

УДК 547.712.36

ДИХЛОРКАРБЕНИРОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2017 г. Г. З. Раскильдина¹, *, Ю. Г. Борисова¹, В. М. Яныбин², С. С. Злотский¹¹Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия²Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

*E-mail: graskildina444@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2016 г.

Изучено частичное и полное дихлоркарбенирование сопряженных диеновых углеводородов в присутствии межфазного катализатора катамина АБ. Показано, что на начальных стадиях процесса (конверсия исходных олефинов менее 30%) основными продуктами являются алкенил-гем-дихлорциклопропаны. При исчерпывающем карбенировании образуются соответствующие бициклические структуры. Подробно, методами ЯМР ¹H и ¹³C, описаны строения полученных стереоизомеров. Методом конкурентной кинетики определена относительная реакционная способность исходных диенов.

Ключевые слова: дихлоркарбенирование, сопряженные диеновые углеводороды, межфазный катализ, катамин АБ.

DOI: 10.7868/S0028242117020149

Крупнотоннажные диеновые углеводороды наряду с традиционным применением широко используются в синтезе полифункциональных карбоциклов [1]. В этой связи представляет интерес реакция [2 + 1]-присоединения, приводящая к соответствующим циклопропанам [2]. Ранее было показано, что дихлоркарбены успешно присоединяются по кратным связям диенов с образованием замещенных циклопропанов [3–6].

В настоящей работе подробно изучено дихлоркарбенирование (частичное и полное) промышленных диенов — дивинила I, 2,3-диметилбутадиена II, изопрена III и 2,5-диметилгексадиена-2,4 IV.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGC 5300 Mega Series “Carlo Erba” с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель — гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, температура анализа 50–280°C с программированным нагревом 8°C/мин. Хроматомасс-спектры записывали на приборах “Fisons” (капиллярная кварцевая колонка DB 560 50 м) и “Focus” с масс-спектрометрическим детектором Finigan DSQ II (температура ионного источника 200°C, температура прямого ввода 50–270°C, скорость нагрева 10°C/мин, колонка Thermo TR-5MS 50 × 2.5 × 10⁻⁴ м, расход гелия 0.7 мл/мин). Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации

электронным ударом. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре “Bruker AVANCE-500” (¹H 500.13 МГц) в CDCl₃.

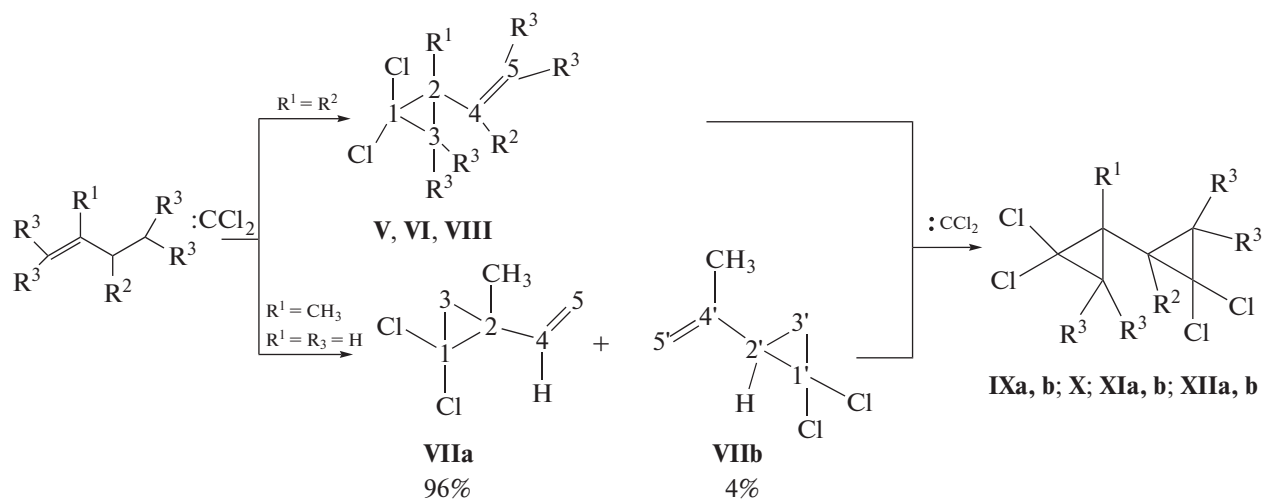
Методика неполного дихлоркарбенирования соединений (I, II, III, IV). Смесь 0.1 моль олефина (5.6 г дивинила I, либо 8.2 г 2,3-диметил-бутадиена-1,3 II, либо 6.8 г изопрена III, либо 11 г 2,5-диметилгексадиена-2,4 IV), 3.75 моль (300 мл) хлороформа, 10 мас. % катализатора катамина АБ при перемешивании охлаждали до 0°C и прикапывали 320 г 50%-го раствора NaOH в течение часа. Реакционную массу перемешивали еще 1 ч при 8–10°C. По окончании реакции, смесь промыли водой до нейтральной реакции, органический слой сушили свежeproкаленным MgSO₄, отфильтровали и упаривали непрореагировавший хлороформ. Продукт выделяли при пониженном давлении.

