

ПОЛУЧЕНИЕ РЕАКТИВОВ ГРИНЬЯРА В 4-МЕТИЛ- α -ДИ- ГИДРОПИРАНЕ И 4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНЕ

А. А. ГЕВОРКЯН, П. И. КАЗАРЯН и С. В. АВАКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VII 1977

В связи с успешным получением реактивов Гриньяра в тетрагидрофуране различными группами исследователей был испробован ряд других циклических эфиров. Было показано, что дигидропиран, 2-этокситетрагидрофуран, тетрагидрофурфуриловый эфир также являются хорошими растворителями для получения реактивов Гриньяра.

В этом отношении определенный интерес представляли 4-метил- α -дигидропиран и 4-метилентетрагидропиран [1].

Нами показано, что эти соединения, как и их смесь, являются эффективными растворителями для проведения реакции алкилгалогенидов с магнием. В результате получают магнийорганические соединения с выходом 97% (по титрованию).

Достоверность образования магнийорганических соединений проверена разложением метилмагнийиодида до метана с идентификацией (со стандартом) последнего при помощи ГЖХ.

Реактивы Гриньяра, правда, более вяло, получают и в 4,4-диметил-1,3-диоксане, являющемся, как и МТГП и МДГП, многотоннажными продуктами производства изопрена [1].

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проведен на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 200 см, наполненной силикагелем. Скорость газа-носителя (гелий) 25 мл/мин. Температура хроматографирования 100°.

К 2,5 г активированной магниевой стружки (йод или дибромэтан) при комнатной температуре прикапывают раствор 0,1 моля алкилгалогенида в 100 мл МДГП (или МТГП). Сразу начинается реакция. Если реакционную смесь не охлаждать, то температура среды в зависимости от применяемого алкилгалогенида может достигнуть 60—100°. Температуру поддерживают около 35° и по завершении прибавления алкилгалогенида реакционную смесь нагревают еще минут 30—40 и титруют [2]. Следует отметить, что почти весь магний растворяется и образуется прозрачный раствор.

Выходы синтезированных магнийорганических соединений приведены в таблице.

Таблица

Магнийорганические соединения в МДГП и МТГП

Галогенпроизводное	МДГП, мл	Выход, %	МТГП, мл	Выход, %
CH_3I	100	97,5	100	96,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	100	88,0	100	82,0
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	100	75,0	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	100	20,0	100	25,0
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	80	20,0	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	100	72,0	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{CClC}\equiv\text{CCCH}=\text{CH}_2^*$	100	76,3	—	—

* Строение реактива Гриньяра не установлено.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд «Химия», Л., 1973.
2. Методы элементоорганической химии, Изд. АН СССР, М., 1963.