

К. ЛЭЭТС, В. ЧЕРНЫШЕВ, Х. РАНГ

О ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ 4-ХЛОР-2-ПЕНТЕНА С АРИЛЗАМЕЩЕННЫМИ ЭТЕНА

В [1] установлено образование 6-бром-4-метил-6-фенил-2-гексена теломеризацией 4-бром-2-пентена со стиролом в присутствии SnCl_4 . Данная реакция подвергнута нами подробному исследованию при помощи ГЖХ галогенпроизводных [2] и спектрометрии ПМР. Изучены качественный и количественный составы теломеров 4-хлор-2-пентена с различными арилзамещенными этена и влияние на них соотношения телоген : таксоген (1 : 2, 1 : 1, 2 : 1). Для сведения к минимуму влияния физических свойств среды исходные реакционные смеси с различным содержанием телогена и таксогена составляли путем добавления к реагентам растворителей — 1,2-дихлорэтана и *n*-гексана в соотношениях, позволяющих сохранить плотность, вязкость и диэлектрическую проницаемость среды в узких пределах. На основании полученных данных можно заключить, что избыток телогена на выход моноаддуктов существенно не влияет, избыток таксогена увеличивает количество высших теломеров. Результаты исследования приведены в табл. 1. Введение заместителя — метильной группы — в таксоген в *m*-, *n*-положение фенильного кольца приводит к снижению выхода первых теломергомологов (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика реакции теломеризации 4-хлор-2-пентена (телоген) с арилзамещенными этена. Катализатор — безводное хлорное олово. Температура реакции $0-3 \pm 1,5^\circ\text{C}$

Арилзамещенный этен (таксоген)	Растворители в реакционной смеси, г-моль/л		Катализатор, 10^{-3} г-моль/л	Время, мин	Изменение концентрации реагентов, г-моль/л		Степень конверсии, %	Выход теломергомологов от теломера, %	
	1,2-дихлорэтан	<i>n</i> -гексан			телоген	таксоген		<i>n</i> =1	<i>n</i> =2,3
Стирол	3,54	2,62	1,1	0	1,68	1,68	0	0	0
				4	1,27	1,15	27,82	84,96	15,04
				35	0,84	0,64	55,96	87,34	12,66
				125	0,33	0,14	85,96	88,65	11,35
Стирол	3,56	1,11	0,9	0	2,22	1,11	0	0	0
				4	1,86	0,62	25,72	85,71	14,29
				11	1,42	0,15	53,14	85,52	14,48
				115	1,26	0,02	61,57	87,91	12,09
Стирол	3,61	2,46	1,8	0	1,14	2,27	0	0	0
				3	0,75	1,68	29,21	77,52	22,48
				15	0,17	1,00	66,11	73,85	26,15
<i>m</i> -, <i>n</i> -Метилстирол	3,60	2,48	1,3	0	1,61	1,59	0	0	0
				8	1,34	1,19	21,39	65,69	34,41
				16	0,94	0,64	51,30	72,59	27,41
				49	0,47	0,08	83,51	68,95	31,05

Физико-химические константы соединений, синтезированных теломеризацией 4-хлор-2-пентена с арилзамещенными этена

Но- мер	Соединение	Выход, %	Т. кип., °С (при 3 мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Чисто- та по ГЖХ, %
I	6-Хлор-4-метил-6-фенил-2-гексен	88,6	120—122	0,9919	1,5171	99,3
II	6-Хлор-4-метил-6-метил-фенил-2-гексен	72,6	138—145	0,9814	1,5175	99,1
III	3-Метил-1-фенил-4-гексен-1-ол	85,3	112—115	0,9545	1,5154	99,7
IV	3-Метил-1-метилфенил-4-гексен-1-ол	82,1	124—131	0,9476	1,5169	98,6
V	3-Метил-1-фенил-4-гексен-1-он	81,5	116—118	0,9703	1,5220	99,9
VI	3-Метил-1-метилфенил-4-гексен-1-он	72,3	125—133	0,9787	1,5231	98,8

