

CỘNG HỢP DICLOCACBEN VÀO CÁC OLEFIN KHUNG ELEMEN DƯỚI CÁC ĐIỀU KIỆN CHUYỂN PHA

TS. PHAN TỔNG SƠN

Khoa Hóa, Đại học tổng hợp Hà Nội

GS. M. MUHLSTADT

*Khoa Hóa, Đại học tổng hợp
Các Mac, Leipzig, CHDC Đức*

Phản ứng cộng diclocacben được coi là một trong những phương pháp thích hợp để đưa nhóm chức vào phân tử các hợp chất không no. Thông qua phản ứng này ta dễ dàng nhận được các hợp chất xiclopropan là những chất có khả năng chuyển hóa rất phong phú. Đặc biệt nhờ sử dụng phương pháp xúc tác chuyển pha (phase transfer catalysis) do M. MAKOSZA [1] phát triển, người ta đã tìm được một cách hết sức đơn giản và thuận tiện để sản sinh diclocacben [2,3]. Phản ứng đặc trưng của diclocacben (ở trạng thái cơ bản tồn tại dưới dạng singlet với cấu trúc gãy góc) là phản ứng cộng cis vào anken theo cách đặc thù lập thể để cho các gem.-dicloxiciclopropan [4]. Ở đây phản ứng xảy ra xen vào giữa liên kết C-H. loại phản ứng đặc trưng xảy ra khi cacben tác dụng với các hệ thống no, chỉ đóng vai trò thứ yếu [4].

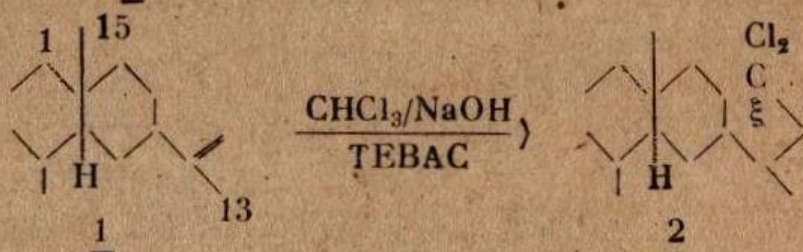
Nhằm mục đích thu các sản phẩm trung gian cho các chuyển hóa tiếp, chúng tôi đã nghiên cứu phản ứng cộng diclocacben vào các olefin khung elemen; các olefin này đều có thể thu được từ elemol, một ancol sesquiterpenic có trong tinh dầu sả *Cymbopogon winterianus* của Việt Nam [5]. Bài này thông báo kết quả phản ứng cộng diclocacben vào Δ^{11} -tetrahydroelemen (1) và vào β -elemen (3). Phản ứng giữa olefin tương ứng và clorofoc trong dung dịch natri hidroxit 50% với sự có mặt của chất xúc tác chuyển pha trietylbenzylamoni clorua (TEBAC) đã xảy ra ngay ở nhiệt độ phòng, và nói chung hoàn thành trong vòng một giờ.

Phản ứng của Δ^{11} -tetrahydroelemen (1) được thực hiện với 4 lần lượng đẳng phân tử clorofoc và đã cho sản phẩm cộng diclocacben 2 với hiệu suất đạt 78% hiệu suất lí thuyết. Sản phẩm cộng này có các hằng số sau:

$$D_s 142^\circ C/3 \text{ tor}; n_D^{20} 1,4970; [\alpha]_D + 33,3^\circ (c = 8,4, \text{CHCl}_3).$$

Kết quả phân tích nhờ liên kết sắc kí khí-khối phổ đã cho thấy sản phẩm 2 hợp bởi hai đồng phân có phổ khối lượng tương tự nhau. Trong các phổ này, ngoài đỉnh phân tử ở $m/z = 290$ (2 Cl. căn cứ vào hình phân bố đồng vị) đều có mặt các đỉnh của các mảnh đặc trưng cho sản phẩm cộng diclocacben [6], thì

