

А. А. ПЕТРОВ

## О ПОРЯДКЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ЭТИЛГИПОГАЛОГЕНИТОВ К ДИВИНИЛУ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 30 XI 1946)

В статьях, опубликованных с 1935 по 1945 г., автором было показано, что гипогалоидные кислоты и их эфиры присоединяются к дивинилу и его галогенопроизводным, а также к изопрену исключительно или почти исключительно в 1,2-(3,4)-положении, в то время как галогены и галогеноводороды присоединяются к тем же соединениям преимущественно в 1,4-положении<sup>(1)</sup>. В недавно опубликованных статьях Б. А. Арбузова и В. М. Зороастровой<sup>(2)</sup> было показано, что алкилгипохлориты способны в некоторых случаях присоединяться к дивинилу в значительной степени в 1,4-положении.

Еще ранее Бедо и Рюие<sup>(3)</sup> обнаружили образование небольшого количества 1,4-продукта в результате присоединения  $\text{HOCl}$  к циклогексадиену-(1,3).

Чтобы ближе подойти к выяснению механизма этих реакций, необходимо было выяснить условия, благоприятствующие 1,4-присоединению гипогалоидных соединений. С этой целью автор исследовал действие на раствор дивинила в этаноле в различных условиях бензосульфодихлорамида, бензосульфодибромамида, третичного бутилгипохлорита, алкоголята и хлора, иода и окиси ртути, причем во всех случаях количества исходных веществ позволяли обнаружить около 2% изомерного 1,4-галогенэфира.

1. В первом опыте бензосульфодихлораמיד (125 г) присыпался к раствору дивинила (135 мл) в этиловом спирте (290 мл) при  $-12^{\circ}$  ( $-8^{\circ}$ ) и хорошо размешивании.

После отсасывания продукта присоединения дихлорамида к дивинилу с активным хлором (17 г, т. пл.  $58^{\circ}$ ) смесь при охлаждении обрабатывалась бисульфитом натрия до исчезновения реакции на активный хлор. Затем хлорэфиры отгонялись с водяным паром. Разгонкой хлорэфиров при обычном давлении и затем в вакууме было получено 27 г ранее описанного 1-хлор-2-этоксипутена-(3) с т. кип.  $136-139^{\circ}$ .

Найдено %: Cl 26,68.

Для  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}$  вычислено %: Cl 26, 36.

1,8 г 1-хлор-4-этоксипутена-(2) (фракция  $60-65^{\circ}$  при 15 мм;  $d_4^{20} = 0,9912$ ,  $n_D^{20} = 1,4518$ ; найдено %: Cl 26, 22) и некоторое количество продуктов присоединения 2 молей  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$  к дивинилу.

Таким образом, в этих условиях образуется не более 5% 1,4-хлорэфира от общего количества моноклорэфиров.

2. Действием того же количества дихлорамида на спиртовой раствор дивинила при  $35-40^{\circ}$  (дивинил пропускался в спирт, причем

одновременно небольшими порциями добавлялся дихлорамид) было получено 44,4 г 1,2-хлорэфира и 10,8 г 1,4-хлорэфира.

Следовательно, повышение температуры способствует, с одной стороны, общему увеличению выхода хлорэфиров и, с другой стороны, вызывает резкое увеличение содержания в продуктах реакции 1,4-хлорэфира (20%).

Б. А. Арбузов и В. М. Зороастрова отгоняли спирт до восстановления остаточного активного хлора, который, таким образом, действовал на спиртовый раствор дивинила при повышенной температуре. Этим и объясняется большее содержание 1,4-хлорэфира (11%) в полученной ими при низкой температуре смеси хлорэфиров по сравнению с найденным автором (5%).

3. При действии на спиртовый раствор дивинила (60 мл) бензосульфодибромамида (80 г) как при  $-12^{\circ}$ , так и при  $+45^{\circ}$  получаются два продукта: ранее описанный 1-бром-2-этоксипутен-3 с т. кип.  $56-56,5^{\circ}$  при 20 мм (выход 50%) и, с очень небольшим выходом, дибромдиэтоксипутан с т. кип.  $132-134^{\circ}$  при 20 мм,  $d_4^{20} = 1,5200$ ,  $n_D^{20} = 1,4942$ .  $MR$  найдено 58, 24, вычислено 58, 99.

Найдено %: Br 53,27.

Вычислено %: Br 52,57.

Выход этих веществ в указанном пределе не зависит от температуры. Промежуточная функция, которая может содержать 1,4-бромэфир, составляет всего около 1,5% от продуктов реакции. Таким образом, данный опыт показал, что природа галогена оказывает существенное влияние на порядок присоединения этилгипогалогенидов к дивинилу.

4. В результате действия третичного бутилгипохлорита на спиртовый раствор дивинила при  $-5-0^{\circ}$  в присутствии толуолсульфокислоты и при освещении кварцевой лампой общий выход моно-хлорэфиров составлял около 40% от теории (на гипохлорит) при содержании 1,4-хлорэфира 12%. Одновременно наблюдалось образование значительного количества продуктов присоединения двух молей  $C_2H_5OCl$  к дивинилу.

