

УДК 542.955+547.239.2+547.316

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТРИХЛОРАЦЕТОНИТРИЛА К НЕКОТОРЫМ ДИЕНАМ И ЕНИНАМ

Ш. О. БАДАНЯН, К. Л. САРКИСЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 VI 1970

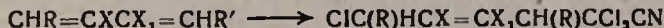
Реакция присоединения трихлорацетонитрила к диенам и енинам, инициируемая окислительно-восстановительными системами, приводит к образованию нитрилов галогенсодержащих алкеновых и аллиловых кислот, соответственно.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Среди молекул, вступающих в реакцию радикального присоединения, особое место занимают производные пергалондкарбоновых кислот, способные давать продукты присоединения с непредельными системами [1,2]. Между тем, имеются лишь скудные данные относительно присоединения соединений указанного типа к диенам и енинам [3,4]. Это побудило нас к исследованию реакции полигалондсоединений с диеновыми и винилацетиленовыми углеводородами и их производными.

В настоящей статье рассматривается свободнорадикальное присоединение трихлорацетонитрила к диенам и енинам, инициируемое окислительно-восстановительными системами.

Оказалось, что соли одновалентной меди в ацетонитрильном или метанольном растворах хорошо катализируют реакцию присоединения трихлорацетонитрила к хлоропрену, 2,3-дихлорбутадиену, изопрену, пиперилу, бутадиену и циклогексадиену; при этом с хорошими выходами получают нитрилы галогенсодержащих гексеновых кислот.



I. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{X}=\text{X}_1=\text{Cl}$; II. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{X}=\text{H}$; $\text{X}_1=\text{CH}_3$;

III. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{X}=\text{H}$; $\text{X}_1=\text{Cl}$; IV. $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$; $\text{X}=\text{X}_1=\text{H}$;

V. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{X}=\text{X}_1=\text{H}$; VI. R и $\text{R}'=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{X}=\text{X}_1=\text{H}$.

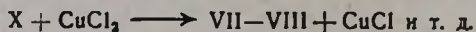
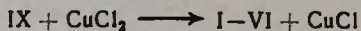
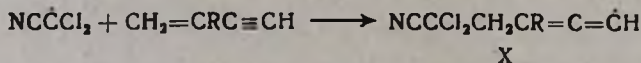
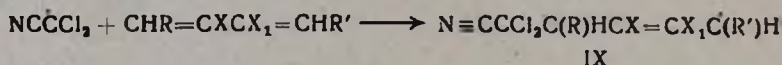
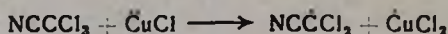
Трихлорацетонитрил в аналогичных условиях присоединяется также к винил- и изопропенилацетиленам с образованием нитрилов галогенсодержащих аллиловых кислот.



VII. $\text{R}=\text{H}$; VIII. $\text{R}=\text{CH}_3$.

Строение полученных соединений подтверждено их ИК спектрами. В ИК спектрах нитрилов хлорсодержащих алкеновых кислот I—VI обнаружены полосы поглощения в области 2250—2260 ($C \equiv N$), 1650—1660 cm^{-1} ($C=C$) средней интенсивности. В спектрах нитрилов алкеновых кислот VII—VIII найдены интенсивные частоты, характерные для $C \equiv N$ -, $C=C=C$ - и $=CHCl$ -групп, соответственно, при 2257, 1963 и 3069, 991, 909 cm^{-1} .

Реакция присоединения трихлорацетонитрила к диенам и енинам, по сравнению с присоединением к моноолефинам, обладает рядом особенностей, обусловленных, в первую очередь, малой реакционной способностью генерируемого радикала. Так, ни в одной из вышеописанных реакций нам не удалось выделить теломерный продукт. Видимо, это объясняется тем, что аллильный и алленильный радикалы в значительной мере стабилизированы π -электронами аллильной и винильной систем. Этим объясняется и тот факт, что указанная реакция легче протекает в присутствии солей металлов переменной валентности (галогениды железа и меди, являющиеся эффективными передатчиками цепи по схеме передачи лиганда).



Экспериментальная часть

Присоединение трихлорацетонитрила к диенам и енинам. Смесь 0,045 моля диена (енина), 0,45 моля трихлорацетонитрила, 0,1 г хлористой меди в 20 мл ацетонитрила нагревалась при 60° в течение 20 часов. Реакционная смесь разбавлялась 15 мл воды, затем экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Константы полученных хлорсодержащих непредельных нитрилов приведены в таблице.

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/ мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}
I	87,5	112/4	$C_8H_4Cl_3N$	1,5350	1,5070
II	97,6	96/4	$C_7H_7Cl_3N$	1,4930	1,2420
III	95,2	97/3	$C_8H_5Cl_4N$	1,5084	1,4107
IV	84,0	80—82/2,5	$C_7H_7Cl_3N$	1,4850	1,2140
V	56,8	91/4	$C_8H_8Cl_3N$	1,4870	1,2493
VI	50,0	93/3	$C_8H_8Cl_3N$	1,5290	1,2955
VII	62,5	87/5	$C_8H_4Cl_3N$	1,5160	1,3329
VIII	98,0	69—70/2	$C_7H_8Cl_3N$	1,5200	1,2906

Таблица

MR _D		Анализ, %							
найде- но	вычис- лено	найде- но				вычисле- но			
		C	H	Cl	N	C	H	Cl	N
55,19	53,59	26,92	1,65	65,90	5,75	26,92	1,49	66,85	5,27
48,69	48,49	39,90	3,58	50,50	6,49	39,57	3,77	50,12	6,58
49,22	48,73	31,73	2,53	59,90	5,94	30,90	2,14	60,90	6,02
49,92	48,47	38,82	3,69	50,80	7,29	39,52	3,76	50,11	6,54
45,67	44,23	36,50	3,00	52,97	7,20	36,27	3,02	53,60	7,05
53,45	50,90	41,80	3,79	46,55	7,01	42,76	3,57	47,43	6,23
44,52	43,39	36,56	2,23	52,00	7,03	36,63	2,04	53,87	7,12
49,58	49,01	39,61	3,13	50,58	6,20	39,95	2,95	50,59	6,65

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ

II. ԴԻՆԵՆԵՐԻՆ ԵՎ ՆԵՆԵՆԵՐԻՆ ՏՐԻԶԼՈՐԱՑԵՏՈՆԻՏՐԻԼԻ ՄԻԱՑՈՒՄ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Կ. Լ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ տրիքլորքացախաթթվի նիտրիլը պղնձի մոնոքլորիդի ներկայությամբ ացետոնիտրիլի կամ մեթանոլի միջավայրում բավական սահուն միանում է զուգորդված դիեններին (քլորապրեն, 2,3-դիքլորքուտադիեն, իզոպրեն, բուտադիեն, պիպերիլեն և ցիկլոհեքսադիեն) և ենիններին (վինիլացետիլեն և իզոպրոպենիլացետիլեն), գոյացնելով քլոր պարունակող համապատասխան ալկենային և ալլենային թթուների նիտրիլներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Уоллинг, Э. Хойзер, Орг. реакции, ИЛ, Москва 13, 103 (1966).
2. Ф. У. Стем, Дж. Х. Гаррис, Орг. реакции, ИЛ, Москва, 13, 170 (1966).
3. И. Б. Афанасьев, Г. И. Самохвалов, Усп. хим., 38, 687 (1969).
4. Մ. Օ. Բադանյան, Ա. Ն. Տեփանյան, Ա. Ա. Գևորգյան, Арм. хим. ж., 24, 498 (1971).