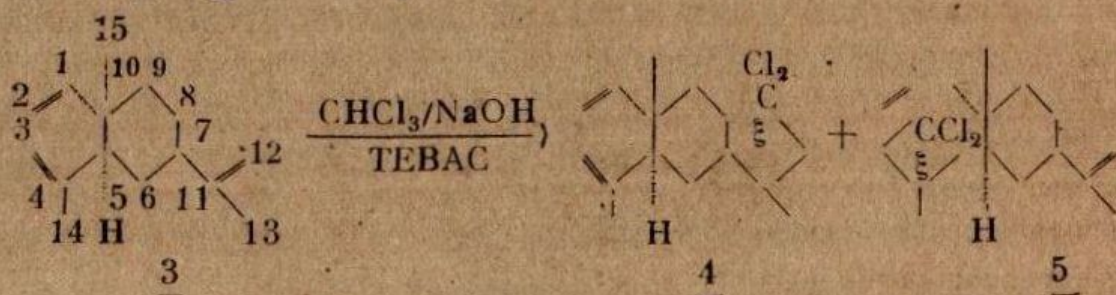
độ ở $m/z = 254$ (1 Cl , $(\text{M}-\text{HCl})^+$, 219 ($(\text{M}-\text{Cl}-\text{HCl})^+$), 207 ($(\text{M}-\text{CHCl}_2)^+$), 165 ($(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2)^+$)... (xem thêm phần thực nghiệm). Trong phổ hồng ngoại, dao động đặc trưng cho nối đôi $\text{C}=\text{C}$ của hợp chất đầu đã biến mất, đồng thời xuất hiện một dải hấp thụ mạnh ở 750 cm^{-1} ($\text{C}-\text{Cl}$). Phổ cộng hưởng từ proton cho thấy rõ AB-quartet của các xiclopropylproton ($\delta_A = 1,74 \text{ ppm}$, $\delta_B = 1,89 \text{ ppm}$ [$J_{AB} = 7 \text{ Hz}$]). Như vậy các dữ kiện thu được đã chứng minh cấu trúc của sản phẩm cộng này là c-4- (1,1-diclo-2-metylcicloprop-2-yl) 1-etyl-r-1-metyl-c-2-isopropyl-xiclohexan (2).



Phản ứng cộng vào β -elemen (3) được tiến hành với lượng đẳng phân từ clo-rofoc và đã cho một sản phẩm cộng với hiệu suất đạt 40% hiệu suất lí thuyết. Sản phẩm này có:

Đs $133^\circ\text{C}/0,7 \text{ tor}$; $n_D^{20} 1,5146$; $[\alpha]_D + 2,6^\circ$ ($c = 15,5, \text{CHCl}_3$).

Thông qua việc phân tích bằng liên kết sắc kí khí—khối phổ có thể thấy sản phẩm này gồm bốn đồng phân. Dựa vào các phổ khối lượng và kết quả phân tích nguyên tố của sản phẩm có thể xác định được công thức cộng của các đồng phân đó là $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$. Trong các phổ khối lượng, bên cạnh đỉnh phân tử ở $m/z = 286$ (2 Cl) còn xuất hiện các đỉnh của các mảnh đặc trưng cho các sản phẩm cộng diclocacben (xem phần thực nghiệm). Phổ hồng ngoại và phổ cộng hưởng từ proton của sản phẩm có chứa các tín hiệu đặc trưng cho nhóm vinyl và nhóm isopropenyl. Ngoài ra trong phổ cộng hưởng từ proton vẫn xuất hiện tín hiệu đặc trưng của các proton olefinic ở nguyên tử cacbon 12 tại $\delta = 4,61 \text{ ppm}$. Các AB-quartet của các xiclopropylproton hiện ra dưới dạng một multiplet phức hợp ở $\delta_{AB} = 1,87 \text{ ppm}$. Các dữ kiện vừa nêu cho thấy phản ứng cộng diclocacben vào β -elemen (3) đã xảy ra cả ở nhóm isopropenyl tại nguyên tử cacbon 5 lẫn ở nhóm isopropenyl tại nguyên tử cacbon 7 để hình thành một hỗn hợp của 4 và 5 (bốn đồng phân).



