

А. Ф. ПЛАТЭ и П. И. ЗАБЕЖЕНСКАЯ

**РЕАКЦИЯ ГРИНЬЯРА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ и АЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ ТРЕТИЧНЫМИ ГАЛОГЕНИДАМИ**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 26 XII 1947)

В алифатическом ряду одним из методов получения углеводородов с четвертичным атомом углерода является реакция между третичным алкилмагнийгалогенидом и хлористым или бромистым аллилом (<sup>1</sup>).

Казалось интересным применить эту же реакцию для синтеза некоторых гемдвузамещенных гомологов циклопентана, получение которых другими путями связано с большими трудностями. Предполагалось осуществить реакцию по следующей схеме:


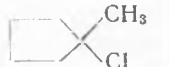
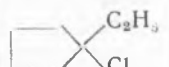


Однако при попытке использовать для синтетических целей 1-магниихлор-1-этилциклопентан мы столкнулись с тем, что выход магниорганического соединения в обычных условиях оказался весьма незначительным и много ниже, чем, например, выход из третичного бутилмагниихлорида. Поскольку мы не нашли в литературе исследований, касающихся относительной реакционной способности третичных галогенидов, в которых атом галоида находится у одного из атомов углерода циклопентанового или циклогексанового кольца, мы поставили себе целью изучить реакцию Гриньяра, исходя из различных третичных галогенидов, имеющих одинаковое или почти одинаковое число атомов углерода в молекуле и в то же время различное строение углеродного скелета, включая галогениды ряда циклопентана и циклогексана.

В табл. 1 показано, как изменялся в наших опытах максимальный выход гриньярова реактива, полученного в обычных условиях при температуре кипения диэтилового эфира, в зависимости от структуры углеродного скелета исходного третичного галогенида.

Общеизвестно, что третичные галоидалкилы дают меньший выход гриньярова реактива по сравнению с первичными. Одним из возможных объяснений этого факта, например в случае третичного бутилхлорида, является то, что введение заместителей в метильную группу

Таблица 1

Формула галогенида	Выход гриньярова реактива в %	Формула галогенида	Выход гриньярова реактива в %
CH <sub>3</sub> I . . . .	93		48
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br . . .	90		10
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl . .	84		12
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	69		

изменяет характер связи центрального углеродного атома с хлором, увеличивая ее ионный характер, что благоприятствует более легкому отщеплению ее молекулы галоидоводорода. Однако эти представления еще не объясняют различия в поведении третичных галогенидов алифатического ряда и производных циклопентана и циклогексана.

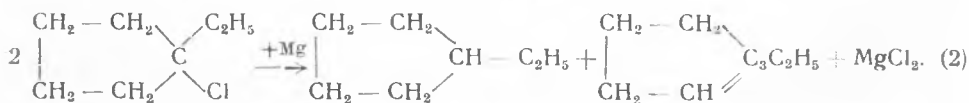
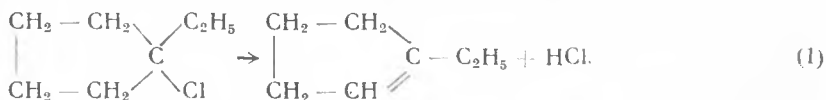
В своей классификации моноалкилгалогенидов Уитмор<sup>(2)</sup> совершенно не принимает в расчет галоидные производные циклических углеводородов. А. Д. Петров и Е. П. Каплан<sup>(3)</sup>, которые расположили радикалы гриньяровых реагентов и карбонильных соединений в ряд по убывающему электрическому заряду, совсем не учли в этом ряду радикалов с циклопентановым кольцом, тогда как циклогексановое кольцо представлено только простейшим радикалом — циклогексилем. Караш и Вейнхоуз<sup>(4)</sup> расположили галоидалкилы на основании взаимодействия их с бензофеноном в ряд в порядке убывающего значения электроотрицательности их радикалов. Однако и в этот ряд вошли только алифатические и ароматические радикалы, алициклические же в нем отсутствуют.

