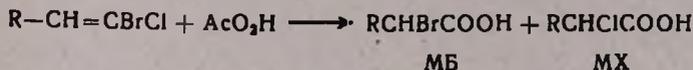
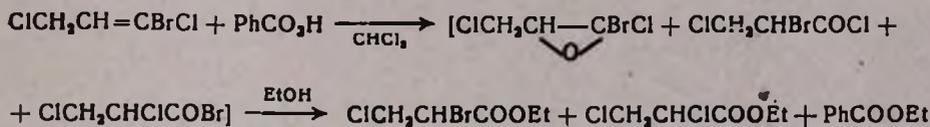


ПЕРЕГРУППИРОВКА *гем*-БРОМХЛОРВИНИЛОВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ В α -БРОМ- и α -ХЛОРКАРБОНОВЫЕ
 КИСЛОТЫ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАДКИСЛОТАМИ

В продолжение исследований по выяснению закономерностей молекулярных перегруппировок при окислении галогенвиниловых соединений надкислотами [1] нами установлено, что, вопреки имеющимся в литературе данным [2] о миграции в дигалогенэпоксидах более тяжелого галогена, при окислении *гем*-бромхлорэтилена (I), *транс*-1-бром-1,3-дихлор- (II), *транс*-1,3-дибром-1-хлор- (III) и *транс*-1,1-бромхлор-3-фенилпропенов (IV) уксуснокислым раствором надуксусной кислоты (НУК), а II, кроме того, хлороформным раствором надбензойной кислоты (НБК) мигрируют как бром (МБ), так и хлор (МХ).



Для I, II и III МБ:МХ=7:5, а для IV 2:3.



МБ:МХ=1:3.

Окисление проводилось 5-кратным избытком 15% уксуснокислого раствора НУК при 20 и 35°. После 3—4-часового перемешивания уксусная кислота отгонялась, остаток перегонялся в вакууме. Разделение азеотропно перегоняющихся α -бром- и α -хлоркислот осуществлялось перегонкой их метиловых и этиловых эфиров с эффективным дефлегматором. Относительные выходы α -бром- и α -хлоркислот (в вес %) составляют приблизительно 60 и 40%, соответственно, а общий выход— 60—75%.

Окисление II проводилось также хлороформным раствором НБК. После завершения реакции отгонялся хлороформ, к остатку прибавлялся этанол и смесь этиловых эфиров α -бром- и α -хлоркислот перегонялась в вакууме. В этом случае в смеси обнаружен также этиловый эфир бензойной кислоты.

Мольное соотношение МБ:МХ определено методом ГЖХ для их метиловых и этиловых эфиров. Анализ проводился на хроматографе «Цвет-4», детектор-катарометр, фаза ПФМС 10% на хромосорбе Р ил

апиэзон L твин 80 на целите 545, колонка 2 м×2 мм, температура колонки 140—200°, скорость газа-носителя He 40 мл/мин.

Ереванский государственный
университет

Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Поступило 1 VI 1973

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 942 (1968); 22, 898 (1969); 25, 415 (1972).
2. R. N. Haszeldine, F. Niman, J. Chem. Soc., 1959, 1084; Б. Г. Яскицкий, ЖОрХ, 3, 800 (1967); D. Seyferth, W. Tronch, J. Organometal. chem., 18, 8 (1969).