

НЕОБЫЧНАЯ СЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕГИДРОБРОМИРОВАНИЯ
 1,2-ДИБРОМ-1,3-ДИХЛОРПРОПАНА В *транс*-1-БРОМ-
 1,3-ДИХЛОРПРОПЕН

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и М. В. НАЗАРЯН

Ереванский государственный университет
 Левиншканский филиал Ереванского политехнического института им. К. Маркса

Поступило 19 XII 1977

Установлено, что при бромировании *цис*- и *транс*-1,3-дихлорпропенов в отдельности и последующем их дегидробромировании образуется один геометрический изомер—*транс*-1-бром-1,3-дихлорпропен (I).

Изучены некоторые реакции замещения типа S_N1 и S_N2 и показано, что во всех случаях исходная конфигурация сохраняется. Отнесение конфигурации к *транс*-изомеру сделано химическим методом.

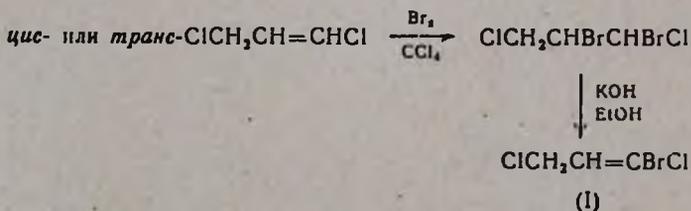
Библ. ссылок 3.

В настоящей работе исследована возможность получения *цис*- и *транс*-1-бром-1,3-дихлорпропенов путем дегидробромирования 1,2-дибром-1,3-дихлорпропана. Исходными веществами для этой цели служили *цис*- и *транс*-изомеры 1,3-дихлорпропена.

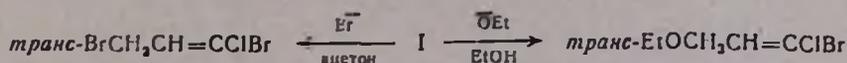
Бромированием последних и дегидробромированием полученного 1,2-дибром-1,3-дихлорпропана спиртовой щелочью при -10° получен 1-бром-1,3-дихлорпропен; выходы в обоих случаях высокие.

Использованный *цис*-1,3-дихлорпропен содержал 2,5% *транс*-изомера, а *транс*-1,3-дихлорпропен—2,8% *цис*-изомера.

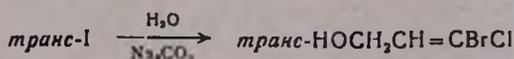
ГЖХ анализы, проведенные по ходу и окончании реакции, показывают, что образовался один геометрический изомер 1-бром-1,3-дихлорпропена, который не изменяется при температуре перегонки при атмосферном давлении, о чем свидетельствует, кроме четкой температуры кипения, фактор асимметричности пика на хроматограмме (91%).



Соединению I нами присвоена *транс*-конфигурация (по отношению к H, Br) на основании того, что под действием бромистого натрия в ацетоне и этилата натрия в этаноле образовались известные *транс*-1,3-дибром-1-хлор- и *транс*-1,1-дибромхлор-3-этоксипропены.



Интересно, что *транс*-конфигурация I сохраняется также при гидролизе водным раствором соды.



Достоверность полученных веществ установлена сопоставлением их физико-химических констант с литературными [1], а индивидуальность—методом ГЖХ.

Факт образования лишь *транс*-изомера в данном случае может служить аргументом против однозначного анти-E2-отщепления.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы проведены на хроматографе ЛХМ-7А, детектор—каротометр, колонка $200 \times 0,3$ см, неподвижная фаза ПФМС 10% на хромосорбе Р или ПЭГА 5%, Е-301 5% на целите-545, температура колонки 50–130°, скорость газа-носителя (He) 40 мл/мин.

Цис- и *транс*-1,3-дихлорпропены. Смесь 64,5 г (0,5 моля) α,γ -дихлоргидрина глицерина и 35,5 г (0,25 моля) фосфорного ангидрида медленно перегоняют и наблюдают, чтобы реакционная масса не выбросилась из колбы. Во избежание этого целесообразно, чтобы реакционная смесь занимала не более 1/5 объема перегонной колбы. После вторичной перегонки получают 21,1 г (45,2%) смеси *цис*- и *транс*-1,3-дихлорпропенов, содержащей 57% *цис*- и 43% *транс*-изомеров, т. кип. 99—108°/680 мм, n_D^{20} 1,4695. 150 г этой смеси перегоняют со 110 см дефлегматором и собирают 65 г *цис*-1,3-дихлорпропена, перегнавшегося при 98,5—100,5°/680 мм и содержащего 2,5% *транс*-изомера, d_4^{20} 1,2236, n_D^{20} 1,4690, и 41 г *транс*-1,3-дихлорпропена с т. кип. 106—108°/680 мм, содержащего 2,8% *цис*-изомера, d_4^{20} 1,2245, n_D^{20} 1,4740. Лит. данные [2]: *цис*-1,3-дихлорпропен, т. кип. 103—104°/760 мм, n_D^{20} 1,4699; *транс*-1,3-дихлорпропен, т. кип. 112—112,2°/760 мм, n_D^{20} 1,4750.