Nhìn chung phản ứng cộng diclocacben đã mở ra một con đường thuận tiện để đi đến một số sản phẩm trung gian cần cho việc chuyển hóa trong dãy eleman.

PHẦN THỰC NGHIỆM

Chỉ số khúc xạ được xác định ở khúc xạ kế ABBE của VEB CARL ZEISS JENA.

Độ quay cực được đo ở phân cực kế vòng của VEB CARL ZEISS JENA với dung dịch chất tan trong clorofoc; $[\alpha]_D$ là độ quay cực đặc trưng đo ở 20°C.

Các phổ hồng ngoại được ghi ở thiết bị UR 10 của VEB CARL ZEISS JENA.

Các phổ cộng hưởng từ proton được ghi ở thiết bị 80 MHz BS 487 C của hãng TESLA, dung môi dùng là CDCl_3 . Độ chuyển dịch hóa học được biểu thị bằng các trị số δ [ppm] so với chất chuẩn nội hexametyldisiloxan (HMDS). Các kí hiệu: s = singlet, d = doublet, m = multiplet, b = đám rộng.

Điều kiện phân tích sắc kí khí — khối phổ: Các phân tích sắc kí khí được tiến hành với một cột mao quản thủy tinh 80m (đường kính bên trong 0.2 mm, tầm bằng PEG-20M) ở thiết bị Gaschromatograph 1800 của hãng VARIAN; dòng khí mang = 1 ml/min, nhiệt độ: 70–170°C, độ nhạy 2×10^{-12} A/mV. Các phổ khối lượng được ghi ở khối phổ kế quadrupol 3000 D của hãng FINNIGAN (các trị số cường độ được tính theo phần trăm so với đỉnh cơ sở).

Δ^{11} — Tetrahydroelemen (1)

33,0g (0,1 mol) Tetrahydroelemol — benzoat được nhiệt phân trong môi trường N.N — dimetylanilin sôi. Tinh chế Δ^{11} — tetrahydroelemen (1) thu được thông qua sắc kí cột trên 500g oxit nhôm (trung tính, hoạt độ 1 theo BROCKMANN; dung môi rửa: ête dầu hỏa (ds 30–50°C) và tiếp đó chưng cất trên natri. Hiệu suất: 16,65g (80% lí thuyết). Sản phẩm tinh khiết theo sắc kí khí.

Đs 110,5°C/8 tor; n_D^{20} 1,47595; $[\alpha]_D - 5,40^\circ$ (c = 9,3, CHCl_3). (xem thêm [7]).

β — Elemen (3)

32,6g (0,1 mol) Elemol — benzoat được nhiệt phân trong N.N. dimetylanilin sôi [8]. Thu β — elemen bằng cách chiết hỗn hợp phản ứng bằng ête; rửa-lớp chất hữu cơ lần lượt với dung dịch axit clohidric loãng, dung dịch soda và nước; rồi làm khan bằng natri sunfat và chưng cất. Hiệu suất: 16,5g (81% lí thuyết) β —elemen (3), tinh khiết theo sắc kí khí.

Đs 39°C/2 tor; n_D^{20} 1,4946; $[\alpha]_D - 11,80^\circ$ (c = 5,1, CHCl_3).

Quy trình thao tác chung cho phản ứng cộng diclocaeben

Vừa chảy mạnh vừa nhỏ giọt từ từ lượng clorofoc cần thiết vào một hỗn hợp của 0,1 mol teopenhidrocaeben tương ứng, 0,5 mol dung dịch natri hydroxit 50% và 0,2g (1 mmol) trietylbenzylamonoclorua (TEBAC). Bằng cách dùng nước làm lạnh bên ngoài, giữ nhiệt độ phản ứng ở 15 – 20°C. Thời gian nhỏ giọt và khuấy tiếp tổng cộng vào khoảng một giờ. Sau đó ngừng phản ứng và đổ sản phẩm vào nước. Chiết bằng clorofoc, rửa lớp hữu cơ bằng nước và làm khan trên natri sunfat. Sau khi cất loại dung môi ta chưng cất lấy sản phẩm.

