

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТРИХЛОРБРОММЕТАНА И ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ К ХЛОРИЗОПРЕНУ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Р. М. ИСПИРЯН, Ф. А. МАРТИРОСЯН, Р. Н. ЕНГИБАРЯН,
 С. И. ОГАНЕСЯН и В. О. БАБАЯН

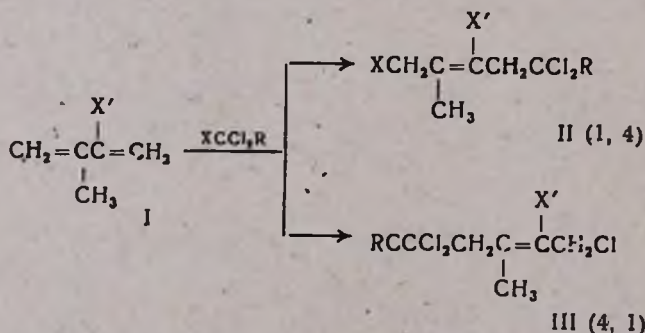
Армянской педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 6 III 1979

Присоединением трихлорбромметана и этилового эфира трихлоруксусной кислоты к хлоризопрену получены 1-бром-2-метил-3-хлор-4-трихлорметил-2-бутен и 1,3,5-тетрахлор-2-метил-5-карбэтоксн-2-пентен, взаимодействием которых со вторичными и третичными аминами получены соответствующие третичные амины и четвертичные аммониевые соли.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

Из литературных данных известно, что присоединение трихлорбромметана и этилового эфира трихлоруксусной кислоты к бутадиену, изопрену и хлоропрену протекает в присутствии закиси меди [1]. В продолжение исследований в области галогенсодержащих диеновых соединений [2—5] в настоящей работе описывается реакция хлоризопрена с трихлорбромметаном и этиловым эфиром трихлоруксусной кислоты в присутствии гидроперекиси изопропилбензола или закиси меди, приводящая к смеси продуктов в 1,4-(80%) и 4,1-(20%) присоединения (по ГЖХ).



а. X=Br; R=Cl; X'=Cl; б. X=Cl; R=COOC₂H₅; X'=Cl

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии, а направление присоединения—кванто-химически-

ми расчетами (табл. 1), согласно которым, при радикальном присоединении свободный радикал в основном должен атаковать первый углеродный атом 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена, имеющий наименьшую энергию радикальной локализации и наивысшую свободную валентность.

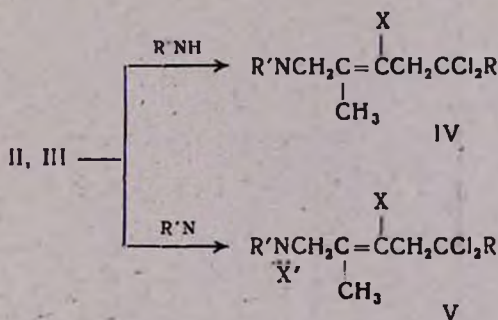
Таблица 1

Распределение зарядов и энергий локализации
в молекуле 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена

Z_r	1	2	3	4
Q_r	-0,019	-0,067	+0,011	+0,053
Z_r^-	1,633	2,716	2,597	1,573
Z_r^+	1,595	2,316	2,597	1,690
Z_r^+	1,614	2,516	2,596	1,631
F_r	0,851	0,292	0,417	0,843

ИК спектр соединений *a*, *в*, см^{-1} : 1620 (C=C), углерод-бром связи 600 (C—Br), 710 (C—Cl), *б*—(эфиры галогеналкановых кислот) 1650 (C=C), 1750—1700, 1280, 1200 (COOC₂H₅), 710 (CCl). ПМР спектр, τ , м. д.: 1,1—1,2 с (CH₂), 2,2—2,3 (CH₂), 4,75—4,9 т (CH).

Взаимодействием как соединений *a* и *б*, так и продуктов присоединения трихлорбромметана и этилового эфира трихлоруксусной кислоты к изопрену со вторичными и третичными аминами синтезированы амины IV и аммониевые соли V.



IV. X'=Cl, Br; X=H, Cl; R=Cl, COOC₂H₅; R'=(C₂H₅)₂—; —(CH₂)₅, —(CH₂)₄O;

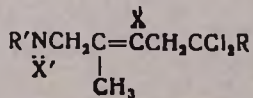
V. X'=Cl, Br; X=H, Cl; R=Cl, —COOC₂H₅; R'=(C₂H₅)₃, (CH)₃.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Колонка—силиконовое масло на целите 545, длина 3 м, газ-носитель—гелий, 60 мл/мин, 180—240°. Соединения IV синтезированы по методике [1, 8].

X	X'	R	R'	Выход, %
Cl	—	Cl	(C ₂ H ₅) ₂	60,3
Cl	—	Cl	C ₄ H ₉ O	64,5
Cl	—	COOC ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂	60
H	—	Cl	(C ₂ H ₅) ₂	60,5
H	—	Cl	C ₄ H ₉ O	62
H	—	COOC ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₂	61,5
H	Br	Cl	C ₅ H ₉ —	90,4
H	Br	Cl	(C ₂ H ₅) ₃ —	87,5
H	Cl	COCC ₂ H ₅	C ₅ H ₉ —	87,2
H	Cl	COOC ₂ H ₅	(C ₂ H ₅) ₃ —	88,7

