

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1+547.32

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXV. РЕАКЦИИ РЕАГЕНТА ГРИНЬЯРА, ПРИГОТОВЛЕННОГО
НА ОСНОВЕ ХЛОРОПРЕНА

А. А. ПАШАЯН, С. А. ВОРСКАНЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1980

Разработан метод синтеза непредельных углеводородов, спиртов и эфиров при помощи реагента Гриньяра, полученного на основе хлоропрена.

Библ. ссылок 7.

Известно, что 4-хлор-1,2-бутадиен в определенных условиях образует 2-(1,3-бутадиенил)магнийхлорид [1]. Последний получается также непосредственно из хлоропрена в присутствии хлористого цинка [2, 3]. В [4] сообщено, что указанный реагент Гриньяра вступает в реакцию с оксиранами и карбонилсодержащими соединениями с образованием смеси алленовых и диеновых спиртов.

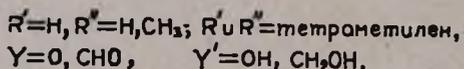
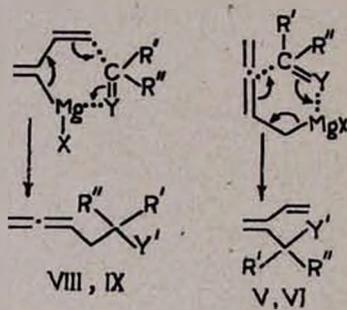
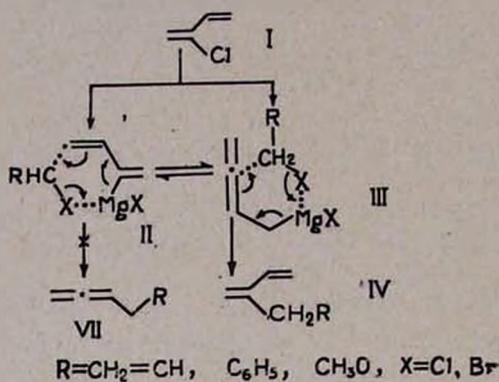
Наши исследования показали, что хлоропрен гладко реагирует с магнием в присутствии каталитического количества хлористого цинка и йода в тетрагидрофуране. Нам не удалось в условиях [2] получить реагент Гриньяра из хлоропрена. Оказалось, что нет необходимости проводить в инертной атмосфере изготовление 1,3-бутадиенил-2-магнийхлорида и его взаимодействие с различными электрофилами—галогенидами аллильного и бензильного типа, хлорометилловыми эфирами, карбонилсодержащими соединениями, α -оксиранами.

Данные ИК спектров: 890 ($=\text{CH}_2$), 910, 990, 1585, 1600, 3070 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{CCH}=\text{CH}_2$) показывают, что комплекс Гриньяра в основном находится в диеновой форме (II). Это обусловлено тем обстоятельством, что, по сравнению с мезомерным алленильным изомером III, в диеновой форме sp^2 гибридизированный углерод несет большую часть заряда, поскольку в этом случае электронная пара сможет занять орбиталь с большим s -характером.

Интересно, что реакция указанного комплекса Гриньяра с вышеперечисленными электрофилами приводит к диеновым углеводородам IV,

спиртам V и VI, соответственно. Однако последние частично загрязнены алленовыми изомерами VIII, IX. Важно и то, что путем обычной перегонки можно выделить диеновые соединения до 97—99% чистоты.

Исходя из приведенного, а также данных [5, 6], среди возможных альтернативных схем химизм изученных реакций можно представить следующим образом:



Строение всех синтезированных соединений установлено исходя из их ИК и ПМР спектров, а также идентификацией с известными образцами [4]. Следует отметить, что после завершения и оформления нашей работы в печати появилось сообщение, в котором описано получение реагента Гриньяра из хлоропрена в атмосфере азота с применением других приемов инициирования и его взаимодействие с карбонилсодержащими соединениями и оксиранами [7].

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе ЛХМ-8МД модели 3, колонка 2 м × 3 мм, заполненная хроматоном N-AW (0,160—0,200 мм), предварительно обработанным кислотой и пропитанным 5% SE-30, и на «Хром-4» с пламенным ионизационным детекто-

ром, колонка длиной 1,2 м, заполненная хроматоном W, пропитанным 15% ПЭГ-20000. Газ-носитель—гелий (40—60 мл/мин), при 50—120°.

ИК спектры снимались на приборе UR-20 (в тонком слое), спектры ПМР—на приборе «Perkin-Elmer R-12в» с рабочей частотой 60 МГц. Внутренний стандарт ГМДС.

