

УДК 541.124+661.731.7+66.062.41.3-13+547.316.4

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### VII. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ЭФИРОВ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ТРИХЛОРБРОММЕТАНА К СОПРЯЖЕННЫМ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Ш. О. БАДАНЯН и А. Н. СТЕПАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

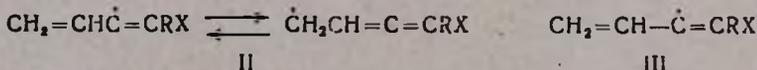
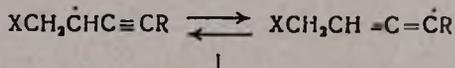
Поступило 22 VI 1972

Эфиры трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметан присоединяются к функционально замещенным винилацетиленовым соединениям, образуя аддукты 1,4-присоединения—алленовые эфиры и галогениды, соответственно.

Табл. 2, библиографических ссылок 5.

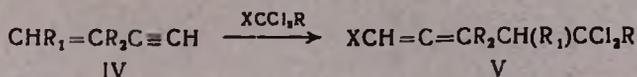
Реакции гетеролитического присоединения к сопряженным винилацетиленовым системам с целью изыскания путей их практического применения к настоящему времени достаточно хорошо изучены [1—3], реакции же гомолитического присоединения до сих пор недостаточно изучены и имеется много неясных, зачастую не поддающихся интерпретации результатов.

В связи с нашими исследованиями реакций радикального присоединения эфиров трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметана к сопряженным диенам [4,5] представляло определенный интерес установление порядка и направления присоединения упомянутых реагентов к сопряженным винил- и дивинилацетиленовым системам. Очевидно, что на первой ступени реакции радикального присоединения, в зависимости от места атаки реагента, могут образоваться различные промежуточные радикалы: амбидентные пропаргильный I, алкенилаллиловый II, а также α-винилвиниловый III.



В действительности, в зависимости от природы атакующего агента и генерируемых промежуточных радикалов получается менее сложная смесь или один из ожидаемых аддуктов. Оказалось, что эфиры трихлоруксусной кислоты в присутствии солей одновалентной меди в протонных (метанол, этанол) или апротонных (ацетонитрил)-растворителях присоеди-

няются к винил-, изопропенил- и циклогексенилацетиленам с образованием производных 1-замещенных 4-галоген-2,3-алленов:

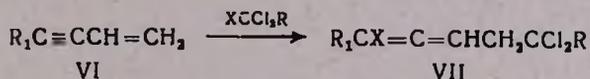


R = Cl, COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub> = H, CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = H, CH<sub>3</sub>;

R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> = тетраметилен; X = Cl, Br.

Строение аддуктов подтверждено ИК спектрами, в которых обнаружены частоты при 952—958, 1561—1605, 1937—1952, 1724—1750, 3065—3075 см<sup>-1</sup>, характерные для аллена, эфирного карбонила и =СНХ-группы, соответственно. Это свидетельствует о протекании реакции через промежуточные амбидентные радикалы типа I и II. Отсутствие характерных частот поглощения для тройной связи, сопряженных двойных связей, винильных группировок, активного ацетиленового водорода и реакционноспособного аллильного галогена дает основание приписать продуктам присоединения строение V.

Аналогично протекает присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметана к функционально замещенным винилацетиленовым соединениям VI, в частности к винилацетиленовым карбинолам, эфирам и галогенидам. Интересно, что в случае последних наблюдается также одновременный сольволиз (алкоголиз или ацетоллиз) пропаргильного хлора, приводящий к продуктам присоединения винилацетиленовых эфиров:



R = Cl, COOCH<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OCH<sub>3</sub>), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>3</sub>)(OH), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C(CH<sub>3</sub>)(OH), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(Cl), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OCOCH<sub>3</sub>); X = Cl, Br.

