

УДК 547.322

Эльви МУКС, Маргарита РАЙЛЯН, Сигне ТЕНГ, А. ЭРМ, К. ЛЭЭТС

## АЛЛИЛЬНЫЕ ХЛОРИДЫ В КАЧЕСТВЕ ТАКСОГЕНОВ ПРИ КАТИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ

Предыдущими исследованиями процессов катионной теломеризации установлен ряд закономерностей в поведении изоолефинов как таксогенов и аллильных галогенопроизводных как телогенов [1-7]. Цель настоящей работы — выявление поведения  $\beta$ -хлорзамещенных изоалкенов (аллильных хлоридов) в качестве таксогенов при реакциях катионной теломеризации и сотеломеризации.

Вначале исследовались реакции гомотеломеризации наиболее активных аллильных хлоридов, являющихся и изоалкенами. Данные по содержанию хлора в продуктах (табл. 1) и ГЖХ-анализ аддуктов показали, что во всех изученных случаях, кроме 1-хлор-3-метил-2-бутена (I), гомотеломеризация сопровождается образованием дегидрохлорированных продуктов. Гомотеломеризация хлорида (I) протекает с наибольшей скоростью, и дегидрохлорированного продукта образуется не более 10%. В основном получают гомааддукт 2-хлор-3-хлорметил-2,6-диметил-5-гептен (II) и высшие продукты.

Далее, для установления закономерностей образования высших продуктов исследовалось изменение относительного содержания моно- и полиаддуктов в зависимости от степени конверсии. Уменьшение содержания моноаддукта в теломере (табл. 1 и 2) показывает, что высшие продукты образуются за счет вторичной реакции моноаддуктов в качестве таксогенов. Экстраполяция этих данных на нулевую степень конверсии показывает, что скорость роста цепи ничтожна.

Таблица 1

Гомотеломеризация аллильных хлоридов \*

Аллильное производное **	Концентрация SnCl <sub>4</sub> , моль/л	Время, мин	Теломер		
			выход, %	содержание хлора, %	содержание димерной фракции, %
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCHClCH <sub>3</sub>	0,006	43	39	20,8	59
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	0,026	23	25	26,4	58
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl	0,015	5	16	31,1	65
он же	0,014	15	23	31,6	55
он же	0,018	5	35	33,9	35
он же	0,018	13	55	32,5	27
CH <sub>3</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	0,060	19	17	27,0	52

\* Гомотеломеризация 4-хлор-2,4-диметил-2-пентена и 2-хлор-3-пентена протекает с побочным отщеплением хлористого водорода [6, 7].

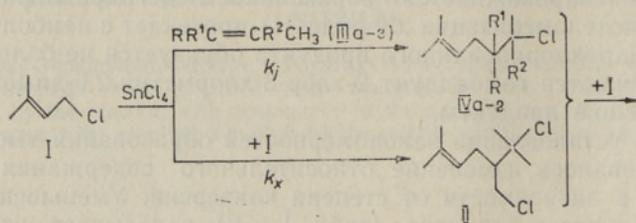
\*\* Использовались кинетически равновесные смеси аллильных изомеров [3, 5].

Теломеризация 3-хлор-2-метил-1-пропена (III<sub>Г</sub>) с аллильными хлоридами

Телоген	Концентрация SnCl <sub>4</sub> , моль/л	Время, мин	Выход теломера, %	Фракция моноаддуктов		
				выход от теломера, %	содержание хлора, %	состав по ГЖХ, %
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl	0,009	27	16	65	35,1	II 57; IV <sub>Г</sub> 35
он же	0,014	17	24	55	35,0	II 55; IV <sub>Г</sub> 35
он же	0,016	45	39	36	34,2	II 54; IV <sub>Г</sub> 34
CH <sub>3</sub> CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl	0,009	33	27	92	35,2	V 98*
он же	0,017	24	50	88	35,3	V 98*
он же	0,021	20	65	85	34,9	V 98*

\* Эритро- и трео-изомеры 1,2-дихлор-2,4-диметил-5-гептена (V).

Таким образом, можно сказать, что при сотеломеризации изоалкена и аллильного хлорида (I) (схема) образуются, главным образом, моноаддукты (II) и (IV) (являются 2-метил-2-алкенами), которые вступают во вторичную теломеризацию с близкими скоростями (заместители в положениях 5 и 6 оказывают незначительное влияние [8]). При этом относительный выход гомоаддукта (II) зависит от активности алкена.