Известно применение в качестве душистых веществ 5-метил-1-фенил-4-гексен-1-она и его гомологов, обладающих запахом свежей зелени [3, 4]. Из синтезированных 6-хлор-4-метил-6-фенил-2-гексена (I) и 6-хлор-4-метил-6-метилфенил-2-гексена (II) нами получены 3-метил-1-фенил-4-гексен-1-ол (III) и 3-метил-1-метилфенил-4-гексен-1-ол (IV). Окисление полученных спиртов (III) и (IV) хромовой смесью приводит к образованию 3-метил-1-фенил-4-гексен-1-она (V) и 3-метил-1-метилфенил-4-гексен-1-она (VI). Характеристика синтезированных соединений приведена в табл. 2. Химическое строение синтезированных соединений определено методами их получения и спектрами ПМР (табл. 3). Из данных табл. 3 следует, что в спектрах полученных веществ сохраняются химические сдвиги протонов исходного телогена — 4-хлор-2-пентена и исходных таксогенов — фенилэтена, *m*-, *n*-метилфенилэтена (см. сигналы протонов групп: $\text{CH}_3-\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}-\text{C}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}-\text{Cl}$, $-\text{CH}-\text{O}-$, C_6H_5- , $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$), что позволяет с большой вероятностью подтвердить предложенные структуры. Соединения (III) и (IV) обладают запахом зелени с различными оттенками и заявлены в качестве синтетических душистых веществ [5, 6].

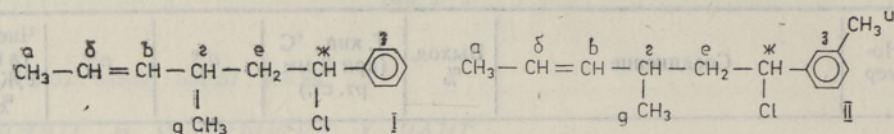
Экспериментальная часть

ГЖХ-анализ синтезированных окси- и оксопроизводных проводили на хроматографе «Хром-1», с колонкой ($l=5$ м, $d=4,5$ мм), заполненной этиленгликольадипинатом (3%) на хромосорбе W, при 170 °С; газ-носитель — гелий, скорость 40 мл/мин.

Спектры ПМР снимали на приборе ЗКР60 (рабочая частота 60 МГц) в виде 15%-ного раствора в четыреххлористом углероде с ТМС в качестве внутреннего стандарта. Исходный телоген — 4-хлор-2-пентен — получен по методике, описанной в [7]. Стирол (d_4^{20} 0,9056, n_D^{20} 1,5466, чистота по ГЖХ 99,8%) высушивали перегонкой в вакууме над металлическим натрием, метилстирол использовали в виде смеси (3:2) *m*- и *n*-изомеров (d_4^{20} 0,9849, n_D^{20} 1,5420, чистота по ГЖХ 99,6%). Реакция теломеризации проводилась по методике [7].

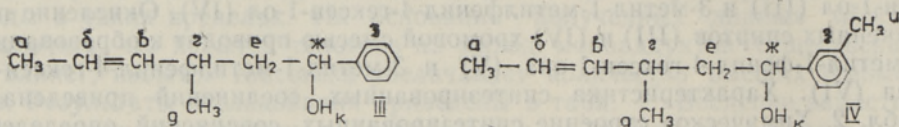
3-Метил-1-фенил-4-гексен-1-ол (III). 161 г (I) подвергали омылению 5%-ным водным раствором бикарбоната натрия при температуре 100 °С в течение 100 ч. По окончании реакции органический слой извлекали петролейным эфиром и высушивали над прокаленным поташом. Петро-

Химические сдвиги протонов 6-хлор-4-метил-6-фенил-2-гексена (I) и 6-хлор-4-метил-6-метилфенил-2-гексена (II)



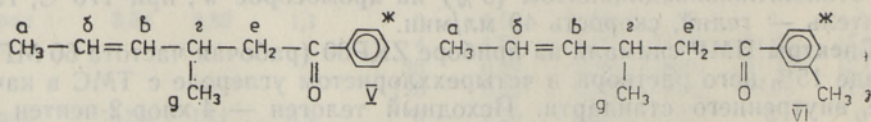
Протон	δ, м. д. (±0,05)		Протон	δ, м. д. (±0,05)	
	I	II		I	II
а	1,73 д	1,73 д	д	1,03 д	1,02 д
б, в	5,3—5,7 м	5,2—5,6 м	е	1,85—2,15 м	1,9 —2,2 м
г	2,2—2,6 м	2,2—2,6 м	ж	4,75—5,05 м	4,65—4,95 м
			з	7,44 с	7,15 с
			и	—	2,40 с

Химические сдвиги протонов 3-метил-1-фенил-4-гексен-1-ола (III) и 3-метил-1-метилфенил-4-гексен-1-ола (IV)