В ИК спектрах соединений VII частота алленовой группировки лежит в области 1952—1970, эфирного карбонила—1739—1750, а гидроксила—3390—3550 см<sup>-1</sup>. В них отсутствовали частоты, характерные для ацетилена и замещенного винила.

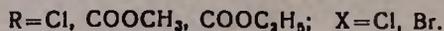
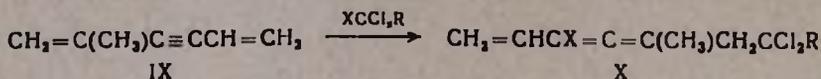
Следует отметить, что при замене протонных растворителей на апротонные (ацетонитрил) образующиеся алленовые галогениды VII с активным атомом галогена невозможно выделить в свободном виде, вследствие их полной изомеризации в производные сопряженных диенов VIII по схеме:



R = COOCH<sub>3</sub>, Cl; R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = Cl, Br.

Частоты 1615—1625, 1728—1740 см<sup>-1</sup>, обнаруженные в ИК спектрах соединений VIII, и отсутствие в них характеристических частот аллена свидетельствуют о правильности приписываемого им строения.

В свете приведенных данных представлялось интересным получить информацию также относительно реакции гомолитического присоединения к различным замещенным винилацетиленовым углеводородам, где имеется возможность протекания реакции по двум различным схемам. С этой целью в реакцию с эфирами трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметаном введен винилизопропенилацетилен IX. Оказалось, что и в этом случае можно с хорошими выходами выделить моноаддукты—винилалленовые соединения X.



В ИК спектрах соединений X присутствуют полосы поглощения при 930, 990, 3090—3100, 1600—1620, 1952  $\text{cm}^{-1}$ , полностью подтверждающие приписываемое им строение.

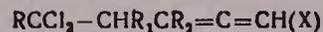
### Экспериментальная часть

Чистота полученных продуктов контролировалась методом ТСХ на окиси алюминия (II степени активности) в смеси с пентатом, диэтиловым эфиром и хлороформом (10:0,5:1). Значение  $R_f$  0,3—0,7.

*Присоединение эфиров трихлоруксусной кислоты и трихлорбромметана к винилацетиленовым соединениям (VI, IX).* Смесь 0,1 моля алкилового эфира трихлоруксусной кислоты (трихлорбромметана), 0,1 моля енина и 1 г закиси меди в 50 мл метанола (ацетонитрила) нагревалась при 60—70° 10 час. После удаления основной части растворителя смесь разбавлялась 40 мл воды, экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт промывался 10% раствором поташа, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выход и некоторые физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 1 и 2.

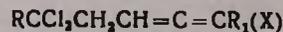
*Метилловый эфир 2,2,5,6-тетрахлор-7-метил-4,6-октадиеновой кислоты (VIII, R=COOCH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=Cl).* Смесь 17,75 г (0,1 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты и 1 г закиси меди в 25 мл ацетонитрила нагревалась до 65°, после чего прикапывалось 12,8 г (0,1 моля) диметилвинилэтинилхлорметана. Смесь нагревалась 18 час. После удаления основной части ацетонитрила смесь разбавлялась 25 мл воды, экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт промывался 10% раствором поташа, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выход метилового эфира 2,2,5,6-тетрахлор-7-метил-4,6-октадиеновой кислоты 19,2 г (62,7%); т. кип. 135/2 мм;  $n_D^{20}$  1,5320;  $d_4^{20}$  1,3291;  $M_{RD}$  найдено 71,34, вычислено 68,56. Найдено %: С 39,44; Н 3,80; Cl 46,62.  $C_{10}H_{12}O_2Cl_4$ . Вычислено %: С 39,27; Н 3,99; Cl 46,40.