Cộng hợp diclocaeben vào Δ^{11} —tetrahydroelemen (1)

Phản ứng được thực hiện theo qui trình chung nêu ở trên với 5,2g (0,025 mol) Δ^{11} —tetrahydroelemen (1) và 12g (0,1 mol) clorofoc. Thu được 5,7g (78% lí thuyết) c — 4 — (1,1 — diclo — 2 — metyl — xicloprop — 2 — yl) — 1 — etyl — r — 1 — metyl — c — 2 — isopropyl — xiclohexan (2) là hỗn hợp của hai đồng phân.

Đs 142°C/3 tor; n_D^{20} 1,4970; $[\alpha]_D + 33,3^\circ$ (c = 8,4, CHCl_3).

C₁₆H₂₅Cl₂ (291,3)

Tính ra được: C 65,97 H 9,68 Cl 24,34 %

Xác định được: C 65,94 H 9,40 Cl 24,30 %

Phổ khối lượng (của hỗn hợp đồng phân) $m/z = 290(0,16) 2Cl M^{+}; 255(0,16) 1Cl (M - Cl)^{+}; 254 (0,25) 1Cl (M - HCl)^{+}; 247 (5,7) 2Cl (M - C_3H_7)^{+}; 219 (1,6) (M - Cl - HCl)^{+}; 207 (1,3)(M - CHCl_2)^{+}; 194 (47)(M - C_2H_2Cl_2)^{+}$
 $+ 165 (54,6)(M - C_4H_7Cl_2)^{+} 41 (100).$

Phổ khối lượng của từng đồng phân (Phân tích nhờ liên kết sắc kí khí - khối phổ, sắp xếp các đồng phân theo thời gian lưu tăng dần):

Đồng phân 1: $m/z = 247 (1,5); 219 (0,9); 207 (0,9); 194 (10,4); 165 (32); 41 (100).$

Đồng phân 2: $m/z = 247 (1,15); 219 (0,4); 207 (0,4); 194 (10,1); 165 (31,1); 41 (100).$

Phổ HN (màng mỏng): $705 cm^{-1}$.

Phổ CH từ proton: $\delta (ppm) = 0,87^{+}$ s 3H CH₃-15

$1,10^{+}$ s 3H CH₃-13

Phổ AB $\delta_A = 1,74; \delta_B = 1,89$

$[J_{AB}] = 7 Hz$

0,68 - 1,60 bm các proton còn lại (tín hiệu rõ ở 0,68, 0,78, 1,20, 1,32, 1,55).

+) Các tín hiệu hiện ra thành 2 đường sát nhau.

Cộng hợp diclocacben vào β -elemen (3)

Phản ứng được thực hiện theo qui trình chung nêu ở trên với 5,1g (0,025 mol) β -elemen (3) và 3g (0,025 mol) clorofoc. Bằng cách chưng cất phân đoạn sản phẩm phản ứng ta thu được 1,5g β -elemen ($n_D^{20} 1,4946$) và 2,9g (40% H thuyết) hỗn hợp các sản phẩm cộng 4 và 5 (bốn đồng phân).

Đs $133^{\circ}C/0,7 tor; n_D^{20} 1,5146; [\alpha]_D + 2, 6^{\circ} (c = 15,5, CHCl_3).$

C₁₆H₂₄Cl₂ (287,3).