IIIa и IVa: R=H; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>;

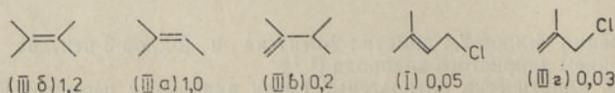
IIIб и IVб: R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>;

IIIв и IVв: R, R<sup>1</sup>=H; R<sup>2</sup>=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;

IIIг и IVг: R, R<sup>1</sup>=H; R<sup>2</sup>=CH<sub>2</sub>Cl.

В табл. 3 приведены данные относительного содержания аддуктов (II) и (IV), определенные в теломеризате методом ГЖХ. В литературе часто приводятся данные фракционирования теломеров и хроматографирования низших аддуктов. Данные теломеризации изоолефинов (IIIa—в) с хлоридом (I) [1, 3, 9] показывают, что полученные значения относительного содержания дихлорида (II) в среднем в 1,5 раза ниже по сравнению с данными табл. 3. По-видимому, при фракционировании теломеров небольшое количество высекипающего дихлорида не перегонялось.

Поскольку при небольших степенях конверсии изменение соотношения исходных реагентов незначительно, то относительный выход аддуктов (II) и (IV) определяется соотношением констант  $k_j/k_x$ . Данные табл. 3 показывают постоянное соотношение аддуктов (II) и (IV) даже до умеренных степеней конверсии. Изученные изоалкены по относительным скоростям образования моноаддуктов при небольших степенях конверсии располагаются в следующий ряд:



Сотеломеризация 1-хлор-3-метил-2-бутена (I)  
и алкенов (IIIa—г) с хлоридом (I)

Алкен	Молярное соотношение I : III	Конверсия, %	Относительное содержание по ГЖХ II : IV
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (IIIб)	1,98 : 1	9	8,5 : 91,5
	1,99 : 1	21	9,0 : 91,0
	2,08 : 1	15	8,3 : 91,7
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (IIIa)	1,51 : 1	10	7,2 : 92,8
	1,51 : 1	15	7,1 : 92,9
	2,01 : 1	12	10 : 90
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (IIIв)	2,80 : 1	8	40 : 60
	2,80 : 1	28	42 : 58
	1,59 : 1	10	31 : 69
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ (IIIг)	1 : 2	11	43 : 57
	1,01 : 1	24	60 : 40
	1,00 : 1	9	61 : 39

Небольшое влияние побочных (дегидрохлорирование 2—8%) и вторичных процессов на соотношение моноаддуктов, а также невысокая точность хроматографирования позволяют считать полученные значения только приблизительно соответствующими значениям реакционных способностей алкенов.

Результаты работы указывают на влияние стерических препятствий при образовании продуктов присоединения к  $\beta$ -хлорзамещенным изоалкенам, как и в случае изоолефинов [1]. Образование продуктов с несколькими три- и тетразамещенными углеродными атомами в соседних положениях приводит к понижению скорости реакции и «нежеланию» полимеризоваться, но при этом относительная скорость побочных направлений (перераспределение галогеноводорода) увеличивается. Установлено, что при реакциях изоалкенов с аллильным хлоридом (I) на основе относительного содержания дихлорида (II) можно оценить относительную реакционную способность алкена.

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества** получили и подготовили по ранее описанной методике [1, 3]. 2,3-Диметил-1-бутен (IIIв) получили дегидратацией 2,3-диметилбутан-2-ола, который готовили по Гриньяру из изопропилбромаида и ацетона [1, 10]. Ректификацией выделили алкен (IIIв) с чистотой 98,5% по ГЖХ: темп. кип. 55,0 °C,  $d_4^{20}$  0,6869,  $n_D^{20}$  1,3871. 3-Хлор-2-метил-1-пропен (IIIг) получили фракционированием реактива фирмы MERCK с чистотой 98,5% по ГЖХ: темп. кип. 72,2 °C,  $n_D^{20}$  1,4270.

