0	—	27
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOC}_6\text{H}_{10-n}$	43,0	—	27
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	71,5	65,0	14,24
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OCH}_3$	71,0	—	12
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$	77,0	64,0	12,14,23—24
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_4\text{H}_9-n$	51,5	52,0	14,27
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{OC}_5\text{H}_{11-i}$	—	43,5	27
$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	62,0	68,3	14,24
$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CHOC}_5\text{H}_{11-i}$	41,0	—	27
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	—	68,6	14
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	—	77,8	14
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	—	65,0	14,24
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHOC}_2\text{H}_5$	—	59,0	14,24
	75,4	82,0	14
	—	83,2	14

При парофазном способе получения 1-алкоксициденов пары триалкоксиалканов пропускают при пониженном давлении над катализатором при 300—350°. В качестве катализаторов применяли:  $\text{BaO}\cdot 4\text{SiO}_2$  или  $\text{BaO}\cdot 5\text{SiO}_2$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ <sup>11, 12, 14, 15, 22, 27</sup>.

В работах<sup>12, 14, 22, 29</sup> показано, что лучшие выходы 1-алкоксициденов получаются при использовании  $\text{MgHPO}_4$ , причем этот же катализатор оказался наиболее долговечным.

Жидкофазный пиролиз 1,1,3-триалкоксиалканов проводится так же, как и в случае ацеталей  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов (см. выше). В качестве катализаторов применяли<sup>14, 21</sup>  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  *p*-толуолсульфокислоту<sup>29</sup>, *p*-толуолсульфокислоту в смеси с хинолином<sup>23, 24</sup>, причем лучшими катализаторами оказались  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  с хинолином.

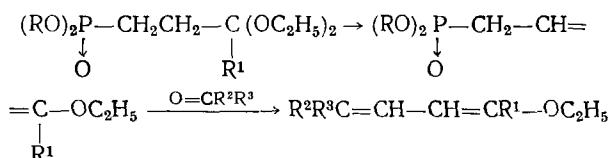
Следует заметить, что при использовании смеси *p*-толуолсульфокислоты с хинолином в качестве катализатора пиролиза алкоксиалканов с концевой изопренильной группой  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$  наблюдается перегруппировка с образованием 1-алкоксициденов с *n*-пропенильной структурой  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ , содержание которых в продуктах реакции достигает 10—20%<sup>30</sup>:



где  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ .

7. Из фосфонатов  $\gamma$ -виниловых эфиров и карбонильных соединений (по Хорнеру)

По этому методу фосфонаты  $\gamma$ -виниловых эфиров, получаемые пиротермическим разложением ацеталей  $\gamma$ -карбонилфосфонатов, вводят в реакцию с карбонильными соединениями в присутствии щелочного агента (гидрида натрия) в среде гексаметилфосфотриамида<sup>31</sup>. В результате реакции образуются 1-алкоксицидены:



Этот метод является весьма трудоемким, а исходные соединения труднодоступны, однако он позволил получить 1-этоксицидены такого строения, которые не удавалось получить иными методами. В табл. 2 приведены выходы 1-этоксициденов, полученных этим способом<sup>31</sup>.

#### Выходы 1-этоксилиенов по данным<sup>31</sup>

Этоксидиен	Выход, %	Этоксидиен	Выход, %
$(C_6H_5)_2C=CH-CH=CH=CHOC_2H_5$	68	цикло- $C_6H_{10}=CH-CH=CH=CHOC_2H_5$	37
$C_6H_5CH=CH-CH=CH=CHOC_2H_5$	48	$(C_6H_5)_2C=CH-CH=C(CH_3)-OC_2H_5$	40
$p-CH_3OC_6H_4-CH=CH-CH=CH=CHOC_2H_5$	47	$p-CH_3OC_6H_4CH=CHCH=C-OC_2H_5$	40
$p-(CH_3)_2NC_6H_4CH=CH-CH=CH=CHOC_2H_5$	48		
$(CH_3)_2CH-CH=CH-CH=CH=CHOC_2H_5$	57		
$C_2H_5-C(CH_3)=CH-CH=CH=CHOC_2H_5$	33	цикло- $C_6H_{10}=CH-CH=C(CH_3)-OC_2H_5$	40

### 8. Геометрическая изомерия 1-алкоксидиенов

Вопрос о геометрической изомерии 1-алкоксициенов неоднократно ставился в литературе, но пока еще не получил окончательного разрешения.

В 1950 г. Фармило и Нихолз<sup>20</sup> сообщили, что при пиролизе 1,1,3-три-метоксибутана образуются изомерные *цик*- и *транс*-1-метоксибутадиены, причем содержание *цик*-изомера составляет по оценке ~60%. Свой вывод о наличии *цик*-*транс*-изомеров в продуктах реакции эти авторы основывали на том, что при реакции с малеиновым ангидридом легко образуется аддукт, соответствующий *транс*-изомеру, в то время как *цик*-изомер в этих же условиях, по-видимому, не дает аддукта, с малеиновым ангидридом, а полимеризуется.

В 1964 г. Штепек<sup>32</sup> специально изучал вопрос о существовании геометрических изомеров 1-метоксибутадиена, однако при всей тщательности эксперимента выделить *цис*- и *транс*-изомеры не удалось. С другой стороны, кинетические исследования реакции 1-метоксибутадиена с малениновым ангидридом показали, что эта реакция действительно идет в двух направлениях — диеновый синтез и сополимеризация, однако, это объясняется не существованием стабильных *цис*- и *транс*-изомеров, как предполагалось в работе<sup>20</sup>, а означает, что идут две параллельные реакции с различным механизмом. Сополимеризация идет по радикальному механизму, в то время как на диеновое присоединение не влияют ни радикальные инициаторы, ни ингибиторы. В связи с этим Штепек пола-

гает, что авторы <sup>20</sup> ошибочно приняли за *цик*-изомер 1-метоксибутадиена некоторое количество диметилацетала кротонового альдегида, получающегося в процессе синтеза 1-метоксибутадиена.

В 1967 г. с помощью ИК спектроскопии и ГЖРХ было показано <sup>33</sup>, что 1-метоксибутадиен, полученный отщеплением спирта от 1,1,3-триметоксибутана в присутствии фосфорной кислоты в качестве катализатора <sup>34</sup>, является чистым *транс*-изомером.

Однако авторам работы <sup>35</sup>, применившим полупрепартивную ГЖРХ, удалось выделить в небольших количествах сильно обогащенные смеси, а в ряде случаев, чистые *цик*- и *транс*-изомеры 1-этоксицидиенов-1,3 R—CH=C(R<sup>1</sup>)—C(R<sup>2</sup>)=CHOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, (где R,R<sup>1</sup>,R<sup>2</sup>=H,CH<sub>3</sub>) и идентифицировать их методом ЯМР. Кроме того, с помощью ЯМР была изучена относительная устойчивость соединений, незамещенных в конце цепи (R=H), и определены константы равновесия *цик*-*транс*-изомеризации. На основании полученных данных делаются выводы, что *транс*-1,2-изомер всегда более стабилен, чем *цик*-1,2-изомер, причем замещение у двойной связи повышает устойчивость *цик*-1,2-конфигурации.

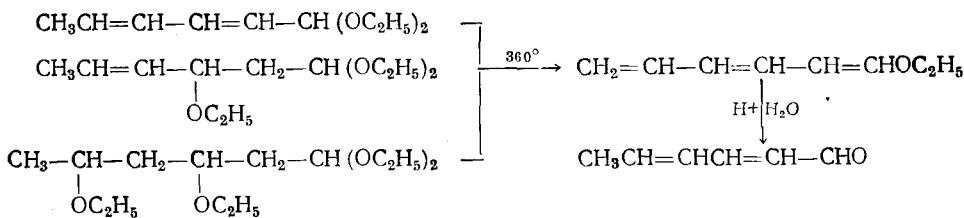
В работе <sup>27</sup> были исследованы УФ спектры и спектры КРС 1-алкоксицидиенов как незамещенных, так и имеющих различные заместители в цепи. Все 1-алкоксицидиены имеют полосу поглощения в области 235—247 мкм (в гептане), значительно смешенную в длинноволновую область по сравнению с полосой поглощения бутадиена (~217 мкм <sup>36</sup>).

В спектрах КРС частота валентного колебания С—С-связи 1-алкоксицидиенов лежит в той же области, что и в случае алкилпроизводных бутадиена (~1650 см<sup>-1</sup>); иногда наблюдается расщепление линии С—С-связи.

### III. СИНТЕЗ 1-АЛКОКСИПОЛИЕНОВ

1-Алкоксиполиены, как и 1-алкоксицидиены, являются винилогами простых виниловых эфиров. Макиным и Судаковой <sup>37</sup> показано, что пиролиз ацеталей и алкоксиацеталей является универсальным и может быть с успехом применен не только для синтеза простых виниловых и диеноевых эфиров, но и для синтеза 1-алкоксиполиенов.

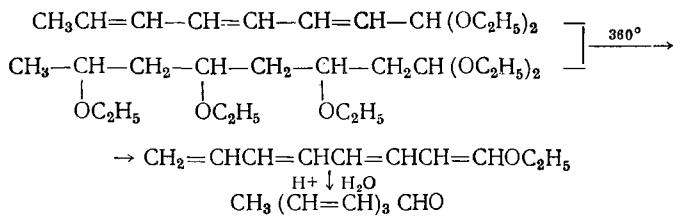
При парофазном пиролизе ацетала сорбинового альдегида, а также 1,1,3-триэтоксигексена-4 или 1,1,3,5-тетраэтоксигексана над катализатором MgHPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> при 360° и пониженном давлении образуется 1-этоксигексатриен-1,3,5 с выходом более 70%:



Строение 1-этоксигексатриена-1,3,5 подтверждено наличием в УФ спектре максимума поглощения при 272 мкм (в гептане), характерного для трех сопряженных связей. При гидролизе 1-этоксигексатриена разбавленным раствором серной кислоты образуется сорбиновый альдегид. 1-Этоксигексатриен-1,3,5 на воздухе легко полимеризуется, но в атмосфере азота при 0° сохраняется в течение нескольких месяцев.