Главной причиной низкого выхода гриньярова реактива в рассматриваемых нами случаях, наряду с пониженной реакционной способностью третичных галогенидов, является их большая склонность к побочным реакциям, особенно к реакции отщепления молекулы галоидоводорода. А. Д. Петров и Е. П. Каплан<sup>(3)</sup> указывают, что галоидалкилы, способные распадаться, тем менее прочны, чем разветвленное их структура и чем ближе боковые цепи к углероду, связанному с атомом галоида. Однако, повидимому, радикалы типа



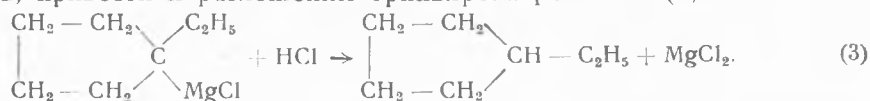
должны занимать в такой классификации одно из первых мест по своей неустойчивости. В частности, известно, что циклены в ряде случаев образуются с значительно большей легкостью, чем алкены. Так, циклопентанол дегидратируется легче алифатических вторичных спиртов, при гидролизе хлорциклогексана или хлорциклопентана с целью замены хлора на гидроксил происходит легкое отщепление галоидоводорода с образованием циклена и т. д. Однако вторичные галоидалкилы с циклопентановым кольцом в условиях реакции Гриньяра не отличаются, повидимому, особой нестойкостью, потому что имеются указания<sup>(5)</sup>, что выход циклопентилмагнийхлорида может быть доведен до 95<sup>0</sup>/<sub>100</sub>.

Наши опыты показали, что в случае хлорида циклопентанового ряда выход гриньярова реактива не может еще объяснить все количество предельного углеводорода, отвечающего структуре исходного галогенида и обнаруживаемого в реакционной смеси после разложения гриньярова реактива водой. Это дает основание полагать, что уже в момент образования гриньярова реактива наряду с реакцией отщепления молекулы галоидоводорода от галогенида имеют место и другие реакции, ведущие к образованию предельных циклопентановых углеводородов. Например, в случае 1-магнийхлор-1-этилциклопентана наряду с реакцией отщепления хлористого водорода (1) может протекать реакция диспропорционирования (2):



Кроме того, HCl, выделяющийся по реакции (1), может, в свою

очередь, привести к разложению гриньярова реактива (3):



Конечно, вполне возможно, что различие в поведении третичных алифатических и алициклических галогенидов обусловлено и пространственными затруднениями, вопрос о роли которых в реакции Гриньяра поднимался неоднократно, но пока не получил разрешения.

Экспериментальная часть. Прибор. Реакция Гриньяра во всех случаях проводилась в четырехгорлой колбе на 250 мл, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой, трубкой для подачи азота, обратным холодильником и термометром, шарик которого был погружен в жидкость. Азот с целью осушки предварительно пропусклся через склянку Тищенко с концентрированной серной кислотой.

Исходные вещества. Кроме третичного бутилхлорида, все остальные хлориды получались из соответственных третичных спиртов взбалтыванием в делительной воронке с концентрированной соляной кислотой. Третичные спирты получались по реакции Гриньяра. Свойства третичных хлоридов приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Свойства третичных хлоридов

	Выход в % теории	Т. кип. в °С	Показатель преломления $n_D$	Уд. вес $d_4^{20}$
3-хлор-3-метил- гексан . .	80	52/30 мм	$n_D^{15} = 1,4275$	0,8738
1-хлор-1-метил- циклогексан	80	60/52 мм	$n_D^{18} = 1,4588$	0,9663
1-хлор-1-метил- циклопентан	83	85/35 мм	$n_D^{14} = 1,4495$	0,9630
1-хлор-1-этил- циклопентан	89	52/33 мм	$n_D^{18} = 1,4530$	0,9540


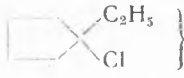
М е т о д и к а. В каждый опыт бралось по  $\frac{1}{4}$  моля исходных веществ. Магний активировался кристалликом иода непосредственно в реакционной колбе, заполненной азотом, которая нагревалась слабым пламенем горелки, причем иод возгонялся. К теплоту магнию приливалось 20—30 мл абсолютного эфира и 1—2 мл третичного хлорида.