1,2-Дибром-1,3-дихлорпропан. Раствор 85,5 г (0,77 моля) *цис*-1,3-дихлорпропена в 200 мл CCl_4 охлаждают до—10° и в течение часа при перемешивании прикапывают 123 г (0,77 моля) брома в 100 мл CCl_4 . После обесцвечивания перегоняют. Выход 192 г (92%), т. кип. 217—218°/680 мм, d_4^{20} 2,15034, n_D^{20} 1,5620 [3]. Чистота по ГЖХ 99,2%. Аналогичным образом получают 1,2-дибром-1,3-дихлорпропан из *транс*-1,3-дихлорпропена, выход 93,5%.

Транс-1-бром-1,3-дихлорпропен. Раствор 103 г (0,38 моля) 1,2-дибром-1,3-дихлорпропана, полученного из *цис-1,3-дихлорпропена*, в 100 мл абс. спирта охлаждают до -10° и порциями прибавляют 28 г (0,5 моля) порошка КОН, следя, чтобы температура не поднималась (реакция сильно экзотермична). При этой температуре перемешивают 3 часа, промывают ледяной водой, отделяют маслянистый слой, высушивают над сульфатом магния и перегоняют. Выход 65,8 г (90%), т. кип. $46-47^{\circ}/110$ мм (154—156°/680 мм), d_4^{20} 1,8205, n_D^{20} 1,5295. Найдено %: С 19,41; Н 1,89. $C_2H_2BrCl_2$. Вычислено %: С 19,00; Н 1,58. Чистота по ГЖХ 98,2%. Сильный лакриматор. Аналогично проводят отщепление HBr от 1,2-дибром-1,3-дихлорпропана, полученного из *транс-1,3-дихлорпропена*. Выход *транс-1-бром-1,3-дихлорпропена* 88%.

Транс-1,3-дибром-1-хлорпропен. К 19 г (0,1 моля) I в 50 мл ацетона добавляют 10,6 г (0,2 моля) бромистого натрия и нагревают 6 час. на водяной бане, оставляют на ночь, отгоняют ацетон, остаток промывают водой, сушат над сульфатом магния и перегоняют. Выход 17,8 г (76,5%), т. кип. $62-63^{\circ}/10$ мм (176—178°/680 мм), d_4^{20} 2,1165, n_D^{20} 1,5695 [1]. Очень сильный лакриматор.

Транс-1-бром-1-хлор-3-этоксипропен. 19 г (0,1 моля) I нагревают в течение 3 час. на водяной бане с раствором алкоголята натрия (2,3 г натрия в 50 мл абс. спирта). Реакционную смесь разбавляют водой до растворения выпавшего хлористого натрия. Выделившееся маслообразное вещество отделяют, водный слой экстрагируют эфиром, объединяют, промывают водой и сушат над сульфатом магния. Перегонкой получают 15 г (75,5%) 1,1-бромхлор-3-этоксипропена. Т. кип. $57-58^{\circ}/10$ мм, d_4^{20} 1,4496, n_D^{20} 1,4816 [1]. Лакриматор.

Транс-3-бром-3-хлор-2-пропенол. 19 г (0,1 моля) I и 200 мл раствора соды (0,11 моля) кипятят в течение 75 час. Из органического слоя перегонкой выделяют 12 г (70%) *транс-3-бром-3-хлор-2-пропенола*, т. кип. $82-83^{\circ}/7$ мм, d_4^{20} 1,7896, n_D^{20} 1,5280 [1]. Обладает кожно-нарывным действием, лакриматор.

1,2-ԴԻԲՐՈՄ-1,3-ԴԻՔԼՈՐՊՐՈՊԵՆԻ ԱՐՏԱՍՈՎՈՐ ՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՄԲ ԴԵԶԻԴՐՈՐՐՈՍԱՑՈՒՄԸ տրանս-1-բրոմ-1,3-դիքլորոպրոպենի

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Վ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,3-դիքլորոպրոպենի ինչպես ցիս-, այնպես էլ տրանս-իզոմերների բրոմացման և դեհիդրոբրոմացման ռեակցիաները: Հաստատված է, որ երկու դեպքում էլ ստացվում է 1-բրոմ-1,3-դիքլորոպրոպենի միայն մեկ երկրաչափական իզոմերը՝ տրանս-կոնֆիգուրացիայով (H, Br նկատմամբ): Ուսումնասիրված են S_N1 և S_N2 տիպի մի քանի ռեակցիաներ (Br⁻, EtO⁻ և ջրային սոդայի հետ) և ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում էլ պահպանվում է ելային տրանս-կոնֆիգուրացիան:

Այն փաստը, որ դեհիդրոբրոմացման ժամանակ առաջանում է միայն տրանս-իզոմերը, կարող է փաստարկ ծառայել անտի-պոկման միանիշու-թյան դեմ:

THE EXTRAORDINARY SELECTIVITY OF DEHYDROBROMINATION
OF 1,2-DIBROMO-1,3-DICHLOROPROPANE INTO
trans-1-BROMO-1,3-DICHLOROPROPENE

G. M. SHAHNAZARIAN and M. V. NAZARIAN

The bromination and dehydrobromination reactions of *cis* and *trans* isomers of 1,3-dichloropropene have been investigated. It has been established that in both cases only one geometrical isomer of 1-bromo-1,3-dichloropropene with a *trans*-configuration is obtained. Several substitution reaction of S_N1 and S_N2 type have been studied and it has shown that the starting *trans*-configuration is maintained in all cases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. F. Hatch, W. E. Blankenstein, Sh. Chu, J. Org. Chem., 23, 397 (1958).
2. A. Kirmann, C. R., 199, 1228 (1934).
3. BellsL, 1, 112 (1918).