ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 7, 1974

УДК 547.1+547.3152

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О РЕАКЦИЯХ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНУ-1,3 и 4-МЕТИЛПЕНТАДИЕНУ-1,3

А. А. ГЕВОРКЯН, А. А. МАНУКЯН, П. И. КАЗАРЯН,
С. М. КОСЯН и Ш. О. БАДАНЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

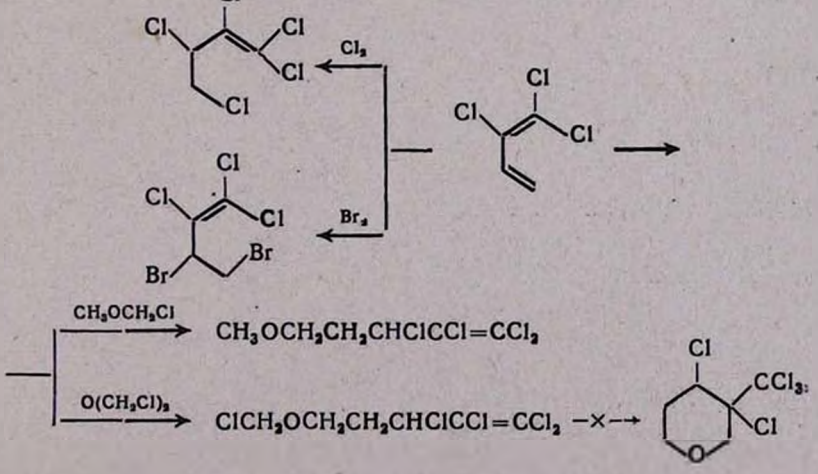
Поступило 23 III 1973

В реакциях присоединения 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 и 4-метилпентадиен-1,3 реагируют только по одной из кратных связей.
Библ. ссылок 6.

Недавно нами было показано, что 1-бром-2-винилацетилен, в отличие от винилацетилена и его алкилзамещенных производных, присоединяет α-галогенэфиры по C≡C-связи [1].

Частичное изменение места атаки замечено было ранее также с изопропенилацетиленом [2]. Поведение 1-галоген-2-винилацетиленов было объяснено нами уменьшением нуклеофильной активности тройной связи под влиянием заместителя.

В настоящем сообщении установлено, что аналогично 1-галоген-2-винилацетиленам реагирует и 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3, в котором атомы галогена также пассивируют одну из кратных связей. Как с хлором, так и с бромом и α-хлорэфирами образуются только аддукты по незамещенной двойной связи. Именно этим, возможно, объясняется тот факт, что 1,1,2-трихлорбутадиен-1,3, в отличие от других диенов [3], при реакции с *бис*-хлорметиловым эфиром не образует производного тетрахлорбутадиена—получается 1:1 аддукт с трихлорвинильной группой.



Строение полученных аддуктов следует из сравнения их ИК спектров, содержащих интенсивное поглощение в области 1589—1598 $см^{-1}$, соответствующее двойной связи трихлорэтилена [4]. Альтернативные типы кратных связей, могущие образоваться при ином порядке присоединения реагентов к 1,1,2-трихлорбутадиену-1,3, должны были проявиться при 1658 [5] и 1634 $см^{-1}$, соответственно.

Нами далее было показано, что 4-метилпентадиен-1,3 реагирует с хлористым водородом только по замещенной кратной связи. Здесь «нарушение» правила сопряжения, как и в случае изопропенилацетилена, происходит уже вследствие активирования одной из кратных связей.

$$(CH_3)_2C=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_2=CHCH_2CCl(CH_3)_2$$

Экспериментальная часть

Индивидуальность и идентичность синтезированных соединений с известными образцами проверена при помощи ГЖХ на приборе УХ-2 с пламенно-ионизационным детектором с набивными колонками (7—10% ПЭГ-1500 на хроматоне, 1—3% трицианэтоксипропана на целите-545) при 75, 115, 150 и 170°. Скорость газа-носителя (азот) 40—60 *мл/мин.*

1,1,2-Трихлор-3,4-дибромбутен-1. К 15,7 *г* (0,1 моля) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 в 35 *мл* CCl_4 при охлаждении ледяной водой в течение 3 час. по каплям прибавлено 16 *г* (0,1 моля) брома в 15 *мл* CCl_4. Затем реакционная смесь промыта водой, высушена. Получено 23 *г* (72,4%) дибромида с т. кип. 97—98°/5 *мм;* n_D^{20} 1,5889; d_4^{20} 2,0657. Найдено %: С 14,97; Н 1,05; галоген 83,20. $C_4H_3Br_2Cl_3$. Вычислено %: С 15,12; Н 0,98; галоген 83,93. $\nu_{CCl=CCl_2}$ 1589 $см^{-1}$ [4].

