

ность обжига сокращалась до 3 ч. Данные рентгенфазового анализа на содержание свободного оксида свинца указывали на полноту синтеза твердых растворов как ЦТС, так и СНС.

Следует отметить, что метод твердофазной реакции, который может заменить гидроксополимерный метод, обладает существенными недостатками: высокая температура синтеза и спекания сегнетокерамики, неизбежная неоднородность в распределении микропримесей и разброс свойств. К тому же, как можно видеть из таблицы, при твердофазном синтезе количество нежелательной пирохлорной фазы составляет 13%, а при гидроксополимерном методе—4%.

При гранулометрическом исследовании порошков, полученных гидроксополимерным методом, использовался автоматический счетчик-анализатор изображений микрообъектов «Quantimet—720» (Англия), доля мелкопорошковой фракции (частиц размером 0,4... 2,0 мкм) составляла более 94%.

Удельная поверхность порошков для получения сегнетокерамики ЦТС и СНС составляла $8... 12 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$ в зависимости от условий осаждения гидроксополимеров и от температуры обжига шихты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В. Н., Волик Н. Н., Коледова Т. Н., Селин А. А., Ухлинов Г. А. — Проблемы разработки и применения материалов электронной техники. М., 1984, 100 с.

Армянский химический журнал, т. 41, № 11, стр. 708—711 (1988 г.)

УДК 547.1+547.32

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХЛIII. РЕАКЦИИ РЕАГЕНТОВ ГРИНЬЯРА, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ 1-ГАЛОГЕН-1,3-БУТАДИЕНОВ

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

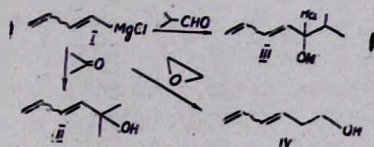
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI. 1987

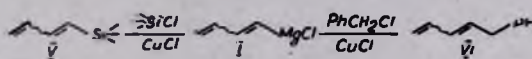
Анализ литературных данных, касающихся гриньяровских реагентов на основе диеновых галогенидов, выявил существенный пробел в области их получения и дальнейших превращений [1]. Однако в последние годы было показано, что 2-хлор- и (2-метил-3-хлор-)-1,3-бутадиены, а также 1-хлор-1,3-бутадиен реагируют с магнием в тетрагидрофуране в присутствии электрофильных катализаторов [2—4]. Как отмечают авторы [4], α -хлоропрен в этих реакциях использован редко и при этом не приводятся физико-химические данные как самого исходного, так и полученных продуктов.

Исходя из сказанного, а также продолжая систематическое исследование химии 1,3-алкадиенилмагнийгалогенидов, мы посчитали целе-

сообразным изучить как реакционную способность реагентов Гриньяра на основе 1-хлор- и (1-бром-3-метил-)-1,3-бутадиенов в реакциях с различными электрофилами, так и поведение кратных связей в этих реакциях. Оказалось, что реагент Гриньяра I взаимодействует с карбонилсодержащими электрофилами и оксидом этилена с образованием 1,3-диеновых спиртов II—IV,

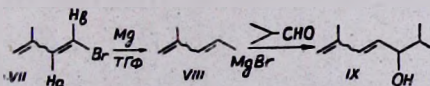


а с бензилхлоридом и триметилхлорсиланом — к производным 1,3-бутадиенов V и VI.



Следует отметить, что в литературе отсутствует метод синтеза конфигурационных изомеров 1-хлор-1,3-бутадиена, вследствие чего и в наших синтезах использовалась смесь его E- и Z-изомеров, причем нам не удалось уточнить соотношение E- и Z-изомеров исходного 1-хлор-1,3-бутадиена по спектрам ПМР (60 МГц) из-за наложения сигналов протонов. Однако в отличие от этого оказалось возможным в продуктах реакции II и III определить соотношение E- и Z-изомеров в смеси при помощи ПМР спектров по величинам хим. сдвигов протонов метильных групп для II, $\delta = 1,27$ м. д. — E и $\delta = 1,34$ м. д. — Z [5], а в соединении III на основе протона H_a в виде дублета дублетов $\delta = 3,78$ м. д. $J_1 = J_2 = 6,0$ Гц (E) и $\delta = 4,17$ м. д., $J_1 = 6,0$ и $J_2 = 8,6$ Гц (Z), соотношение их составляет $\sim 1:1$.

И наконец, нами показано, что взаимодействие 3-метил-1-(1,3-бутадиенил) магнийбромида (VIII), полученного из 1-бром-3-метил-1,3-бутадиена (VII), с изомасляным альдегидом приводит к диеновому спирту IX.



В отличие от 1-хлор-1,3-бутадиена в случае 1-бром-3-метил-1,3-бутадиена при помощи ПМР удается определить соотношение геометрических изомеров (E:Z) ввиду наличия в молекуле метильной группы и сравнительно объемистого атома брома. Так, в VII протон H_1 проявляется в области $\delta = 6,87$ м. д., а протон H_a — при $\delta = 6,38$ м. д. в виде дублетов $J = 14,5$ Гц (для E) и $\delta = 6,68$ м. д. для H_b , $\delta = 6,22$ м. д. H_c в виде дублетов $J = 9,0$ Гц (для Z-изомера). Протоны метильной группы в виде мультиплета при $\delta = 2,07$ м. д. (Z) и $\delta = 1,83$ м. д. (для E-изомера).

