

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXVI. ХЛОРИДЫ МЕДИ—КАТАЛИЗАТОРЫ РЕАКЦИИ ОБМЕНА ГАЛОГЕНА
 В АЛЛИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

Н. М. МОРЛЯН, А. Г. МУРАДЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР
 Ереванский завод химреактивов

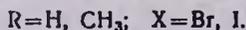
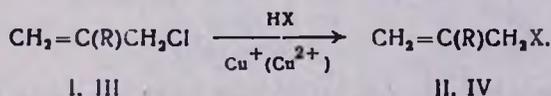
Поступило 12 III 1975

Хлориды меди являются хорошими катализаторами обмена галогена в аллильных галогенидах. На основе указанной реакции разработан метод синтеза аллильных бромидов и иодидов.

Табл. 1, библиографические ссылки 16.

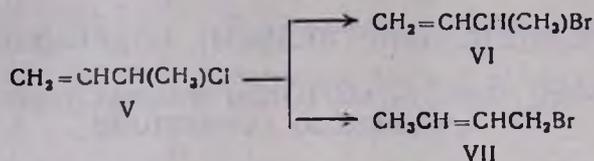
Значительная часть последних достижений в области каталитических превращений органических соединений на основе ионов металлов переменной валентности связана с купрокатализом [1—8]. Однако в литературе отсутствуют данные относительно способности однохлористой меди катализировать обмен галогена в аллильных галогенидах. Между тем, успешное решение каталитического ускорения реакции нуклеофильного обмена галогена в аллильных галогенидах, кроме теоретического интереса, дало бы возможность разработать простой препаративный метод получения дорогостоящих аллильных бромидов и иодидов на основе доступных хлоридов.

Как показали наши исследования, галогениды одно- и двухвалентной меди являются хорошими активаторами хлора в хлористом аллиле (I). Последний под действием бромистоводородной кислоты при 40—50° в присутствии указанных солей обменивает хлор на бром с образованием бромистого аллила (II, X=Br) с выходом 90%. В аналогичных условиях хлористый аллил с иодистоводородной кислотой дает иодистый аллил (II, X=I, 86%).

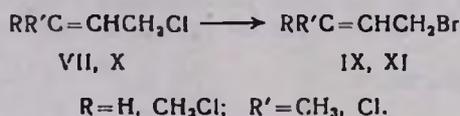


Добавление незначительного количества однохлористой или хлорной меди способствует также замещению хлора на бром в β-метилаллилхлориде (III), однако в этом случае выход значительно ниже (72%).

В случае α -метилаллилхлорида (V) с несимметрично построенной аллильной группой наряду с продуктом нормального замещения, образующимся с выходом 20%, получается аномальный продукт—1-бром-2-бутен (VII)—с 35% выходом.



В противоположность α -метилаллилхлориду хлористые кротил (VIII, R=H) и γ,γ -диметилаллил (VIII, R=CH₃) дают только продукты нормального обмена. Следует отметить, что выход γ,γ -диметилаллилбромидов не превышает 20%, по-видимому, вследствие протекания побочных процессов (вероятно, дегалодимеризации).



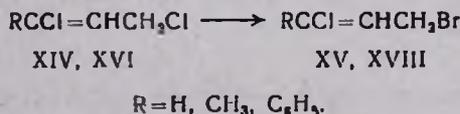
Далее оказалось, что 1,3,3-трихлор-2-пропен (X) также образует соответствующее бромпроизводное (XI) с 70% выходом.

Интересно, что 1,1,1-трихлор-2-пропен (XII) в условиях обмена полностью превращается в изомерный бромид—1,1-дихлор-3-бром-2-пропен (XIII). Было установлено, что замещению предшествует изомеризация 1,1,1-трихлор-2-пропена в 1,1,3-трихлор-2-пропен.



Для полного превращения 1,1,1-трихлорпропена в 1,1,3-трихлор-2-пропен при 70—80° в течение 1 часа достаточны следы хлорной меди и бромистоводородной кислоты.

1,3-Дихлор-2-бутен (XIV, R=CH₃) и γ -хлораллилхлорид (XIV, R=H) медленнее вступают в реакцию замещения, чем 1,1-дихлор-2-пропен.



В реакцию каталитического обмена галогена нами были вовлечены также циннамил- (XVI, R=C₆H₅) и бензилхлориды (XVII), превращающиеся в бромиды (XVIII и XIX) с умеренными выходами.



Исходя из факта, что добавки солей одно- и двухвалентной меди не оказывают каталитического действия при сольволизе хлора в насыщенной углеродной цепи, в то время как в случае галогенидов аллильного типа наблюдается сильное ускорение процесса, некоторые авторы [8] предполагают, что активация аллильного галогена происходит не посредством электрофильного взаимодействия с атомом хлора, а взаимодействием катализатора с кратной связью. В соответствии с этими соображениями находится наблюдаемое нами уменьшение реакционной способности в хлорзамещенных аллильных галогенидах и увеличение—в алкилзамещенных.

Экспериментальная часть

Галоидный обмен исследовался методами аналитического контроля. ГЖХ и ИКС. Хроматографические измерения проводились на приборе «Цвет-4», снабженном катарометром, разделение проводилось на аналитической колонке длиной 2 м, наполненной хроматоком с 20% ПЭГА. Температурный интервал разделения 100—150°, скорость газа-носителя (гелий) 30—50 л/мин. При расчете хроматограмм использовался метод внутренних стандартов.

