

УДК 547.513

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН, В. М. ВДОВИН,
Е. Ш. ФИНКЕЛЬШТЕЙН, А. М. ПОПОВ, А. Ю. КОШЕВНИК

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕТИЛЕНЦИКЛОБУТАНА И 1-МЕТИЛЦИКЛОБУТЕНА СО СПИРТАМИ

Ранее мы исследовали поведение метиленциклобутана и 1-метилциклобутена в условиях контакта с PdCl_2 и, в отличие от работ (^{1, 2}), показали, что оба углеводорода не способны к расщеплению под действием этой соли (³). Стабильность ненасыщенных 4-членных циклических структур побудила нас испытать некоторые соединения палладия в качестве возможных катализаторов реакций, проходящих с участием двойных связей метиленциклобутана и 1-метилциклобутена. Для сравнения в качестве объектов исследования были использованы также открытоцепные структурные аналоги обоих циклических углеводородов: 2-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2.

Реакции проводились в растворах диоксана и спиртов в запаянных вакуированных ампулах. После окончания термостатирования реакционные смеси фракционировали и продукты реакции анализировали при помощи г.ж.х. и и.-к. и я.м.р. спектроскопии. Спиртовые растворы, кроме того, обрабатывали водой для удаления растворителя.

По данным г.ж.х. и я.м.р., в растворе диоксана в присутствии PdCl_2 метиленциклобутан медленно изомеризовался в 1-метилциклобутен (температура 100°C ; продолжительность термостатирования 10—12 час.; концентрация метиленциклобутана 50 мол.%, PdCl_2 — 1,25 мол.%; конверсия 7—10%). Эксперименты с метиленциклобутаном, проведенные в растворе метанола в диапазоне 20 — 130°C , показали, что этот олефин реагировал по двум направлениям, вклад которых зависел от температуры опыта (табл. 1).

Хроматографический анализ (фаза — сложный эфир триэтиленгликоля и *n*-масляной кислоты, $l = 3$ м, газ-носитель — гелий) продуктов превращения метиленциклобутана, проведенный после обработки реакци-

Таблица 1

Превращения метиленциклобутана в среде метилового спирта в присутствии PdCl_2
(количество $\text{PdCl}_2 \sim 2,5$ мол. % в расчете на метиленциклобутан)

№ опыта	$\frac{U_{\text{МЦБ}}}{U_{\text{СН}_3\text{ОН}}}$	Т-ра опыта, $^\circ\text{C}$	Продолж. опыта, час.	Состав свободной от спирта отконденсированной части катализатора по данным г. ж. х., %		
				$\square = \text{CH}_2$	$\square - \text{CH}_3$	$\square < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$
1	1 : 1	22	24	74	17	9
2	1 : 1	100	12	30	30	40
3	1 : 1	110	12	25	23	52
4	1 : 1	120	12	16	20	64
5	1 : 4	130	12	2	3	95

Условия получения и анализ продуктов взаимодействия исследованных олефинов

Исходный олефин	Аддукт	Выход, %	Т. кип. °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес (криоск.)	
						найд.	вычисл.
Метиленциклобутан	1-метил-1-метоксициклобутан	65—70 **	94	1,4121	0,8368	98	100
1-метилциклобутен	2-метил-2-метоксибутан	60—65 ***	85—86/751	1,3944	0,7712	101	102

* Спектр я.м.р. (60 Мгц): с — синглет, т — триплет, к — квартет, м — мультиплет. ** Т-ра опы-

ной смеси водой, показал во всех случаях наличие трех компонентов *. Компонент с наибольшим временем удерживания, выделенный в качестве индивидуального соединения, оказался по данным и.к. и спектров я.м.р., элементного анализа, определения MR_D и молекулярного веса (табл. 2), 1-метил-1-метоксициклобутаном, т.е. продуктом присоединения метилового спирта к двойной связи метиленциклобутана. Идентификация с помощью эталонных соединений методом г.ж.х. показала, что двумя другими компонентами являлись непрореагировавший метиленциклобутан и продукт миграции двойной связи метиленциклобутана из семициклического положения в эндоциклическое — 1-метилциклобутен. В спектре я.м.р. смеси этих углеводородов, образовавшихся в процессе реакции и освобожденных фракционированием от 1-метил-1-метоксициклобутана (опыт 2, табл. 1) обнаружены сигналы, характерные (⁴, ⁵) для метиленциклобутана и 1-метилциклобутена. Такие же сигналы присутствовали и в спектре искусственно приготовленной смеси этих олефинов.

