

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 ⁽¹⁾. Поскольку изомерные дихлориды дивинила — устойчивые вещества, не склонные к термической и каталитической 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 дибромидами сильно зависит от условий проведения реакции. Это явление связано со склонностью дибромидов дивинила к взаимной изомеризации. Равновесная смесь содержит около 80% 1,4-продукта ⁽²⁾.

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

По вопросу о порядке присоединения иода были опубликованы только предварительные данные ⁽⁴⁾. 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-дииодбутен-2, плавящийся с разложением при 57,5°.

Найдено %: J 82,13
C₄H₆J₂. Вычислено %: J 82,43

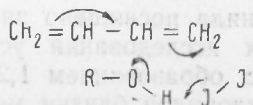
Вещество представляет собой блестящие, хорошо образованные, желтые кристаллы, плохо растворимые в спирте, лучше в эфире, хорошо в хлороформе. При хранении (уже через несколько часов) вещество быстро изменяется с выделением свободного иода. При нагревании темнеет и осмоляется.

Строение кристаллического дииодида 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
C₂H₃O₂J. Вычислено %: J 68,25

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

В результате изучения этого масла было установлено, что оно представляет собою этиловый эфир 1,2-нодгидрина дивинила, ранее описанный автором этой статьи (5). Вещество кипит при 52—55° (10 мм) и дает при действии спиртовой щелочи 2-этоксипутадиен-1,3 (т. кип. 94°, $n_D^{20} = 1.4430$).



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 стенках сосуда и активируется светом: образование кристаллов диодида всегда начинается на обращенной к свету поверхности сосуда.

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

В последнем случае механизм реакции можно представить следующим образом:

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

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

Образование дивинила наблюдается также при взаимодействии диiodида с окисью серебра, ацетатом натрия, сульфидом натрия, цинком и магнием в различных растворителях. Действие на диiodид 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 диiodида 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

- ¹ А. А. Петров и Н. П. Сопов, ЖОХ, **17**, 1105 (1947); А. Н. Пудовик, ЖОХ, **19**, 1179 (1949). ² E. H. Farmer, C. D. Lawrance and J. F. Thorpe, Journ. Chem. Soc., **1928**, 729. ³ C. K. Ingold and H. G. Smith, *ibid.*, **1933**, 885. ⁴ А. А. Петров, Тр. ВГУ, **10**, 102 (1936). ⁵ А. А. Петров, ЖОХ, **19**, 1046 (1949). ⁶ А. А. Петров и А. Ф. Сапожникова, ЖОХ, **7**, 476 (1937).