

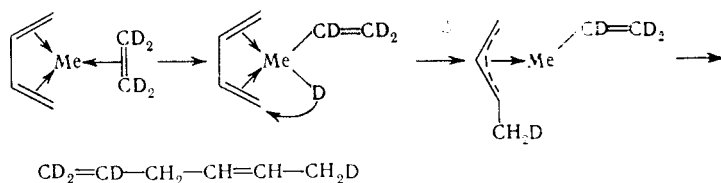
УДК 547.315.2:547.391

ХИМИЯ

Г. А. ТОЛСТИКОВ, У. М. ДЖЕМИЛЕВ, Р. И. ХУСНУТДИНОВ,
член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ СОДИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ, КАТАЛИЗИРОВАННОЙ КОМПЛЕКСАМИ ЖЕЛЕЗА

Катализируемая комплексами переходных металлов содимеризация 1,3-диенов с моноолефинами является весьма удобным методом синтеза 1,4-диенов. Механизм реакций бутадиена и транс-пиперилена с этиленом подробно обсуждается в ряде работ (1-4). В частности, в опытах с D₂-этиленом было показано, что реакция протекает через стадию окислительного присоединения этилена к металлу с последующим переносом протона на активированную молекулу бутадиена. Полученный при этом 1,4-гексадиен содержал дейтерий при C₁, C₂ и C₆ (4).

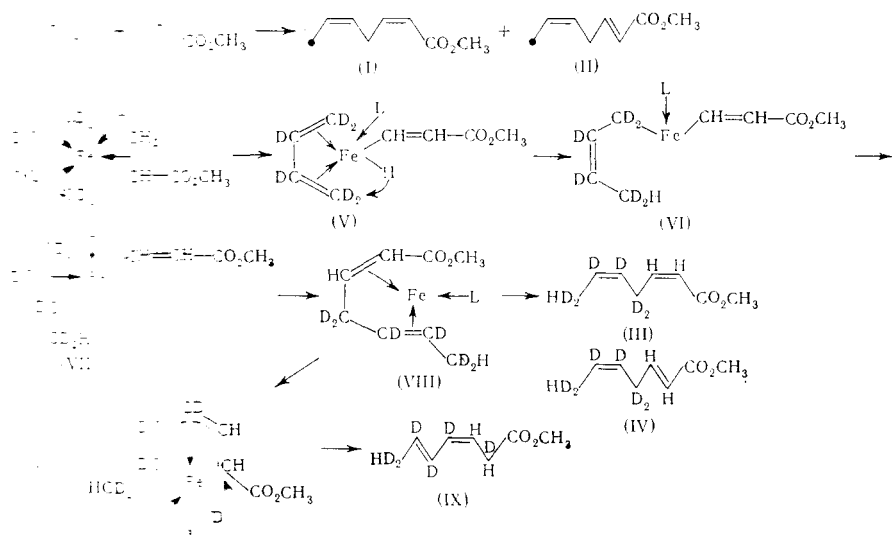


В ходе исследования реакций содимеризации 1,3-диенов с акрилатами мы столкнулись с необходимостью получения данных об их механизме. В этой связи особый интерес представляет реакция бутадиена с метилакрилатом, катализируемая комплексами железа и позволяющая получать смесь геометрических изомеров метил-2,5-гептадиеноатов (I), (II) (5). В опытах мы использовали D₆-бутадиен и метилакрилат, катализатором служила система Fe(acac)₃—Sb(C₆H₅)₃—Al(C₂H₅)₃. Реакцию проводили в растворе тетрагидрофурана при 40° в течение 20 час.

В результате с выходом 19% была получена смесь метиловых эфиров (III) и (IV), строение которых подтверждается спектральными данными. Так, у.-ф. спектр смеси эфиров имеет полосу поглощения с максимумом 210 нм. В и.-к. спектре содержатся частоты 830, 870 см⁻¹ (цис-CD-CD) и 1008 см⁻¹ (транс-CD-CD). Спектр п.м.р. эфиров (III), (IV) содержит широкий синглет при 1,57 м.д., соответствующий протону в группировке CD₂H, синглет метоксильных протонов при 3,59 м.д. и четыре дублета в области 5,5—6,9 м.д., отвечающих двум олефиновым протонам. Центры дублетов располагаются при 5,61 м.д. (C₂—H, цис-CH-CH, I=10 гц), 5,67 м.д. (C₂—H, транс-CH-CH, I=15 гц), 6,01 м.д. (C₃—H, цис-CH-CH, I=10 гц) и 6,78 м.д. (C₃—H, транс-CH-CH, I=16 гц). Согласно данным г.ж.х., а также соотношению площадей сигналов, смесь эфиров содержит 30% цис-изомера (III) и 70% транс-изомера (IV). В спектре отсутствуют сигналы C₄-, C₅- и C₆-протонов, которые в спектрах эфиров (I) и (II) располагаются соответственно при 3,48, 5,6 и 5,2 м.д.

