

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ
 РАДИКАЛАМИ

XXVIII. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА С
 БУТЕН-2-ИЛАЛКИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

Г. М. МКРЯН, С. М. ГАСПАРЯН, Л. В. ВАРТАНЯН и В. А. БАДАДЖЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 9 VII 1974

Установлено, что взаимодействие реактива Гриньяра с бутен-2-илалкиловыми эфирами протекает по радикальному механизму.

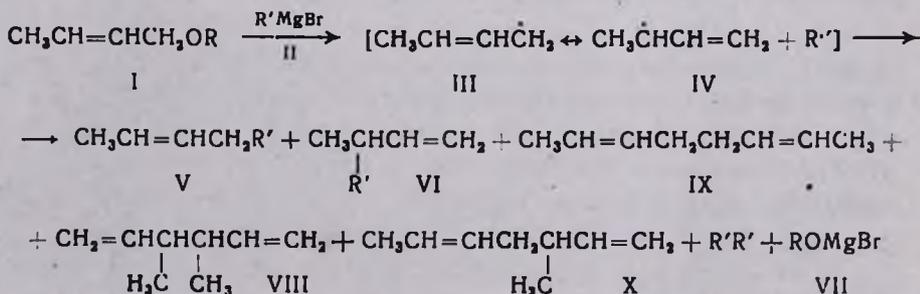
Библ. ссылок 8.

Ранее сообщалось [1,2], что при взаимодействии реактива Гриньяра с простыми эфирами, содержащими радикал с тройной связью в β,ν -положении, происходит замещение алкоксильной группы на алкильные радикалы реактива Гриньяра. Было установлено, что реакция носит радикальный характер.

В свете этих данных нас заинтересовало поведение простых эфиров с β,ν -двойной связью по отношению к реактиву Гриньяра. Хотя изучению этой реакции посвящено несколько работ, однако о ее механизме нет установленного мнения [3—5].

В настоящей работе приводятся данные, полученные при взаимодействии алкилмагнийбромидов с бутен-2-илалкиловыми эфирами.

Согласно радикальному механизму реакции [2], в данном случае должны иметь место следующие превращения:



Ia. R=C₂H₅; б. R=C₃H₁₁; IIa. R'=C₂H₅; б. R'=C₄H₉

Возможно также частичное образование продуктов диспропорционирования радикалов.

Отгон, полученный при взаимодействии 1-*n*-амилоксибутена-2 (Iб) с этилмагнийбромидом (IIа), согласно данным ГЖХ, кроме растворителя и следов непрореагировавшего исходного эфира, содержал 3-метилпентен-1 (Va), гексен-2 (VIa) и смесь VIII, IX, X, образующихся в результате рекомбинации радикалов III и IV.

Фракционированием отгона были выделены две смеси углеводородов—Va и VIa с выходом 50,5%, VIII, IX и X с выходом 16,5%, соответственно в процентном соотношении 58:42 и 21:30,5:48,5. Хроматограмма смеси веществ VIII—X совпала с хроматограммой аналогичной смеси, полученной действием магния на 1-хлорбутен-2 [6].

По-видимому, углеводороды VIII—X в последнем случае также образуются в результате радикальной реакции.

Взаимодействие Iб с IIа сопровождается выделением газообразных продуктов, ГЖХ анализ которых показал наличие этана, этилена и бутана в процентном соотношении 38:41:21. Обработкой остатка в реакционной колбе выделен амиловый спирт с выходом 78%.

При взаимодействии бутилмагнийбромида IIб с эфиром Ia в реакционной смеси наряду с углеводородами Vб, VIб и VIII—X установлено наличие продукта удвоения бутильных радикалов реактива Гриньяра—октана.

Экспериментальная часть

Идентификация и анализ продуктов реакции проводились на хроматографе ЛХМ-8МД, детектор-катарометр, колонка апиезон-L, твин-80 7%, целит-545, газ-носитель—гелий, 35—40 мл/мин.