5. При действии хлора на спиртовый раствор дивинила, содержащий алкогольнатрия, при температуре около  $-5^{\circ}$  получается смесь моно-хлорэфиров с 24% содержанием 1,4-продукта. Количество вышекипящих продуктов в этом случае особенно велико.

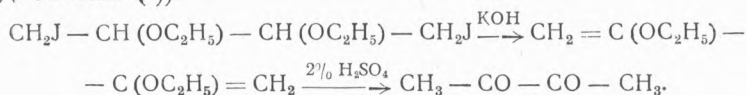
Повышенное содержание 1,4-продукта связано в данном случае с тем, что образующийся в условиях этой реакции в качестве побочного продукта 1,4-дихлорбутен-2 легко реагирует с алкогольнатрием, образуя 1,4-хлорэфир. При  $30^{\circ}$  в 25%-ном по отношению к дихлориду и 13%-ном по отношению к алкогольнату растворе эта реакция за 1 час проходит более чем на 80%. Это обстоятельство не было учтено Б. А. Арбузовым и В. М. Зороастровой.

6. При действии иода (254 г) и окиси ртути (154 г) на спиртовый раствор дивинила (120 мл) как при  $-10^{\circ}$ , так и при  $+35^{\circ}$ , повидимому, получают только ранее описанный 1,2-иодэфир с выходом 75% и некоторое количество диод-диэтоксипутанов. Продукт реакции при разгонке на 95% переходит при постоянной температуре  $54, 25^{\circ}$ , при 7 мм в 1-иод-2-этоксипутен-3. Остаток — пропитанные маслом кристаллы — представляет собою смесь диод-диэтоксипутанов. Это доказано анализом:

Найдено %: J 63, 88.

Для  $C_8H_{16}O_2J_2$  вычислено %: J 53, 79.

и получением из него, в результате ряда обозначенных на схеме превращений, диацетила (идентифицирован в виде никелевого комплекса диоксима<sup>(5)</sup>):

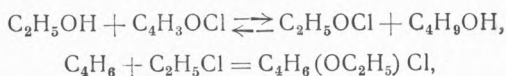


Таким образом, хотя в некоторых случаях и наблюдается 1,4-присоединение алкилгипогалогенитов к дивинилу, однако 1,2-присоединение всегда превалирует. Б. А. Арбузов и В. М. Зороастрова подтвердили это, выдвинутое автором, положение на новых объектах.

Преимущественное присоединение  $\text{RONaI}$  к дивинилу в 1,2-положении, по всей вероятности, связано с пространственными факторами и может быть объяснено с двух точек зрения.

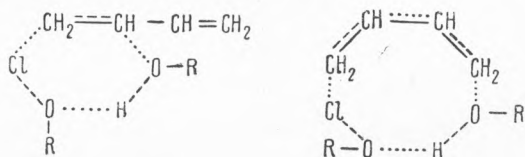
1. Если в этих реакциях имеет место промежуточное образование этилгипогалогенитов, то преимущественное присоединение в 1,2-положении связано с небольшими размерами отрицательного поляризованного атома кислорода<sup>(1)</sup>.

Образование продукта присоединения этилгипохлорита при действии третичного бутилгипохлорита на спиртовый раствор дивинила не может служить, как это полагают Б. А. Арбузов и В. М. Зороастрова, доказательством ошибочности вышеизложенного взгляда, так как возможно, что реакция идет здесь по схеме



тем более, что на процесс благоприятно действует катализатор гидролиза (толуолсульфоуксусной кислоты)<sup>(4)</sup>.

2. Если же реакция идет по схеме Ингольда — Хенниона<sup>(4)</sup>, то преимущественное 1,2-присоединение можно объяснить особой устойчивостью промежуточного шестичленного комплекса в резонансом типа бензольного кольца. В случае же присоединения в 1,4-положении возникает менее выгодное восьмичленное кольцо, например:



Большой процент 1,4-присоединения в случае этилгипохлорита по сравнению с этилгипобромитом и этилгипоидитом объясняется, по мнению автора, большей экзотермичностью первой реакции. Освобождающаяся в этом случае в промежуточном комплексе энергия позволяет менее выгодной реакции пройти на больший процент. Это обстоятельство особенно сказывается в случае реакции дивинила с окисью этилена и хлором (38% 1,4-хлорэфира), так как здесь играет роль особая экзотермичность разрыва окисного кольца.

Поступило  
30 XI 1946

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Петров, Тр. Воронежск. ун-та, **8**, в. 2, 71; в. 4, 63 (1935); **10**, в. 2, 101 (1938); ЖОХ, **8**, 131, 142, 208 (1938); **9**, 2232 (1939); **10**, 819, 1013, 1418, 1682, 1687 (1940); **13**, 102, 108, 155, 231, 237, 481 (1943); **15**, 981 (1945). <sup>2</sup> Б. А. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 115 (1945); ДАН, **53**, 43, 229 (1946). <sup>3</sup> P. Bedos et A. Ruyer, C. R., **195**, 82 (1932); **196**, 625 (1933). <sup>4</sup> G. F. Henning и сотр., J. Am. Soc., **61**, 1457 (1939); **63**, 858 (1941). <sup>5</sup> J. K. Johnson, W. H. Jobling and G. W. Bodamer, J. Am. Soc., **63**, 131 (1941).