

К. ЛЭЭТС, Малле ШМИДТ,  
 Т. ВЯЛИМЯЭ, Т. КААЛ

## ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ 1,3-ПЕНТАДИЕНА С ИЗОБУТОКСИМЕТИЛХЛОРИДОМ

Несмотря на то, что реакция алкоксихлорметанов ( $\alpha$ -хлорэфиров) с большинством алкенов и алкадиенов хорошо изучена [1], 1,3-пентадиену (пиперилену) посвящена лишь одна работа [2], где описано присоединение к нему метоксиметилхлорида и на основе экспериментальных данных сделан вывод, что в эфирном растворе с  $ZnCl_2$  присоединение идет только в 1,4-положении. Выход аддукта — 5-хлор-1-метокси-3-гексена — 37%. Получение исключительно 1,4-аддукта строго не доказано.

Нами с помощью ГЖХ и спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  установлено, что при теломеризации метоксиметилхлорида с 1,3-пентадиеном в условиях, описанных в [2], продукты присоединения телогена в 1,2- и 1,4-положения диена образуются в соотношении 1,4 : 1 [3].

Представляло интерес выяснить, как влияет увеличение радикала в алкоксиметилхлориде на соотношение продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, а также на степень конверсии и выход моноаддукта.

Нами проведена реакция 1,3-пентадиена с изобутоксиметилхлоридом в растворе бензола. Испытано 5 катализаторов (см. таблицу). Продолжительность реакции 4 ч. Как видно из таблицы, лучшие результаты получены в присутствии  $ZnCl_2$ ,  $BiCl_3$  и  $SnCl_4$ : выход моноаддукта достигает 81—88% от общего количества теломера при степени конверсии 70,5—74,8%. В присутствии  $FeCl_3$  и  $SnCl_2$  выход аддукта несколько ниже. В случае  $FeCl_3$  степень конверсии сравнительно низка (46,6%), по всей вероятности, из-за малой концентрации катализатора. При

Теломеризация 1,3-пентадиена с изобутоксиметилхлоридом

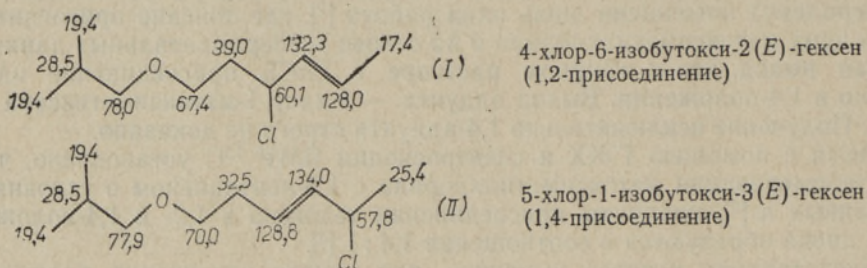
| Катализатор | Количество катализатора, ммоль/л | Максимальная температура, °C | Конверсия, % | Выход аддукта, % от теломера | Содержание в аддукте, %    |                            |
|-------------|----------------------------------|------------------------------|--------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|
|             |                                  |                              |              |                              | продукта 1,2-присоединения | продукта 1,4-присоединения |
| $SnCl_4^*$  | 0,19                             | 30                           | 70,5         | 81,0                         | 36,4                       | 37,0                       |
| $ZnCl_2$    | 7,3                              | 31                           | 74,3         | 88,0                         | 34,0                       | 36,4                       |
| $BiCl_3$    | 6,3                              | 30                           | 74,8         | 85,5                         | 35,5                       | 36,2                       |
| $FeCl_3$    | 0,62                             | 24                           | 46,6         | 71,9                         | 33,0                       | 36,5                       |
| $SnCl_2$    | 8,8                              | 32                           | 76,4         | 68,4                         | 34,3                       | 35,1                       |

\* В виде 10%-ного раствора в дихлорэтано. В остальных случаях катализатор гетерогенный.

бóльших концентрациях, как найдено в случае изопрена [4], реакция идет бурно с образованием в основном высокомолекулярных продуктов.

Состав аддукта (см. таблицу) зависит от применяемого катализатора очень незначительно. С помощью ГЖХ в аддукте идентифицировано два основных компонента (I и II) в приблизительно равных количествах с общим содержанием около 70%. Вещество с меньшим временем удерживания, по всей вероятности, представляет собой продукт 1,2-присоединения, так как последний имеет более разветвленное строение. В меньшем количестве (по 9—12%) в смеси найдено еще два изомера. Попытка разгонки изомерных изобутоксихлоргексенов не дает результатов из-за частичного дегидрохлорирования.