Таблица 2



Т. перег., °C/мм	Т. пл., °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	Cl	N	Cl
112—113/3	—	1,5040	1,2314	5,18	48,13	4,77	48,46
128—130/3	—	1,5288	1,2831	4,73	46,08	4,57	46,25
—	166—168	—	—	11,09	8,85	11,21	8,55
130/5	—	1,4905	1,1275	5,48	41,37	5,41	41,19
132/5	—	1,5140	1,2405	5,14	38,74	5,16	39,08
122/2	—	1,5180	1,2048	5,38	22,85	4,99	23,09
—	135—131	—	—	4,29	53,14	4,05	53,88
—	—	—	—	3,49	50,02	3,81	50,74
—	—	—	—	4,27	30,63	4,13	31,49
—	—	—	—	4,01	28,97	3,98	29,82

Присоединение трихлорбромметана к хлоризопрену. Смесь 0,5 моля хлоризопрена, 0,5 моля трихлорбромметана, 1 г гидрохинона, 0,5 г CuCl_2 и 3 мл гидроперекиси изопропилбензола нагревалась при 100° 6 час. Затем добавили воду, смесь экстрагировали эфиром, высушили над хлористым кальцием. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Получили 9,3 г (62%) смеси продуктов 1,4-(80%) и 4,1-(20%) присоединения по ГЖХ. Т. кип. $119^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5460, d_4^{20} 1,6613. Найдено %: Cl + Br 76,37. $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrCl}_4$. Вычислено %: Cl + Br 76,81.

Присоединение этилового эфира трихлоруксусной кислоты к хлоризопрену. Аналогично из 0,5 моля этилового эфира трихлоруксусной кислоты и 0,5 моля хлоризопрена получили 8,24 г (53,3%) смеси продуктов 1,4- и 4,1-присоединения. Т. кип. $120-122^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5060, d_4^{20} 1,4273. Найдено %: Cl 47,65. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_2$. Вычислено %: Cl 48,29.

Взаимодействие III со вторичными аминами. Смесь 0,05 моля III и 0,1 моля вторичного амина оставили при комнатной температуре на 12 час., затем прибавили 50 мл 10% соляной кислоты. Непрореагировавший исходный продукт экстрагировали эфиром. Водный раствор нейтрализовали поташом и амин экстрагировали эфиром. Константы полученных третичных аминов приведены в табл. 2.

Взаимодействие III с третичными аминами. В трехгорлую колбу поместили 0,05 моля III, растворенного в 25 мл метанола, затем при перемешивании по каплям прибавляли 0,05 моля третичного амина. Смесь нагревали при 50° 10 час. Осадок отфильтровали, несколько раз промыли эфиром. Константы полученных четвертичных аммониевых солей приведены в табл. 2.

ՏՐԻԺԼՈՐՐՐՈՄՄԵԹԱՆԻ ԵՎ ՏՐԻԺԼՈՐՔԱՅԱԽԱԹՔՎԻ ԷԹԻԼԵԹԵՐԻ
ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒՄԸ ՔԼՈՐԻԶՈՊՐԵՆԻ ՀԵՏ ԵՎ ԿՈՆԴԵՆՍՄԱՆ
ԱՐԳԱՄԻՔԵՆՐԻ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Բ. Մ. ԻՍԳԻՐՅԱՆ, Ֆ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Ն. ՆԵԳԻԱՐՅԱՆ,
Ա. Խ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱՔԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տրիքլորբրոմմեթանի և տրիքլորքացախաթթվի էթիլ-
բթերի կոնդենսումը քլորիզոպրենի հետ: Ստացված են համապատասխան
1-բրոմ-2-մեթիլ-3-քլոր-4-տրիքլորմեթիլ-2-բուտեն և 1,3,5,5-4-տետրաքլոր-
2-մեթիլ-5-կարբէթոքսի-2-պենտեն:

Ուսումնասիրվել է կոնդենսման արգասիքների փոխազդեցությունը երկրոր-
դային և երրորդային ամինների հետ, որի արդյունքում ստացվում են համա-
պատասխան երրորդային ամիններ և չորրորդային ամոնիումային աղեր:

THE CONDENSATION OF TRICHLOROBROMOMETHANE AND ETHYL TRICHLOROACETATE WITH CHLOROISOPRENE AND SOME TRANSFORMATIONS OF THE CONDENSATION PRODUCTS

R. M. ISPIRIAN, F. A. MARTIROSSIAN, P. N. YENGIBARIAN,
S. I. OGANNESSIAN and V. O. BABAYAN

The condensation of trichlorobromomethane and ethyl trichloroacetate with chloroisoprene has been studied. The corresponding 1-bromo-2-methyl-3-chloro-4-trichloromethyl-2-butene, 1,5,5-trichloro-2-methyl-5-carbetoxy-2-pentene, and 1,3,5,5-tetrachloro-2-methyl-5-carbetoxy-2-pentene have been obtained.

The interaction of the condensation products with secondary and tertiary amines has been investigated, as a result of which the corresponding tertiary amines and quaternary ammonium salts have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. О. Баданян, А. И. Стенанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 498 (1971); 29, 245 (1976).
2. А. А. Петров, В. О. Бабаян, ЖОХ, 53, 2633 (1964).
3. В. О. Бабаян, А. А. Петров, ЖОрХ, 5, 421 (1969).
4. Р. М. Испириан, Ф. А. Мартиросян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 313 (1972).
5. Р. М. Испириан, Ф. А. Мартиросян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 942 (1976).
6. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков, Изд. «Мир», М., 1965.
7. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Г. Дядкина, В. И. Хильченко, Методы вычислений в квантовой химии, Изд. «Наукова думка», Киев, 1967.
8. И. Б. Афанасьев, И. В. Мамонтова, С. В. Пригода, Г. И. Самохвалов, ЖОрХ, 4, 776 (1968); 7, 866 (1971).