

ХИМИЯ

А. А. ПЕТРОВ

О ПОРЯДКЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ИОДА К ДИВИНИЛУ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 27 III 1950)

Галогенированию дивинила посвящено значительное число исследований. В результате этих исследований установлено, что хлор присоединяется к дивинилу с образованием 1,2- и 1,4-продуктов, причем количества изомерных дихлоридов близки между собой и соотношение между ними мало зависит от условий проведения реакции<sup>(1)</sup>. Поскольку изомерные дихлориды дивинила — устойчивые вещества, не склонные к термической и катализитической изомеризации, следует полагать, что оба они являются первичными продуктами присоединения хлора к дивинилу.

Бром присоединяется к дивинилу главным образом в 1,4-положении, однако соотношение между изомерными дигалогенами сильно зависит от условий проведения реакции. Это явление связано со склонностью дигалогенов дивинила к взаимной изомеризации. Равновесная смесь содержит около 80% 1,4-продукта<sup>(2)</sup>.

Хлорид присоединяется к дивинилу с образованием, главным образом, 1-хлор-4-иодбутена-(2)<sup>(3)</sup>.

По вопросу о порядке присоединения иода были опубликованы только предварительные данные<sup>(4)</sup>. Поскольку решение этого вопроса представляет несомненный интерес для теории органической химии, автор провел соответствующие исследования и сообщает о них в данной статье.

Реакция дивинила с иодом без растворителя идет слишком бурно и сопровождается образованием полимерных продуктов.

В результате взаимодействия дивинила с иодом в эфирном растворе образуется с выходом более 95% (на затраченный иод) только один продукт — кристаллический 1,4-диiodбутен-2, плавящийся с разложением при 57,5°.

Найдено %: J 82,13  
 $C_4H_6J_2$ . Вычислено %: J 82,43

Вещество представляет собой блестящие, хорошо образованные, желтые кристаллы, плохо растворимые в спирте, лучше в эфире, хорошо в хлороформе. При хранении (уже через несколько часов) вещество быстро изменяется с выделением свободного иода. При нагревании темнеет и осмоляется.

Строение кристаллического диiodида было установлено окислением с помощью перманганата калия в водно-ацетоновом растворе. В результате окисления была получена только иодуксусная кислота с выходом 86% (т. пл. 83°).

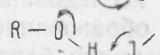
Найдено %: J 68,38  
 $C_2H_3O_2J$ . Вычислено %: J 68,25

Образование иодуксусной кислоты свидетельствовало об 1,4-структуре кристаллического дииодида.

В этиловом спирте, наряду с тем же кристаллическим 1,4-дииодбутеном, получается масло, выход которого зависит от температуры, при которой проводилась реакция: с повышением температуры выход масла увеличивается за счет сокращения выхода дииодида (при комнатной температуре на 100 г иода получается около 75 г дииодида и 9 г масла).

В результате изучения этого масла было установлено, что оно представляет собою этиловый эфир 1,2-иодгидрина дивинила, ранее описанный автором этой статьи<sup>(5)</sup>. Вещество кипит при 52—55° (10 мм) и дает при действии спиртовой щелочи 2-этоксибутадиен-1,3 (т. кип. 94°,  $n_D^{20} = 1,4430$ ).

Образование иодэфира представляет собой побочную реакцию и происходит либо путем присоединения к дивинилу первоначально образующихся алкилглипоидитов (по реакции:  $C_2H_5OH + I_2 \rightleftharpoons C_2H_5OJ + HJ$ ), либо в соответствии со схемой:



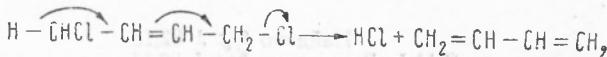
Необходимо заметить, что реакция дивинила с иодом не идет до конца. Особенно значительное количество иода остается не израсходованным в спиртовой среде. Кроме того, есть основания полагать, что присоединение иода происходит на стенах сосуда и активируется светом: образование кристаллов дииодида всегда начинается на обращенной к свету поверхности сосуда.

Таким образом, в результате данного исследования установлено, что иод присоединяется к дивинилу в 1,4-положении. Следовательно, при переходе от хлора к брому и иоду количество 1,4-продукта возрастает. Это явление может быть объяснено пространственными факторами: вступление в 1,4-положение иода несомненно (пространственно) более вероятно, чем 1,4-присоединение хлора, разумеется, при «молекулярном» характере реакции присоединения.

Изучение свойств 1,4-дииодбутена-(2) показало, что они сильно отличаются от свойств аналогично построенных дихлорида и дигалогенида дивинила.

При действии на дииодид твердой порошкообразной щелочи происходит выделение дивинила, выход которого (учитываясь в виде тетрабромида) составляет 70%. В аналогичных условиях 1,4-дихлорид и дигалогенид образуют *d*-галогенобутадиены и винилацетилен.

В последнем случае механизм реакции можно представить следующим образом:



В случае дииодида имеет место восстановление, очевидно, следствие легкой поляризуемости иода:



Аналогичные различия имеют место и при взаимодействии дигалогенидов дивинила со спиртовой щелочью.

Дихлорид и дигалогенид дают преимущественно диэфиры эритренгликоля. Дииодид также образует диэфиры, но с небольшим выходом (25%): реакция сопровождается выделением дивинила (уволено в виде тетрабромида 20% дивинила от теории).

Образование дивинила наблюдается также при взаимодействии диодида с окисью серебра, ацетатом натрия, сульфидом натрия, цинком и магнием в различных растворителях. Действие на диодид цинка в водно-спиртовой среде может служить методом получения чистого дивинила.

Восстановительные процессы имеют место при действии спиртовой или твердой щелочи на галогенопроизводные в тех случаях, когда галоген находится в соседстве с сильно отрицательными атомами или группами атомов и в соединении нет подвижного атома водорода.

В случае диодида дивинила роль такой электроотрицательной группировки играет двойная связь. Вопрос этот уже рассматривался автором в одной из предыдущих работ (6).

Поступило  
18 II 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Петров и Н. П. Солов, ЖОХ, **17**, 1105 (1947); А. Н. Пудовик, ЖОХ, **19**, 1179 (1949). <sup>2</sup> Е. Н. Fargue, C. D. Lawrence and J. F. Thorgrae, Journ. Chem. Soc., **1928**, 729. <sup>3</sup> C. K. Ingold and H. G. Smith, ibid., **1933**, 885. <sup>4</sup> А. А. Петров, Тр. ВГУ, **10**, 102 (1936). <sup>5</sup> А. А. Петров, ЖОХ, **19**, 1046 (1949). <sup>6</sup> А. А. Петров и А. Ф. Сапожникова, ЖОХ, **7**, 476 (1937).