*Взаимодействие этилмагнийбромида с 1-*n*-амилоксибутеном-2.* К раствору этилмагнийбромида, полученного из 12 г магния и 55 г бромистого этила в 75 мл абс. диамилового эфира, при перемешивании по каплям прибавлено 42,6 г 1-*n*-амилоксибутена-2 (Iб). Смесь нагревалась при 110—120° до полного прекращения выделения газа (~12 час.). Получено 2,85 л (20°/680 мм) газообразных продуктов. Затем вертикальный холодильник был заменен нисходящим и продукты реакции отогнаны. Фракционированием отгона выделено 12,7 г (50,5%) смеси Va и VIa (58:42) с т. кип. 54—64°/680 мм, идентифицированных сравнением с эталонными 3-метилпентеном-1 [7] и гексеном-2 [8], соответственно. Выделено также 2,7 г (16,5%) смеси 3,4-диметилгексадиена-1,5 (VIII), октадиена-2,6 (IX) и 3-метилгептадиена-1,5 (X) с т. кип. 95—115°/680 мм. Согласно ГЖХ, смесь содержит углеводороды VIII, IX и X в процентном соотношении 21:30,5:48,5 и идентична с аналогичной смесью VIII, IX и X, полученной реакцией 1-хлорбутена-2 с магнием (см. ниже).

Анализ выделяющихся во время реакции газообразных продуктов на хроматографе «Цвет» (колонка лукоин М-500, твин-80, ПЭГ-400 на хромосорбе, газ-носитель—гелий, $V=30$ мл/мин, $T=19-22^\circ$) показал,

что они являются смесью этана, этилена и бутана в процентном соотношении 38:41:21, идентичных с эталонными углеводородами.

Обработкой оставшейся в реакционной колбе массы выделено 20,6 г (78%) амилового спирта с т. кип. 133—135°/680, n_D^{20} 1,4062.

Взаимодействие бутилмагнийбромиды с 1-этоксипутеном-2. При взаимодействии IIб с Ia в условиях, аналогичных вышеуказанным, в хроматограмме отгона обнаружены соответствующие пики Vб, VIб, VIII, IX, X и октана. Углеводороды VIII, IX, X и октан идентифицированы сравнением с эталонными соединениями.

Взаимодействие 1-хлорбутена-2 с металлическим магнием. К 8 г магния в 50 мл кипящего сухого эфира в присутствии нескольких капель бромистого этила прикапано 27 г 1-хлорбутена-2. Смесью перемешивалась 5 час. Выделенный после обычной обработки органический слой (по ГЖХ) содержал смесь VIII, IX и X [6] в процентном соотношении 20,5:24,5:55. Перегонкой выделено 22 г (66%) смеси углеводородов VIII, IX, X с т. кип. 101—115°/680 мм.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXVIII. ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎ ԵՎ ԱԼԿԻԼ-2-ՐՈՒՏՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՅԻ ՌԵՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Լ. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱԴԱԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ Գրինյարի ռեակտիվի և բուտեն-2-իլալկիլ եթերների փոխազդեցության ժամանակ գոյանում են բուտեն-2-իլ, երկր.-բուտեն-1-իլ և ալկիլ(Գրինյարի ռեագենտից առաջացած)ռադիկալների փոխարկումներից սպասվող բոլոր հնարավոր միացությունները:

THE CHEMISTRY OF ETHERS CONTAINING UNSATURATED GROUPS

XXVIII. STUDY OF GRIGNARD REACTION WITH BUTENE-2-YLALKYL ETHERS

G. M. MKRIAN, S. M. GASPARIAN, L. V. VARDANIAN and V. H. BADAJIAN

It has been shown that as a result of the Grignard reactions with butene-2-ylalkyl ethers all the possible recombination products of butene-2-yl, isomeric sec. Butene-1-yl and alkyl (from Grignard reagent) radicals are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- 1 Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян, Арм. хим. ж., 19, 37 (1966); Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОРХ, 3, 808 (1967); Арм. хим. ж., 21, 124 (1968).

2. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, А. А. Назарян, ЖОрХ, 6, 912 (1970); Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, ЖОрХ, 8, 1397 (1972); Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Доклады IV Всесоюзн. конференции по химии ацетилена, I, 110 (1972).
3. A. Luttinghaus, G. V. Saaf, K. Hanschild, Ber., 71, 1673 (1938); A. Luttinghaus G. V. Saaf, E. Sucher, G. Borth, Ann. chim., 557, 46 (1947).
4. R. J. Miltzer, J. A. King, J. Am. Chem. Soc., 75, 1355 (1953).
5. C. M. Hill, L. Haynes, D. E. Simons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 75, 5408 (1953); C. M. Hill, D. E. Simmons, M. E. Hill, J. Am. Chem. Soc., 77, 3889 (1955).
6. A. L. Hanne, H. Chanan, A. Turk, J. Am. Chem. Soc., 63, 3474 (1941).
7. M. H. Rissegheem, Bull. soc. chim. Belg., 39, 349 (1930); [C. A., 24, 5716 (1930).
- 8 Вейганд-Хельгстаг, Методы эксперимента в орг. химии, М., 1969, стр. 672.