

ГАЛОГЕНАРИЛИРОВАНИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ДИЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. В. ТОГАНЯН и В. О. БАБАЯН

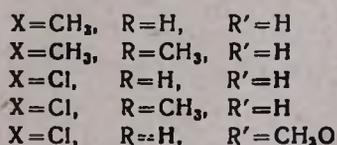
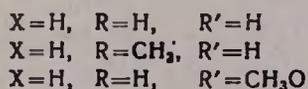
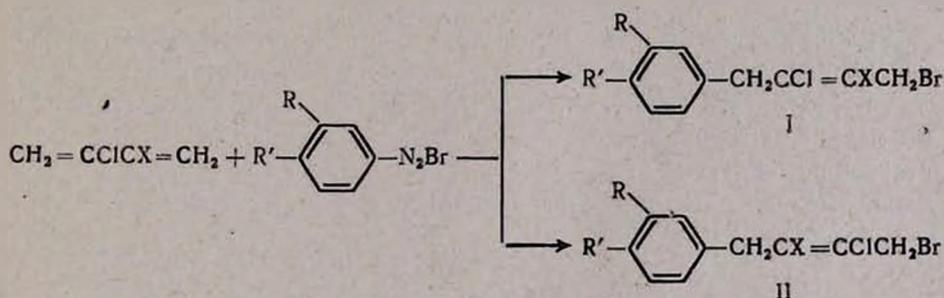
Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 3 V 1977

Показано, что взаимодействием 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов с бромистым диазонием получают соответствующие продукты 1,4-присоединения: 1-арил-2-хлор-, 1-арил-2,3-дихлор- и 1-арил-2-хлор-3-метил-4-бром-2-бутены. Взаимодействием 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с хлорным диазонием получают продукты 4,3-присоединения: 1,1,2,3-тетрахлор-4-арил-1-бутены.

Табл. 4, библиографические ссылки 7.

В продолжение исследований в области галогенарилирования хлорсодержащих диеновых соединений [1—4] в настоящей работе проведено бромарилирование 2-хлор-, 2,3-дихлор-, 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов и хлорарилирование 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена.



В результате бромарилирования 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов получены продукты присоединения в положения 1,4 (I).

В ИК спектрах продуктов бромарилирования наблюдается характерная полоса поглощения замещенной двойной связи в области 1650—1658 см⁻¹, указывающая на центральное положение кратной связи в боковой цепи.

В пользу 1,4-присоединения говорят квантовохимические расчеты диеновых соединений. Согласно расчетам электронной структуры и индексов реакционной способности 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов методом молекулярных орбит в приближении Хюккеля [5], при реакциях свободнорадикального присоединения свободный радикал должен присоединяться к концевым углеродным атомам сопряженной системы, т. к. эти атомы имеют наименьшую энергию радикальной локализации и наименьшую свободную валентность (табл. 1).

Таблица 1

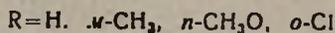
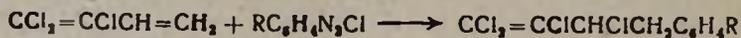
Распределение энергий радикальной локализации и свободной валентности в молекулах 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов

$$\text{CH}_2 = \underset{1}{\text{CC}} \underset{2}{\text{Cl}} \underset{3}{\text{C}} \underset{4}{\text{H}} = \text{CH}_2$$

X	r	1	2	3	4
H	L_r^0	1,646	2,527	2,467	1,628
	F_r	0,846	0,288	0,395	0,837
Cl	L_r^0	1,633	2,520	2,520	1,633
	F_r	0,844	0,407	0,407	0,844
CH ₃	L_r^0	1,631	2,516	2,596	1,614
	F_r	0,843	0,292	0,417	0,861

Ранее [4] химическим путем была установлена структура продуктов хлорарилрования 2-хлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов.

В результате взаимодействия 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с хлористым арилдиазонием также можно было ожидать образования соответствующих продуктов присоединения в положения 1,4. Однако при этом были выделены соответствующие продукты 4,3-присоединения.



Такое отклонение от нормального порядка присоединения согласуется с данными, полученными в [6] (табл. 2).

Таблица 2

Распределение энергий радикальной локализации и свободной валентности в молекуле 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена

$$\text{CCl}_2 = \underset{1}{\text{CCl}} \underset{2}{\text{C}} \underset{3}{\text{Cl}} \underset{4}{\text{CH}} = \text{CH}_2$$

r	1	2	3	4
L_r^0	1,759	2,477	2,480	1,745
F_r	0,613	0,282	0,389	0,843

Строение полученных продуктов подтверждено ИК и ЯМР спектрами.

В ИК спектрах наблюдаются характерные полосы поглощения трихлорвинильной группы при 1600 [7] и С-Сл связи при 710 см^{-1} . Ароматическому кольцу отвечают полосы 1970, 1810 см^{-1} . Валентным колебаниям С=С в ароматическом кольце соответствует полоса поглощения в области 1510—1530, а С-Н—в области 3040—3070 см^{-1} .