Аналогично, пиролизом как ацетала октатриенала, так и 1,1,3,5,7-пентаэтоксиоктана над кислыми солями фосфорной кислоты был получен

1-этоксиоктатетраен-1,3,5,7 с выходом 49—54%<sup>37</sup>:

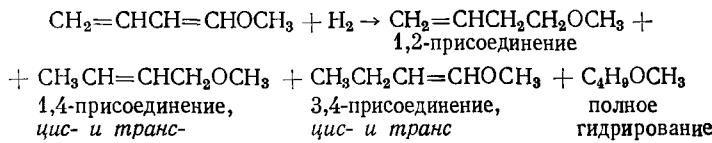


1-Этокситетраен нестойек, а при гидролизе в кислой среде превращается в октатриеналь-2,4,6.

#### IV. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ 1-АЛКОКСИДИЕНОВ-1,3

##### 1. Гидрирование

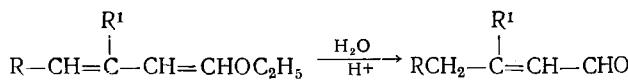
Исчерпывающее гидрирование 1-алкоксидиенов водородом в присутствии Pt-черни, Pd/CaCO<sub>3</sub> или никелевых катализаторов приводит к простым эфирам<sup>33, 38</sup>. Так, из 1-метоксибутадиена-1,3, 1-этокси-3-метилбутадиена-1,3 и 1-бутокси-3-метилбутадиена-1,3 были получены соответственно метилбутиловый, этилизоамиловый и бутилизоамиловый эфиры. Частичное гидрирование 1-алкоксидиенов проходит не избирательно, а с образованием смеси изомерных соединений<sup>33, 39</sup>, как показано на схеме. При присоединении 1 моля водорода к *транс*-1-метоксибутадиену-1,3 получается смесь всех возможных продуктов гидрирования<sup>33</sup>:



При этом в присутствии Pt-черни и особенно Pd-катализатора преобладающим продуктом является *транс*-1-метоксибутен-1 (3,4-присоединение). Частичное гидрирование в присутствии скелетного никелевого катализатора дает почти равные количества продуктов 1,2-, 3,4- и 1,4-присоединения.

##### 2. Гидролиз

Гидролиз 1-алкоксидиенов под действием 2%-ной серной кислоты приводит к  $\alpha, \beta$ -ненасыщенным альдегидам<sup>38</sup>:

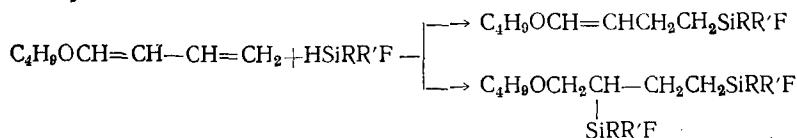


где R, R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>.

Таким путем из 1-этоксибутадиена-1,3, 1-этокси-3-метилбутадиена-1,3 и 1-этоксипентадиена-1,3 были получены с хорошим выходом кротоновый,  $\beta$ -метилкротоновый и  $\gamma$ -метилкротоновый альдегиды соответственно. Наиболее вероятно, что присоединение воды к 1-алкоксидиенам происходит в положения 1,4 диеновой системы, хотя окончательный вывод сделать затруднительно, так как  $\beta, \gamma$ -ненасыщенные альдегиды (получающиеся в случае 1,2-присоединения) в кислой среде легко могут перегруппироваться в  $\alpha, \beta$ -ненасыщенные альдегиды.

### 3. Присоединение гидридосиланов

Недавно было показано, что 1-алкоксициены способны присоединять гидридосиланы<sup>40</sup>. Присоединение метилпропилфторосилана к диеновому эфиру идет в присутствии платинохлористоводородной кислоты с образованием 1-бутокси-4-(метилпропилфторосилил)-бутена-1 с выходом до 91%; в небольшом количестве при этом выделен продукт присоединения двух молекул силана:

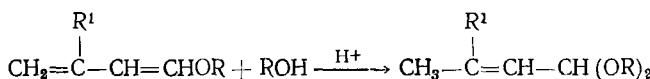


Здесь мы встречаемся с редким случаем присоединения к 1-алкоксициенам в положения 1,2 и 3,4.

Реакция метилдихлоросилана с 1-бутоксибутадиеном-1,3 сопровождается осмолением эфира, а продукт присоединения удалось выделить лишь с выходом 1,2%.

### 4. Присоединение спиртов

1-Алкоксициены-1,3 энергично присоединяют спирты даже на холода или при комнатной температуре в присутствии катализитических количеств соляной кислоты, при этом с хорошим выходом образуются ацетали  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов<sup>14, 38, 41</sup>:

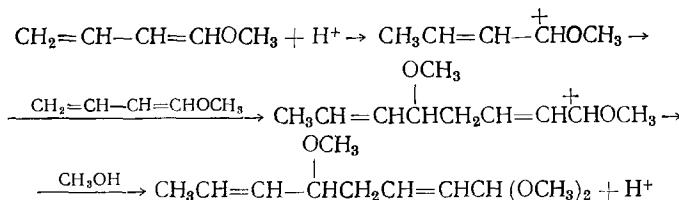


где  $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_5\text{H}_{11}$ .

Строение продуктов реакции было доказано встречными синтезами и ИК спектроскопией<sup>38</sup>.

Таким путем из 1-этокси-, 1-бутокси- и 1-i-амилоксибутадиена были получены соответственно диэтил-, дибутил- и дизоамилацетали кротонового альдегида<sup>38, 41</sup>, а из этокси- и бутоксизопрена получены диэтил- и дибутилацетали  $\beta$ -метилкротонового альдегида<sup>14, 38</sup>.

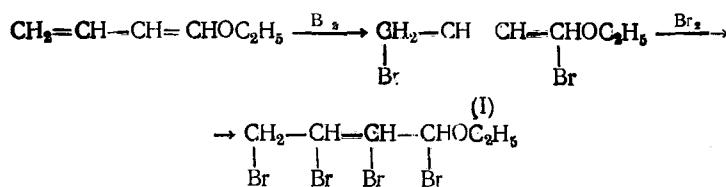
Каблер<sup>42</sup>, изучавший присоединение метанола к 1-метоксибутадиену и этианола к 1-этоксибутадиену в присутствии серной кислоты, указывает, что эта реакция сопровождается побочным образованием 1,1,5-триалкоксиоктадиенов-2,6 по схеме:



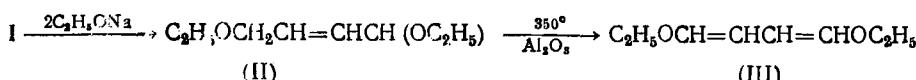
Следует отметить, что присоединение спиртов к 1-алкоксициенам может служить препаративным методом получения труднодоступных ацеталий  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов.

### 5. Бромирование и бромалкоксилирование

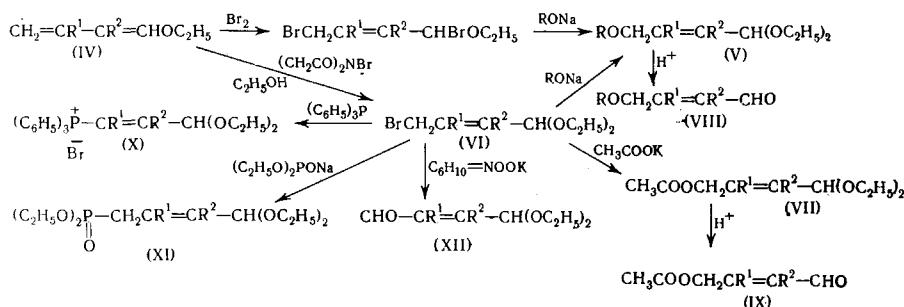
1-Этоксибутадиен присоединяет первую молекулу брома в положения 1,4-диеновой системы. При дальнейшем бромировании присоединяется вторая молекула брома с образованием кристаллического тетрабромида<sup>11</sup>:



Как дибромид (I), так и, в особенности, тетрабромид — очень неустойчивые соединения. При обработке этилатом натрия дибромид (I) превращается в ацеталь  $\gamma$ -этоксицирконового альдегида (II), а отщепление от II спирта позволило получить 1,4-диэтоксибутадиен-1,3 (III)<sup>11</sup>:



В работе<sup>38</sup> изучали бромирование замещенных 1-алкоксициленов (IV), при этом направление реакции и строение получающихся бромидов устанавливали по продуктам их взаимодействия с алкоголями спиртов. Образование ацеталей  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных  $\gamma$ -алкоксиальдегидов (V) доказывает, что присоединение брома происходит в положения 1,4.



где  $R = CH_3, C_2H_5$ ;  $R^1R^2 = H, CH_3$ .

Весьма интересной и перспективной оказалась реакция бромалкоксилирования 1-алкоксиценов (IV). Эта реакция, протекающая при обработке 1-алкоксиценов бромсукининимидом в спиртовой среде, приводит к ацеталиям  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных  $\gamma$ -бромальдегидов (VI)<sup>11, 38</sup>. Используя большую реакционную способность аллильного брома, удается легко получить различные, ранее труднодоступные бифункциональные производные  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов<sup>38</sup>, которые могут быть широко применены в органическом синтезе. Было исследовано бромалкоксилирование 1-этоксибутадиена-1,3<sup>11, 38</sup>, 1-этокси-2-метилбутадиена-1,3<sup>38</sup> и 1-этокси-3-метилбутадиена-1,3<sup>38</sup>.

