

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.952.4+547.322

О РЕАКЦИИ РЕАКТИВА ГРИНЬЕРА
 С ВИНЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ХЛОРИДАМИ

С. А. ВАРТАНЯН, Ш. О. БАДАНЯН и З. Т. КАРАПЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

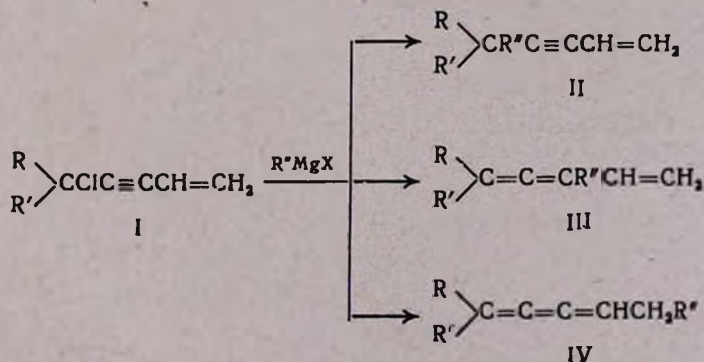
Поступило 29 IX 1967

При взаимодействии реактива Гриньяра и винилацетиленовых хлоридов I в основном происходит аномальное замещение галогена и наряду с ацетиленовыми углеводородами II образуются алленовые III и кумуленовые IV углеводороды.

Известно, что взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана с литийэтилом или литийбутилом [1] при -10 (-20°) приводит к образованию смеси соответствующих алленовых, изопропенилалленовых и кумуленовых, а с этилмагнийбромидом и фенилмагнийбромидом [2] при 60° —винилацетиленовых и алленовых углеводородов. В последнем случае авторами индивидуальные алленовые соединения не выделены. Их наличие в продуктах реакции показано окислением полученных углеводородов.

Ранее нами было показано, что при замещении хлора в хлоридах I аминами происходит ацетилен—аллен—кумуленовая перегруппировка [3]. В продолжение наших исследований интересно было изучить возможность получения кумуленовых углеводородов при замещении хлора разными радикалами с помощью реакции Гриньяра.

Установлено, что при взаимодействии этил- и фенилмагнийбромидов с хлоридом I образуются ацетиленовые II, алленовые III и кумуленовые IV углеводороды.



Строение полученных соединений доказано данными спектрального анализа и идентификацией с известными образцами.

В ИК спектре соединения II ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$) найдено поглощение при частотах 2200, 1610, 3100 $см^{-1}$, характерное для сопряженных тройной и двойной связей и незамещенной винильной группы. В спектре соединения III ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$) обнаружено поглощение аллена при 1950 $см^{-1}$ и незамещенной винильной группы при 3090 $см^{-1}$.

Соединения же IV ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$ и $R=CH_3$, $R'=C_4H_9$, $R''=C_2H_5$) отличались поглощением с сильной интенсивностью при 2060 $см^{-1}$. В последних соединениях частоты, характерные для аллена и ацетилена, не обнаружены. Кроме того, константы соединений II ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$) и IV ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$) совпадают с константами известных образцов [1, 2]. Для полной идентификации мы воспользовались методом газо-жидкостной хроматографии. Хроматограмма соединений II, III, IV ($R=R'=CH_3$; $R''=C_2H_5$) (рис. 1) показывает, что пик А соответствует винилацетилену II, пик А' — винилаллену III, а пик А'' — кумулену IV, причем их количества составляют 4, 61 и 35%, соответственно.

Попытка выделения чистых продуктов путем перегонки не увенчалась успехом. Нам удалось лишь почти в чистом виде выделить только кумуленовый углеводород, что видно из хроматограммы (рис. 2).

Все остальные соединения были идентифицированы аналогичным образом.

Хроматографическое разделение проводилось на приборе с пламенно-ионизационным детектором [4]; колонка 200×0,4 $см^{-1}$ с 4%-ным полиэтиленгликолем на рисорбе, обработанном 1%-ным КОН.