Методика исчерпывающего дихлоркарбенирования соединений (V, VI, VIIa, b, VIII). Смесь 0.1 моль соответствующего винил-гем-дихлорциклопропана (13.7 г 1,1-дихлор-2-винилциклопропана V, либо 16.5 г 1,1-дихлор-2-изопропенил-2-метилциклопропана VI, либо 15.1 г 1,1-дихлор-2-винил-2-метилциклопропана VIIa, b, либо 19.3 г 1,1-дихлор-2,2-диметил-3-(2-метилпроп-1-ен-1-ил)циклопропана VIII), 3.75 моль хлороформа, 10 мас. % катализатора катамина АБ при перемешивании охлаждали до 0°C и прикапывали 320 г 50%-го раствора NaOH в течение часа. Реакционную массу перемешивали 2 ч при

комнатной температуре. После чего смесь промывали водой до нейтральной реакции, органический слой сушили свежепрокаленным $MgSO_4$, отфильтровывали и упаривали непрореагировавший хлороформ. Продукт выделяли при пониженном давлении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На начальных стадиях дихлоркарбенирования диенов I–IV (конверсия менее 30%) основными продуктами являются соответствующие алкенил-*гем*-дихлорциклопропаны (V, VI, VIIa, b, VIII). Реакция протекает по схеме 1:



$R^1 = R^2 = R^3 = H$ (I, V, IXa, b)

$R^1 = R^2 = CH_3, R^3 = H$ (II, VI, X)

$R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = H$ (III, VIIa, b, XIa, b)

$R^1 = R^2 = H, R^3 = CH_3$ (IV, VIII, XIIa, b)

Схема 1.

На первой стадии присоединение дигалогенкарбена к несимметричному диену (изопрену III) идет преимущественно по двойной связи с электронно-донорным (метильным) заместителем и образуется смесь изомеров VIIa, b, в которой преобладает 2-метил-2-винил-*гем*-дихлорциклопропан VIIa. В спектре ЯМР 1H соединения VIIa (табл. 1) характеризуют дублет дублетные сигналы винильного протона при $\delta C^4 = 5.86$ м.д. ($^3J = 11, ^3J = 17$ Гц) и мультиплет концевых C^5H_2 -метиленовых протонов в интервале 5.24–5.28 м.д. В молекуле VIIb сигнал C^2H -протона циклопропанового кольца проявляется в виде дублета дублетов при 2.22 м.д. ($^3J = 7$ и $^3J = 10$ Гц) с двумя вицинальными константами спин-спинового взаимодействия (КССВ), а концевые C^5H_2 -протоны резонируют в области 4.79 и 5.05 м.д. в виде двух синглетов. Сигнал метильной группы соединения VIIb проявляется в более слабом поле, чем в соединении VIIa (1.45 и 1.95 м.д., соответственно). Судя по интегральной интенсивности сигналов протонов этих CH_3 -групп, соотношение изомеров составляет 96 : 4% (VIIa : VIIb)¹.

¹ Отнесение площадей пиков в ГЖХ-хроматографии 20 : 1.