Эффективное присоединение метанола в подобных условиях наблюдалось и при использовании 1-метилциклобутена в качестве исходного олефина. Продуктом присоединения, как и в случае метиленциклобутана, оказался 1-метил-1-метоксициклобутан (табл. 2). Подобным образом реагируют нециклические аналоги метиленциклобутана и 1-метилциклобутена. При 120° С и термостатировании в течение 10—12 час. в присутствии 2,5 мол. % хлористого палладия в среде метанола (объемные соотношения олефина и метанола 1:1) проходила изомеризация 2-метилбутена-1 в 2-метилбутен-2 на 30%. Параллельно был выделен 2-метил-2-метоксибутан с выходом 60—65% в расчете на исходный олефин. Структура его подтверждена спектром я.м.р. (табл. 2), в котором синглет с δ 1,07 м.д. (две эквивалентные метильные группы при четвертичном углеродном атоме) имел вдвое большую интенсивность, чем синглет с δ 3,07 м.д., отнесенный к метоксигруппе, как и аналогичный сигнал в спектре 1-метил-1-метоксициклобутана. Сигнал от этильной группы состоит из триплета и квартета, несколько искаженных из-за того, что разность их химических сдвигов (в гц) только в 5 раз превышает константу спин-спинового взаимодействия, составляющую ~7 гц. Это же соединение получено и при взаимодействии 2-метилбутена-2 с метанолом в аналогичных условиях (табл. 2).

* Во всех опытах наблюдалось образование небольших количеств продуктов уплотнения (~2—3%), структура которых не исследовалась.

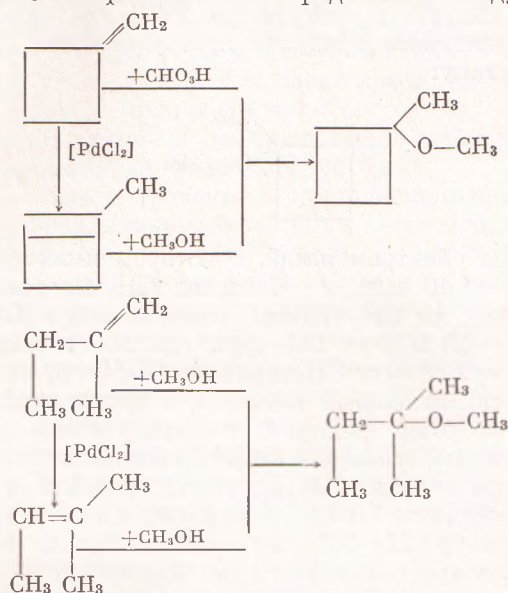
Таблица 2

с метанолом (2,5 мол. % PdCl_2 , 12 час., объемное соотношение олефина и метанола 1:1)

MR		C, %		H, %		δ , м.д. *					Область поглощения ν СОС, см^{-1}
найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	OCH_3	$\text{C}-\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2)_3$	$-\text{CH}_2$	$-\text{CH}_3$	
29,741	29,831	71,26	72,00	11,76	12,00	3,08 с.	1,25 с.	1,4—2,4м.	—	—	110—1350
31,664	31,728	69,69	70,58	13,76	13,72	3,07 с.	1,07 с.	—	1,45к.	0,83 т.	1100—1350

та 120 °С. *** Т-ра опыта 100 °С

Таким образом, наблюдаемые нами в присутствии PdCl_2 и метилового спирта превращения олефинов можно представить следующими схемами:



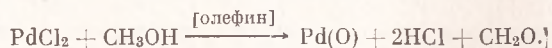
Соотношение интенсивностей сигналов в спектрах я.м.р. 1-метил-1-метоксициклобутана (I) и 2-метил-2-метоксибутана (II) соответствуют предложенным структурным формулам.

