

УДК 547.313

Эльви МУКС, Сирје ВИИТМАА, Лия КРУММ, К. ЛЭЭС

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В γ -ПОЛОЖЕНИИ К ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ АЛКЕНА

Elvi MUKS, Sirje VIITMAA, Lia KRUMM, K. LAATS. KAKSIKSIDEMETE SUHTES γ -ASENDIS
 OLEVATE ALKOOLASENDUSROHMADE MÖJU ALKEENI REAKTSIOONIVOIMELE

Elvi MUKS, Sirje VIITMAA, Lia KRUMM, K. LAATS. THE EFFECT OF γ -ALKYL SUBSTITUENTS
 ON THE REACTIVITY OF THE DOUBLE BOND OF ALKENE

При катионной теломеризации алкенов с галогенопроизводными установлено существенное влияние алкильных заместителей в β -положении как от электрофильного [1], так и от нуклеофильного центра [2] двойной связи на реакционную способность алкена. В настоящей работе для выявления влияния метильной группы в γ -положении к двойной связи изучалась кинетика сотеломеризации 2-хлор-2,3,6-триметил-5-гептена (I) и 3-хлор-3,7-диметил-6-октена (II) с кинетически равновесной смесью аллильных изомеров 1-хлор-2,3-диметил-2-бутена (IIIa) и 3-хлор-2,3-диметил-1-бутена (IIIб) (2:1) (данные см. в таблице).

В данной системе теломеризации исходные вещества I и II вступают в реакцию только в качестве таксогенов, так как атомы галогена у третичного углерода нереакционноспособны [3], а III вступает в реакцию только в качестве телогена и не дает продуктов гомотеломеризации.

Исходный телоген III получен из продуктов гидрохлорирования 2,3-диметил-1,3-бутадиена при помощи фракционирования с выделением подфракций IIIa и IIIб в соотношении, равном 2:1, т. кип. 43—53°C (30 мм), d_4^{20} 0,924, n_D^{20} 1,4520. Исходные таксогены I и II выделены повторной перегонкой из продуктов теломеризации 1-хлор-3-метил-2-бутена (IV) с 2-метил-2-бутеном или 2-метил-1-бутеном (V) соответственно. По методике [4] получен аддукт I (95%), т. кип. 61—63°C (4 мм), d_4^{20} 0,9005, n_D^{20} 1,4587. При теломеризации IV с V (молярное соотношение 1:1, катализатор SnCl_4) при степени конвер-

Изменение концентрации исходных
 веществ при теломеризации
 (катализатор SnCl_4 0,01 моль/л,
 T 23°C)

Время, мин	Концентрация, моль/л		
	I	II	III
0	0,79	1,07	2,23
11	0,72	0,91	1,97
45	0,61	0,78	1,73
190	0,55	0,62	1,48

сии 10 и 60% выход фракции моноаддукта (содержит около 80% II) от теломера составляет 80 и 45% соответственно. Трехкратной перегонкой получен II (94%), т. кип. 52—55°C (2,5 мм), d_4^{20} 0,9101, n_D^{20} 1,4551. Характеристика спектров ЯМР ^{13}C исходных веществ I—III приведена в [5], методика сотеломеризации и анализа реакционной смеси — в [2].

На основе разработанной математической модели кинетики сотеломеризации [2] и опытных данных сотеломеризации I и II с III (таблица) вычислена на ЭВМ относительная реакционная способность алкенов I и II: k_{II}/k_I равно 1,5. Следовательно, алкильные заместители в γ -положении к двойной связи несколько снижают реакционную способность этой связи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., Чернышев В. О., Пехк Т. И., Ранг Х. А., Эрм А. Ю. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XV. Теломеризация гем-диалкил- и β -алкилзамещенных 1-алкенов. — Ж. орган. хим., 1978, 14, № 5, 913—920.
2. Лээтс К., Мукс Э., Крумм Л. Относительная реакционная способность метилзамещенных производных хлористого аллила при катионной теломеризации с 2-метил-2-бутеном. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 3, 170—175.
3. Мукс Э. А., Лээтс К. В. О влиянии присутствия 2-хлор-2-метилбутана на теломеризацию 2-метил-1,3-бутадиена с 1-хлор-3-метил-2-бутеном. — Ж. орган. хим., 1980, 16, № 5, 1088—1089.
4. Лээтс К. В., Чернышев В. О., Ранг Х. А., Эрм А. Ю., Коэль М. Н. О составе продукта теломеризации 1-хлор-3-метил-2-бутена с 2-метил-2-бутеном. — Ж. орган. хим., 1975, 11, № 11, 2437.
5. Пехк Т., Ранг Х., Чернышев В., Эрм А., Лээтс К. Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C для структурного анализа продуктов реакции теломеризации. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, 27, № 3, 184—188.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/II 1986

Изменение концентрации исходных веществ при теломеризации (катализатор SnCl_4 , 0,01 моль/л, $T = 23^\circ\text{C}$)

Время, мин	Концентрация, моль/л		
	III	II	I
0	0,78	1,07	0,78
15	0,78	0,81	0,78
30	0,61	0,78	0,78
100	0,52	0,65	0,52