

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXXV. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИХЛОРБРОММЕТАНА И ЭФИРОВ  
 ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕ-  
 ЩЕННЫМИ ДИЕНАМИ

А. Н. СТЕПАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

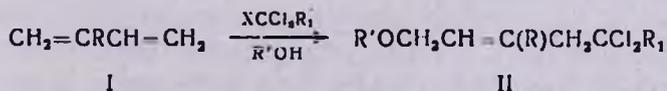
Поступило 29 VIII 1975

Взаимодействие сопряженных и кумулированных диенов с трихлорбромметаном и эфирами трихлоруксусной кислоты приводит к образованию производных галогенгексенов в апротонных и алкоксигексенов в протонных растворителях. Установлено, что присоединение к 1-хлор-2,3-бутадиену протекает без предварительной изомеризации в хлоропрен.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Реакции, в которых в качестве телогена используют соединения, реагирующие с разрывом углерод-галоген связи, изучены довольно широко. Однако в них субстратом в основном служили этилен и его производные. В продолжение начатых ранее работ [1,2] по реакциям радикального присоединения с участием диенов и енинов мы исследовали взаимодействие трихлорбромметана и эфиров трихлоруксусной кислоты с рядом диенов, а также функционально-замещенных енинов в протонных растворителях.

Оказалось, что сопряженные диены—1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен и 2-хлор-1,3-бутадиен в спиртовом растворе в присутствии закиси меди гладко реагируют с трихлорбромметаном с образованием метоксипроизводных II [3—7] вместо ожидаемых функционально-замещенных аллильных галогенидов.

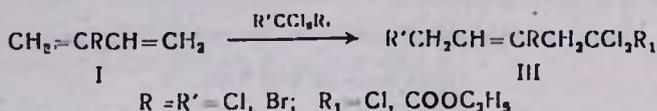


R=H, CH<sub>3</sub>, Cl, Br; R'=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub>=Cl, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X=Cl, Br.

Вероятно, последние получаютс я алкоголизом аллильного галогена в условиях реакции присоединения, т. к. соли одновалентной меди катализируют сольволиз аллильных галогенидов [8]. В аналогичных условиях из бромопрена и трихлорбромметана или эфиров трихлоруксусной кислоты соответственно синтезированы алкоксиалкеновые галогениды или эфиры галогеналкеновых кислот.

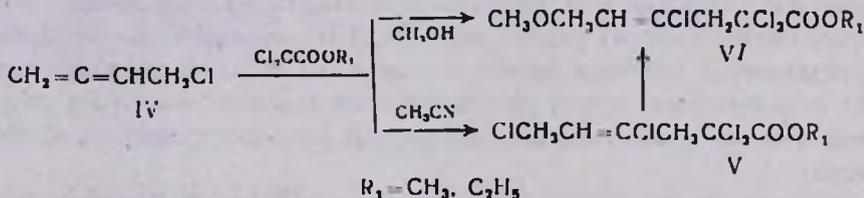
Структура полученных аддуктов II подтверждена сопоставлением с данными ранее опубликованных работ [1, 2], а также изучением их ИК спектров. В них в случае эфиров галогеналкеновых опиртов II ( $R=H, CH_3, Cl, Br; R'=CH_3; R_1=Cl$ ) имеются полосы поглощения кратной связи при 1650 и  $C-O-C$  группировки при 1310–1228  $cm^{-1}$ . Эфиры галогеналкеновых кислот II ( $R=Br; R'=CH_3; R_1=COOC_2H_5$ ) характеризовались полосами поглощения при 1656 ( $C=C$ ) и 1752–1745, 1284–1200  $cm^{-1}$  ( $COOC_2H_5$ ).

В отличие от протонных растворителей в апротонных реакция хлоропрена и бромопрена с трихлорбромметаном и бромопрена с эфирами трихлоруксусной кислоты приводит к производным аллилгалогенидов III.



Хроматографический анализ (ГЖХ) показал, что аддукты II и III получаются в виде смеси двух изомеров (85% 1,4 и 15% 4,1), представляющих собой продукты 1,4 (II и III) и 4,1-( $R'OCH_2CR=CHCH_2CCl_2R_1$ ) присоединения [3,4,7].

Интересно было также выяснить поведение кумулированных диенов, в частности 1-хлор-2,3-бутадиена IV, как в протонных, так и в апротонных растворителях. При этом были выделены смешанные эфиры алкеновых кислот V или эфиры галогеналкеновых кислот VI, соответственно.



Соединения V и VI оказались идентичными с полученными ранее аддуктами из хлоропрена и эфиров трихлоруксусной кислоты [2].