Tính ra được: C 66,89 H 8,42 Cl 24,68%

Xác định được: C 66,66 H 8,46 Cl 25,38%

Phổ khối lượng (của hỗn hợp đồng phân): $m/z = 286 (1,25) 2Cl M^{+}; 251 (2,5) 1Cl (M - Cl)^{+}; 190 (29,5)(M - CH_2 = CCl_2)^{+}; 175 (23,8)(M - CH_2 = CCl_2 - CH_3)^{+}; 81 (100); 41 (88).$

Phổ khối lượng của từng đồng phân (phân tích nhờ liên kết sắc kí khí - khối phổ, sắp xếp các đồng phân theo thời gian lưu tăng dần):

Đồng phân 1: $m/z = 190 (2,6); 175 (5,2); 81 (100); 41 (79).$

Đồng phân 2: $m/z = 190 (9,5); 175 (28,5); 81 (100); 41 (57).$

Đồng phân 3: $m/z = 190 (7,4); 175 (22); 81 (100); 41 (74).$

Đồng phân 4: $m/z = 190 (1); 175 (9); 81 (100); 41 (81).$

Phổ HN (màng mỏng): 750, 890, 905, 1630, 3080 cm^{-1} .

Phổ CH từ proton: δ (ppm) = 0,93	s	3H	CH ₃ -15
1,15	s	3H	CH ₃ -C-CCl ₂
1,65	s		CH ₃ -C=
Phổ AB (bm)	δ_{AB}	1,87	CH ₂ -CCl ₂ -
4,52	b		CH-3 hoặc -3'
4,61			=CH ₂ -12
4,75	b		CH-3' hoặc -3
4,83	d	1H	CH-2 _{cis} , J _{1,2} ^{cis} = 10 Hz
4,85	d	1H	CH-2 _{trans} , J _{1,2} ^{trans} = 18Hz
5,72	dxd	1H	CH-1, J = 10 và 18 Hz
0,9-1,40	bm		các proton còn lại

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. a) MAKOSZA. M, B. SERAFINOWA, Roczn. Chem. 1965, 1223.
- b) MAKOSZA. M và M. WAWRZYNIWICZ, Tetrahedron Lett. 1965, 3585.
- c) MAKOSZA. M, Chemie in unserer Zeit, 1978, 12, 161.
2. DEHMLow. E.V, J.SHÖNFELD, Liebigs Ann. Chem. 1971, 744, 42.
3. DEHMLow. E.V, Liebigs Ann. Chem. 1972, 758, 148.
4. KIRMSE. W, Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge, Chemische Taschenbücher 7, Verlag Chemie 1969.
5. MÜHLSSTÄDT. M, PHAN TỐNG SƠN và cộng sự, Monatsh. Chem. 1982. 113, 849.
6. HERZSCHUH. R, và K EPSCHE, J. prakt. Chemie 1980, 322, 28.
7. PAKNIKAR. S. K và S.C.BHATTACHARYYA, Tetrahedron 1962, 18, 1509,
8. PATIL. L. J, K.S.KULKARNI và A. S.RAO, Indian J. Chem. 1966, 4, 400.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДДИТИВНОГО ДИХЛОКАРБЕНА К ОЛЕФИНАМ ЭЛЕМАННОЙ КЛЕТКИ КАТАЛИЗАЦИЕЙ В ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Фан Тонг Шон

РЕЗЮМЕ

Использован метод катализации в фазовом переходе для аддитивования дихлоркарбена к олефинам элеманной клетки и получены аддитивные продукты с высокой эффективностью. Структура этих аддитивных продуктов определена спектрографическими методами.

STUDIES OF THE DICHLORINE CARBENE ADDITION TO OLEFINS OF THE ELEMANE SKELETON BY PHASE TRANSFER CATALYSIS.

Phan Tống Sơn, M. Mühlstädt

SUMMARY

Phase transfer catalysis permits the addition of dichlorine carbene to olefins of the elemene skeleton, and the yields of adducts are high. The structure of these adducts is established by spectroscopic methods.

Bộ môn Hóa hữu cơ

Ngày nhận bài: 5-6-1985