В спектре ЯМР 1H 1,1-дихлор-2-винилциклопропана V (табл. 1) метиновой связи C^2H -протон циклопропанового кольца резонирует в области 2.30 м.д. в виде квартета с КССВ $^3J = 8$ Гц. Протоны C^3H_2 -группы карбоцикла также проявляются в виде триплета и дублета дублетов при 1.43 м.д. ($^3J = 7.5$ Гц) и 1.80 м.д. ($^3J = 7.0$ и $^3J = 7.2$), соответственно. Протоны винильной группы имеют мультиплетный сигнал C^4H в области 5.58 м.д. и C^5H_2 при 5.30 м.д. в виде дублета дублетов с КССВ $^3J = 10.3$ и 14.9 Гц.

В спектре ЯМР 1H соединения VI (табл. 1) присутствуют сигналы протонов двух CH_3 -групп в виде синглетов при 1.45 и 1.91 м.д. Слабополюсные сигналы концевых C^5H_2 -протонов резонируют в области 4.83 и 4.95 м.д. в виде синглетов, а сильнополюсные сигналы протонов циклопропанового кольца C^3H_2 – в области 1.36 и 1.73 м.д. в виде двух взаимодействующих дублетов с КССВ $J = 7.1$ Гц.

В спектре ЯМР 1H 2,5-диметилгексадиена-2,4 IV (табл. 1) метиновый C^2H -протон циклопропанового кольца резонирует в области 1.92 м.д. в виде дублета с КССВ $^3J = 6.4$ Гц. Протон C^4H -группы

Таблица 1. Данные спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединений (V–XII)

Соединение	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	CH_3	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	CH_3
V	2.30 кв ($^3J_{7,8}$, 8)	1.43 т ($^3J_{7,5}$ 7.4, 14.9 Гц) и 1.80 дд ($^3J_{7,7}$, 7.2, 10.3, 14.2 Гц)	5.58 м	5.30 дд (2H, $^3J_{10,3}$, 17)	—	60.7	33.9	27.6	133.9	118.8	—	—
VI	—	1.36 д ($^2J_{7,1}$ Гц) и 1.73 д ($^2J_{7,1}$ Гц)	—	4.95 с (1H) и 4.83 с (1H)	1.45 с и 1.91 с	66.7	37.2	31.9	145.0	113.6	—	20.4 и 21.5
VIa	—	1.47 д ($^2J_{7,7}$ Гц) и 1.62 д ($^2J_{7,7}$ Гц)	5.86 дд ($^3J_{11}$ Гц, $^3J_{17}$ Гц)	5.24–5.28 м (2H)	1.45 с	67.0	32.4	33.0	139.0	116.1	—	19.4
VIb	2.22 дд ($J_{7,7}$ Гц, $J_{10,7}$ Гц)	1.61 т ($^2J_{7,7}$ Гц) и 1.72 дд ($^2J_{7,7}$ Гц, $^2J_{10,7}$ Гц)	—	4.79 с и 5.05 с	1.95 с	71.9	37.0	25.1	139.4	114.1	—	22.8
VIII	1.92 д ($^2J_{6,4}$ Гц)	—	4.95 д ($^3J_{6,4}$ Гц)	—	1.26 с 1.50 с 1.71 с	71.4	34.1	30.6	116.8	133.7	—	18.4 и 24.1
IXa RS и SR (эритро)	1.84 м	1.52 м	1.84 м	1.52 м	—	59.5	31.0	27.3	30.6	26.4	59.5	—
IXb RR и SS (трео)	1.75 м	1.32 м	1.75 м	1.62 м	—	59.5	30.9	27.3	30.6	26.4	59.2	—
X	—	1.31 м (2H)	—	1.31 м (2H)	1.59 с и 1.59 с	64.6	34.2	32.8	34.2	32.8	64.6	20.2
XIa RS и SR (эритро)	—	1.52 д ($^2J_{8}$ Гц) и 1.84 д ($^2J_{8}$ Гц)	2.06 дд ($^3J_{8}$ Гц, $^3J_{10,5}$ Гц)	1.68 т (2H)	1.28 с	67.2	28.1	32.7	33.6	25.3	60.3	20.7
XIb RR и SS (трео)	—	1.28 д ($^2J_{8}$ Гц) и 1.34 д ($^2J_{8}$ Гц)	2.22 м ($^3J_{8,5}$ Гц, $^3J_{11}$ Гц)	1.17 т (1H, $^2J_{8}$ Гц) и 1.70–1.74 м	1.63 с	64.4	30.3	30.1	34.8	26.6	59.0	21.3
XIIa RS и SR (эритро)	1.19 с	—	1.19 с	—	1.23 с и 1.40 с	71.3	35.9	29.4	35.9	29.4	71.3	18.7 и 24.3
XIIb RR и SS (трео)	1.13 с	—	1.13 с	—	1.36 с и 1.45 с	71.3	36.0	30.2	36.0	30.2	71.3	18.4 и 24.4