Таким образом, содимеризация бутадиена с метилакрилатом включает обязательную стадию окислительного присоединения метилакрилата к железу, проводящую к гидридному комплексу (V), внутри которого происходит перенос протона на активированную молекулу бутадиена. Эта реакция,

представляющая, в сущности 1,4-присоединение фрагмента Fe—H к молекуле D₆-бутадиена, приводит к комплексу (V), который изомеризуется в σ,π -аллильный комплекс (VII). Далее следует сдвигание координированных лигандов, что приводит к образованию нового комплекса (VIII), который в присутствии избытка мономеров превращается снова в (V), высвобождая молекулы стереоизомерных эфиров (III) и (IV).



Экспериментальная часть

Содимеризация D₆-бутадиена с метилакрилатом. а) К раствору 0,1 г Fe(асас)₃, 0,1 г Sb(C₆H₅)₃, 2,0 мл D₆-бутадиена в 8 мл сухого тетрагидрофурана при -5° в токе инертного газа приливали 0,16 мл (0,13 г) Al(C₂H₅)₃ и перемешивали при этой температуре в течение 2 час. Затем добавляли 2 г метилакрилата, реакционную смесь переносили в охлажденную до -10° металлическую бомбочку и нагревали при 40° в течение 20 час. Полученный катализат разбавляли 50 мл циклогексана и перегоняли с паром. Углеводородный слой отделяли, водный слой извлекали циклогексаном, объединенный дистиллат сушили над MgSO₄ и после

удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получено 0,6 г смеси эфиров (III) и (IV), т. кип. 43–44°/1 мм, 1,4572; у.-ф. спектр: $\lambda_{\text{спирт}}^{\text{спирт}}$ 210 нм, ϵ 11 200; m/e 146.

б) Содимеризацией 2 мл D₆-бутадиена с 2 г метилакрилата в 8 мл бензола в присутствии 0,1 г Fe(acac)₃, 0,1 г Sb(C₆H₅)₃, (50°, 9 час.) после обычной обработки получено 0,55 г (IX), т.кип. 42°/1мм, n_D^{20} 1,4825; m/e 146.

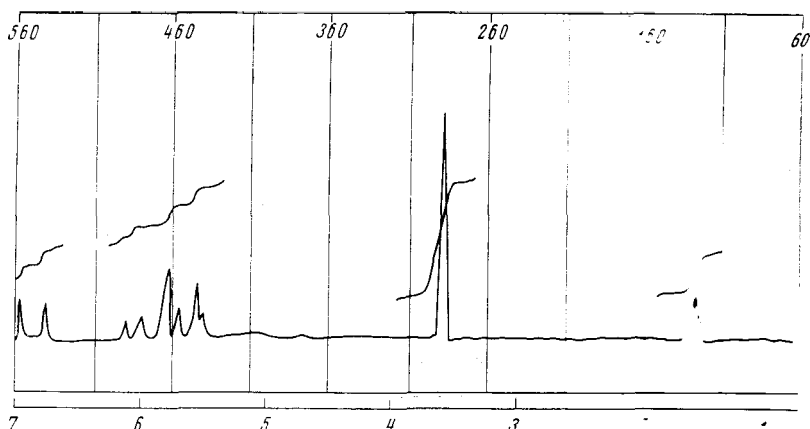


Рис. 1. П.м.р. спектр смеси эфиров (III) и (IV), полученной содимеризацией D₆-бутадиена с метилакрилатом на каталитической системе Fe(acac)₃ – Sb(C₆H₅)₃ – Al(C₂H₅)₃ в тетрагидрофуране (CCl₄, ГМДС)

Изомеризация смеси эфиров (III) и (IV). К раствору катализатора, приготовленного из 0,05 г Fe(acac)₃, 0,05 г Sb(C₆H₅)₃, 0,08 мл Al(C₂H₅)₃ в условиях, описанных в п. а), приливали 0,25 г эфиров (III), (IV), смесь нагревали при 70° 7 час., затем катализат перегоняли с паром и обрабатывали по обычной методике. Выделено 0,15 г эфира, константы которого совпали с константами (IX).

Институт химии
Башкирского филиала Академии наук СССР
Уфа

Поступило
4 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Carbonaro, A. Greco, G. Dall'Asta, J. Organomet. Chem., v. 20, 177 (1969).
- ² Ж. Лефевр, И. Шовэн. В кн.: Аспекты гомогенного катализа, М., «Мир», 1973, стр. 208.
- ³ A. Su, J. Collete, J. Organomet. Chem., v. 36, 177 (1972).
- ⁴ G. Henrici-Olive, J. Organomet. Chem., v. 35, № 2, 381 (1972).
- ⁵ Г. А. Толстикова, У. М. Джемилев, Р. И. Хуснутдинов, ЖОХ, т. 45, 6, 1322 (1975).