

А. А. ПЕТРОВ

## О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ В РЕАКЦИЯХ ХЛОРОПРЕНА С ГИПОГАЛОИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 26 II 1951)

В ряде работ, опубликованных автором этой статьи, начиная с 1935 г., были описаны результаты опытов по определению порядка присоединения гипогалоидных соединений к сопряженным двойным связям, причем первоначально во всех исследованных случаях были изолированы в чистом состоянии только 1,2-продукты<sup>(1)</sup>. Таким образом, было установлено, что гипогалоидные соединения отличаются по порядку присоединения от галогенов и галогеноводородов, которые присоединялись к тем же диеновым соединениям преимущественно в 1,4-положении.

В последнее время в ряде случаев удалось выделить образующиеся обычно в небольших количествах продукты присоединения гипогалоидных соединений к сопряженным системам в 1,4-положении<sup>(2)</sup>. Автор этой статьи показал, что относительный выход 1,4-продуктов в реакции алкилгипохлоритов с дивинилом зависит от природы кислотсодержащего остатка и увеличивается с возрастанием температуры реакционной среды<sup>(3)</sup>. В случае алкилгипобромитов и алкилгипоидитов образование 1,4-продуктов вообще установить не удалось<sup>(3,4)</sup>.

Различие в порядке присоединения галогенов, галогеноводородов и гипогалоидных соединений наблюдалось, в частности, и в реакциях хлоропрена. Хлоропрен присоединяет хлор<sup>(5)</sup>, бром<sup>(6)</sup>, хлористый и бромистый водороды<sup>(7)</sup>, главным образом, в 1,4-положении. В то же время бромноватистая кислота<sup>(8)</sup> и алкилгипоидиты<sup>(9)</sup> дают на 85—95% 3,4-продукты.

Продолжая исследовать реакции хлоропрена с гипогалоидными соединениями, автор обнаружил, что, вопреки установленному правилу, хлоропрен присоединяет хлорноватистую кислоту и алкилгипохлориты преимущественно в 1,4-положении. Таким образом, был установлен первый случай, когда гипогалоидные соединения присоединяются преимущественно по концам сопряженной системы.

1. При действии на хлоропрен водного раствора монохлормочевины в обычных условиях<sup>(10)</sup> были получены, наряду с дихлоридами, два хлоргидрина с константами, приведенными в табл. 1. Общий выход хлоргидринов 30%, соотношение между 3,4- и 1,4-продуктами 1:2,6. Первый из них очищался от дихлоридов растворением в воде с последующим высаливанием и извлечением эфиром. Второй выделяется в чистом состоянии при обычной перегонке в вакууме.

Строение хлоргидрина I было доказано тем же способом, что и строение бромгидрина<sup>(8)</sup>. Наличие двойной связи доказано бромированием, наличие спиртовой группы — ацетилированием. Положение