соединения **IV** также проявляются в виде дублета, но в более слабом поле (4.95 м.д. с $KCCB\ ^3J = 6.4$ Гц). Протоны метильных групп имеют синглеты при 1.26, 1.50 и 1.71 м.д.

В спектрах ЯМР ^{13}C (табл. 1) монокарбенированных соединений **V–VIII** характеристичными являются сигналы атомов углерода C^1 δC 61–72 м.д. Наличие метильного заместителя в изомере **VIIa** сдвигает сигнал C^2 в область сильного поля (32 м.д.), тогда как в изомере **VIIb** сигнал аналогичного атома проявляется в области слабого поля (37 м.д.). Сигналы атомов C^4 в **VIIa, b** проявляются в области 139 м.д. в соединениях с замещенной двойной связью (**VI** и **VIIb**) значения сигналов C^5 колеблются в области 114 м.д., тогда как в молекулах **V, VIIa** и **VIII** они лежат в интервале 116–119 м.д. Сигналы C^3 циклопропанового кольца в рассматриваемых соединениях также отличаются – в **V, VIIb** наблюдаются в более сильном поле (25–28 м.д.) по сравнению с аналогичными атомами в **VI, VIIa** (32–33 м.д.).

Дальнейшее дихлоркарбенирование непредельных соединений **V–VIII** привело дициклопропанам **IXa, b–XIIa, b**. Стереизомеры **IXa, b, XIIa, b** и **XIIa, b** отличаются конфигурацией хиральных центров C^2 и C^4 , что хорошо видно из их спектров ЯМР 1H и ^{13}C .

В спектре ЯМР 1H (табл. 1) сигналы протона СН-группы циклопропанового кольца соединений **IXa** (1.84 м.д.) и **IXb** (1.75 м.д.) указывают на взаимную конфигурацию хиральных центров C^2 и C^4 (для *эритро*-изомера **IXa** – 2R, 4S (2S, 4R) и для *трео*-изомера **IXb** – 2R, 4R (2S, 4S) [7–9]. В спектре ЯМР ^{13}C стерических изомеров **IXa, b** значения химических сдвигов (31.0 и 30.6 м.д. для атомов C^2 и C^4 , соответственно) близки. По интенсивности сигналов протона СН-группы следует, что изомеры **IXa, b** имеют соотношение (1 : 1).

В спектре ЯМР 1H сигнал протона C^4H циклопропанового кольца соединения **XIa** проявляется в виде дублета дублетов в более сильном поле (2.06 м.д. с $KCCB\ ^3J = 8.0$ и 10.5 Гц), что указывает на *эритро*-конфигурацию, тогда как аналогичный протон соединения **XIb** резонирует в более слабом поле (2.22 м.д. с $KCCB\ ^3J = 8.5$ и 11.0 Гц), что характерно для *трео*-конфигурации (табл. 1). Химические сдвиги протонов C^3H_2 и C^5H_2 -групп в пространственных изомерах **XIa, b** также отличаются – в более сильном поле значения сигналов (1.28 и 1.17 м.д.) для **XIb** и в более слабом поле (1.52 и 1.68 м.д.) – для **XIa**. Сигнал CH_3 -группы стереоизомера **XIa**, наоборот, проявляется в более сильном поле (1.28 м.д.), а в соединении **XIb** – в более слабом поле (1.63 м.д.). Согласно интегральной интенсивности сигналов протонов этих

метильных групп соотношение соединений **XIa, b** в смеси составляет 1 : 1.5, соответственно.