Взаимодействие хлоропрена с магнием. 1—2 кристаллика иода и 2,4 г (0,1 моля) магниевых стружек нагреты до появления фиолетовых паров. После этого добавлено 0,5 мл из отвешенных 0,1 моля хлоропрена. Через 3—5 мин в колбу влито 10 мл тетрагидрофурана и каталитическое количество сухого расплавленного хлористого цинка. После начала реакции, которое определялось по характерному помутнению раствора, заметному при остановленной мешалке, добавлялись 40 мл тетрагидрофурана и медленно при перемешивании остальной хлоропрен. Скорость прикапывания последнего регулировалась таким образом, чтобы реакционная смесь слабо кипела. Хлоропрен прикапывался в течение 30 мин. Реакционная смесь перемешивалась еще 2 ч при 55—60°. Окончание реакции определялось по полному растворению магния.

Взаимодействие реагента Гриньяра: а) с бензилхлоридом. К реагенту Гриньяра, полученному из 0,1 моля хлоропрена и 0,1 г-ат магния, добавлялось 0,2 г (0,002 моля) хлористой меди и при 20° прикапывалось 12,6 г (0,1 моля) хлористого бензила. Температура реакционной смеси повысилась до 55°, при этой температуре перемешивание продолжалось 30 мин, затем при 20° в течение 3 ч. Реакционная смесь охлаждалась до -10° и по каплям прибавлялось 15 мл насыщенного раствора хлористого аммония. Содержимое колбы экстрагировалось эфиром и промывалось водой. Эфирный экстракт высушивался над $MgSO_4$ и после отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Получено 6,7 г (46,5%) 2-бензил-1,3-бутадиена (IV, $R=C_6H_5$), т. кип. 87°/14 мм, n_D^{20} 1,5410, d_4^{20} 0,8751. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,24 уш (CH_2), 4,5—5,1 м (4H, $2CH_2$), 6,15 квд ($CH=CH_2$, J_{trans} 17,8 Гц, J_{cis} 10,4 Гц), 6,96 (C_6H_5). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 705, 745, 880, 910, 995, 1495, 1590, 1615, 3010, 3065, 3090 ($H_2C=CCH=CH_2$ и аром.). Найдено %: С 91,35; Н 8,3. $C_{11}H_{12}$. Вычислено %: С 91,67; Н 8,33.

б) С аллилбромидом. К смеси 0,1 моля реагента Гриньяра и 0,2 г (0,002 моля) хлористой меди прибавлялось 12,1 г (0,1 моля) аллилбромида с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала -30°. Наблюдалась сильная экзотермия. При этой температуре смесь выдерживалась 1 ч, затем при 20° в течение 3 ч. После обычной обработки получено 2,5 г (30,0%) 2-винил-1,4-пентадиена (IV, $R=CH=CH_2$), т. кип. 76°/680 мм, n_D^{20} 1,4774. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,95 д. т (2H, CH_2 , $J=6,2$ Гц), 4,9—5,4 м (6H, $3CH_2$), 5,83 м ($CH_2CH=CH_2$, J_{trans} 17,2 Гц, J_{cis} 9,3, J 6,7 Гц), 6,35 квд ($CH=CH_2$, J_{trans} 17,0, J_{cis} 10,7 Гц). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 890, 910, 990, 1600, 1645, 3090 ($CH=CH_2$). Найдено %: С 89,16; Н 10,67. C_7H_{10} . Вычислено %: С 89,36; Н 10,64.

в) С окисью этилена. К реагенту Гриньяра, полученному из 0,1 моля хлоропрена, прибавлялось 4,4 г (0,1 моля) окиси этилена с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 0°. Смесь выдерживалась 1 ч при этой температуре и при 20° в течение 3 ч. После обработки выделено 4,9 г (50,0%) 3-метилен-4-пентен-1-ола (VI), т. кип. 66°/18 мм, n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 0,8777. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,44 т (CH₂, J 7,1 Гц), 3,68 т (CH₂OH, J 7,1 Гц), 3,9 с (ОН), 4,9—5,4 м (4Н, CH₂), 6,35 квд (CH=CH₂, J_{транс} 17,3, J_{цис} 10,7 Гц). По [4] т. кип. 68°/23 мм.

г) С ацетальдегидом. Аналогично из 4,4 г (0,1 моля) ацетальдегида получено 3-метилен-1-пентен-4-ола (V, R'=H, R''=CH₃), т. кип. 63°/28 мм, по лит. данным [4, 7], 60°/25 мм, n_D^{20} 1,4745, d_4^{20} 0,8903. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,5 д (CH₃, J 6,1 Гц), 3,66 с (ОН), 4,39 уш. квд (CHОН), 4,8—5,4 м (4Н, 2CH₂), 6,17 квд (CH=CH₂, J_{транс} 17,75, J_{цис} 10,4 Гц).