Спектроскопией ЯМР  $^{13}\text{C}$  установлено, что присоединение изобутоксиметилхлорида в 1,2- и 1,4-положении диена происходит в равной степени. Оба продукта имеют *E*-конфигурацию. Химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  в изомерах таковы (миллионные доли от тетраметилсилана (TMS)):



Все эти данные показывают, что в рассматриваемом случае 1,2-аддукта образуется меньше, чем в реакции с метоксиметилхлоридом. Различия в степени конверсии и выходе моноаддукта незначительны.

### Экспериментальная часть

Изобутоксиметилхлорид получили по методике [5] с выходом 60%. Т. кип. 122—125°C,  $d_4^{20}$  0,9740 и  $n_D^{20}$  1,4152. 1,3-Пентадиен и бензол обезживали кипячением над металлическим натрием и перегоняли.

В трехгорлую колбу (0,25 л), снабженную мешалкой, холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, загружали 25 мл (0,198 моля) изобутоксиметилхлорида, 25 мл (0,25 моля) 1,3-пентадиена и 50 мл бензола. При охлаждении водой и перемешивании добавляли катализатор. Через 4 ч продукт реакции промывали водой для извлечения катализатора и высушивали на  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель отгоняли и продукт перегоняли в вакууме. Т. кип. 70—110° (4 мм),  $n_D^{20}$  колебался в пределах 1,4433—1,4450, содержание хлора в аддукте составляло 15,8—17,3% (вычислено для  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{OCl}$  18,59%). Результаты опытов приведены в таблице. Продукты теломеризации анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Цвет 6-69А» с детектором ионизации в пламени. Колонка — стеклянная, капиллярная, длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Жидкая фаза — трицианоэтоксипропан; температура колонки 75°, испарителя 150°. Газ-носитель — аргон. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сняты на спектрометре АМ-500 фирмы «Bruker» (ФРГ) при 125,76 МГц с полной развязкой от протонов. В качестве растворителя и источника сигнала для стабилизации магнитного поля использовали  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги ядер углерода-13 измерены от внутреннего стандарта — ТМС.

## Выводы

1. Показано, что в реакции теломеризации 1,3-пентадиена с изобутоксиметилхлоридом происходит в основном образование простого аддукта, имеющего *E*-конфигурацию.
2. При помощи ЯМР  $^{13}\text{C}$  установлено, что присоединение элементов телогена происходит в равной степени как в 1,2-, так и в 1,4-положении таксогена.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. А., Генусов М. Л. Ионная теломеризация. Л., 1968, 103—134.
2. Шихмамедбекова А. З. Присоединение  $\alpha$ -хлордиметилового эфира к пиперилону. — Ж. орган. хим., 1969, 5, вып. 11, 1941—1946.
3. Лээтс К. В., Шмидт М. И., Вялимяэ Т. К., Каал Т. А. О составе продукта теломеризации метоксиметилхлорида с 1,3-пентадиеном. — Ж. орган. хим., 1984, 20, вып. 7, 1588—1589.
4. Лээтс К., Каал Т., Шмидт М., Кудрявцева К. Влияние природы катализатора на теломеризацию изопрена с  $\alpha$ -хлорметилизопропиловым эфиром. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, 29, № 3, 232—234.
5. Поконова Ю. В. Галоидэфиры. М.—Л., 1966, 82.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
29/III 1984

Институт химической и биологической физики  
Академии наук Эстонской ССР

K. LAATS, Malle SCHMIDT, T. VALIMÄE, T. KAAL

### 1,3-PENTADIENI JA ISOBUTOKSUMETUÜLKLORIIDI TELOMERISATSIOON

Reaktsioonil tekib põhiliselt monoaddukt, kusjuures võrdselt moodustub 1,2- ja 1,4-liitumisprodukti. TMR  $^{13}\text{C}$  andmeil on produktidel *E*-konfiguratsioon. Katalüsaatorina kasutati  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  ja  $\text{SnCl}_2$ .

K. LAATS, Malle SCHMIDT, T. VALIMÄE, T. KAAL

### TELOMERIZATION OF 1,3-PENTADIENE WITH ISOBUTOXY-METHYL CHLORIDE

Mainly a monoadduct is formed in the title reaction; the amounts of the products of 1,2- and 1,4-addition are equal. The NMR  $^{13}\text{C}$  data show an *E*-configuration of the products. As catalysts  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{SnCl}_2$  were used.