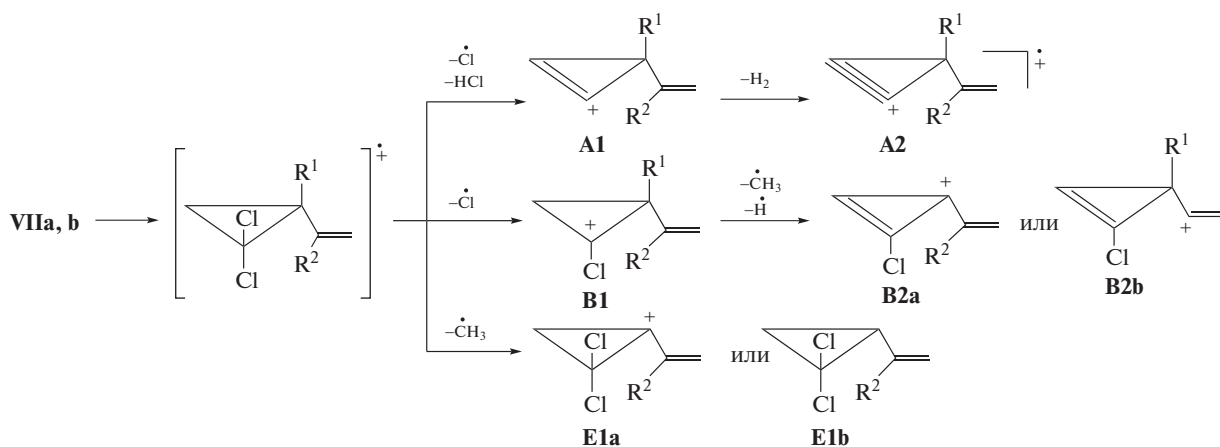
Также согласно спектрам ЯМР ^{13}C на основании сильнополюсных значений сигналов C^2 (28.1 м.д.) и C^4 (33.6 м.д.) в *эритро*-изомере **XIa** и слабополюсных сигналов в *трео*-изомере **XIb** ($C^{2'}$ = 30.3 м.д. и $C^{4'}$ = 34.8 м.д.) предложены конфигурации хиральных центров – преобладающему диастереомеру **XIb** 2R, 4R (2S, 4S), а минорному **XIa** 2R, 4S (2S, 4R) [7–9].

В спектре ЯМР 1H сигналы протонов C^2H и C^4H циклопропанового кольца соединения **XIIa** проявляются в виде синглетов в более слабом поле (1.19 м.д.), что указывает на *эритро*-конфигурацию, тогда как аналогичные протоны соединения **XIb** резонируют в более сильном поле (1.13 м.д.), что характерно для *трео*-конфигурации (табл. 1). Сигналы CH_3 -групп стереоизомера **XIIa**, наоборот, проявляются в более сильном поле (1.23 и 1.40 м.д.), а в соединении **XIb** – в более слабом поле (1.36 и 1.45 м.д.). Согласно интегральной интенсивности сигналов протонов этих метильных групп соотношение соединений **XIIa, b** в смеси составляет 1 : 1.3, соответственно.

В спектрах ЯМР ^{13}C значения сильнополюсных сигналов C^3 и C^5 (29.4 м.д.) в *эритро*-изомере **XIIa** и слабополюсных сигналов $C^{3'}$ и $C^{5'}$ в *трео*-изомере **XIb** (30.2 м.д.) указывают на конфигурацию хиральных центров как 2R, 4S (2S, 4R) и 2R, 4R (2S, 4S) для **XIIa** и **XIb**, соответственно [7–9].

Взаимодействие соединения **VI** с дихлоркарбеном теоретически должно также приводить к образованию диастереоизомерных дициклопропанов, отличающихся взаимной конфигурацией хиральных центров C^2 и C^4 . Но в реакционной массе, судя по данным ГЖХ-хроматографии и ЯМР-спектроскопии, образуется только один изомер **X** с SR и RS конфигурацией хиральных центров [7–9]. Связано это, вероятно, с тем, что вицинальные метильные группы затрудняют свободное вращение вдоль связи C^2-C^4 в соединении **X**.

