

p-ЭФФЕКТ СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ В РЕАКЦИЯХ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

РЕГИОСЕЛЕКТИВНОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ЭФИРОВ 3-МЕТИЛ-3-ХЛОРПЕНТАДИОЛОВ-1,5

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

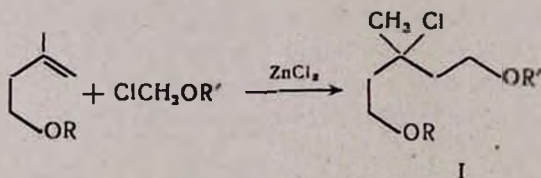
Поступило 6 III 1981

Показано, что при дегидрохлорировании γ -хлорэфиров I в основном образуются эфиры III и IV независимо от электронных и стерических характеристик R и R'.

Табл. 2, библи. ссылок 6.

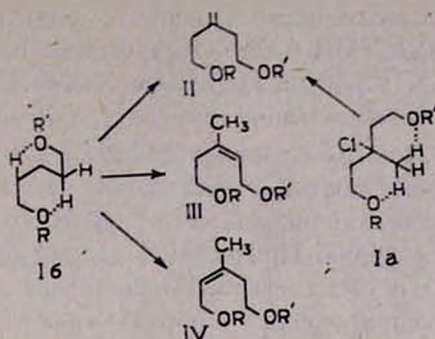
Недавно было показано, что при прогнозировании региоселективности элиминирования, кроме индукционного и электронного, следует учитывать также действующий через пространство *p*-эффект соседней группы [1]. Аналитический обзор литературы показывает, что хотя круг реакций, контролируемых *p*-эффектом, довольно широк, многие вопросы приложения и ограничения эффекта остаются все еще не раскрытыми.

С учетом вышесказанного и в продолжение наших работ [1, 2] мы осуществили присоединение α -хлорэфиров к эфирам металлалкарбинола [3] по схеме



R, R' I: а. C₄H₉, CH₃; б. C₃H₅, CH₃; в. *изо*-C₃H₇, CH₃; г. C₄H₉, C₄H₉;
 д. CH₃, C₄H₉; е. CH₃, CH₃.

и исследовали региоселективность элиминирования хлористого водорода из ряда диэфиров 3-хлор-3-метилпентандиолов-1,5 (I). Интересно было выяснить, увеличится ли давление на метильные протоны (и соответственно количество 1-алкенов II) при наличии в молекуле двух *p*-электронных центров (конформация Ia) или же в таких молекулах возобновляется действие правила Зайцева (конформация Ib).



Строение олефинов II—IV установлено исходя из данных элементного анализа, ИК и ПМР спектров, а для определения их соотношения использована совокупность ИК, ПМР и ГЖХ данных.

В ИК спектрах II—IV имеются характерные для олефинов II—IV поглощения при 1650, 1680 и 3080 см^{-1} (слабой интенсивности). В ПМР спектрах соединений IIa и IIб непосредственное сравнение интегральных интенсивностей сигналов $=\text{CH}_2$ и $=\text{CH}$, а также $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{C}$ и $=\text{CH}_2$ показывает, что количество изомера II составляет 20%, а сумма изомеров III и IV—80%.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что дегидрохлорирование в основном приводит к образованию олефинов III и IV (соотношение II: (III+IV) $\approx 2:8$). Встречный синтез олефинов III и IV и их ГЖХ идентификация с продуктами, полученными из аддуктов изопрена и α -хлорэфиров по [4], а также попытка определения этим путем соотношения III: IV не дали достоверных результатов. Поэтому пришлось искать другие пути определения соотношения III и IV в смеси олефинов II—IV, т. к. оно позволило бы выяснить, каким образом электронные и стерические факторы радикалов R и R' влияют на региоселективность дегидрохлорирования I.

С этой целью нами проведено дополнительное исследование: смесь олефинов II—IV подвергнута действию хлористого ацетила в присутствии хлорного олова. При этом удалось показать, что олефины III и IV аналогично простым аллиловым эфирам [5] расщепляются с образованием смеси ацетатов низкокипящих спиртов, количественное соотношение которых удается легко и безошибочно определить газохроматографически, и, таким образом, судить о соотношении III: IV в смеси II—IV.

Было установлено, что при дегидрохлорировании I, действительно, в основном получают олефины III и IV, а соотношение их заметно не зависит от стерических или электронных характеристик радикалов R и R'—во всех случаях образуется почти эквимольное количество олефинов III и IV.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 Гц в CCl_4 (внутренний стандарт—TMC).

Чистоту и идентичность синтезированных продуктов определяли ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром на 2 и 3 м колонках с 15%, 10% ПЭГ-20М и 5% SE-30 на хроматоне N-AW-HMDS, скорость газаносителя (гелий) 40—60 мл/мин, температура 70—170°.