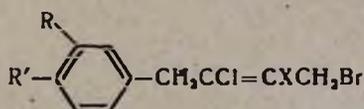
В спектре ЯМР имеются дублеты 3,2 м. д. (CH_2), триплет 5,28 м. д. (CHCl) и сигнал 7,2 м. д. (протоны бензольного кольца) (по ТМС).

При попытке дегидрогалогенирования или окисления продуктов хлорарилрования 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена получены сложные смеси продуктов, из которых выделить индивидуальные продукты не удалось.

Экспериментальная часть

1,1,2,3-Тетрахлор-4-арил-1-бутен. К раствору 80 мл ацетона и 35 мл воды прибавили 12 г CuCl_2 и 1 г CaO , затем прикапали раствор 39 г 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена в 120 мл ацетона, содержащего 0,1 г гидрохинона. Смесь охладили до 5° и при интенсивном перемешивании по каплям прибавили водный раствор хлористого фенилдиазония, приготовленный из 36 г анилина, 120 мл конц. соляной кислоты, 30 г азотистокислого натрия, 70 мл воды и 30 г льда. Сразу после прибавления 5—10 мл раствора соли диазония наблюдалось интенсивное выделение азота.

Таблица 3



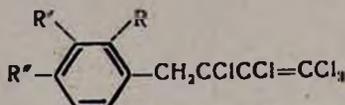
R	R'	X	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
							Cl+Br	Cl	Cl+Br	Cl
H	H	H	54	98—99	1,4070	1,5810	47,71	—	46,85	—
CH_3	H	H	43	118—119	1,3460	1,5720	43,90	—	44,50	—
H	CH_3O	H	42	130—132	1,3960	1,5760	42,19	—	41,90	—
H	H	CH_3	39	109—110	1,3740	1,5750	44,20	—	44,50	—
CH_3	H	CH_3	38	128—130	1,3440	1,5720	43,37	—	42,24	—
H	H	Cl	60	110—111	1,5010	1,5860	54,70	—	53,90	—
CH_3	H	Cl	52	120—122	1,4360	1,5800	51,50	—	51,36	—
H	CH_3O	Cl	40	142	1,4740	1,5840	49,20	—	48,70	—

Температура смеси повысилась до 15°. Реакционную смесь перемешивали до полного прекращения выделения азота, затем прибавили 200 мл эфира. Эфирный раствор промыли разбавленным раствором щелочи, несколько раз водой и высушили над хлористым кальцием. После удале-

ния растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 40 г (58%) 1,1,2,3-тетрахлор-4-фенил-1-бутена с т. кип. 100—101°/2 мм.

Аналогично получены соответствующие 1,1,2,3-тетрахлор-4-арил-1-бутены и проведено бромарилрование 2-хлор-, 2,3-дихлор- и 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиенов. Константы продуктов приведены в табл. 3, 4.

Таблица 4



R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/2 мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
							Cl+Br	Cl	Cl+Br	Cl
H	H	H	58	100—101	1,3410	1,5630	—	52,00	—	52,90
H	CH ₃	H	42	110—111	1,2910	1,5570	—	50,61	—	50,00
H	H	CH ₃ O	56	128—130	1,3680	1,5700	—	47,85	—	47,30
Cl	H	H	77	115—117	1,4460	1,5760	—	58,71	—	58,20

ՔԼՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ 1,3-ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱՐԻԼԱՑՈՒՄԸ

Ս. Վ. ՏՈԳԱՆՅԱՆ և Վ. Շ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-քլոր-, 2,3-դիքլոր- և 2-քլոր-3-մեթիլ-1,3-բուտադիենների և արիլդիազոնիումի բրոմիդի փոխներգործությամբ ստացվում են համապատասխան 1,4-միացման պրոդուկտներ՝ 1-արիլ-2-քլոր-, 1-արիլ-2,3-դիքլոր- և 1-արիլ-2-քլոր-3-մեթիլ-4-բրոմ-2-բուտեններ:

1,1,2-Տրիքլոր-1,3-բուտադիենի և արիլդիազոնիումի քլորիդի փոխներգործությամբ ստացվում են 3,4-միացման պրոդուկտներ՝ 1,1,2,3-տետրաքլոր-4-արիլ-1-բուտեններ:

HALOGENARYLATION OF CHLORINE-CONTAINING DIENE COMPOUNDS

S. V. TOGHANIAN and V. H. BABAYAN

It has been shown that the corresponding 1,4-addition products, namely: 1-aryl-2-chloro, 1-aryl-2,3-dichloro, and 1-aryl-2-chloro-3-methyl-4-bromo-2-butenes were formed by the interaction of 2-chloro, 2,3-dichloro, and 2-chloro-3-methyl-1,3-butadienes with aryldiazonium bromide, while 3,4-addition products, namely: 1,1,2,3-tetrachloro-4-aryl-1-butenes were obtained when 1,1,2-trichloro-1,3-butadiene reacted with aryldiazonium chloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 317 (1969).
2. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 22, 805 (1969).
3. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 421 (1971).
4. С. В. Тоганян, Р. М. Испирян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 594 (1972).
5. Э. Стрейтнизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, М., 1965.
6. А. А. Геворкян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, С. М. Косян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 573 (1974).
7. А. Б. Белявский, И. И. Вгинцева, Р. Г. Гасанов, ЖСХ, 9, 914 (1968).