Отметим, что аналогичное соотношение E- и Z-изомеров сохраняется также в диеновом спирте IX. В спектре ПМР отнесение E- и Z-изо-

1-Замещенные-1.3-бутадиены II—VI

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	ИК спектр, ν , см ⁻¹
II*	53	50—51/12	1,4748	3520—3250 (ОН), 3095, 3015, 995, 910 (CH ₂ =CH), 1648, 1605, 960 (E—C=C сопряж.), 1640, 1590, 735 (Z—C=C сопряж.)
III	52	52—53/15	1,4825	3500—3240 (ОН), 3090, 3020, 995, 910 (CH ₂ =CH), 1648, 1600, 960 (E—C=C—), 1640, 1595, 740 (Z—C=C—сопряж.)
IV	50	72—73/12	1,4870	3420—3270 (ОН), 3100, 3020, 1005, 990 (CH ₂ =CH), 1648, 1600, 960 (E—C=C—), 1640, 1595, 740 (Z—C=C—сопряж.)
V**	42	109—110/680	1,4495	3095, 3010, 1620, 995, 965, 910, 735 (E, Z—CH ₂ =CHCH=CH)
VI	48	62—63/3	1,5415	3090, 3065, 3015, 1620, 1590, 1495, 990, 960, 910, 745, 705 (бенз. кольцо, сопряж. диен)

Лит. данные: * [5], ** [6].

Таблица

ПМР спектр, δ , м. д. (J в Гц)

1,27 с (3H, $\text{CH}_3\text{—E}$); 1,34 с (3H, $\text{CH}_3\text{—Z}$).
 3,1 ш (1H, OH); 4,9–6,6 м (5H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}$); 7,22 д. д. д (1H, $\text{CH}_2=\text{CH—Z}$,
 $J_1=16,7$, $J_2=10,0$, $J_3=-8,7$)

0,8–1,0 м [6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 1,63 м (1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 3,45 с (1H, OH); 3,78 т (1H, $J_1=J_2=6,0$, CHOH—E); 4,17 д. д (1H, CHOH—Z , $J_1=6,0$ и $J_2=8,6$), 4,9–6,92 м (5H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}$)

2,05–2,55 д. т (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $J=6,5$);
 3,52 т (2H, CH_2OH , $J=6,5$), 4,1 с (1H, OH);
 4,85–7,9 м (5H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}$)

3,3 д и 3,4 д (2H, CH_2 , $J_1=8,0$, $J_2=6,0$
 E- и Z); 4,9–6,8 м (5H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}$);
 7,14 уш (5H, C_6H_5)

меров сделано по величинам хим. сдвигов протона группы CHON в виде дублета дублетов $\delta=4,2$ м. д. ($J_1=6,0$ и $J=10,0$ Гц) для Z и $\delta=3,8$ м. д. ($J_1=J_2=6,0$ Гц) для E-изомера.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). ИК спектры получены на спектрофотометрах UR-20 и «Spectord—75» в тонком слое. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-80 (с катарометром), колонка 1 м×3 мм, заполненная хроматоном N-AW-DMCS (0,2—0,25 мм), пропитанным 5% ХЕ-60, и 2 м×2 мм, заполненная хроматоном N-AW-DMS (0,16—0,2 мм), пропитанным 5% SE-30, газ-носитель—гелий, скорость газа 40—50 мл/мин. Температура хроматографирования 80—120°.

Общее описание 1-(1,3-бутадиенил)магнийхлорида (I) с электрофилами. К реагенту Гриньяра, полученному из 8,85 г (0,1 моля) 1-хлор-1,3-бутадиена и 2,4 г (0,1 моля) магния в тетрагидрофуране, при $-5\div 10^\circ$ прибавляют по каплям 0,1 моля электрофила (ацетон, изомасляный альдегид, оксид этилена, бензил- и триметилсилилхлорид). В случае бензил- и триметилсилилхлорида реакцию проводят при 20—25° в присутствии каталитического количества хлористой меди. Реакционную смесь при 55—60° кипятят 1 ч и еще 3 ч при 20°. После обычной обработки выделяют соединения II—VI, выходы и физико-химические константы которых приведены в таблице.

2,6-Диметил-4,6-гептадиен-3-ол (IX). Аналогично вышеописанному из 0,05 моля 3-метил-1-(1,3-бутадиенил)магнийбромида (VIII) и 3,6 г (0,05 моля) изомасляного альдегида получают 3,74 г (53,4%) IX. Т. кип. 62—63°/14 мм; n_D^{20} 1,4832. ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 0,78—1,08 м (6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,92 м (3H, $=\text{CCH}_3$); 3,1 ш (1H, OH); 3,8 д. д (1H, $\text{CHON}-\text{E}$, $J_1=J_2=6,0$ Гц); 4,2 д. д (1H, $\text{CHON}-\text{Z}$, $J_1=6,0$ и $J_2=10,0$ Гц); 4,93—6,48 м (4H, $=\text{CH}_2$, $\text{CH}=\text{CH}$). Найдено %: С 76,96; Н 11,57. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$. Вычислено %: С 77,14; Н 11,43. α -Хлоропрен синтезирован по методике [7], α -бромизопрен — по [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ворсканян С. А. — Синтезы на основе 1,3-алкадиенилмагнийгалогенидов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1987, 132 с.
2. Пашаян А. А., Ворсканян С. А., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 133.
3. Чобанян Ж. А., Ворсканян С. А., Баданян Ш. О. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 3, с. 167.
4. Пат. 640296 (1978), США/Solomon P. W. — РЖХим, 1979, 4Н26П.
5. Меликян Г. Г., Мкртчян Д. А., Мкртчян В. М., Баданян Ш. О. — ХГС, 1985, № 3, с. 308.
6. Кошутин В. И., Назаренко Н. П. — ЖОХ, 1982, т. 52, № 10, с. 2376.
7. Асатрян Э. М., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мургирогян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 8, с. 527.
8. Фаворская Т. А. — ЖОХ, 1940, т. 10, № 5—6, с. 461.