д) С метилхлорметиловым эфиром. В условиях, описанных для опыта в), из 8,05 г (0,1 моля) метилхлорметилового эфира получено 2,5 г (25,9%) 2-метоксиметил-1,3-бутадиена (IV, R=CH₂O), т. кип. 76°/680 мм, n_D^{20} 1,4774, ПМР спектр, δ , м. д.: 3,32 с (3Н, OCH₃), 4,1 с (2Н, =CCH₂O), 4,95—5,5 м (4Н, 2CH₂), 6,35 квд (CH=CH₂, J_{транс} 17,5, J_{цис} 10,4 Гц). ИК спектр, ν , см⁻¹: 880, 910, 995, 1590, 1620, 3060, 3095 (CH₂=CCH=CH₂), 1095—1120 (СОС). Найдено %: С 79,27; Н 10,20. С₆Н₁₀О. Вычислено %: С 73,47; Н 10,20.

е) С циклопентаном. Из 0,1 моля магния и 0,1 моля хлоропрена получен реагент Гриньяра, к которому прибавлялось 8,4 г (0,1 моля) циклопентанона при 20°. Температура реакционной смеси поднялась до 55° и при этой температуре перемешивание продолжалось 2 ч, затем при 20° 1 ч. После гидролиза выделено 4,2 г (30,2%) 2-(1-гидроксициклопентил)-1,3-бутадиена (V, R' и R''=тетраметилен), т. кип. 89°/15 мм, n_D^{20} 1,5009, d_4^{20} 0,9375. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,75 м (CH₂)₄, 2,90 с (ОН),

5,09 д. д. $\left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)$, J_{цис} 10,41, J_{зем} 2,3 Гц), 5,15 (=CH₂), 5,52 д. д.

$\left(\text{HC}=\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right)$, J_{транс} 17,5, J_{зем} 2,3 Гц), 6,35 квд (CH=CH₂, J_{транс} 17,5,

J_{цис} 10,4 Гц). ИК спектр, ν , см⁻¹: 880, 920, 1000, 1605, 1620, 3010, 3095 (CH₂=CHC=CH₂), 3300—3500 (ОН). Найдено %: С 78,10; Н 10,20. С₉Н₁₀О. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14.

ж) С параформальдегидом. Аналогично (е) из 3 г (0,33 моля) параформальдегида получено 2,1 г (25,0%) 2-метилен-3-бутен-1-ола (V, R'=R''=H), т. кип. 55°/18 мм, n_D^{20} 1,4853, d_4^{20} 0,8749. ПМР спектр, δ , м. д.: 4,10 с (ОН), 4,23 т (CH₂OH, J 1,1 Гц), 4,9—5,4 м (4Н, 2CH₂), 6,34 квд (CH=CH₂, J_{транс} 17,9, J_{цис} 10,4 Гц). По [3] т. кип. 42—43°/10 мм. Во всех случаях образуется смолистый остаток от 2 до 3 г.

ՀՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXV. ՔՂՈՐՈՊՐԵՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԱՏԱՑՎԱԾ ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԳԵՆՏԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Ա. Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Ս. Ա. ՈՐՍԿԱՆՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ Ե Շ. Շ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Քլորոպրենից ստացված Գրինյարի ռեագենտի հիման վրա մշակվել է շահագեցած ածխաջրածինների, սպիրտների և եթերների ստացման եղանակ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXV. REACTIONS OF THE GRIGNARD REAGENT OBTAINED ON THE BASIS OF CHLOROPRENE

A. A. PASHAYAN, S. A. VORSKANIAN, J. A. CHOBANIAN
and Sh. O. BADANIAN

A method of synthesis of unsaturated carbohydrates, alcohols, and ethers has been elaborated with the help of the Grignard reagent obtained on the basis of chloroprene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. A. Aufdermush, Jr., J. Org. Chem., 29, 1994 (1964).
2. Н. Т. Султанов, С. Д. Мехтиев, Т. Г. Эфендиева, Ш. Ю. Хабжаева, М. А. Алиева, Авт. свид. СССР № 280476 (1970); [С. А., 74, 142040 (1971)].
3. Пат. США 640296; 1978, РЖХ, 1979, 4Н26П.
4. К. Kondo, S. Dabashi, M. Matsumoto, Chem. Lett., 1976, 1077, РЖХ, 1977, 15Ж156
5. Ш. О. Баданян, А. А. Пашоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 33, 38 (1980).
6. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, С. К. Вардапетян, Арм. хим. ж., 33, 130 (1980).
7. S. Nunomoto, I. Jamashita, J. Org. Chem., 44, 4788 (1979).