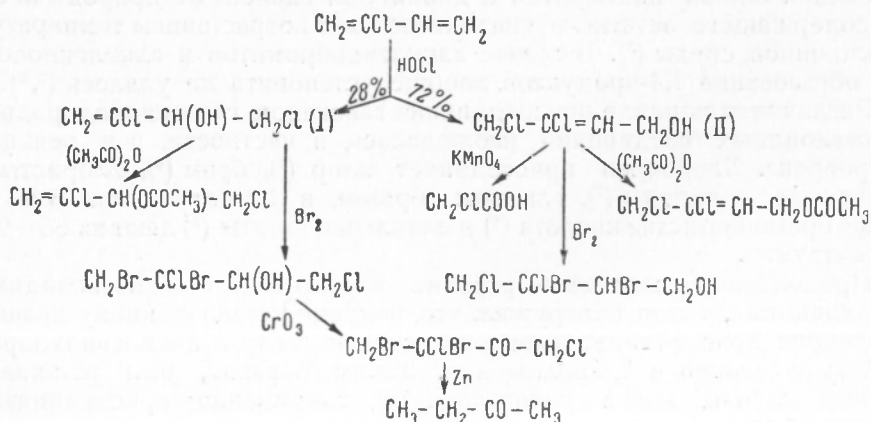
Таблица 1

Вещество	Т. кип. в °	P в мм рт. ст.	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	MR		% галогенов	
					найд.	выч.	найд.	выч.
CH <sub>2</sub> =CCl-CH(OH)-CH <sub>2</sub> Cl . . .	75,5—76	20	1,3126	1,4916	31,14	31,46	50,49	50,29
CH <sub>2</sub> Cl-CCl=CH-CH <sub>2</sub> OH . . .	114,5—115	20	1,3323	1,5106	31,69	31,46	50,32	50,29
CH <sub>2</sub> =CCl-CH(OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub> Cl	89—89,5	20	1,2443	1,4650	40,68	40,83	39,21	38,74
CH <sub>2</sub> Cl-CCl=CH-CH <sub>2</sub> OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .	116,5—117	20	1,2646	1,4822	41,28	40,83	38,84	38,74
CH <sub>2</sub> Br-CClBr-CH(OH)-CH <sub>2</sub> Cl	134,5—135	10	2,1002	1,5701	47,00	47,46	77,05	76,70
CH <sub>2</sub> Cl-CClBr-CHBr-CH <sub>2</sub> OH . . .	142,5—143	10	2,0973	1,5740	47,33	47,46	77,39	76,70
CH <sub>2</sub> Br-CClBr-CO-CH <sub>2</sub> Cl . . .	124—125	10	2,0991	1,5600	46,04	45,95	77,47	77,22
CH <sub>2</sub> =CCl-CH(OCH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> Cl . . .	58—59	20	1,1710	1,4612	36,34	36,20	45,53	45,74
CH <sub>2</sub> Cl-CCl=CH-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> . . .	80—81	20	1,2177	1,4788	36,09	36,20	46,43	45,74
CH <sub>2</sub> =CCl-CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub> Cl . . .	67,5—68,5	20	1,1297	1,4562	40,63	40,82	41,91	41,95
CH <sub>2</sub> Cl-CCl=CH-CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . . .	90—90,5	20	1,1683	1,4734	40,62	40,82	42,59	41,95
CH <sub>2</sub> Cl-CClBr-CHBr-CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	127—129	10	1,8134	1,5312	56,12	56,82	69,50	70,16

гидроксильной группы доказано окислением дибромидом до кетона, восстанавливающегося цинком в уксусной кислоте до метилэтилкетона.

Наличие двойной связи и гидроксильной группы в хлоргидрине II доказано теми же способами, что и в первом случае. Относительное расположение хлора и гидроксильной группы доказано окислением с помощью перманганата, в результате которого была получена монохлоруксусная кислота. Выбор между двумя возможными формулами для 1,4-продукта был сделан по аналогии со строением продуктов присоединения к хлоропрену алкилгипохлоритов (см. ниже).

Константы и аналитические данные для хлоргидринов и некоторых их производных даны в табл. 1. Ниже приводится схема доказательств строения.



2. В результате действия бензосульфодихлорамида на растворы хлоропрена в метиловом и этиловом спиртах были получены в каждом случае два из четырех возможных изомерных хлорэфира (I и II — см. схему).

В качестве побочных продуктов образуются 1,2-дихлорбутадие-н-1,3, хлорметилвинилкетон и изомерные трихлорбутены — продукты присоединения к хлоропрену хлора. Выход хлорэфиров около 50%. Соотношение между I и II продуктами 1:4. Хлорэфир II был выделен в чистом состоянии при перегонке реакционного продукта. Хлорэфир I

может быть очищен от хлоридов действием спиртовой щелочи на холоду или цинка в водно-спиртовом растворе при нагревании, по отношению к которым он несколько более устойчив, чем сопутствующие ему хлориды.

Строение хлорэфиров с формулой I доказывалось тем же способом, что и строение продуктов присоединения к хлоропрену алкилгипоитидов<sup>(9)</sup>. При действии спиртовой щелочи из них были получены ранее описанные диеновые хлорэфиры, омыляющиеся разбавленной  $H_2SO_4$  до метилхлорвинилкетона, дибромид которого дает при восстановлении цинком метилэтилкетон.

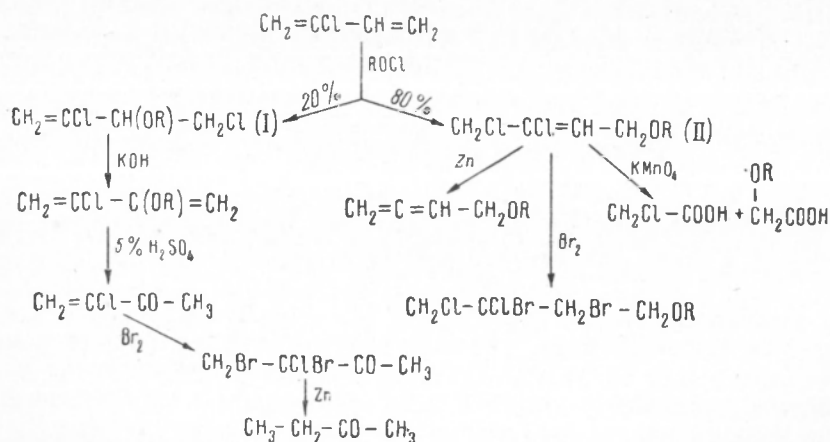
Строение главных продуктов реакции (формула II) доказано окислением с помощью перманганата до монохлоруксусной и алкоксиуксусных кислот и восстановлением с помощью цинка в водно-спиртовой среде до алленовых эфиров. Окисление подтвердило предполагаемую 1,4-структуру веществ. Восстановлением доказано положение атомов хлора. В качестве побочных продуктов при восстановлении образуются ранее описанные эфиры хлоркротонового спирта<sup>(7)</sup> и хлоропрен.