Таблица 1



R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Молекулярная формула	Анализ, %					
									С		Н		Cl, Br	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
COOCH <sub>3</sub>	H	H	Cl	36,3	100/3	1,5100	1,3485	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	36,40	36,60	3,40	3,04	46,47	46,47
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Cl	28,7	92/2	1,5080	1,3291	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	40,05	39,42	3,84	3,69	43,54	43,73
Cl	H	H	Br	43,8	66-67/2	1,5360	1,5020	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> Br	24,40	23,95	1,63	1,59	73,56	74,44
COOCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Cl	73,9	94/1	1,5130	1,3178	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	39,88	39,42	3,70	3,69	43,34	43,73
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Cl	64,0	96/1	1,5050	1,2771	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	41,28	41,94	4,43	4,27	41,50	41,35
Cl	H	CH <sub>3</sub>	Br	73,6	73/2	1,5440	1,5280	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> Br	27,00	27,20	2,59	2,26	70,10	70,50
COOCH <sub>3</sub>	тетраметилен		Cl	70,6	126/3	1,5290	1,2521	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	—	—	—	—	37,40	37,56
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	тетраметилен		Cl	60,5	129/2	1,5262	1,2453	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	48,29	48,40	5,31	5,04	35,40	35,79

Таблица 2



R	R <sub>1</sub>	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
								С		Н		Cl, Br	
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
COOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)—	Cl	78,8	128—130/2	1,5040	1,3128	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	41,43	41,73	4,66	4,51	36,81	37,00
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)—	Cl	73,5	119—120/2	1,5060	1,3086	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	43,90	43,78	4,82	4,80	35,80	35,30
Cl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)—	Br	70,0	126/2	1,5490	1,4915	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> OCl <sub>2</sub> Br	31,18	31,11	3,35	3,24	60,40	60,45
COCCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )C(OH)—	Cl	84,0	153/3	1,5080	1,2795	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	42,70	43,44	4,66	4,90	35,30	35,32
Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )C(OH)—	Br	84,6	150/3	1,5400	1,4382	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> OCl <sub>2</sub> Br	33,32	33,49	3,72	3,90	57,25	57,72
COOCH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (CH <sub>3</sub> )C(OH)—	Cl	40,6	173/3	1,4990	1,2661	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	47,50	47,34	5,80	5,80	32,65	32,41
COOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OCH <sub>3</sub> )—	Cl	77,0 69,6*	124/2	1,5060	1,2678	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	43,95	43,78	4,76	4,80	35,24	35,32
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OCH <sub>3</sub> )—	Cl	73,5 65,8*	129/2	1,5095	1,2710	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	45,50	45,64	5,22	5,38	33,42	33,76
COOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (CH <sub>3</sub> )C(OCH <sub>3</sub> )—	Cl	70,0*	120/1	1,5045	1,2518	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	45,55	45,64	5,70	5,38	33,28	33,76
Cl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OCH <sub>3</sub> )—	Br	82,2	113/2	1,5320	1,4295	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> OCl <sub>2</sub> Br	33,42	33,51	3,75	3,72	58,10	57,82
COOCH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OCOCH <sub>3</sub> )—	Cl	43,6	133/2	1,5020	1,2895	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	43,66	43,70	4,70	4,55	32,60	32,32
Cl	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(OCOCH <sub>3</sub> )—	Br	80,5	134—135/2	1,5260	1,4533	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Br	34,33	34,23	3,15	3,42	53,00	53,20

\* Исходными соединениями являлись винилацетиленовые хлориды.

*1,1,1,5-Тетрахлор-4-бром-6-метилгептадиен-3,5* (VIII, R=Br, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>, X=Cl). Аналогично из 9,9 г (0,05 моля) трихлорбромметана, 6,4 г (0,05 моля) диметилвинилэтинилхлорметана, 0,5 г закиси меди в 20 мл ацетонитрила получено 11,9 г (73%) 1,1,1,5-тетрахлор-4-бром-6-метилгептадиена-3,5. Т. кип. 126—127°/3 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5560; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,5015; MR<sub>D</sub> найдено 6,74, вычислено 66,43. Найдено %: С 28,89; Н 2,67; Cl, Br 67,62. C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub>Br. Вычислено %: С 29,30; Н 2,80; Cl, Br 67,80.