Можно было полагать, что взаимодействие 1-хлор-2,3-бутадиена (IV) с галогенами протекает через промежуточное образование хлоропрена (продукта анионотропной изомеризации алленового хлорида) с последующим присоединением эфиров трихлоруксусной кислоты. Для выяснения этого вопроса, а также установления места первоначальной атаки аддента на 1-хлор-2,3-бутадиен нами исследована реакция между 1-хлор-2,3-бутадиеном и трихлорбромметаном в протонных растворителях. Если присоединение протекает через первоначальную изомеризацию, то полученный неопределенный эфир не должен содержать брома, в альтернативном случае сольволиз должен подвергаться аллильный галоген из алленового хлорида. Выяснилось, что в аддукте VII бром присутствует. Это полностью доказывает, что реакция протекает с первоначальным присоединением атакующего радикала к конечному углеродному атому алленовой группировки.

## Производные алкеновых кислот II, III, V, VII

№ соединения	R'	R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. кип., °C/ мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	А н а л и з, %					
								С		Н		Cl, Br	
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
II	OCH <sub>3</sub>	H	Cl	49,0	75/4	1,4828	1,2754	35,10	35,38	4,64	4,42	52,10	52,33
II	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	71,5	81/4	1,4900	1,2423	38,56	38,59	5,20	5,05	48,70	48,96
III	Br	Cl	Cl	50,0	100—125/3	1,5420	—	20,49	20,90	1,75	1,74	77,10	77,35
II	OCH <sub>3</sub>	Cl	Cl	79,8 84,0	96—97/3	1,5240	1,4845	29,95	30,25	3,30	3,36	59,40	59,66
II	OCH <sub>3</sub>	Br	Cl	44,7 53,1	90—91/3	1,5154	1,5093	25,15	25,48	2,86	2,83	66,1	66,00
II	OCH <sub>3</sub>	Br	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	40,6	115/2	1,5090	1,4334	33,70	33,75	3,64	4,06	47,10	47,18
III	Cl	Br	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	32,8	117/1	1,5190	—	29,75	29,58	3,46	3,08	57,72	57,48
VI	OCH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	90,0	120/3	1,5060	1,3626	36,45	36,79	4,14	4,47	40,72	40,86
V		Cl	CH <sub>3</sub>	75,2	121—122/2	1,5108	1,4248	31,20	31,57	3,02	3,00	53,72	53,38
VI	OCH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91,6	120/4	1,4930	1,3384	39,30	39,20	4,85	4,71	38,75	38,68
V		Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71,0	121—122/1	1,4980	1,3656	34,18	31,58	3,70	3,57	50,50	50,71

\* Исходным соединением явился 1,1,1,4-тетрахлор-5-броипентен-3.

\*\* Исходным соединением явился 1-хлорбутадиен-2,5.



## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

## XXXV. THE INTERACTION OF TRICHLOROBROMOMETHAN AND ALKYL TRICHLOROACETATES WITH SOME CONJUGATED AND CUMULATED DIENS

A. N. STEPANIAN and Sh. H. BADANIAN

The interaction of trichlorobromomethan and alkyl trichloroacetates leads to the formation of halohexen derivatives in aprotic and alkoxyhexen derivatives in protonic solvents.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. О. Бадянян, А. Н. Степанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 498 (1971); Ш. О. Бадянян, А. Н. Степанян, Арм. хим. ж., 27, 288 (1974).
2. Ш. О. Бадянян, А. Н. Степанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж. 25, 820 (1972).
3. M. S. Kharasch, M. Sage, J. Org. Ch., 14, 537 (1947); W. A. Skinner, E. Bishop, D. Tleszen, J. D. Johnston, J. Org. Ch., 23, 1710 (1958).
4. C. S. Hsia Chen, R. F. Stamm, J. Org. Ch., 28, 1580 (1963); C. S. Hsia Chen, E. F. Hosterman, J. Org. Ch., 28, 1585 (1963).
5. Пат. США № 2401099 (1946); 40, 4907 (1946)
6. Б. А. Арбузов, В. Н. Никитина, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1131.
7. И. Б. Афанасьев, Н. В. Мамонтова, С. В. Пригода, М. Б. Левинский, Г. Н. Самохвалов, ЖОХ, 1968, 776.
8. L. F. Hatch, R. R. Estes, J. Am. Chem. Soc., 67, 1730 (1945); L. F. Hatch, G. B. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 68, 1197 (1946); В. М. Вайнштейн, Ф. И. Томиленко, Б. А. Шилов, ДАН СССР, 170, 1077 (1966).