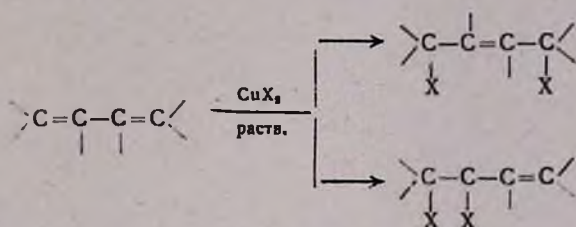


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.321/.324:665.666.24.546.562

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ
ГАЛОГЕНИДАМИ Cu (II)

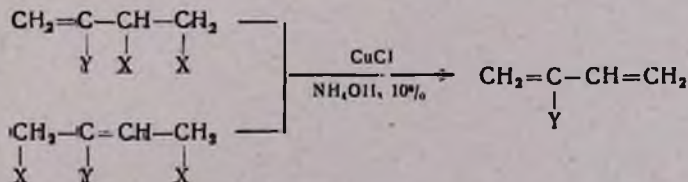
Нами показано, что известный способ галогенирования органических соединений солями Cu (II) [1] с успехом может быть применен к производным диенов, содержащих, по крайней мере, одну незамещенную метиленовую группу. Галогенированию были подвергнуты моно-, ди-, три- и тетрагалогиддиены, а также изопрен в различных растворителях. Оказалось, что галогенирование лучше всего проводить в ацетонитрильных растворах CuCl_2 и CuBr_2 . В метанольных растворах можно осуществить только бромирование.



X = Cl или Br

К раствору 100 мл CH_3CN и 0,2 моля CuCl_2 при перемешивании и $70-75^\circ$ добавлялось 0,1 моля диена. При бромировании к раствору 60 мл CH_3OH и 0,2 моля CuBr_2 добавлялось 0,1 моля диена при перемешивании и 60° . Продукты реакции экстрагировались эфиром, сушились над CaCl_2 и перегонялись. Данные приведены в таблице.

Интересно отметить что полученные дигалогениды диенов в водно-аммиачных растворах CuCl снова дегалогенируются, образуя с большими выходами (60—75%) исходные диены. Реакция идет гладко и завершается в течение 5—10 мин. при $30-35^\circ$. Соотношение реагентов: 0,1 моля дигалогенида, 0,2 моля CuCl , 100 мл 10% NH_4OH



X = Cl или Br; Y = Cl, H или CH_3 .

Исходное вещество	Условия реакции		
	растворитель	реагент	продолж. реакции, часы
$\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	CH_3OH	CuBr_2	2
$\text{CH}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	CH_3CN	CuCl_2	4
$\text{CH}_2=\text{CClCCl}=\text{CH}_2$	CH_3OH	CuBr_2	3
$\text{CH}_2=\text{CClCCl}=\text{CH}_2$	CH_3CN	CuCl_2	2
$\text{CCl}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	CH_3OH	CuBr_2	1
$\text{CCl}_2=\text{CClCH}=\text{CH}_2$	CH_3CN	CuCl_2	4
$\text{CHCl}=\text{CClCCl}=\text{CHCl}^{**}$	CH_3CN	CuBr_2	20
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3CN	CuCl_2	2
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3CN	CuBr_2	1

* Выходы рассчитаны на CuCl_2 .

** Т, кип. 59–60.5°/10 мм; n_D^{20} 1,5310; d_4^{20} 1,5085.

Таблица

Продукты реакции	Выход. %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}
$\text{CH}_3\text{BrCCl}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	90,0	76—77/10	1,5795	1,9490
$\text{CH}_3\text{ClCCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	87,4*	67—69/10	1,5155	1,3732
$\text{CH}_2\text{BrCCl}=\text{CClCH}_2\text{Br}$	94,5	84—86/2	1,5925	2,0710
$\text{CH}_2\text{ClCCl}=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	57,0	47—50/1,5 т. пл. 32	1,5320	1,4999
$\text{CCl}_2=\text{CClCHBrCH}_2\text{Br}$	94,0	76—78/1,5	1,5880	2,0910
$\text{CCl}_2=\text{CClCHClCH}_2\text{Cl}$	57,0	80—81/10	1,5310	1,5713
изомер исходного	60,7	т. пл. 50		
$\text{CH}_3\text{ClCCH}_3=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	33,0*	56—58/10	1,4940	1,1530
$\text{CH}_3=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	10,0*	64,50	1,4713	1,1270
$\text{CH}_2\text{BrC}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{Br}$	58,7	85—87/10	1,5628	1,7952

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *G. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, J. Org. Chem., 30, 587 (1965); W. C. Baird, J. H. Surridge, M. Buza, J. Org. Chem., 36, 3324 (1971).*

К. А. КУРГИНЯН.
Р. Г. КАРАПЕТЯН.
Г. А. ЧУХАДЖЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов

Поступило 19 IV 1974