*Метиловый эфир 2,2,5-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой кислоты* (X, X=Cl, R=COOCH<sub>3</sub>). Смесь 8,86 г (0,05 моля) метилового эфира трихлоруксусной кислоты и 0,5 г закиси меди в 50 мл абс. метилового спирта нагревалась до кипения, после чего прикапывалось 4,69 г (0,05 моля) винилизопропенилацетилен в 20 мл метилового спирта. Смесь перемешивалась при кипении 4 часа. После удаления основной части метанола продукт разбавлялся 15 мл воды, экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался 10% раствором поташа, высушивался над сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Получалось 5,5 г (41%) метилового эфира 2,2,5-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой кислоты; т. кип. 106°/1 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5150; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2272; MR<sub>D</sub> найдено 66,22, вычислено 63,23. Найдено %: С 44,65; Н 4,29; Cl 39,33. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: С 44,52; Н 4,08; Cl 39,50.

*Этиловый эфир 2,2,5-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой кислоты* (X, R=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X=Cl). Аналогично из 9,6 г (0,05 моля) этилового эфира трихлоруксусной кислоты, 4,6 г (0,05 моля) винилизопропенилацетилен и 0,5 г закиси меди в 70 мл метилового спирта получено 4,6 г (32%) этилового эфира 2,2,5-трихлор-4-метил-4,5,7-октатриеновой кислоты; т. кип. 115—116°/1 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5190; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 1,2332; MR<sub>D</sub> найдено 69,54, вычислено 63,23. Найдено %: С 44,65; Н 4,29; Cl 39,33. C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. Вычислено %: С 46,56; Н 4,56; Cl 37,56.

**ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ**

**VII. ՏՐԻԷԼՈՐԲԱՑԱԽԱԹՔՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ՏՐԻԷԼՈՐԲՐՈՄԵԹԱՆԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ԼՆՈՐԴՎԱԾ ՎԻՆԻԼԱՑԵՆՏԻԼԵԱՑԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻՆ**

**Շ. 2. ԲԱԳԱՆՑԱՆ Լ Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ**

Ցույց է տրված, որ տրիէլորբացախաթթվի էսթերները, ինչպես նաև տրիէլորբրոմմեթանը միանում են ֆունկցիոնալ տեղակալված վինիլացետիլենային միացություններին, առաջացնելով 1,4-միացման արգասիքներ՝ համապատասխանաբար այննայի թթուների էսթերներ հալոգենիդներ: Հաստատված է, որ վինիլացետիլենային հալոգենիդների դեպքում սպասվելիք այննային հալոգենիդները փորձի պայմաններում փոխարկվում են դիենային հալոգենիդների: Պրոտոնային լուծիչներ օգտագործելիս նկատվում է պրոպարգիլային հալոգենի սուլվոլիզ:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

## VII. THE ADDITION OF ALKYL TRICHLOROACETATES AND TRICHLOROBROMOMETHANE TO CONJUGATED VINYLACETYLENIC COMPOUNDS

Sh. O. BADANIAN and A. N. STEPANIAN

It has been shown that alkyl trichloroacetates and trichlorobromomethane add to conjugated functional substituted vinylacetylenic compounds and lead to the formation of 1,4-addition allenic compounds.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, Усп. хим., 29, 1049 (1960).
2. С. А. Вартамян, Химия винилацетиленов и его производных, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966.
3. J. H. Woltz, in "Chemistry of Acetylenes", E-d. by H. G. Wiche, "Marcel Dekker", N.-Y., 404 (1969).
4. Ш. О. Баданян, А. Н. Степанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 498 (1971).
5. Ш. О. Баданян, А. Н. Степанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 25, 820 (1972).