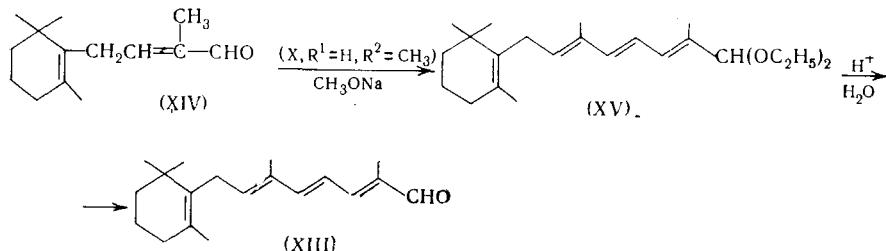
При взаимодействии  $\gamma$ -бромоацеталей (VI) с алкоголятами или ацетатом калия с хорошим выходом получаются соответственно ацеталии  $\gamma$ -алкокси-(V) и  $\gamma$ -ацетокси-(VII) производных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов. При гидролизе разбавленной фосфорной кислотой (V) и (VII) легко превращаются в соответствующие  $\gamma$ -алкокси-(VIII) и  $\gamma$ -ацетокси-(IX)-замещенные  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные альдегиды<sup>38</sup>.

$\gamma$ -Бромацеталы (VI) легко реагируют с трифенилfosфином с образованием фосфониевых солей<sup>29, 43-45</sup> (X), а при взаимодействии с диэтилфосфитом натрия превращаются в фосфонаты (XI)<sup>29</sup>.

Бромметильная группа в  $\gamma$ -бромацеталах (VI) может быть окислена в альдегидную группу реакцией с калиевой солью нитроциклогексана<sup>38, 46, 47</sup>. Это дает возможность получать малодоступные ранее моноакетали фумарового альдегида и его алкилзамещенные производные (XII).

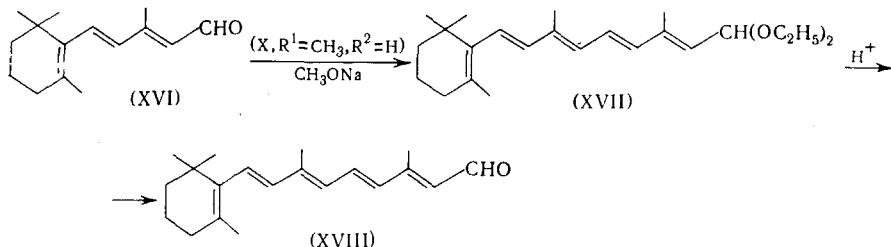
Полученные на основе 1-алкоксициденоов бифункциональные производные  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных альдегидов были использованы для синтеза полиеновых соединений различного типа и, в первую очередь, для синтеза производных витамина А и предшественников каротиноидов.

Так, 1-этокси-2-метилбутадиен был применен для получения  $\beta$ -C<sub>19</sub>-альдегида (XIII)<sup>44</sup>, являющегося ключевым продуктом в синтезе  $\beta$ -каротина:

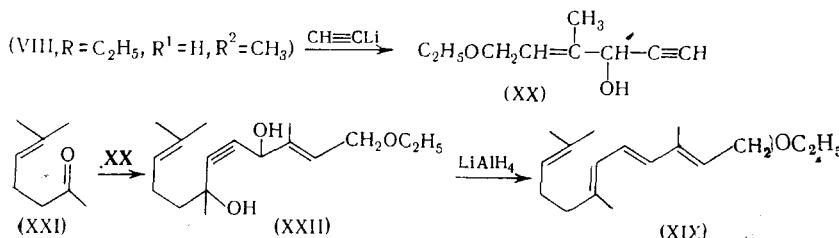


При этом реакцией фосфониевой соли (X, R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>) с  $\beta$ -C<sub>14</sub>-альдегидом (XIV) в присутствии метилата натрия был получен ацеталь  $\beta$ -C<sub>19</sub>-альдегида (XV), гидролиз которого количественно дал смесь *цис*-*транс*-изомеров  $\beta$ -C<sub>19</sub>-альдегида (XIII).

Аналогично, взаимодействием  $\beta$ -ионолиденуксусного альдегида (XVI) с фосфониевой солью (X, R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H), полученной из 1-этокси-3-метилбутадиена, был синтезирован ацеталь альдегида витамина А (XVII), который при кислотном гидролизе превращен в альдегид витамина А (XVIII)<sup>45</sup>:

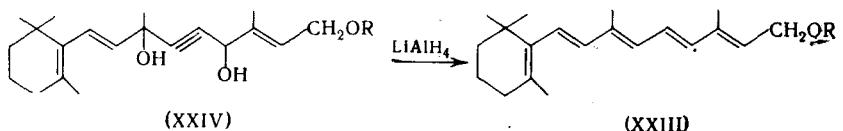


На основе 1-алкоксициденоов было предложено несколько путей синтеза полиеновых эфиров изопреноидного строения, в том числе эфиров витамина А. На приведенной ниже схеме показан синтез этилового эфира дегидрофарнезола (XIX)<sup>48</sup>:



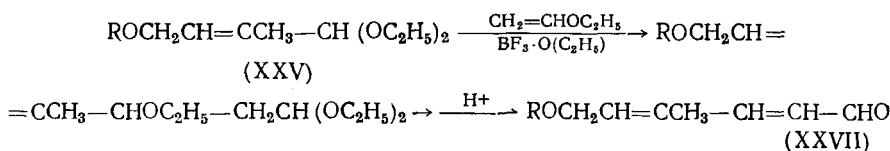
В этом синтезе конденсацией 1-этокси-3-метилгексен-2-ин-5-ола-4 (XX) с метилгептеноном (XXI) получали ацетиленовый гликоль (XXII), который при взаимодействии с алюмогидридом лития превращался в этиловый эфир дегидрофарнезола (XIX) (реакция Нейлера и Уайтинга<sup>49</sup>).

В дальнейшем эта реакция была применена для получения этилового эфира витамина А (XXIII)<sup>50</sup> по схеме:



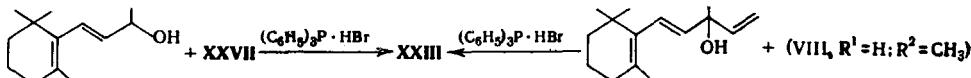
где R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Исходный ацетиленовый гликоль (XXIV) получали при этом двумя путями: 1) конденсацией β-ионона с комплексом Иоцича, полученным из XX, и 2) из этинил-β-ионола и γ-этокситиглинового альдегида (VIII, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>).

γ-Алкокси- и γ-ацетокситиглиновый альдегиды и их ацетали, получающиеся из соответствующих 1-алкоксидиенов, открывают еще один путь синтеза простых и сложных эфиров витамина А<sup>51</sup> с помощью реакции Виттига:

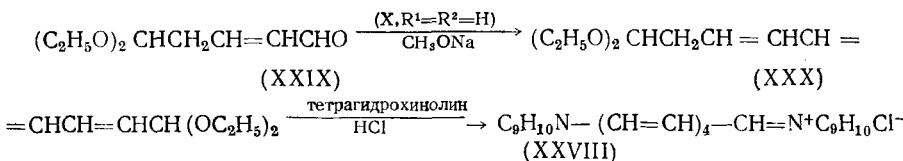


где R=CH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>.

Ацетали γ-метокси- и γ-ацетокситиглинового альдегида (XXV) легко вступают в конденсацию с винилэтиловым эфиrom с образованием соответствующих 1,1,3-триалкоксисоединений (XXVI), которые при нагревании с уксусной кислотой превращаются в ω-замещенные гексадиенали (XXVII). Эфиры витамина А (XXIII, R=CH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>) были синтезированы<sup>51</sup> далее, как показано на схеме:



Рассмотренные выше реакции 1-алкоксидиенов могут быть с успехом использованы для синтеза цианинов. Так, ацеталь γ-бромкротонового альдегида, полученный из 1-этоксибутадиена, был применен для получения цианина (XXVIII) — промежуточного соединения в синтезе пентакарбоцианиновых сенсибилизаторов<sup>29, 52</sup>:

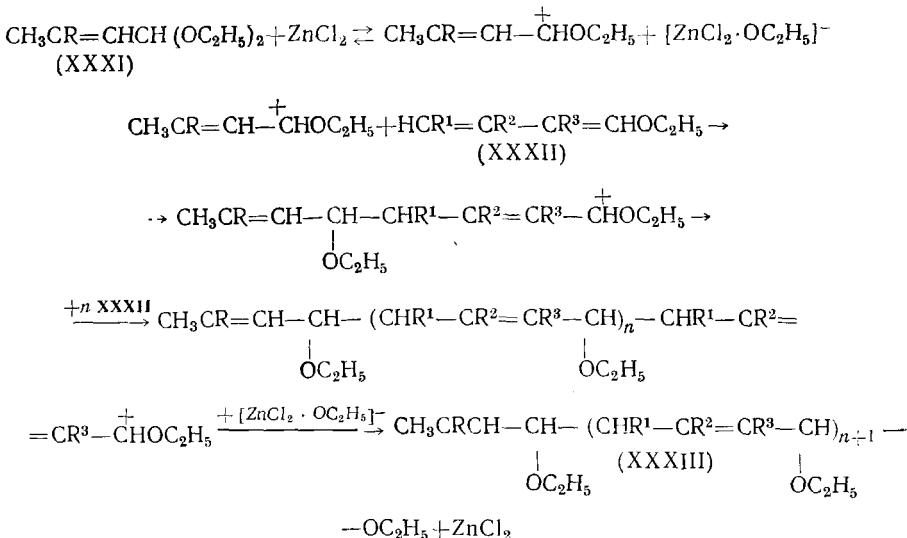


При этом конденсация 5,5-диэтоксипентена-2-аля<sup>52, 53</sup> (XXIX) с 4-(1,1-диэтоксибутен-2-ил)-трифенилfosфонийбромидом (X, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H) в присутствии метилата натрия дает тетраэтилацеталь нонатриендиля (XXX), который при обработке тетрагидрохинолином в солянокислой среде легко превращается в (XXVIII).