Таблица

Условия получения и некоторые физико-химические константы аллильных бромпроизводных

Исходное вещество	Мольное отношение реагентов, $AX : HBr : Cu^{2+}$	Тем-ра реакции, °C	Продол- жит., часы	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Литература
$CH_2=CHCH_2Cl$	1:2,5:0,003	40—50	1	90	71/680	1,3980	1,4654	[9]
$CH_2=CHCH_2Cl$	1:2,5:0,003	40—70	1	86	103/680	1,838		[10]
$CH_2=C(CH_3)CH_2Cl$	1:2,5:0,003	40—50	1	72	97/680	1,348	1,469	[11]
$CH_2=CHCH(CH_3)Cl$	0,3:0,75:0,001	40—50	1	20	99/680	1,300	1,461	[12]
$CH_3CH=CHCH_2Cl$	0,3:0,75:0,001	40	1	80	107/680	1,338	1,4820	[12]
$(CH_3)_2C=CHCH_2Cl$	0,3:0,75:0,001	40	0,2	20	135/140	1,297	1,478	[13]
$CH_3C(Cl)=CHCH_2Cl$	0,2:0,8:0,003	70—80	4	50	56/78	1,5034	1,5110	
$CH_2=C(Cl)CH_2Cl$	0,2:0,8:0,003	70—80	4	70	68/150	1,633	1,5015	[16]
$CHCl=CHCH_2Cl$	0,125:0,5:0,003	70—80	4	65	125/680	1,665	1,522	[16]
$C(Cl)_2=CHCH_2Cl$	0,35:1,4:0,003	70—80	4	70	54/19	1,7012	1,5240	
$CH_2=CHCCl_2$	0,35:1,4:0,0,3	70	4	67	54/19	1,7012	1,5240	
$C_6H_5CH=CHCH_2Cl$	0,3:0,75:0,001	70	2	65	108/6			[15]
$C_6H_5CH_2Cl$	0,3:0,75:0,001	70	2	60	127/80	1,4385	1,581	[14]

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20.

Общая методика получения аллильных бромидов и иодидов. Смесь аллильного хлорида, бромистоводородной кислоты ($d=1,48$), хлорной

меди в мольном соотношении 1:2,5:0,003 при интенсивном перемешивании выдерживают при 40—80° 0,3—4 часа (в зависимости от характера исходного хлорида). По окончании реакцию массу разбавляют водой, органический слой отделяют и сушат над прокаленным поташом. Разделение фракций производят на аналитическом дистилляционном аппарате типа ОБ-503. Более конкретные условия проведения опытов и физические константы полученных соединений приведены в таблице.

ՊՂՆՁԻ ՔՂՈՐԻԴՆԵՐԸ ՀԱՆՈԳՆԵՒ ՓՈՆԱՆԱԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ ԱԼԼԻԼ ՀԱՆՈԳՆԵՒԴՆԵՐՈՒՄ: XXVI

Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Հ. Գ. ՄՈՐԱԴԻԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Պղնձի քլորիդները հանդիսանում են ալիլային հալոգենիդներում հալոգենի փոխանակման լավ կատալիզատորներ: Այդ ռեակցիայի հիման վրա մշակված է ալիլային բրոմիդների և յոդիդների սինթեզի մեթոդը:

COPPER CHLORIDE AS CATALYST FOR FINKELSTEIN
REACTION IN ALLYL HALIDES. XXVI.

N. M. MORLIAN, H. G. MOURADIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown, that copper chloride exhibit great activity for the halogen exchange reaction in allyl halides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Купрокатализ, Изд. «Айпетрат», Ереван, 1963.
2. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, Изд. «Наука», М., 1968.
3. М. Гошаев, О. С. Отрощенко, А. С. Садыков, Усп. хим., 41, 2198 (1972).
4. R. G. R. Vason, G. P. Seefar, J. Chem. Soc., 1970c, 1967; R. G. R. Vason, D. J., Maitland, J. Chem. Soc., 1970c, 1973.
5. X. C. Рoudesведт, Органические реакции, сб. 11, ИЛ, М., 1965, стр. 1999.
6. Методы элементарорганической химии (хлоралифатические соединения), Изд. «Наука», 1973.
7. R. Teylor, Chem. Rev., 67, 317 (1967).
8. L. F. Hatch, R. R. Estes, J. Am. Chem. Soc., 67, 1930 (1945); L. F. Hatch, G. B. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 68, 1197 (1946); Ф. М. Вайнштейн, Е. И. Томиленко, Е. А. Шилов, ДАН СССР, 170, 1077 (1966).
9. O. Kamm, C. S. Marvel, Organic Syntheses, Col. vol., 1, 25 (1941).
10. A. K. Norrls, S. V. Watt, J. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 38, 1076 (1916).
11. H. Pines, D. R. Strehlan, V. N. Ipatieff, J. Am. Chem. Soc., 72, 5521 (1950).
12. M. S. Kharasch, E. T. Margolis, F. R. Mayo, J. Org. Chem., 1, 393 (1936).
13. L. Claisen, F. Fremers, F. Roth, J. pract. Chem., 105, 65 (1922).
14. M. S. Kharasch, J. Am. Chem. Soc., 59, 1405 (1937).
15. B. Cedy, Bull. Soc. chim., 3, 1098 (1936).
16. A. Kremer, Bull. Soc. chim. France, 1948, 166.