

К. ЛЭАТС, Т. КААЛ,
Малле ШМИДТ, К. КУДРЯВЦЕВА

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА НА ТЕЛОМЕРИЗАЦИЮ ИЗОПРЕНА С α -ХЛОРМЕТИЛИЗОПРОПИЛОВЫМ ЭФИРОМ

K. LAATS, T. KAAL, Malle SCHMIDT, K. KUDRIAVTSEVA. KATALUSAATORI MOJU ISOPREENI JA α -KLOORMETÜLISOPROPUULEETRI TELOMERISATSIOONILE

K. LAATS, T. KAAL, Malle SCHMIDT, K. KUDRYAVTSEVA. THE INFLUENCE OF THE NATURE OF CATALYST ON TELOMERIZATION OF ISOPRENE WITH α -CHLORMETHYLISOPROPYL-ETHER

Состав продукта теломеризации изопрена с α -хлорметилизопропиловым эфиром в присутствии $ZnCl_2$ (в качестве катализатора) приведен нами ранее [1]. Образующийся теломер состоит в основном из моноаддукта 1-хлор-3-метил-5-изопропокси-2-пентена, который представляет собой продукт 1,4-присоединения хлорэфира к изопрену. Последний, по данным ГЖХ и ЯМР-спектров, состоит из смеси *E*- и *Z*-изомеров, которые выделены нами в чистом виде с помощью препаративной ГЖХ.

В настоящей работе исследовалось влияние природы катализатора на протекание реакции теломеризации. Результаты, полученные в присутствии разных катализаторов, приведены в таблице.

Теломеризация изопрена с α -хлорметилизопропиловым эфиром
в присутствии разных катализаторов

Катализатор	Количество катализатора, ммоль/л	Температура, °С	Время реакции, мин	Конверсия, %	Выход моноаддукта, % от теломера	Содержание хлора в моноаддукте, %	Содержание первичного аллильного хлора, %	Содержание изомерных хлоридов в моноаддукте, %		
								первичных		третичного
								<i>Z</i>	<i>E</i>	
$ZnCl_2$	18,4*	31—22	240	62,4	88,0	19,6	17,9	30,8	56,0	6,5
$SnCl_4$ (раствор в дихлорэтане)	0,22	40—21	103	59,4	83,4	20,1	17,5	23,6	63,0	8,1
То же	1,1	45—22	12	64,1	71,0	20,4	17,4	36,2	49,2	6,6
$SnI_2 \cdot 2H_2O$ (раствор в эфире)	0,18	30—22	100	56,4	83,5	20,1	15,3	17,5	59,0	19,7
$BiCl_3$	31,8*	28—21	1200	70,6	74,0	20,2	17,3	31,4	53,0	5,1
$FeCl_3$	30,8*	52—22	70	55,9	37,4	20,0	18,0	23,0	52,0	9,2

* Катализатор нерастворимый.

Наилучший выход моноаддукта (88% от общего количества теломера) достигнут при применении ZnCl_2 . Почти такие же результаты получены в присутствии SnCl_4 (0,22 ммоль/л). Повышение концентрации последнего до 1,1 ммоль/л снижало выход моноаддукта от 83 до 71%. Изменялось также содержание *E*- и *Z*-изомеров в нем. Высокий выход моноаддукта получен также в присутствии $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В отличие от продуктов, полученных в присутствии других катализаторов, в этом продукте содержится 19,7% третичного хлорида — продукта 1,2-присоединения хлорэфира к изопрену. В присутствии BiCl_3 реакция идет медленно. Повышение температуры реакционной смеси отмечено приблизительно через 0,5 ч после прибавления катализатора. Состав моноаддукта примерно такой же, как при применении ZnCl_2 , но выход его ниже. Очень энергично идет реакция с FeCl_3 , однако выход моноаддукта намного ниже, чем при применении других катализаторов. В реакции теломеризации изопрена с его гидрохлоридами в присутствии этого катализатора наблюдалось также образование большого количества высших теломеров [2].

Сделана попытка провести теломеризацию в присутствии CdCl_2 . При перегонке реакционной смеси теломер не получен.

Во всех опытах, приведенных в таблице, в качестве растворителя использовался *n*-гексан. Испытывались также эфир, бензол, четыреххлористый углерод и ацетон (катализатор SnCl_4). Во всех растворителях, кроме ацетона, конверсия была почти одинаковой — 71–75% (за 24 ч). В ацетоне конверсия составляла 20,6% и выход моноаддукта — 44%. Состав последнего во всех случаях был практически одинаков.

Выводы

Природа катализатора мало влияет на состав продуктов теломеризации. Исключение составляет катализатор высокой активности FeCl_3 , в присутствии которого преобладает реакция роста цепи (выход моноаддукта мал). В присутствии катализатора средней активности $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ увеличивается выход третичного изомера моноаддукта за счет уменьшения количества *Z*-изомера.

Экспериментальная часть

α -Хлорметилизопропиловый эфир получен по методике [3] с выходом 58%, т. кип. 98–105 °C, d_4^{20} 0,9790, n_D^{20} 1,4080. Найдено, %: Cl 31,3. Вычислено, %: Cl 32,6. Изопрен и растворители — гексан и бензол — обезвоживались кипячением над металлическим натрием с последующей перегонкой. Эфир и CCl_4 сушили P_2O_5 и перегоняли.

В трехгорлую колбу (0,5 л), снабженную мешалкой, холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, загружали 25 мл (0,225 моль) хлорэфира, 25 мл (0,25 моль) изопрена и 50 мл растворителя. При охлаждении водой и перемешивании добавляли катализатор. Продукт реакции промывали водой для извлечения катализатора и высушивали на CaCl_2 . Растворитель отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Т. кип. 65–75° (5 мм).

Третичный хлорид 3-хлор-3-метил-5-изопропоксн-1-пентен идентифицирован с помощью ГЖХ по эталону, полученному из 3-метил-5-изопропоксн-1-пентен-3-ола [1] с PCl_2 . В продукте обнаружен также первичный хлорид, образующийся в результате аллильной перегруппировки.

Продукты теломеризации анализировались в приведенных ранее условиях [1]. Времена удерживания 3-хлор-3-метил-5-изопропокс-1-пентена, *Z*- и *E*-1-хлор-3-метил-5-изопропокс-2-пентена равны соответственно 1,00, 2,14 и 2,74.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каал Т. А., Эрм А. Ю., Линдсаар А. У., Кальюранд М. Р., Лээтс К. В. О составе продукта теломеризации изопрена с α -хлорметилизопропиловым эфиром. — ЖОрХ, 1975, т. 11, вып. 9, с. 1809—1810.
2. Лээтс К. В., Мукс Э. А. О влиянии природы катализатора на состав продуктов и кинетику теломеризации. — ЖОрХ, 1974, т. 10, вып. 9, с. 1857—1860.
3. Поконова Ю. В. Галоидэфиры. М.—Л., 1966, с. 82.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
7/II 1980