### 6. Конденсация с ацеталями $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов

Назаров и Красная показали<sup>54, 55</sup>, что 1-алкоксицилены, подобно винилакриловым эфирам, легко вступают в конденсацию с ацеталями  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов в присутствии апротонных кислот  $[ZnCl_2, BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2]$  и др.). При этом на примере конденсации ацеталя кротонового и  $\beta$ -метилкротонового альдегидов с 1-этоксибутадиеном-1,3, 1-этокси-3-метилбутадиеном-1,3<sup>54, 55</sup>, 1-этокси-2-метилбутадиеном-1,3<sup>56</sup>, 1-этоксипентадиеном-1,3<sup>57</sup> и 1-этокси-2,3-диметилбутадиеном-1,3<sup>56</sup> было показано, что присоединение ацеталей к 1-алкоксициленам, как незамещенным, так и замещенным, идет в положения 1,4 диеновой системы 1-алкоксицилена.

Так как при присоединении ацеталей (XXXI) к 1-алкоксициленам (XXXII) образуются новые ацетали  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов, которые в свою очередь также способны присоединяться к 1-алкоксициленам, то в результате конденсации получается смесь продуктов первой, второй, третьей и т. д. ступени присоединения (XXXIII), легко разделяемая фракционированной перегонкой. Механизм этой конденсации представлен на следующей схеме<sup>56</sup>:



Таким образом, присоединение ацеталей к 1-алкоксициленам носит характер теломеризации, глубина которой зависит от соотношения взятых в реакцию ацеталя и алкоксицилена.

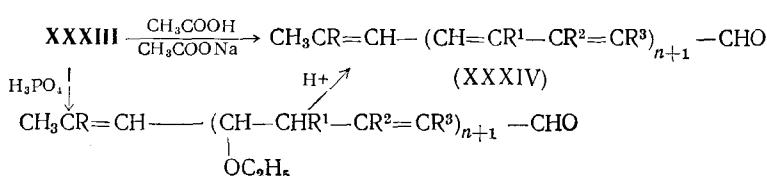
В работе<sup>57</sup> на примере конденсации ацеталя кротонового альдегида с 1-этоксипентадиеном-1,3 была исследована зависимость состава теломерных продуктов от соотношения ацеталя и 1-алкоксицилена; полученные данные приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3  
Теломеризация<sup>57</sup> ацеталя кротонового альдегида с 1-этоксипентадиеном-1,3

Отношение алкоксицилен : ацеталь	Выход теломера (XXXIII); R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> ; R=R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =H				
	n=0	n=1	n=2	n=3	общий
1:2	48	30	12	3	93
2:3	28	41	16,5	5	90,5
1:1	27	12	37	8,5	84,5
2:1	9,5	6	26	26,5	68

Из табл. 3 видно, что изменение соотношения аллоксидаен: ацеталь позволяет в некоторой степени регулировать ход реакции, направляя ее в сторону преимущественного образования желаемого продукта. Аналогичная картина наблюдается и в случае других 1-аллоксидаенов и ацеталей. Рассмотренная реакция является сравнительно простым методом наращивания цепи сразу на 4, 8, 12 или 16 углеродных атомов.

Замечательным свойством аллоксиацеталей (XXXIII) оказалось то, что при нагревании с 90%-ной уксусной кислотой они с высоким выходом превращаются в полиеновые альдегиды (XXXIV), а при нагревании с разбавленной фосфорной кислотой гидролизуются с количественным образованием аллоксиальдегидов (XXXV), которые при действии *p*-толуолсульфокислоты в толуоле также легко превращаются в полиенали (XXXVI).<sup>54-57</sup>

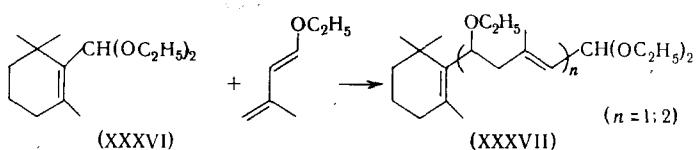


где  $R, R^1, R^2, R^3 = H, CH_3$ ;  $n = 0, 1, 2$ .

Конденсация ацеталей  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов с 1-алкоксида- нами сделала весьма доступными природные полиены изопреноидной структуры.

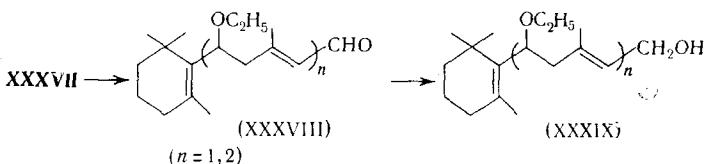
Рассмотренные выше превращения были применены для синтеза  $\beta$ -ионолиденуксусного альдегида, альдегида витамина А и витамина А (спирта).

Конденсацией ацеталия  $\beta$ -циклоцитрала (XXXVI) с 1-этоксиизопреном в присутствии хлористого цинка в качестве катализатора была получена<sup>58</sup> смесь этоксиacetалей альдегида  $C_{15}$  (XXXVII,  $n=1$ ) и альдегида  $C_{20}$  (XXXVII,  $n=2$ ) с выходами 44,6 и 25% соответственно:

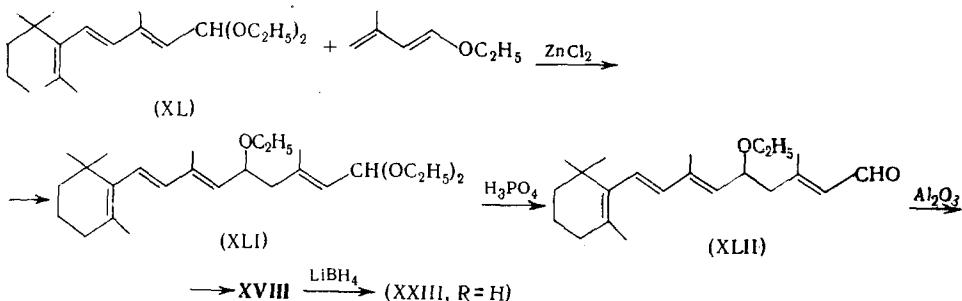


При действии ортофосфорной кислоты в диоксане ( $\text{XXXVII}, n=1$ ) превращается в  $\beta$ -ионолиденуксусный альдегид ( $\text{XVI}$ ), а при гидролизе разбавленной фосфорной кислотой — в этоксидигидро- $\beta$ -ионолиденуксусный альдегид ( $\text{XXXVIII}, n=1$ ) с хорошим выходом. Восстановление ( $\text{XXXVIII}, n=1$ ) борогидридом натрия дает этоксидигидро- $\beta$ -ионолиден-этиловый спирт ( $\text{XXXIX}, n=1$ ).

Аналогично из (XXXVII,  $n=2$ ) с хорошим выходом был получен диэтокси-бис-дигидроальдегид витамина А (XXXVIII,  $n=2$ ) и диэтокси-бис-дигидровитамин А (XXXIX,  $n=2$ ). Эти соединения могут быть использованы для синтеза витамина А, кроме того, они представляют самостоятельный интерес как аналоги витамина А.

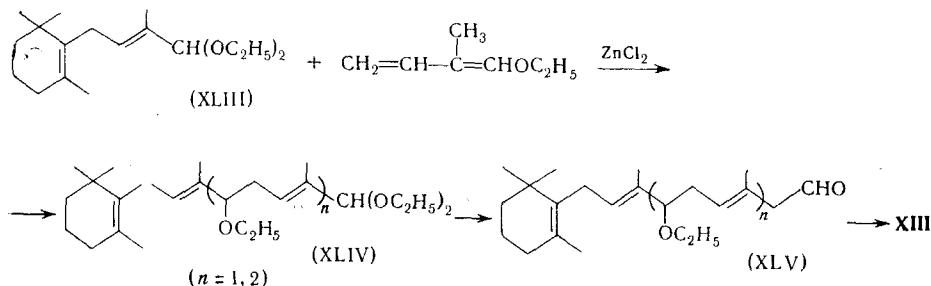


Витамин А был синтезирован конденсацией ацетала  $\beta$ -ионолиденуксусного альдегида (XL) с 1-этоксизопреном<sup>59, 60</sup>. Получающийся при этом с выходом 62% этоксиацеталь (XL1) при гидролизе количественно превращается в этоксиальдегид дигидровитамина А (XL2), который при хроматографии на окиси алюминия дает альдегид витамина А (XVIII).



При восстановлении XVIII борогидридом лития получается витамин А (XXIII, R=H).

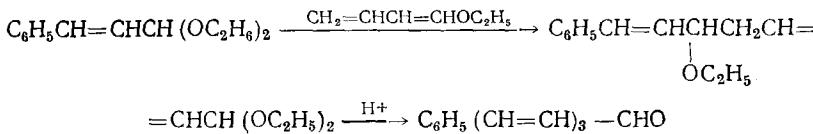
Описанный выше метод наращивания полиеновой цепи был использован для синтеза  $\beta$ -C<sub>19</sub>-альдегида (XIII)<sup>61</sup>.



С этой целью присоединением ацетала  $\beta$ -C<sub>14</sub>-альдегида (XLIII) к 1-этокси-2-метилбутадиену были получены  $\beta$ -C<sub>19</sub>-этоксиацеталь (XLIV, n=1) и  $\beta$ -C<sub>24</sub>-диэтоксиацеталь (XLIV, n=2). Гидролиз этих этоксиацеталей разбавленной фосфорной кислотой с количественным выходом дает, соответственно,  $\beta$ -C<sub>19</sub>-этоксиальдегид (XLV, n=1) и  $\beta$ -C<sub>24</sub>-диэтоксиальдегид (XLV, n=2). Отщепление спирта от (XLV, n=1) привело к сполна-транс- $\beta$ -C<sub>19</sub>-альдегиду (XIII).