Использование вместо хлористого палладия некоторых комплексных соединений двухвалентного палладия, например $\text{PdCl}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ и $\left[\text{Cl}(\text{CH}_2)_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{PdCl}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \right]_2$, показало, что последние тоже вызывают превращения как метиленициклобутана, так и 2-метилбутена-1 по обоим приведенным выше направлениям.

Пентен-1 не показал склонности к присоединению метанола. В присутствии 2—4 мол. % PdCl_2 в растворе метанола при температуре 100 °С он с высоким выходом изомеризовался в пентен-2.

Полученные данные по присоединению метилового спирта согласуются с закономерностями реакции электрофильного присоединения спиртов к олефинам. Последняя, как известно, проходит по правилу Марковникова и ускоряется электронодонорными заместителями у двойной связи (³).

В нашем случае инициаторами реакции присоединения, по-видимому, являются кислые агенты, возникающие в процессе превращения двухвалентного палладия, например хлористый водород, образующийся наряду с металлическим палладием в результате восстановления Pd спиртом в среде олефина (7):

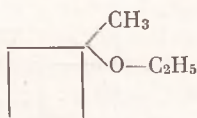


Не исключено также, что в иницировании принимают участие палладий-водородные кислоты, источником которых могут быть PdCl₂, HCl и спирт.

Использование в реакции присоединения к метиленикциклобутану более тяжелых спиртов — этилового, изопропилового, трет.-бутилового как в присутствии PdCl₂ так и HCl, показало, что выходы аддуктов уменьшаются с увеличением объема углеводородного радикала в спирте (RON).

Условия опытов: температура 100°С, продолжительность 10 час., количество PdCl₂ — 2,5 мол.%, $\nu_{\text{МЦБ}}/\nu_{\text{РОН}} = 1:1$; выходы эфиров по данным г.ж.х.: для R = CH₃ 40%; C₂H₅ 25%; *изо*-C₃H₇ 8%; трет.-C₄H₉ 2—3%. При этом степень конверсии метиленикциклобутана в 1-метилциклобутен в растворах этих спиртов в присутствии PdCl₂ составляла 20—25%.

Структура выделенного продукта присоединения этилового спирта к метиленикциклобутану:



была подтверждена спектром я.м.р., в котором имеются следующие сигналы: триплет $\delta = 1,40$ м.д., $J = 7$ гц от CH₃ протонов ОС₂H₅-группы, синглет $\delta = 1,27$ м.д. от CH₃-группы, геминальной с ОС₂H₅; мультиплет в области $\delta = 1,2—2,3$ м.д. от CH₂-групп циклобутанового кольца; квартет $\delta = 3,26$ м.д., $J = 7$ гц — от CH₂ протонов ОС₂H₅-группы.

Исследование сравнительной активности метиленикциклобутана и 1-метилциклобутена в этой реакции в присутствии PdCl₂ встретило затруднения, вызванные изомеризацией метиленикциклобутана.

Поэтому для проведения конкурирующих реакций в качестве катализатора был использован HCl. Анализом г.ж.х. установлено, что в интервале температур 22—50° метиленикциклобутан заметно активнее присоединяет метиловый спирт, чем 1-метилциклобутен.

Эти данные находятся в соответствии с данными Тафта и сотруди-ков (8) по присоединению воды к обоим циклическим олефинам.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
15 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Rossi, P. Diversi, L. Porri, J. Organomet. Chem., **31**, с. 40 (1971).
- ² R. Rossi, P. Diversi, L. Porri, Macromolecules, **5**, 247 (1972).
- ³ Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин и др., ДАН, **209**, 112 (1973).
- ⁴ Каталог спектров ЯМР фирмы «Varian», **1**, 1962, спектр № 109.
- ⁵ J. Shabtai, E. Gil-Av, J. Org. Chem., **28**, 2893 (1963).
- ⁶ A. G. Evans, J. Halpern, Trans. Farad. Soc., **48**, 1034 (1952).
- ⁷ W. S. Knowless, M. J. Sabacky, Chem. Commun., № 22, 1445 (1968).
- ⁸ P. Riesz, R. W. Taft, R. H. Boyd, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3724 (1957).