Диссоциативная ионизация *гем*-дихлорциклопропанов протекает несколькими путями (молекула распадается на дихлорциклопропановый фрагмент и заместитель R или молекула теряет атомы хлора, но основной углеродный скелет сохраняется) по схеме 2:



VIIa. $R = CH_3, R^2 = H$;

VIIb. $R = H, R^2 = CH_3$

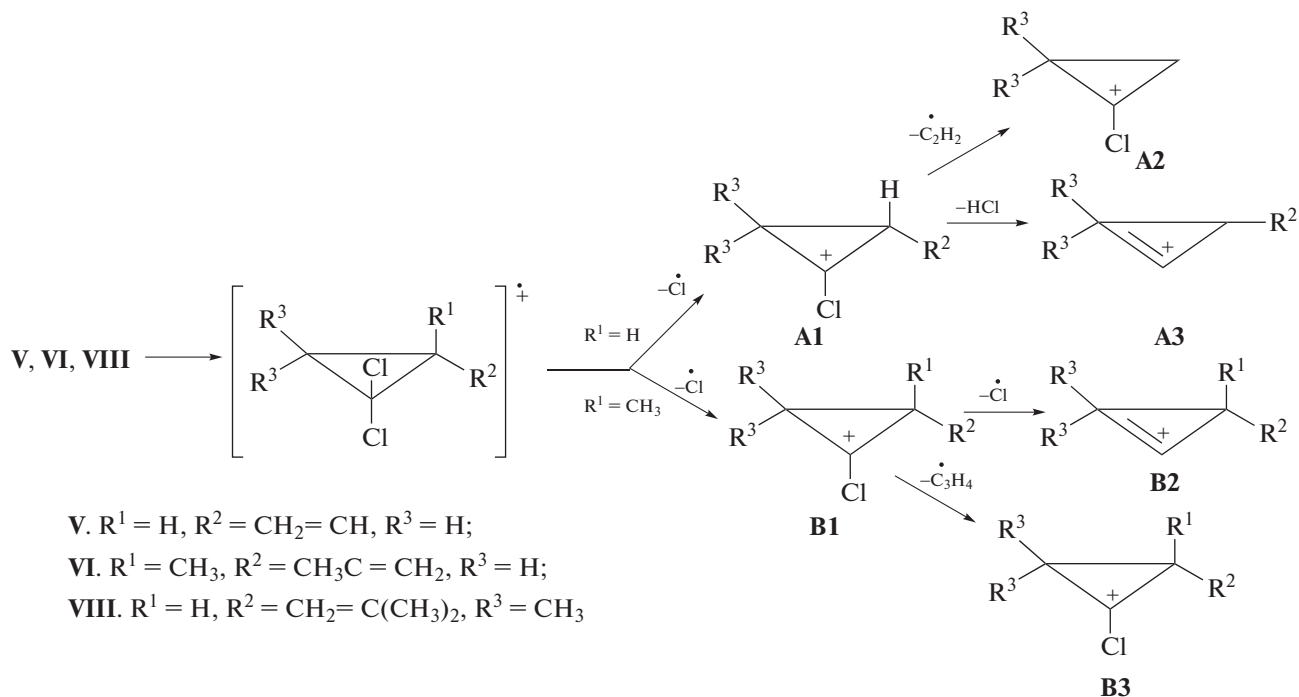
Схема 2.

Первое направление (табл. 2) распада моно- и диалкил-*гем*-дихлорциклопропанов VIIa, b характеризуется выбросом молекулы HCl и атома хлора, причем пик иона A1 имеет максимальную интенсивность (100%). Второе — сопряжено с потерей атома хлора и с последующим отщеплением метильной группы. Молекулярные ионы также способны выбрасывать -CH₃ группу с образованием осколочных ионов E1a, b. В хлорсодержащих фрагментах M⁺, E1, B1 и B2 соотношение пиков с массами, отличающимися на две единицы (150/152/154, 135/137/139, 115/117 и 99/101), со-

ставляет 9 : 6 : 1 и 3 : 1, что соответствует естественному содержанию изотопов хлора ³⁵Cl и ³⁷Cl.

Результаты хромато-масс-спектрального исследования показали, что соотношение 1,1-дихлор-2-метил-2-винилциклопропана VIIa и 1,1-дихлор-2-изопропенилциклопропана VIIb составляет 20 : 1, соответственно.