Таблица 2

Вещество	Т. кип. в °	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	MR		C, %		H, %	
				найд.	выч.	найд.	выч.	найд.	выч.
$CH_2=C=CH-CH_2OCH_3$	87,5—87,8	0,8327	1,4395	26,60	26,00	71,11	71,39	9,41	9,59
То же	87—89 <sup>(12)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—
$CH_2=C=CH-CH_2OC_2H_5$	107,5—107,8	0,8228	1,4389	31,36	30,62	73,06	73,42	10,45	10,27

В низших фракциях реакционного продукта обнаружен в количестве порядка 2% (от смеси хлорэфиров) описанный в литературе<sup>(11)</sup> кетон 1-хлорбутен-3-он-2 с резким запахом, образующийся в результате гидролиза продукта присоединения алкилгипохлоритов в 1,2-положении. Наличие кетона доказано реакцией с *n*-нитрофенилгидразоном (т. пл. *n*-нитрофенилгидразона без перекристаллизации около 110°) и восстановлением продукта бромирования соответствующей фракции (69—71° при 60 мм) до метилэтилкетона.

Константы и аналитические данные для получения веществ даны в табл. 1 и 2. Схема доказательства строения хлорэфиров приводится ниже.



3. Данное исследование позволило сделать ряд выводов, важных для теории реакций сопряженных систем.

1) Получены новые экспериментальные данные, свидетельствующие о способности сопряженных систем к непосредственному присоединению в 1,4-положении. Действительно, в случае хлоропрена 1,2-хлоргидрин не может существовать и, следовательно, не может быть источником 1,4-продукта.

2) Установлено, что преобладающее место начальной атаки в реакциях хлоропрена с гипогалоидными соединениями определяется природой галогена. В случае хлористых соединений этим местом является первый углеродный атом, причем реакция завершается в 4-положении. Таким образом, молекула хлоропрена реагирует как сопряженная система. В случае бромистых и иодистых соединений реакция начинается у 4 и заканчивается у 3 углеродных атомов. Следовательно, здесь нет сопряжения, и присоединение идет по более реакционноспособной незамещенной двойной связи.

Эту новую закономерность в реакциях сопряженных систем можно объяснить большими пространственными трудностями при вступлении атома брома или иода в 1-положение по сравнению с атомами хлора. Возможно также, что обнаруженный эффект объясняется неспособностью гипобромистых и гипоиодистых соединений поляризовать молекулу хлоропрена в момент реакции как сопряженную систему, результатом чего и является их 3,4-присоединение.

Поступило  
24 II 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Сводку работ автора см. ЖОХ, 20, 708 (1950). <sup>2</sup> Б. А. Арбузов и В. М. Зороастрова, ДАН, 53, 43 (1946); 53, 229 (1946); Изв. АН СССР, ОХН, 2, 113 (1945); R. G. Kadesch, Journ. Am. Chem. Soc., 68, 46 (1946); P. Bedoset et A. Rugez, C. R., 195, 82 (1932). <sup>3</sup> А. А. Петров, ДАН, 56, 937 (1947); ЖОХ, 19, 1046, (1949). <sup>4</sup> Б. А. Арбузов и В. М. Зороастрова, Рефераты н.-и. работ за 1944 г., ОХН, 79 (1945). <sup>5</sup> А. А. Петров, ЖОХ, 13, 102 (1943). <sup>6</sup> А. А. Петров, ЖОХ, 13, 108 (1943). <sup>7</sup> А. А. Петров, ЖОХ, 10, 1413 (1940); W. H. Carothers and coll., Journ. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931). <sup>8</sup> А. А. Петров, ЖОХ, 9, 2232 (1939). <sup>9</sup> А. А. Петров, ЖОХ, 10, 819 (1940). <sup>10</sup> А. А. Петров, ЖОХ, 8, 131 (1938). <sup>11</sup> R. G. Kadesch and coll., Journ. Am. Chem. Soc., 69, 2955 (1947) <sup>12</sup> W. H. Carothers and G. J. Berchet, Am. pat. 2136178; Abs., 33, 1345 (1939)