Протон	δ, м. д. (±0,05)		Протон	δ, м. д. (±0,05)	
	III	IV		III	IV
а	1,74 д	1,71 д	е	1,3—1,6 м	1,3—1,6 м
б, в	5,35—5,7 м	5,35—5,7 м	ж	4,62 к	4,63 к
г	2,2—2,6 м	2,2—2,6 м	з	7,32 с	7,22 д
д	1,00 д	0,98 д	и	—	2,37 с
			к	2,80 с	2,93 с

Химические сдвиги протонов 3-метил-1-фенил-4-гексен-1-она (V) и 3-метил-1-метилфенил-4-гексен-1-она (VI)



Протон	δ, м. д. (±0,05)		Протон	δ, м. д. (±0,05)	
	V	VI		V	VI
а	1,65 д	1,66 д	д	1,04 д	1,04 д
б, в	5,4—5,7 м	5,4—5,7 м	е	2,90 с	2,83 с
г	неидентифицирован		ж	7,35—8,25 м	7,10—8,10 м
			з	—	2,41 с

лейный эфир отгоняли в слабом вакууме. Получили 125,2 г сырого (III). Аналогично синтезировали спирт (IV).

3-Метил-1-фенил-4-гексен-1-он (V). К раствору 15 мл серной кислоты в 120 мл воды добавляли 24 г бихромата калия, а затем 18 г (III). Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при 40—43 °С и обрабатывали водой. Органический слой промывали раствором соды, водой, высушивали сульфатом натрия и перегоняли в вакууме. Получили 14,4 г (V). Аналогично синтезировали кетон (VI).

ЛИТЕРАТУРА

1. Черкасова Л. А., Бальян Х. В., Петров А. А. Присоединение гидробрида пиперилена к стиролу и фенилацетилену. — Ж. общ. хим., 1964, **34**, 2926—2930.
2. Эрм А., Калья И., Лээтс К. Газовая хроматография галогенопроизводных аллильного типа. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1972, **21**, № 2, 300—304.
3. Бибицева А. И., Андреев В. М. Душистые вещества из продуктов алкилирования кетонов пренилхлоридом. I. 2-Метил-6-фенил-2-гексен-6-он и продукты его гидрирования. — Ж. орган. хим., 1972, **8**, № 7, 1389—1392.
4. Андреев В. М., Бибицева А. И., Журавлева М. Н. Душистые вещества из продуктов алкилирования кетонов пренилхлоридом. II. Алкилирование кетонов по методу Манкоши. — Ж. орган. хим., 1974, **10**, № 7, 1470—1473.
5. Ранг Х. А., Чернышев В. О., Эрм А. Ю., Пехк Т. И., Лээтс К. В. 3-Метил-1-фенил- или 1-метилфенил-4-гексенолы и их ацетаты в качестве душистых веществ. — Открытия, изобретения, 1979, № 34, 119, авт. свид. СССР № 685658.
6. Чернышев В. О., Ранг Х. А., Лээтс К. В. 3-Метил-1-фенил-4-гексен-1-оны в качестве душистых веществ. — Открытия, изобретения, 1980, № 10, 92, авт. свид. СССР № 721402.
7. Чернышев В. О., Ранг Х. А., Пехк Т. И., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XIV. Теломеризация 2-хлор-транс-3-пентена с 1-пентеном. — Ж. орган. хим., 1977, **13**, № 11, 2300—2304.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/XI 1987

K. LAATS, V. TERNÖSOV, H. RANG

4-KLORO-2-PENTEENI TELOMERISATSIOON ARÜLETEENIDEGA

On käsitletud reaktsioonitingimuste ja taksogeeni struktuuri mõju 4-kloro-2-penteeni ja arületeenide telomeeride saagisele ja koostisele ning leitud, et metüülirühm benseeni tuumas vähendab monoaduktide saagist. Kloortelomeeridest on sünteesitud alkoholid ja ketoonid, mis on lõhnaained. Kõiki sünteesiprodukte on iseloomustatud PMR-spektriga.

K. LAATS, V. CHERNYSHOV, H. RANG

ABOUT THE TELOMERIZATION REACTION OF 4-CHLORO-2-PENTENE WITH ARYLETENES

The influence of the reaction conditions and the structure of taxogene on the yield and composition of telomerization products of 4-chloro-2-pentene with aryletenes has been investigated. The methyl group in the benzene ring decreases the yield of the primary telomerization adducts. The products obtained were used for synthesizing alcohols and ketones that are fragrance materials. All synthesized products are characterized by NMR spectra.