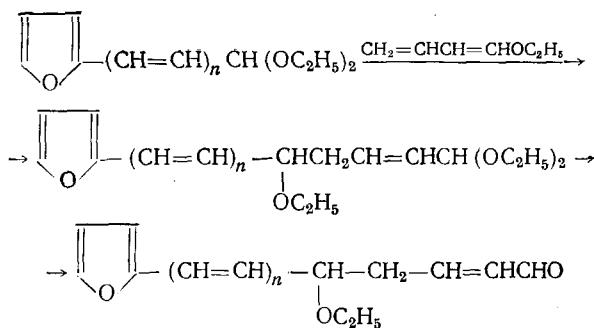
В работе<sup>62</sup> показано, что ацеталь цитраля также способен вступать в конденсацию с 1-этоксизопреном с образованием смеси теломеров изопреновой структуры.

Конденсация ацетала коричного альдегида с 1-этоксибутадиеном явила новым методом получения фенилполиенов<sup>63</sup>:



Таким образом, ацетали  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов легко вступают в конденсацию с 1-алкоксициденами. Однако об аналогичной конденсации в случае кеталей почти нет сведений. В работе<sup>64</sup> описана реакция кетала ацетофенона с 1-этоксибутадиеном. Авторы отмечают, что выход продукта конденсации при этом очень низок.

Ацеталь фурфурола и  $\beta$ -(фурил-2)-акролеина легко присоединяются к 1-этоксибутадиену с образованием продуктов нормальной конденсации<sup>63</sup>:

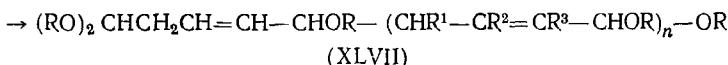
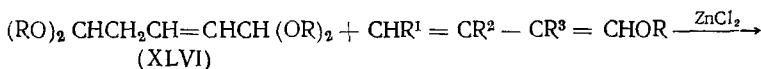


( $n=0,1$ ; выход — 40%).

Большой интерес представляет конденсация 1-алкоксициденов с диацеталями глутаконового альдегида (XLVI), так как она позволила весьма просто синтезировать недоступные ранее цианины — производные высших полиеновых диальдегидов<sup>29, 65–67</sup>.

Ацетали глутаконового альдегида имеют две ацетальные группы, одна из которых  $\alpha,\beta$ -ненасыщенная, а другая  $\beta,\gamma$ -ненасыщенная. Экспериментально было найдено, что конденсация ацеталей глутаконового альдегида идет избирательно, только за счет  $\alpha,\beta$ -ненасыщенной ацетальной группы, а  $\beta,\gamma$ -ненасыщенная группа в реакции не участвует. Такой ход реакции согласуется с теоретическими представлениями о механизме присоединения ацеталей к винилалкиловым эфирам<sup>68, 69</sup>.

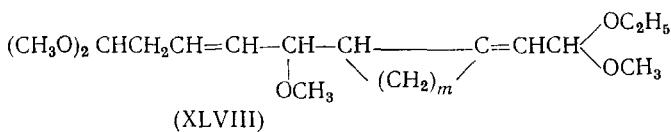
Была изучена конденсация ацеталей глутаконового альдегида<sup>70, 71</sup> с 1-метоксибутадиеном-1,3, 1-этоксипентадиеном-1,3, 1-этокси-2-метилбутадиеном-1,3 и 1-этокси-3-метилбутадиеном-1,3<sup>29, 66</sup>. Во всех случаях в результате реакции получалась смесь теломерных соединений (XLVII), легко разделяемая фракционированной разгонкой:



где  $n=1,2,3$ ;  $R=CH_3, C_2H_5$ ;  $R^1, R^2, R^3=H, CH_3$

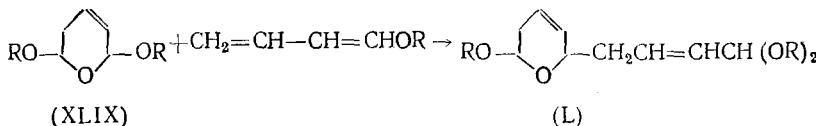
По такой схеме были получены аллоксиацетали диальдегидов, содержащих 9, 13 и 17 углеродных атомов в цепи.

При конденсации ацеталей глутаконового альдегида с 1- $\beta$ -(этоксивинил)-циклогексеном-1 и 1- $\beta$ -(этоксивинил)-цикlopентеном-1 удалось получить производные диальдегида, содержащие шестичленный ( $m=4$ ) и пятичленный ( $m=3$ ) циклы в цепи<sup>66</sup>:



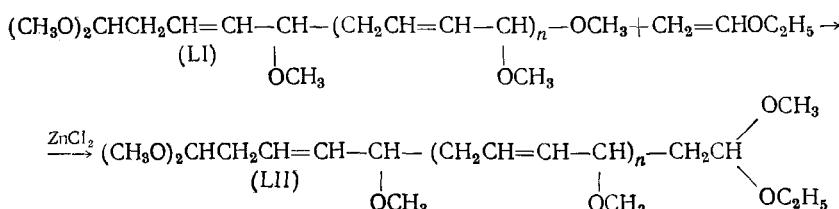
где  $m = 3; 4$

Хотя 1-алкоксицианы способны вступать в конденсацию с 2,6-диалкокси- $\Delta^3$ -дигидропиранами (*XLIX*)<sup>72</sup>, все же выход продукта конденсации (*L*) невелик (17 %)<sup>65</sup>:



где  $R = CH_3$ .

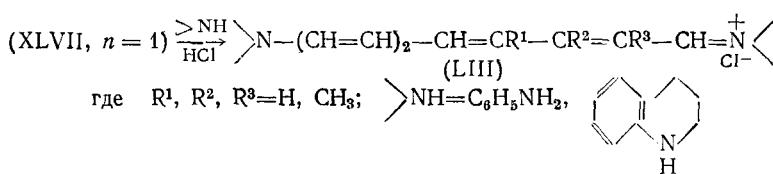
В свою очередь  $C_9$ - и  $C_{13}$ -алкоксидацетали (**LI**,  $n = 1$  и 2 соответственно), полученные конденсацией ацеталия глутаконового альдегида с 1-метоксибутадиеном, способны реагировать с винилэтиловым эфиром с образованием алкоксидацеталей (**LII**), содержащих соответственно 11 и 15 углеродных атомов в цепи. Выход **LII** при этом составляет 41—43%:



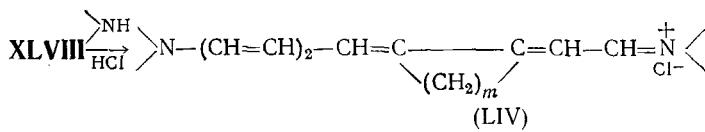
где  $n = 1, 2$ .

Рассмотренная конденсация является простым общим методом синтеза алкоксиациталей непредельных диальдегидов, содержащих 9, 11, 13, 15 или 17 углеродных атомов в цепи.

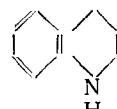
При кислотном гидролизе продуктов конденсации ацеталей глутаконового альдегида с 1-алкоксилидами (XLII,  $n=1$ ) в присутствии первичных или вторичных аминов чрезвычайно легко отщепляется также  $\delta$ -алкоксигруппа, и с очень хорошим выходом (до 80%) образуются цианины (LIII).<sup>29, 67</sup>



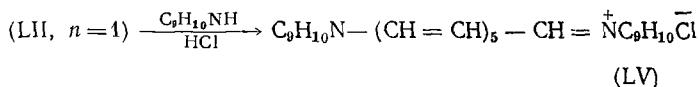
Из алкоксидацеталей (XLVIII,  $m = 4$  и 3) были получены цианины (LIV) соответственно с шестичленными и пятичленными циклами в цепи сопряжения<sup>29</sup>:



где  $m = 3; 4$ ;  $\rightarrow \text{NH}=\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,

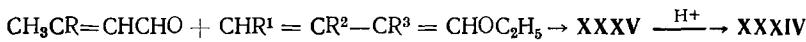


Рассмотренный способ получения цианинов был применен для синтеза ундекаметиновых соединений. Так, при обработке 1,3,7,11,11-пентаметокси-1-этоксиундекадиена-4,8 (LII,  $n=1$ ) тетрагидрохинолином в разбавленной соляной кислоте с хорошим выходом получен хлорид бис-тетрагидрохинолида ундекатетраендиля (LV)<sup>66</sup>:



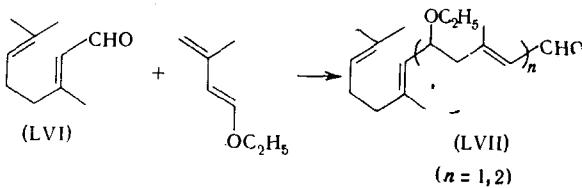
### 7. Конденсация с $\alpha,\beta$ -ненасыщенными альдегидами

В присутствии таких катализаторов, как  $\text{BF}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{COOH})_2$  1-алкоксицидиены способны легко реагировать также с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными альдегидами<sup>73</sup>. Было установлено, что при этой конденсации образуются алcoxиальдегиды (XXXV):



которые при нагревании с фосфорной кислотой легко превращаются в полиенали (XXXIV). Таким способом были получены 5-этоксицитраль, 5,9-диэтоксифарнезаль, октатриен-2,4,6-аль, 3-метилоктатриен-2,4,6-аль, додекапентаен-2,4,6,8,10-аль и дегидроцитраль<sup>73</sup>.