**Опыты по теломеризации** проводили с эквимольными количествами исходных реагентов с добавлением определенного количества 2—6%-ного раствора  $\text{SnCl}_4$  в 1,2-дихлорэтано при интенсивном перемешивании, поддерживая температуру в колбе 22—24 °C. Методика выделения и анализа продуктов описана в [5]. Данные приведены в табл. 1 и 2. Опыты по определению относительных активностей (табл. 3) проводили по ранее разработанной методике с использованием ГЖХ [4]. При этом в реакционную смесь взвешивали 6—10% *o*-дихлорбензола или хлористого бензила и по площади их пиков на хроматограммах вычисляли степень конверсии реагентов. Относительные времена удерживания моноаддуктов при 60 °C следующие: (II) 3,63, (IVr) 1,78, хлористый бензил 1,87, (IVв) 1,12, (IVб) 0,97, *o*-дихлорбензол 1,00, (V) 1,10 и 0,78 (диастерео-

изомеры), (IVa) 0,58. Химическое строение моноаддуктов (II, IVa—в) установлено ранее [1, 3, 9]. ПМР-спектры моноаддуктов (IVг) и (V) характеризуются следующими значениями химических сдвигов, м.д. относительно тетраметилсилана: 1,55—1,70 ClCCN<sub>3</sub>, 1,65—1,75 = CCH<sub>3</sub>, 1,9—2,5 CH<sub>2</sub>, 3,70 CH<sub>2</sub>Cl, 5,0—5,2 = CH для (IV г), 5,3—5,5 = CH для (V), 1,05 CCH<sub>3</sub> для (V).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мукс Э. А., Эрм А. Ю., Лыйвеке И. А., Тенг С. Э., Крумм Л. Л., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XXV. Стерический эффект алкильных заместителей. — Ж. орг. хим., 1988, 24, № 9, 1838—1842.
2. Мукс Э. Сопоставление реакций электрофильного присоединения. Конкурирующие направления, определяемые строением алкена. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1987, 36, № 2, 103—113.
3. Мукс Э. А., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XXII. О перераспределении галогеноводорода при теломеризации изоалкенов. — Ж. орг. хим., 1985, 21, № 6, 1177—1180.
4. Мукс Э. А., Эрм А. Ю., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XXIII. Метод определения относительной реакционной способности галогенопроизводных. — Ж. орг. хим., 1986, 22, № 7, 1386—1388.
5. Лээтс К. В., Мукс Э. А. К изучению ионно-каталитической теломеризации. VI. О влиянии строения аллильных изомеров на кинетику и направление реакции. — Ж. орг. хим., 1974, 10, № 2, 162—164.
6. Генусов М. Л., Петров А. А. Ионная теломеризация некоторых непредельных соединений с аллильными хлоридами. — Ж. орг. хим., 1965, 1, № 12, 2105—2115.
7. Мауг, Н., Клейн, Н., Колберг, Г. Lewis-Säure-katalysierte Additionen 1,3-Alkyl-substituierter Allylchloride an Alkene. — Chem. Ber., 1984, 117, N 8, 2555—2579.
8. Мукс Э., Вийтмаа С., Крумм Л., Лээтс К. Влияние алкильных заместителей в  $\gamma$ -положении к двойной связи на реакционную способность алкена. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 3, 229—230.
9. Лээтс К., Ранг Х., Чернышев В., Пехк Т. О составе продукта теломеризации 1-хлор-3-метил-2-бутена с 2,3-диметил-1-бутеном. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 2, 147—148.
10. Kistiakowski, C. B., Ruhoff, J. R., Smith, H. A., Vanghan, W. E. Heats of organic reactions. III. Hydrogenation of some higher olefins. — J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 137—145.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
31/III 1988

Elvi MUKS, Margarita RAILJAN, Signe TENG, A. ERM, K. LAATS

#### ALLÜLSED KLORIIDID TAKSOGEENIDENA KATIOONSE TELOMERISATSIOONI REAKTSIOONIDES

$\beta$ -kloorasendatud isoalkeenide (allüülsed kloriidid) katioonse telomerisatsiooni reaktsioonides esinevad steerilised takistused, mistõttu praktiliselt ei toimu ahela kasvu reaktsioonid, kuid moodustub dehüdrokloorunudprodukte. 1-kloor-3-metüül-2-buteeni reaktsioonil isoalkeenidega võib dimeeri 2-kloor-3-kloormetüül-2,6-dimetüül-5-hepteeni suhtelise sisalduse järgi monoaduktides hinnata alkeenide suhtelist reaktsioonivõimet.

Elvi MUKS, Margarita RAILJAN, Signe TENG, A. ERM, K. LAATS

#### ALLYLIC CHLORIDES AS TAXOGENS IN CATIONIC TELOMERIZATION

In the title reactions steric hindrances suppress chain growth reactions but contribute to the formation of dehydrochlorinated products. In the reactions of 1-chloro-3-methyl-2-butene with isoalkenes the relative reactivity of alkenes may be approximately evaluated on the basis of adduct composition.