Синтез эфиров 3-метил-3-хлорпентандиолов-1,5 (I). В охлаждаемую до 0—+5° колбу помещают 0,1 моля эфира метилликарбинола, 1,5—0,5% от веса метилликарбинола свежеплавленного, растертого в порошок $ZnCl_2$, и 10 мл эфира. При перемешивании прикапывают раствор 0,1 моля хлорэфира в 10 мл эфира. Перемешивают реакционную массу при комнатной температуре еще 3 ч, обрабатывают 5% раствором K_2CO_3 , экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$. Разгонкой в вакууме выделены эфиры (I), некоторые физико-химические константы и данные элементного анализа которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Эфиры 3-метил-3-хлорпентандиола-1,5 (I)

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C./мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %		Cl, %	
					найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
а	54	125—131/12	1,4442	0,9789	59,88	59,33	10,45	10,33	15,62	15,96
б	52	90—92/11	1,4453	0,9815	55,35	55,53	9,48	9,77	18,03	18,25
в	33	102—108/12	1,4531	0,9898	58,01	57,55	9,96	10,07	16,90	17,03
г	56	102—104/2	1,4462	0,9505	63,72	63,51	10,95	10,96	13,05	13,42
д	68	95—96/4	1,4440	0,9788	59,60	59,33	10,86	10,33	15,31	15,96
е	63	83—85/11	1,4460	0,9825	52,89	53,19	9,25	9,42	19,37	19,67

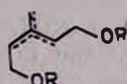
Дегидрохлорирование эфиров 3-метил-3-хлорпентандиолов-1,5. К метилату натрия, полученному из 4,6 г натрия и 35 мл метанола, нагретому до 60—70°, при перемешивании медленно прикапывают 0,05 моля эфира 3-метил-3-хлорпентандиола-1,5. Нагревание продолжают еще 6 ч. Реакционную массу упаривают досуха, остаток растворяют в воде, экстрагируют эфиром, высушивают над $MgSO_4$. Разгонкой в вакууме выделяют смеси олефинов II—IV, некоторые характеристики которых приведены в табл. 2. В спектре ПМР олефинов II—IV наблюдаются два синглетных сигнала для $OSCH_3$ группы с приблизительно одинаковой интенсивностью при 3,21 и 3,25 м. д. (с), при 3,87 м. д. (уш. д) для $OSCH_2$ изомеров III+IV, при 4,76 м. д. (м), для $=CH_2$ изомера II, при 5,35 м. д. (уш. т) для $=CH$ изомеров III+IV.

Расщепление смеси олефинов II—IV под действием хлористого ацетила, 0,5 мл смеси олефинов (расщеплению были подвергнуты олефины а, б, г, е) помещают в пробирку, охлаждаемую льдом, и прикапывают 0,6 мл смеси хлористого ацетила и каталитического количества $SnCl_4$. К потемневшей смеси через 15—20 мин прикапывают несколько капель

триэтиламина, декантируют и подвергают хроматографированию. Соотношение ацетатов низкокипящих спиртов было определено методом абсолютной калибровки [6].

Таблица 2

Олефины II-IV



Соединение	Выход, %	Интервал кипения, °C/мм.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		H, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
а	77	103,5—107,11	1,4445	0,9286	70,23	70,97	11,54	11,83
б	41	76—79/12	1,4370	0,8986	68,21	68,35	11,56	11,39
в	—	92—104,11	—	—	69,55	69,77	11,70	11,63
г	75	84—86/2	1,4430	0,8801	73,96	73,68	12,14	12,28
д	86	105—107/13	1,4392	0,8845	70,38	70,97	11,50	11,83
е	80	64—68,13	1,4365	0,9032	66,23	66,66	10,95	11,11

ՀԱՐԵՎԱՆ ԽՄԲԻ *p*-ԷՖԵԿՏԸ ԷԼԻՄԻՆԱՑԻԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

3-ՄԵԹԻԼ-3-ՔԼՈՐՊԵՆՏԱՆ-1,5-ԴԻՕԼՆԵՐԻ ՌԵԳԻՈՍԵԼԵԿՏԻՎ ԴԵՀԻԿԼՈՐԱՑԻԱՆՄԸ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Փ. Ի. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Հ. Վ. ԱՎԱԳՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 3-մեթիլ-3-քլորպենտանդիոլների-1,5 եթերների դեհիդրոքլորացումը հիմնականում ընթանում է մեթիլ տեղակալված շհագեցած եթերների առաջացումով, անկախ տեղակալիչների էլեկտրոնային և տարածական բնութագրերից:

THE P-EFFECT OF A NEIGHBOURING GROUP IN ELIMINATION REACTIONS

REGIOSELECTIVE DEHYDROCHLORINATION OF 3-METHYL-3-CHLOROPENTANE-1,5-DIOL ETHERS

A. A. GUEVORKIAN, P. I. KAZARIAN and O. V. AVAKIAN

It has been shown that the dehydrochlorination of 3-methyl-3-chloropentane-1,5-diol ethers forms predominantly methylsubstituted unsaturated ethers, independent of the electronic or steric nature of the substituents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 32, 57 (1979).
2. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1033 (1976).
3. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, О. В. Авакян, Г. А. Паносян, Арм. хим. ж., 33, 996 (1980).
4. А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956), С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Ф. В. Данелян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 63 (1962).
5. А. А. Геворкян, С. М. Косян, Дж. И. Гезалян, Арм. хим. ж., 31, 430 (1978).
6. Л. А. Коган, Количественная газовая хроматография, Изд. «Химия», М., 1975.