Отметим, что 2-алкенил и 2-алкил-2-алкенил-*гем*-дихлорциклопропаны V, VI и VIII также образуют ионы преимущественно в результате последовательной потери атомов хлора (см. схему 3):



V. $R^1 = H, R^2 = CH_2 = CH, R^3 = H$;

VI. $R^1 = CH_3, R^2 = CH_3C = CH_2, R^3 = H$;

VIII. $R^1 = H, R^2 = CH_2 = C(CH_3)_2, R^3 = CH_3$

Схема 3.

Таблица 2. Значение m/z и относительной интенсивности пиков ионов (в % от максимального) соединений **VIIa, b**

Соединения			Ионы, m/z					
№	R ¹	R ²	M ⁺ •	A1	A2	B1	B2	E1
VIIa	CH ₃	H	150/152/154 (≤1%)	79 (100%)	77 (55%)	115/117 (49/17%)	99/101 (30/10%)	135/137/139 (10/7/1%)
VIIb	H	CH ₃	150/152/154 (≤1%)	79 (100%)	77 (60%)	115/117 (55/28%)	99/101 (15/5%)	135/137/139 (9/6/1%)

Таблица 3. Значение m/z и относительной интенсивности пиков ионов (в % от максимального) соединений **V, VI** и **VIII**

Соединения				Ионы						
№	R ¹	R ²	R ²	M ⁺ •	A1	A2	A3	B1	B2	B3
V	H	CH ₂ =CH	H	135/137/139 (≤1%)	101/103 (100/33%)	75/77 (20/7%)	65 (40%)	—	—	—
VI	CH ₃	CH ₃ C=CH ₂	H	163/165/167 (≤1%)	—	—	—	127/129 (100/33%)	93 (40%)	87/89 (85/28%)
VIII	H	CH ₂ =C(CH ₃) ₂	CH ₃	191/193/195 (≤1%)	157/159 (45/15%)	—	121 (100%)	141/143 (9/3%)	105 (46%)	—

Таким образом, судя по частоте встречаемости и интенсивности пиков (табл. 2, 3), наиболее стабильны в молекуле является циклопропановый фрагмент, который образует осколочный ион при распаде всех соединений **V–VIII** с *гем*-дихлорциклопропановым заместителем.

Согласно данным хроматомасс-спектрального анализа, стереоизомеры **IXa, b** присутствуют в близких количествах (1 : 1), а диастереоизомерные дихлорпропаны **XIa, b** и **XIIa, b** имеют соотношение как 1 : 1.5 и 1 : 1.3 (соответственно) с доминированием второго. Диссоциативная ионизация соответствующих стереоизомеров практически одинакова. Интенсивности их молекулярных ионов крайне невелики, поскольку они быстро распадаются по двум направлениям с потерей атомов хлора или разрушением циклопропанового кольца, соответственно.

Таким образом, из полученных результатов следует, что из доступных промышленных диенов **I–IV** могут быть получены как алкенил-*гем*-дихлорциклопропаны, так и соответствующие бициклические соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны немецкой службы академических обменов DAAD (№ 91607135, линия Б, 2016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Докичев В.А., Султанова Р.М., Муслухов Р.Р., Янгиров Т.А. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2013. Т. 55. № 12. С. 1510.
2. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. Успехи химии *гем*-дигало-генциклопропанов. Germany, Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. с. 89.
3. Зефиоров Н.С., Казимирчик И.В., Лукин К.Л. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука, 1985. с. 152.
4. Костиков Р.Р., Молчанов А.П., Беспалов А.Я. // Журн. общей химии. 1974. Т. 10. С. 10.
5. Шостаковский М.Ф., Никуфиров А.А., Кейко В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 1. С. 149.
6. Арбузова Т.В., Хамидулина А.Р., Злотский С.С. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 15.
7. Muslukhov R.R., Khalilov L.M., Zolotarev A.P., Morozov A.B., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. and Tolstikov G.A. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. 1992. V. 41 (9). P. 1646.
8. Parfenova L.V., Berestova T.V., Kovyazin P.V., Yakupov A.R., Mesheryakova E.S., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. // J. of Organometallic Chemistry. 2014.
9. Панасенко А.А., Халилов Л.М., Муслухов Р.Р., Толстиков Г.А. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1988. № 3. С. 1760.