

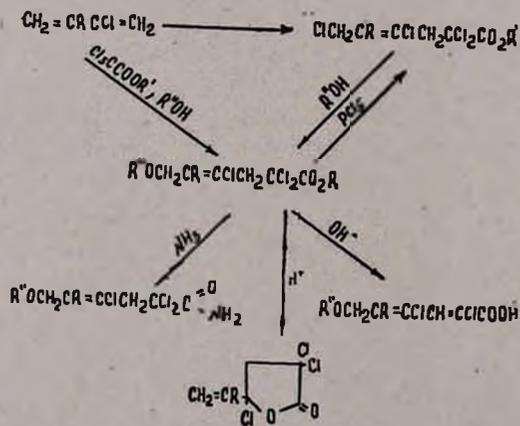
РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

III. РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЭФИРОВ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ К 2-ХЛОР- и 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНАМ-1,3. НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ГЕКСЕНОВЫХ КИСЛОТ

Ш. О. БАДАНЯН, А. Н. СТЕПАНЯН и А. А. ГЕВОРКЯН  
 Институт органической химии АН Армянской ССР

В работе показано, что эфиры трихлоруксусной кислоты в ацетонитриле легко вступают в реакцию присоединения с хлорсодержащими диенами: 2-хлорбутадиеном-1,3 I ( $R=H$ ) и 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 II ( $R=Cl$ ), приводя к образованию полигалогенгексеновых кислот III ( $R=H, Cl$ ). Эта реакция катализируется соединениями одновалентной меди (в частности закисью меди), которые, как известно, являются хорошими переносчиками цепи.

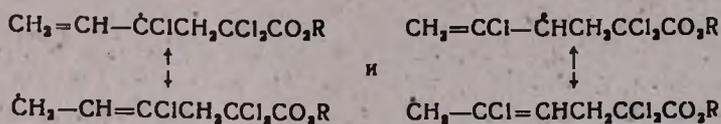
Интересно то обстоятельство, что при замене ацетонитрила на протонный растворитель (метилловый или этиловый спирты) продуктом реакции хлоропрена становятся эфиры алкоксигексеновых кислот III ( $R=H$ ). Последние образуются либо сольволизом аллильного хлора промежуточных эфиров полигалогенгексеновых кислот II ( $R=H$ ) (как показано специальным опытом), либо в результате окислительно-восстановительной реакции [1]. В случае же 2,3-дихлорбутадиена, независимо от вида растворителя, продуктами реакции являются эфиры полихлоргексеновых кислот III ( $R=Cl$ ). Этот факт, а также безуспешные попытки превратить эфиры II ( $R=Cl$ ) непосредственно в соответствующие алкоксипроизводные III ( $R=Cl$ ), по-видимому, можно объяснить появлением галогена у  $\beta$ -углеродного атома аллильной системы, что, по всей вероятности, затрудняет реакцию сольволиза.



Присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты к диенам обычно протекает с удовлетворительными выходами. Однако в случае дихлорбутадиена он не превышает 20—22% вследствие полимеризации диена.

В ИК спектрах полученных соединений (II и III) имеются интенсивные полосы поглощения, характерные для карбинола (1730—1738  $\text{см}^{-1}$ ), изолированной двойной связи (1641—1650, 901, 885, 810) и совершенно отсутствуют частоты, характерные для незамещенного винила. Эти данные подтверждают строение, приписываемое эфирам гексеновых кислот.

Направление присоединения эфиров трихлоруксусных кислот к хлоропрену можно предсказать, если учесть не только реакционную способность образовавшихся промежуточных радикалов, но и относительную устойчивость. Сравнение указанных свойств промежуточных радикалов



(А и В) показывает, что направление реакции определяется образованием более стабильного радикала А.

Эфиры галогенгексеновых кислот, а также их алкоксипроизводные при взаимодействии с концентрированной серной кислотой легко превращаются в  $\gamma$ -винилбутиролактон. Наличие в ИК спектрах полос поглощения в области 1770, 3095, 980, 910, 1650 и 1220  $\text{см}^{-1}$  подтверждают строение не только лактона (VI), но и исходных соединений (II, III).

Соединение III под действием аммиака превращается в соответствующий амид, гидролиз же III протекает с одновременным отщеплением молекулы хлористого водорода и образованием алкоксидиеновых кислот.

Полный текст статьи депонирован  
в ВИНТИ  
Регистрационный номер—4421—72 Деп.  
от 7 июня 1972 г.

Табл. 1, библиограф. ссылок 2

Поступило 24 IX 1970