Если реакция не начиналась, колба слабо подогревалась или прибавлялось небольшое количество (менее 1 мл) иодистого метила. После начала реакции в колбу приливалось сразу 80—100 мл абсолютного эфира, пускалась в ход мешалка и медленно приливался раствор третичного хлорида в эфире (1:2 по объему). Реакция проводилась в слабом токе азота. Хлорид приливался с такой скоростью, чтобы эфир слабо кипел; температура в колбе была около 35°С, кроме двух опытов, специально проведенных при более низкой температуре, 20 и 15°. Полученный реактив оставлялся на ночь, после чего пипеткой отбиралась проба для количественного определения гриньярова реактива по методу Гильмана и Мейерса (6).

Гриньяров реактив осторожно разлагался водой (если он не приливался к бромистому аллилу, что в таблице оговаривается особо), полученная смесь углеводородов выделялась как обычно, сушилась и разгонялась. После удаления остатков хлоридов длительным взбалтыванием с этаноламином, во фракции, отвечающей углеводородам с углеродным скелетом исходных хлоридов, определялось содержание непредельных по методу Кауфмана (7), после чего вычислялся выход олефина, считая на исходный хлорид. Из табл. 3 видно, что в случае 1-хлор-1-этилциклопентана суммарное количество получающихся пре-

дельного и непредельного углеводородов значительно больше, чем это может быть объяснено количеством гриньярова реактива и количеством получающихся олефинов. Обращает на себя внимание также резкое падение отношения выхода гриньярова реактива к выходу олефина в случае хлорида ряда циклопентана.

Таблица 3

Формула исходного хлорида	Выход гриньярова реактива в %	Выход олефина в %	Суммарный выход олефина и гриньярова реактива в %	Использование хлорида по сумме образовавшихся предельного и непредельного углеводородов в %	Отношение выхода гриньярова реактива к выходу олефина
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	54 *	24	78	78	2,25
	48 *	42	90	79	1,14
	10	54	64	80	0,18
	12	54	66	82	0,22
	13 *	36	49	58 **	0,36

\* Гриньяров реактив приливался к эквимолекулярному количеству бромистого аллила, после чего продукт разлагался водой.

\*\* В это количество входят 6% образовавшегося в реакции 1-этил-1-аллилциклопентана.

В тех опытах, в которых получение гриньярова реактива из 1-хлор-1-этилциклопентана велось при температуре более низкой, чем температура кипения диэтилового эфира, удалось получить несколько более высокие выходы:

Температура опыта в °С	Выход гриньярова реактива в %
35	12
20	18
15	27

Хотя проведение реакции Гриньяра при низкой температуре затруднительно и требует длительного времени, однако возможно, что именно этим путем следует идти в поисках практически удовлетворительных результатов. Необходимо отметить, что в случае хорошего выхода гриньярова реактива раствор оставался прозрачным и осадка почти не образовывалось. Наоборот, в случае малых выходов гриньярова реактива уже в самом начале приливания хлорида к магнию начинал выпадать объемистый осадок, количество которого непрерывно возрастало по мере дальнейшего приливания хлорида.

Институт органической химии  
Академии Наук СССР и  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 XII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Л. Либерман и Б. А. Казанский, ДАН, **40**, 402 (1943). <sup>2</sup> F. C. Whitmore, Organic Chemistry, 1937. <sup>3</sup> А. Д. Петров и Е. П. Каплан, Изв. АН СССР, ОХН, в. 3, 295 (1947). <sup>4</sup> M. S. Kharash and S. Weinhouse, J. Org. Chem., **1**, 209 (1936). <sup>5</sup> F. C. Whitmore, C. H. Herr, D. G. Clarke, C. S. Rowland and R. W. Shiesler, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2059 (1945). <sup>6</sup> H. Gilman and G. H. Meyers, *ibid.*, **45**, 159 (1923). <sup>7</sup> Г. Д. Гальперн и Е. В. Виноградова, Хим. тверд. топл., **8**, 384 (1937).