

В. ЧЕРНЫШЕВ, Т. ПЕХК, Х. РАНГ, К. ЛЭАТС

О СОСТАВЕ ПРОДУКТА ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ 2-ХЛОР-*TRANS*-3-ПЕНТЕНА С 1-ГЕКСИНОМ

V. TERNOSOV, T. PEHK, H. RANG, K. LÄÄTS. *TRANS*-2-KLOOR-3-PENTEENI JA 1-HEKSIINI
TELOMERISATSIOONIPRODUKTI KOOSTISEST

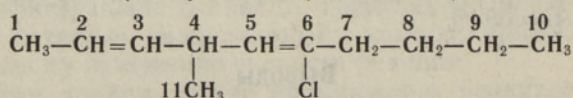
V. TSHERNYSHOV, T. PEHK, H. RANG, K. LÄÄTS. ABOUT THE COMPOSITION OF THE
TELOMERIZATION PRODUCT OF 2-CHLOR-*TRANS*-3-PENTENE WITH 1-HEXYNE

Алкины присоединяют 2-бром-3-пентен по тройной связи в присутствии SnCl_4 [1].

Нами изучена данная реакция с хлорпроизводным с использованием газо-жидкостной хроматографии [2] и ЯМР ^{13}C . По данным газохроматографического анализа в состав моноаддукта теломера 2-хлор-*транс*-3-пентена с 1-гексином входят два соединения, которые с помощью ректификации разделить не удалось. Спектроскопией ЯМР ^{13}C установлено, что моноаддукт, полученный при теломеризации 1-гексина с 2-хлор-*транс*-3-пентеном, состоит из изомерных $\Delta^{2,3}E$, $\Delta^{5,6}Z$ и $\Delta^{2,3}E$, $\Delta^{5,6}E$ — 6-хлор-4-метил-2,5-декадиенов (табл. 1), являющихся нормальными продуктами присоединения по правилу Марковникова. Установленные химические сдвиги ядер ^{13}C (табл. 1) соответствуют рассчитанным хими-

Таблица 1

Химические сдвиги ядер ^{13}C $\Delta^{2,3}E$, $\Delta^{5,6}Z$ (*E*)
(6-хлор-4-метил-2,5-декадиенов)



Химические сдвиги углеродных атомов от внутреннего ТМС, м. д.

Номер атома углерода	Конфигурация у двойных связей		Номер атома углерода	Конфигурация у двойных связей	
	$\Delta^{2,3}E$ $\Delta^{5,6}Z$	$\Delta^{2,3}E$ $\Delta^{5,6}E$		$\Delta^{2,3}E$ $\Delta^{5,6}Z$	$\Delta^{2,3}E$ $\Delta^{5,6}E$
C ₁	17,9	17,8	C ₆	133,6	133,6
C ₂	123,3	123,5	C ₇	39,5	33,8
C ₃	134,4	134,8	C ₈	29,9	29,9
C ₄	36,3	36,5	C ₉	21,9	22,1
C ₅	129,6	131,9	C ₁₀	14,0	13,9
			C ₁₁	20,1	21,3

ческим сдвигам модельных алкеновых углеводородов [3] с учетом влияния атома хлора у двойной связи [4]. Как и следовало ожидать, наибольшая разница в экранировании изомеров наблюдается у C_7 (5,7 м.д.). Разница в экранировании у C_4 незначительна, так как *цис*-ориентации алкильной группы и атома хлора имеют примерно одинаковое стерическое влияние [5]. Результаты теломеризации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Теломеризация 2-хлор-*транс*-3-пентена с 1-гексином (катализатор — безводное хлорное олово с $1,9 \cdot 10^{-2}$ г-моль/л; температура реакции $0-3 \pm 1,5$ °С; растворитель — 1,2-дихлорэтан (50%); плотность исходной реакционной смеси (d_4^{20}) 0,990 0)

Время реакции, мин	Изменение концентрации, г-моль/л				Степень конверсии, %	Выход первых теломергомологов (C_{11}), вес.% от теломера
	2-хлор- <i>транс</i> -3-пентен	1-гексин	$\Delta^{2,3E} \Delta^{5,6Z}$ 6-хлор-4-метил-2,5-декадиен	$\Delta^{2,3E} \Delta^{5,6E}$ 6-хлор-4-метил-2-5-декадиен		
0	2,64	2,67	0	0	0	0
90	2,39	2,19	0,12	0,06	13,3	53,3
180	2,00	1,78	0,22	0,15	28,3	49,2
360	1,26	0,93	0,35	0,32	58,0	43,7

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^{13}C записаны на универсальном спектрометре [6], работающем в импульсном режиме. Накопление сигнала и Фурье-преобразование свободной процессии ядер ^{13}C проводилось с помощью ЭВМ «Nis-1080». 1-Гексин получен по методике [7] и выделен ректификацией с т. кип. 82 °С (767 мм), d_4^{20} 0,714 5, n_D^{20} 1,401 3; чистота по ГЖХ составляет 99,8%. 2-Хлор-*транс*-3-пентен получен по методике [8]. Моноаддукт теломера имел следующие константы: т. кип. 75—80 ° (4 мм), d_4^{20} 0,884 1, n_D^{20} 1,459 2. Относительные времена удерживания изомеров $\Delta^{2,3E}$, $\Delta^{5,6Z}$ и $\Delta^{2,3E}$, $\Delta^{5,6E}$ (6-хлор-4-метил-2,5-декадиенов) относительно геранилхлорида равны 0,39 и 0,46.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. А., Генусов М. Л., Ионная теломеризация, М., 1968, с. 68.
2. Эрм А., Калья И., Лээтс К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 300 (1972).
3. de Naap, J. W., van de Ven, L. J. M., Organ. Magnetic Resonance, 5, 147 (1973).
4. Lippmaa, E., Pehk, T., Anderson, K., Reppe, C., Organ. Magnetic Resonance, 2, 109 (1970).
5. Stothers, I. D., Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York, 1972.
6. Липпмаа Э., Пехк Т., Паст Я., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-мат., 16, 345 (1967).
7. Bied, E. A., Hennion, G. F., J. Amer. Chem. Soc., 59, 1310 (1937).
8. Лээтс К. В., Мукс Э. А., ЖОрХ, 10, 162 (1974).

Институт химии Академии наук
Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/III 1976

Институт кибернетики Академии
наук Эстонской ССР