Цитраль (LVI) также способен вступать в эту конденсацию с образованием терпеновых соединений<sup>73</sup> (LVII):

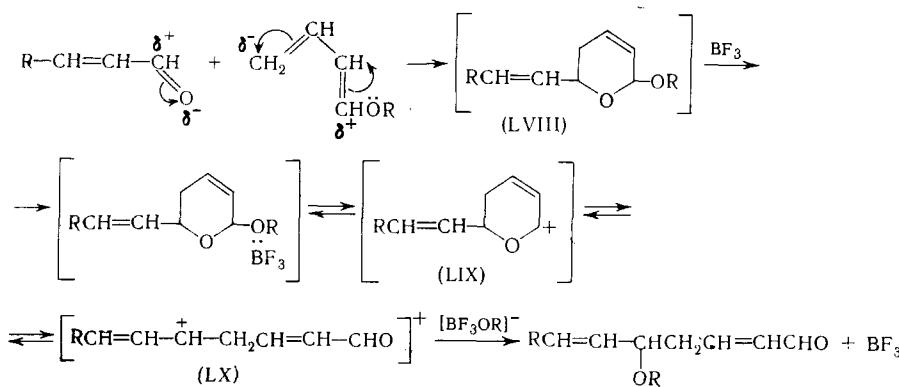


Фурфурол достаточно легко вступает в конденсацию с 1-этоксибутадиеном в присутствии указанных выше катализаторов. При этом, как и в других случаях, получается смесь теломерных алcoxиальдегидов, которые легко превращаются затем в фурилполиенали<sup>73</sup>.

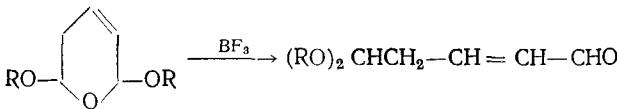
В отличие от фурфурола бензальдегид конденсируется с 1-этоксибутадиеном с большим трудом, выход продукта конденсации (5-фенил-5-этоксипентен-2-аль) составляет ~10%.

$\beta$ -Циклоцитраль, 2-метил-2,3-дигидробензальдегид, а также альдегиды жирного ряда (масляный, изовалериановый) оказались неспособными вступать в эту конденсацию<sup>73</sup>.

С нашей точки зрения, наиболее вероятно, что конденсация непредельных альдегидов с 1-алкоксицидиенами сопровождается промежуточным образованием дигидропирана (LVIII) в результате реакции типа диено-вого синтеза. Далее, при действии на LVIII кислого катализатора, например  $\text{BF}_3$ , образуется нестабильный ион карбония (LIX), который затем перегруппированывается в более стабильный  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный катион (LX). Взаимодействие LX с  $[\text{BF}_3\text{OR}]^-$  приводит к  $\delta$ -алcoxиальдегидам типа (XXXV):

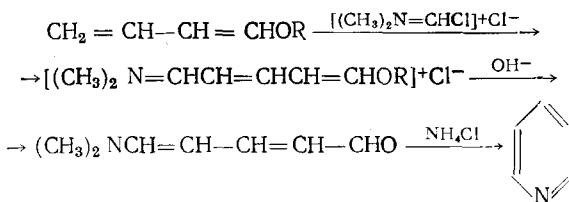


Косвенным подтверждением такого механизма является обнаруженная недавно<sup>53</sup> перегруппировка 2,6-диалкокси- $\Delta^3$ -дигидропиранов в моно-ацетали глутаконового альдегида:

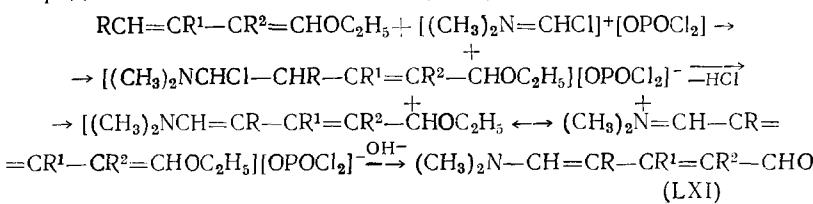


## *8. Взаимодействие с формирующими агентами*

При взаимодействии 1-алкоксибутадиенов с диметилхлорметиленаммонийхлоридом, полученным из диметилформамида и фосгена (реакция Вильсмайера — Хаака), Арнольд<sup>74</sup> наблюдал образование производных глутаконового альдегида, которые в реакционной смеси циклизуются под действием аммиачных солей в соединения пиридинового ряда. Интересно отметить, что такие же соединения образуются и в случае ацеталей кротонового альдегида и даже 1,1,3-триалкоксибутанов при действии на них формилирующего агента. Этот факт, по-видимому, можно объяснить только тем, что при взаимодействии ацеталей кротонового альдегида и 1,1,3-триалкоксибутанов с сильно электрофильным формилирующим агентом образуются промежуточные 1-алкоксидиены, которые и подвергаются формилированию<sup>74</sup>:



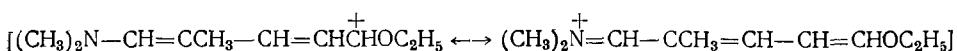
Авторы<sup>24</sup> детально изучили формилирование некоторых замещенных 1-алкоксициленов с помощью формилирующего агента из диметилформамида и хлорокиси фосфора. При этой реакции был получен ряд замещенных непредельных аминоальдегидов (LXI):



где R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>=H, CH<sub>3</sub>.

Авторы<sup>24</sup> отмечают некоторые особенности формилирования замещенных 1-алкоксицидиенов. Так, в случае 1-этокси-3-метилбутадиена-1,3 соответствующий ему аминоальдегид  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CCH}_3=\text{CHCHO}$  получить не удается. Это объясняется пространственной затрудненностью электрофильной атаки формилирующим агентом концевой  $\text{CH}_2=\text{CCH}_3$ -группы диена.

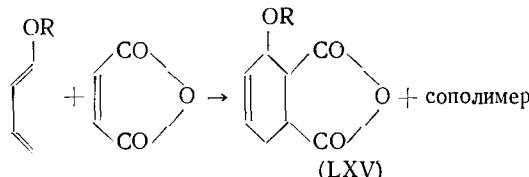
При реакции формилирующего агента с 1-этоксипентадиеном-1,3 вместо ожидаемого аминоальдегида  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CCH}_3-\text{CH}=\text{CHCHO}$  (LXII) был получен аминоальдегид  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CHCH}=\text{CCH}_3-\text{CHO}$  (LXIII), строение которого было доказано методом ЯМР. Авторы<sup>24</sup> считают, что при действии формилирующего агента на 1-этоксипентадиен-1,3 образуется нормальная для этого диена соль иона карбония:



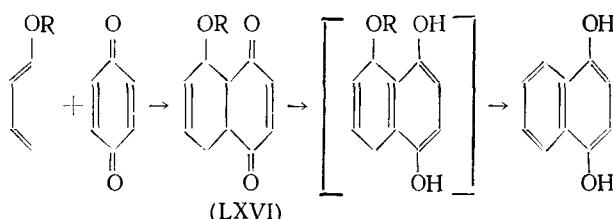
При разложении этой соли в щелочной среде первоначально образуется аминоальдегид (LXII), а также диальдегид  $\text{CHO}-\text{CCH}_3=\text{CHCH}_2\text{CHO}$  (LXIV) и диметиламин (в результате гидролиза избытка формилирующего агента). Выделяющийся диметиламин сразу же реагирует с аминоальдегидом (LXII) и диальдегидом (LXIV) с образованием изомерного катиона  $[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}=\text{CCH}_3-\text{CH}=\text{CHCH}=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2]$ , гидролиз которой дает более устойчивый LXIII.

### 9. Диеновый синтез

Диеновая конденсация 1-алкоксибутадиенов с малеиновым ангидридом изучалась в ряде работ<sup>5, 11, 15, 19, 20, 32, 75, 76</sup>. Большинство авторов<sup>5, 11, 32, 75</sup> отмечают, что эта реакция проходит весьма энергично и приводит к образованию нормального аддукта — ангидрида 2-алкокси-2,5,6-тетрагидрофталевой кислоты (LXV). Кроме того, реакция сопровождается сополимеризацией 1-алкоксицидена с малеиновым ангидридом:

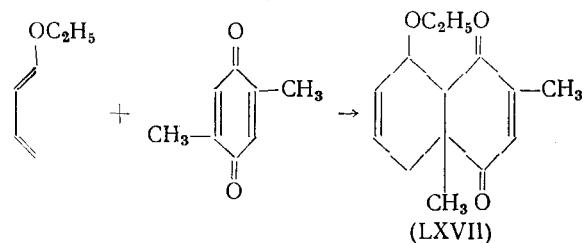


Наиболее хорошо изучены реакции 1-алкоксибутадиенов с различными хинонами. При взаимодействии 1-метокси- и 1-этоксибутадиена с *p*-бензохиноном образуются аддукты (LXVI), которые под влиянием уксусной кислоты и бромистого водорода отщепляют спирт и превращаются в 1,4-диоксинафталин<sup>77</sup>:

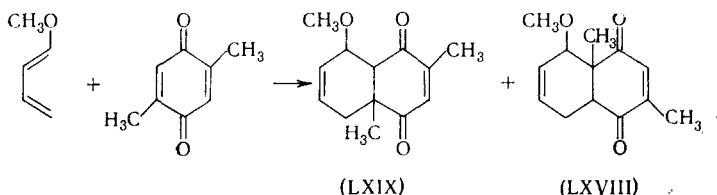


где  $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ .

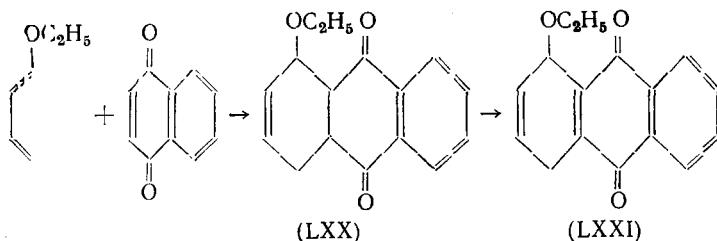
При реакции 1-этоксибутадиена с ксилохиноном<sup>78</sup> был получен только один изомер аддукта, которому без доказательства приписано строение (LXVII):



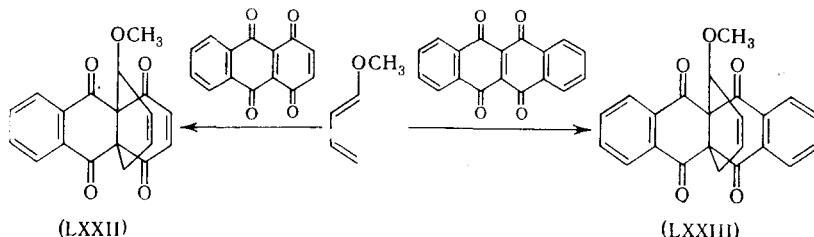
Конденсация 1-метоксибутадиена с тем же диенофилом приводит к смеси обоих структурных изомеров, причем соотношение количества «орт»- (LVIII) и «мета»-изомера (LIX) равно 10:1:



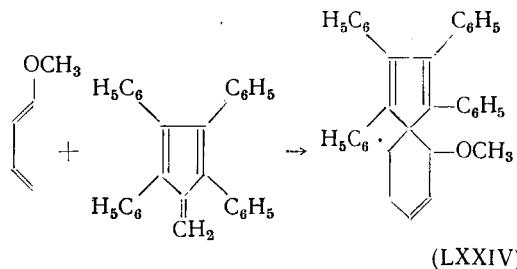
1-Этоксибутадиен легко реагирует с 1,4-нафтохиноном с образованием соединения (LXX), легко окисляющегося кислородом воздуха в производное дигидроантрахинона (LXXI)<sup>11</sup>:



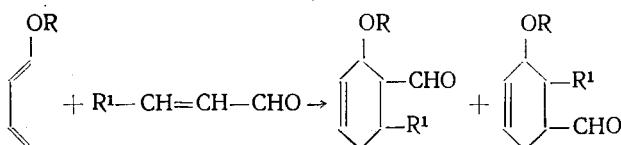
При конденсации 1-метоксибутадиена с хинизаринхиноном получено соединение (LXXII), а с тетрааценхиноном — соединение (LXXIII)<sup>79</sup>:



Конденсация 1-метоксибутадиена с тетрафенилфульвением дает аддукт (LXXIV), а при конденсации с тетрафенилпентадиеном получаются вещества, строение которых еще не выяснено<sup>80</sup>:



В ряде работ изучались диеновые конденсации 1-алкоксициденоов с несимметричными диенофилами. Вихтерле<sup>1</sup> впервые провел конденсацию незамещенных 1-алкоксибутадиеноов с акриловым и кротоновым альдегидами. При этом он предполагал, что получающиеся аддукты содержат эбо теоретически возможных изомера:

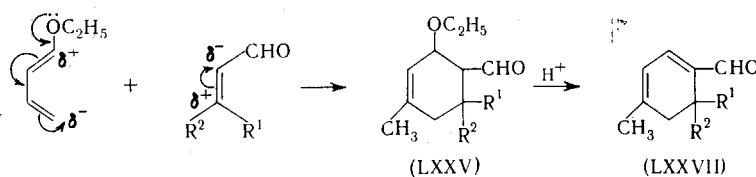


где  $R^1 = H, CH_3$ .

Однако строение полученных аддуктов не выяснялось.

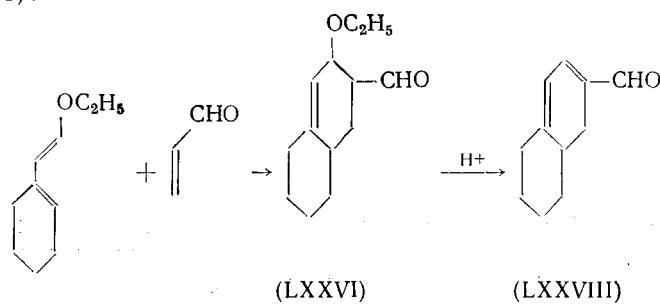
Недавно была осуществлена конденсация 1-циклогексоксибутадиена с кротоновым альдегидом<sup>5</sup>. Авторы, не приводя доказательств, считают, что полученный аддукт является 3-циклогексокси-2-метил-1,2,3,6-тетрагидробензальдегидом «мета»-аддукт).

В результате специального исследования<sup>76</sup> структурной направленности диенового синтеза 1-алкоксиленов с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными альдегидами было установлено, что конденсация 1-этокси-3-метилбутадиена с акриловым, кротоновым и  $\beta$ -метилкротоновым альдегидами приводит к образованию исключительно «ортого»-аддуктов (LXXV) в соответствии с поляризацией диена и диенофила:



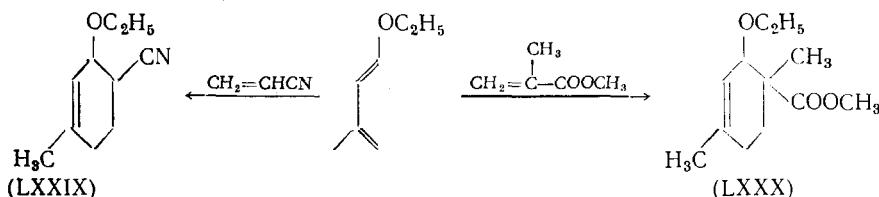
Строение продуктов (LXXV) было доказано рядом химических превращений и изучением УФ спектров.

Структурно избирательно происходит также реакция между 1-( $\beta$ -этоксивинил)-циклогексеном-1 и акролеином<sup>76</sup> с образованием соединения (LXXVI):

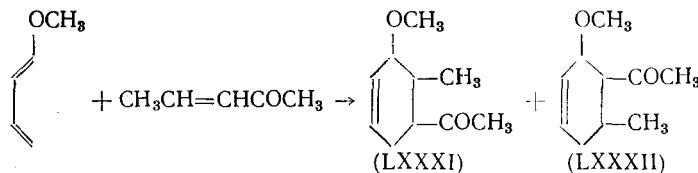


Эти реакции делают доступными циклодиолефиновые альдегиды (LXXVII) и (LXXVIII), которые другими методами получаются сложнее.

1-Этокси-3-метилбутадиен легко вступает в диеновый синтез с акрилонитрилом и метилметакрилатом с образованием нитрила 4-метил-2-этокси-1,2,5,6-тетрагидробензойной кислоты (LXXIX) и метилового эфира 1,4-диметил-2-этоксициклогексен-3-карбоновой кислоты (LXXX). В этом случае реакция также является структурно направленной<sup>76</sup>:

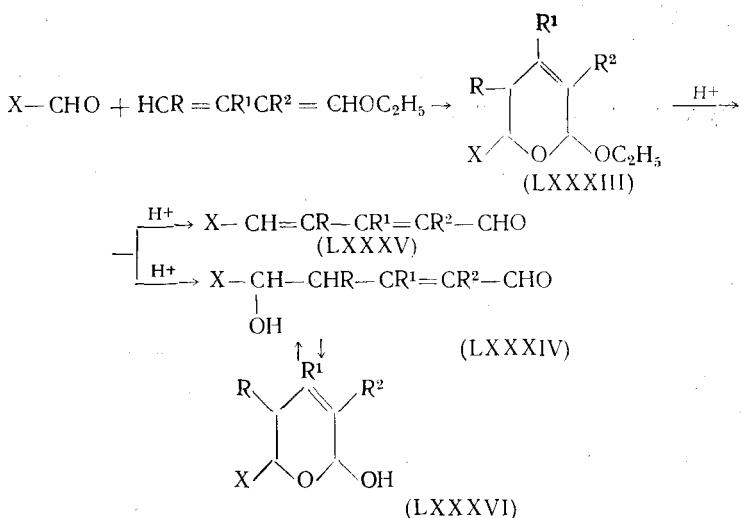


Однако конденсация метоксибутадиена с метилпропенилкетоном приводит к смеси двух возможных изомеров (LXXXI) и (LXXXII)<sup>81</sup>:



Эти изомеры разделялись фракционированной разгонкой или (менее успешно) химически на основе различной активности карбонильной группы в соединениях (LXXXI) и (LXXXII) при получении некоторых их производных.

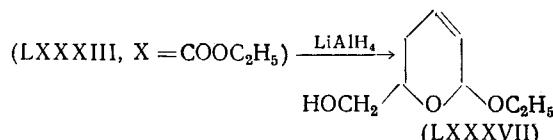
Конденсация 1-алкоксицидиенов с гетеродиенофилами пока изучена очень мало. Было показано, что 1-алкоксицидиены способны вступать в диеновый синтез с параформом<sup>82, 83</sup> и альдегидами, имеющими электроноакцепторные группы в  $\alpha$ -положении — хлоралем и эфирами глиоксиловой кислоты<sup>83</sup>. Во всех случаях реакция приводит к замещенным 2-алкокси- $\Delta^3$ -дигидропиранам (LXXXIII):



где  $X = H, CCl_3, COOC_2H_5$ ;  $R, R^1, R^2 = H, CH_3$ .

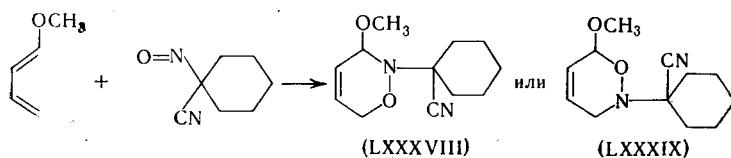
Гидролиз дигидропиранов (LXXXIII) в кислой среде в зависимости от условий реакции позволяет получать как  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные  $\delta$ -оксиальдегиды (LXXXIV), так и  $\omega$ -функционально замещенные полиеновые альдегиды (LXXXV). Соединения (LXXXIV) находятся в таутомерном равновесии с их циклическими формами (LXXXVI).

2-Этокси-6-карбоэтокси- $\Delta^3$ -дигидропиран (LXXXIII),  $X=COOC_2H_5$ ) при восстановлении алюмогидридом лития легко превращается в 2-этокси-6-оксиметил- $\Delta^3$ -дигидропиран (LXXXVII), который представляет интерес в качестве исходного продукта для получения дезоксисахаров<sup>83</sup>:



где  $R^1=R^2=R^3=H$ .