1,1,2,3,4-Пентахлорбутен-1. Через 6,0 *г* (0,05 моля) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и 25 *мл* CCl_4 в реакторе с пористым фильтром при 35—40° в течение 5,5 час. пропущен ток сухого хлора. На следующий день смесь промыта водой и высушена. Перегонкой получено 7 *г* (80,5%) пентахлорида с т. кип. 104—105°/26 *мм;* n_D^{20} 1,5340; d_4^{20} 1,5730. Найдено %: С 20,85; Н 1,48; Cl 78,50. $C_4H_3Cl_5$. Вычислено %: С 21,00; Н 1,31; Cl 77,68. $\nu_{CCl=CCl_2}$ 1598 $см^{-1}$.

1,1,2,3-Тетрахлор-5-метоксипентен-1. К перемешиваемой смеси 8,05 *г* (0,1 моля) хлорметилового эфира и 2 *г* хлористого цинка в 5 *мл* эфира при 40° по каплям в течение 3 час. прибавлено 7,9 *г* (0,05 моля) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3. Смесь оставлена стоять 3 суток, разбавлена водой, экстрагирована эфиром, промыта раствором соды, водой и высушена. Выделено 8,6 *г* (72,2%) тетрахлорида с т. кип. 82°/5 *мм;* n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,3564. Найдено %: С 30,71; Н 3,23; Cl 60,0. $C_6H_8Cl_4O$. Вычислено %: С 30,25; Н 3,36; Cl 59,64. $\nu_{CCl=CCl_2}$ 1594 $см^{-1}$.

1,1,2,3-Тетрахлор-5-хлорметоксипентен-1. К 5,7 *г* (0,05 моля) *бис*-хлорметилового эфира, 1 *мл* $SnCl_4$ и 10 *мл* сухого эфира при 45—50° мед-

лено прикапано 7,9 *г* (0,05 моля) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3. Нагревание продолжали еще 5 час. На следующий день к реакционной смеси прибавлено 1,5 *мл* пиридина и 10 *мл* эфира. Через 2 часа смесь отфильтрована от осадка. Перегонкой выделено 8,5 *г* (62,5%) 3,4,5,5-тетрахлорпентен-4-илхлорметилового эфира с т. кип. 75—77°/2 *мм*; n_D^{20} 1,5023; d_4^{20} 1,2077. Найдено %: Cl 62,8. $C_6H_7Cl_5O$. Вычислено %: Cl 65,13.

Смешение капли образца с диэтиламином приводит к немедленному выпадению осадка, указывающего на наличие активного атома хлора. $\nu_{CCl=CCl_2}$ 1596 $см^{-1}$.

4-Хлор-4-метилпентен-1. Смесь 4,1 *г* (0,05 моля) 4-метилпентадиена-1,3 и 8 *мл* 36% HCl встряхивалась 30 мин. и была оставлена на 3 часа. Затем органический слой был отделен, промыт водой, высушен и перегнан. Выделено 3,5 *г* (60,0%) 4-хлор-4-метилпентена-1 с т. кип. 105°/680 *мм*; n_D^{20} 1,4300; d_4^{20} 0,841.

Строение установлено встречным синтезом из диметилаллилкарбинола (ГЖХ).

В ИК спектре продукта присутствует частота поглощения в области 3104 $см^{-1}$, характерная для $CH=CH_2$ группировки.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՏՎՅԱԼՆԵՐ 1,1,2-ՏՐԻՔԼՈՐԲՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ԵՎ 4-ՄԵԹԻԼՊԵՆՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Փ. Ի. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Մ. ԿՈՍՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Միացման ռեակցիաներում 1,1,2-տրիքլորբուտադիեն-1,3 և 4-մեթիլպենտադիեն-1,3 տեղակալիչների նշանակության ազդեցության շնորհիվ ռեակցում են միայն մեկ կրկնակի կապի տեղում։

SOME ASPECTS OF ADDITION REACTIONS OF 1,1,2-TRICHLOROBUTADIENE-1,3 AND 4-METHYLPENDADIENE-1,3

A. A. GEVORKIAN, A. A. MANUKIAN, P. I. KAZARIAN, S. M. KOSIAN and Sh. H. BADANIAN

Is has been shown, that the addition of chlorine, bromine and α-chloroethers to the 1,1,2-trichlorobutadiene-1,3, takes place at the unsubtited double bond, while hydrogene chloride and chloromethyl ether add at the substituted ethylenic bond in 4-methylbutadien-1,3.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян*, Арм. хим. ж., 25, 851 (1972).
2. *С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян*, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 184 (1964).
3. *А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, П. И. Казарян*, Арм. хим. ж., 25, 886 (1972).
4. *A. Berton*, Chim. Anal., 38, 207 (1956).
5. *А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. Ц. Малхасян, П. И. Казарян*, Арм. хим. ж., 25, 587 (1972)
. *Collonge, P. Garkier*, Bull. Soc. chim. Fr., 1948, 436.