Экспериментальная часть

Взаимодействие этилмагнийбромиды с хлоридом I ($R=R'=CH_3$). К этилмагнийбромиду, приготовленному из 14,4 г (0,6 г-атома) магния и 65,4 г бромистого этила (0,6 моля) в 200 мл абсолютного эфира, при охлаждении постепенно прибавлялось 37,4 г (0,3 моля) свежеперегнанного диметилвинилэтинилхлорметана I ($R=R'=CH_3$) с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала -5° . Перемешивание при комнатной температуре продолжалось в течение 2-х часов. На следующий день реакционная смесь обрабатывалась 80 мл 5%-ной соляной кислоты при 0° . После обычной обработки получен 21 г (57,3%) вещества, кипящего при 49—60°/41—15 мм (хроматограмма, рис. 1). При повторной перегонке выделены: I фракция — 1,3 г винилацетиленового углеводорода II ($R=R'=CH_3$, $R''=C_2H_5$), т. кип. 47—51°/38 мм, n_D^{20} 1,4645 (по литературным данным т. кип. 43—44,5°/30 мм; [3], n_D^{20} 1,4630).

II фракция — 13 г в основном винилалленового углеводорода III ($R=R'=\text{CH}_3$, $R''=\text{C}_2\text{H}_5$), т. кип. $70-71^\circ/25$ мм, n_D^{20} 1,4880 и III фракция — 4,6 г почти чистого кумуленового углеводорода IV ($R=R'=\text{CH}_3$, $R''=\text{C}_2\text{H}_5$), т. кип. $59^\circ/13$ мм, n_D^{20} 1,5080 [1] (хроматограмма, рис. 2).

Аналогичным образом из 0,2 моля этилмагнийбромида и 0,1 моля метилбутилвинилэтинилхлорметана получено 12,7 г (77%) смеси продуктов II—IV ($R=\text{CH}_3$, $R'=\text{C}_4\text{H}_9$; $R''=\text{C}_2\text{H}_5$) в соотношении 5:57:48%. Из смеси выделено 1,5 г спектрально чистого кумулена IV, т. кип. $82-83^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,5010.

Из 4,8 г (0,2 г-атома) магния приготовлен этилмагнийбромид и к смеси прибавлено 19 г (0,1 моля) этилбутилвинилэтинилхлорметана. Получено 14 г (77,3%) смеси продуктов II—IV ($R=\text{C}_2\text{H}_5$; $R'=\text{C}_4\text{H}_9$, $R''=\text{C}_2\text{H}_5$) с соотношением 6:46:38%.

Взаимодействие фенилмагнийбромида с диметилвинилэтинилхлорметаном. Аналогичным образом из 0,3 г моля фенилмагнийбромида и 0,15 моля диметилвинилэтинилхлорметана получено 14,3 г (46,1%) смеси продуктов II—IV ($R=R'=\text{CH}_3$, $R''=\text{C}_2\text{H}_5$) с соотношением продуктов 10:54:36%.

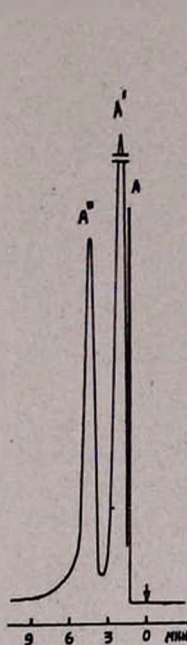


Рис. 1.

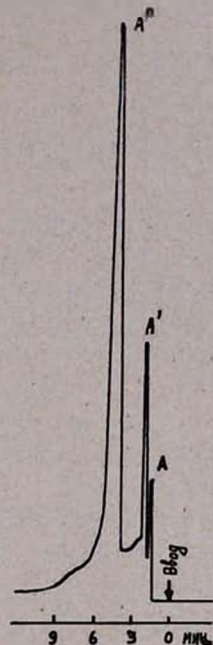


Рис. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Стадничук, В. А. Корнер, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 3279 (1964).
2. А. Н. Пудовик, Л. А. Мухамедова, ЖОХ, 21, 1472 (1951).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 307 (1962); С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 507 (1964); 19, 864 (1966); С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Бадамян, Арм. хим. ж., 21, 170 (1968).
4. J. Harbey, W. Nel, V. Pretorius, Nature, 181, 760 (1958).