Наконец, описана конденсация 1-метоксибутадиена с нитрилом 1-нитроциклогексилкарбоновой кислоты<sup>84</sup>. Аддукт строения (LXXXVIII) или (LXXXIX) получается при этом с хорошим выходом:



## 10. Полимеризация 1-алкоксидиенов

Благодаря наличию алкооксигруппы 1-алкоксидиены достаточно сильно поляризованы и поэтому склонны главным образом к ионной полимеризации. По патентным данным<sup>85</sup>, полимеризация 1-метоксибутадиена с удовлетворительными результатами проводилась в реакторе, облицованном каолином. В качестве катализаторов применяли глину, каолин, гидросиликат и др., как в чистом виде, так и нанесенные на силикагель или активированный уголь. В качестве растворителей использовали петролейный эфир, бензол,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  и др. Этим способом были получены жидкые, вязкие и твердые полимеры. Другие авторы<sup>86</sup> полимеризацию 1-метоксибутадиена проводили с помощью катализаторов Циглера. В этом случае получался полимер кристаллической структуры, ИК спектр которого показал, что он имеет полностью *транс*-строение.

## ЛИТЕРАТУРА

- O. Wichterle, Coll. Czechosl. Chem. Comm., **10**, 497 (1938).
- A. Wohl, F. Frank, Ber., **35**, 1905 (1902).
- O. Rappens, J. prakt. Chem., (2), 157, 177 (1941).
- М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН, **114**, 1250 (1957); Авт. свид. СССР 117669 (1958).
- М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 320.
- M. H. Dugand, Bull. Soc. chim. France, **1961**, 2396.
- O. Wichterle, J. Prochazka, Chem. listy, **36**, 278 (1942).
- A. Treibs, Angew. Chemie, **60**, 289 (1948).
- P. Halbig, A. Treibs, Пат. ФРГ 857372 (1952); С. А., **52**, 5448 (1958).
- М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 510.
- W. Flraig, Lieb. Ann., **568**, 1 (1950).

12. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, В. А. Миронов, ЖОХ, **29**, 111 (1959).
13. R. H. Saunders, Ам. пат. 2573678 (1951); С. А., **46**, 4562 (1952).
14. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ЖОХ, **29**, 3692 (1959).
15. С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ЖОХ, **30**, 3276 (1960).
16. Хаттори Сабуро, Минагава Тацуя, Юдзава Ацуо, J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan, **19**, 522 (1961); РЖХим., **1962**, 24ЖК6; Яп. пат. 3215 (1959); РЖХим., **1961**, 10Л81.
17. R. I. Hoaglin, D. G. Kubler, A. E. Montagna, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5460 (1958).
18. G. Meier, Ber., **77**, 108 (1944).
19. L. Marion, Ch. G. Farmilo, Cand. J. Res., B, **25**, 118 (1947).
20. Ch. G. Farmilo, R. V. V. Nichols, Там же, **28**, 689 (1950).
21. W. O. Herrmann, E. Reiter, L. Eibel, Пат. ФРГ 932551 (1955); РЖХим., **1957**, 58594.
22. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ДАН, **117**, 823 (1957).
23. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, ЖОХ, **29**, 2079 (1959).
24. Н. Нормант, G. Martin, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1646.
25. R. I. Hoaglin, D. H. Hirsh, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3468 (1949).
26. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ЖОХ, **29**, 3683 (1959).
27. С. М. Макин, Б. К. Крупцов, В. М. Медведева, Л. Н. Смирнова, ЖОХ, **32**, 2527 (1962).
28. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, В. А. Миронов, ЖОХ, **29**, 106 (1959).
29. С. М. Макин, Докт. диссерт. МИТХТ им. Ломоносова, М., 1966.
30. G. J. Martin, J. P. Goneshard, C. r., **265** С, 121 (1967).
31. G. Struz, G. Lavielle, C. r., **261**, 2679 (1965).
32. J. Stepek, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **29**, 390 (1964).
33. J. M. Bell, R. Garrett, V. A. Jones, D. G. Kubler, J. Org. Chem., **32**, 1307 (1967).
34. A. E. Montagna, D. H. Hirsh, Ам. пат. 2905722 (1959), С. А., **54**, 2168 (1960).
35. G. J. Martin, J. P. Goneshard, M. Martin, C. r., **264** С, 794 (1967).
36. K. Dimroth, Angew. Chem., **35**, 545 (1939).
37. С. М. Макин, В. С. Судакова, ЖОХ, **32**, 3161 (1962).
38. С. М. Макин, Д. В. Назарова, Э. А. Кирсанова, Л. Н. Смирнова, ЖОХ, **32**, 1111 (1962).
39. Б. К. Крупцов, Кандид. диссерт. МИТХТ им. Ломоносова, Москва, 1960.
40. Б. А. Соколов, Г. М. Алексеева, Г. В. Дмитриева, ЖОХ, **35**, 1839 (1965).
41. W. O. Неггманн, L. Eibel, Пат. ФРГ 940293 (1956); РЖХим., **1957**, 9464 П; Англ. пат. 757907 (1956); С. А., **1958**, 1205.
42. D. Kubler, J. Org. Chem., **27**, 791 (1962).
43. С. М. Макин, Б. К. Крупцов, Вопросы химии терпенов и терпеноидов, Вильнюс, 1960, стр. 215.
44. С. М. Макин, ДАН, **138**, 387 (1961).
45. С. М. Макин, ЖОХ, **32**, 3159 (1962).
46. С. М. Макин, В. Б. Мочалин, Авт. свид. СССР 122252 (1958); Бюлл. изобр. 1959, № 17.
47. И. Н. Назаров, С. М. Макин, В. Б. Мочалин, Д. В. Назарова, ЖОХ, **29**, 3965 (1959).
48. С. М. Макин, Д. В. Назарова, ЖОХ, **32**, 1117 (1962).
49. P. Naufer, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., **1954**, 4006.
50. О. А. Шаврыгина, Д. В. Назарова, С. М. Макин, ЖОРХ, **2**, 1586 (1966).
51. С. М. Макин, О. А. Шаврыгина, Биологически активные соединения, «Наука», М.—Л., 1965, стр. 224.
52. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов, Гетероциклы в органическом синтезе (тезисы докладов), Киев, 1964, стр. 33.
53. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов, ЖОРХ, **3**, 740 (1967).
54. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ЖОХ, **28**, 2440 (1958).
55. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ДАН, **118**, 716 (1958).
56. С. М. Макин, И. Н. Рожков, ЖОХ, **31**, 3214 (1961).
57. С. М. Макин, И. Н. Рожков, В. С. Судакова, ЖОХ, **32**, 3166 (1962).
58. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ДАН, **121**, 1034 (1958).
59. Ж. А. Красная, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1160.
60. Ж. А. Красная, В. Ф. Кучеров, ЖОХ, **32**, 64 (1962).
61. С. М. Макин, И. Н. Рожков, ЖОХ, **31**, 3319 (1961).
62. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 935.
63. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, ЖОХ, **29**, 2560 (1959).
64. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, ЖОХ, **29**, 1642 (1959).

65. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов, ЖОХ, **1**, 832 (1965).  
 66. С. М. Макин, О. А. Шаврыгина, М. И. Бережная, В. М. Лихошерстов, ЖОрХ, **2**, 1349 (1966).  
 67. С. М. Макин, С. А. Хейфец, Н. В. Монич, В. М. Лихошерстов, Авт. свид. СССР 175966 (1964); Бюлл. изобр., **1965**, № 21.  
 68. С. М. Макин, В. Б. Мочалин, ЖВХО им. Менделеева, **10**, 114 (1965).  
 69. Л. А. Яновская, Изв. АН СССР, Сер. хим., **1965**, 1638.  
 70. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов, Авт. свид. СССР 168280 (1963); Бюлл. изобр., **1965**, № 4.  
 71. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов, М. И. Бережная, МОрХ, **3**, 1419 (1967).  
 72. С. М. Макин, В. М. Лихошерстов, М. И. Шелемина, ЖОХ, **34**, 1809 (1964).  
 73. Ж. А. Красная, В. Ф. Кучеров, ЖОХ, **30**, 3918 (1960).  
 74. Z. Arnold, Coll. Czechosl. Chem. Commun., **25**, 1308 (1960).  
 75. K. Ziegler, W. Flraig, G. Walling, Lieb. Ann., **567**, 204 (1950).  
 76. С. М. Макин, Б. К. Купцов, ЖОХ, **32**, 2521 (1962).  
 77. H. Euler, H. Hasselquist, Arkiv Kemi, **2**, 367 (1950); C. A., **45**, 1989 (1951).  
 78. M. I. Stein, G. Gasini, Gazz. chim. ital., **85**, 1411 (1955).  
 79. H. H. Inhoffen, H. Muxfeldt, V. Koppe, J. Heimann-Trosieu, Chem. Ber., **90**, 1448 (1957).  
 80. H. Von Euler, H. Hasselquist, G. Heushoff, A. Glasser, Chem. Ber., **86**, 969 (1953).  
 81. S. T. Young, J. R. Turner, D. S. Tarbell, J. Org. Chem., **28**, 928 (1963).  
 82. D. G. Kubler, J. Org. Chem., **27**, 1435 (1962).  
 83. О. А. Шаврыгина, С. М. Макин, ЖОрХ, **2**, 1354 (1954).  
 84. O. Wichterle, V. Gregor, Chem. listy, **51**, 605 (1954).  
 85. P. Halbig, F. Mattias, A. Freibs, Герм. пат., 726407 (1942); C. A., **37**, 6378 (1943).  
 86. R. F. Heck, D. S. Breslow, J. Polymer Sci., **41**, 521 (1959).

Московский ин-т  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова