

А. А. ПЕТРОВ и Ю. И. ПОРФИРЬЕВА

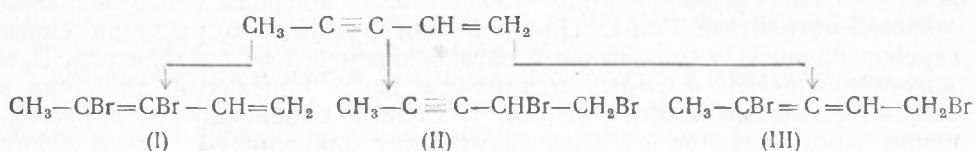
О ПОРЯДКЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ БРОМА К ГОМОЛОГАМ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 17 I 1953)

В работе, посвященной химии еиновых систем, одним из нас совместно с Н. П. Соповым (1) было показано, что винилацетилен присоединяет бром во всех трех возможных направлениях со значительным преобладанием 1,2-присоединения (по ацетиленовой связи). В свете этих опытов представляло несомненный интерес установление порядка присоединения брома к гомологам винилацетилена, в первую очередь двух типов: $R-C\equiv C-CH=CH_2$ и $CH\equiv C-CR=CH_2$. Реакции присоединения этих веществ почти не изучены. Известно только, что они присоединяют хлористый водород в присутствии Cu_2Cl_2 в 1,2-положении с образованием гомологов хлоропрена (2, 3).

Опыты, поставленные нами с целью определения порядка присоединения брома к пропенил-, бутенил- и изопропенилацетиленам, привели к неожиданному результату: присоединение брома происходило главным образом по этиленовой связи, т. е. в 3,4-положении.

Пропенилацетилен (пентен-1-ин-3) может присоединить бром с образованием следующих трех бромидов:



В действительности получался почти исключительно неполимеризующийся при хранении дибромид с подвижным атомом брома (отщепляется спиртовой щелочью на холоду), образующий при озонлизе и при окислении перманганатом уксусную и α, β -дибромпропионовую кислоты. Таким образом, этот дибромид, несомненно являлся продуктом присоединения брома в 3,4-положении и имел структуру II. Строение вещества было подтверждено исследованием его спектра комбинационного рассеивания, в котором была найдена характерная для тройной связи интенсивная частота 2240 см^{-1} .

При нагревании в эфирном растворе с бромистоводородной кислотой и Cu_2Br_2 дибромид нацело изомеризовался в стабильный по отношению к спиртовой щелочи и склонный к полимеризации изомер I. По температуре кипения и показателю преломления этот изомер резко отличался от вещества, образующегося при непосредственном бромировании углеводорода. В соответствии со структурой вещество обнаруживает экзальтацию молекулярной рефракции.

При действии на исходной дибромид II спиртовой щелочи можно ожидать образования только одного монобромиды. Поэтому полученному

Таблица 1

Вещество	Т. кип. в °	ρ в мм	d_4^{20}	n_D^{20}	M_{RD}		в % Br	
					найд.	выч.	найд.	выч.
$\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—CHBr—CH}_2\text{Br}$	79,5—80,5	10	1,8300	1,5588	39,85	38,82	70,08	70,74
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{C—CHBr—CH}_2\text{Br}$	87—87,5	10	1,6920	1,5470	44,98	43,44	66,53	66,61
$\text{CH}_3\text{—CBr=CBr=CH=CH}_2$	57—57,5	10	1,8305	1,5768	40,89	39,89	70,09	70,74
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—CBr=CBr—CH=CH}_2$	69,5—70	10	1,7089	1,5640	45,67	44,50	66,03	66,61
$\text{CH}\equiv\text{C—CBr—CH}_2\text{Br}$. . .	50—51,5	10	1,7581	1,5320	39,82	38,82	70,11	70,74
$\text{CHBr=CBr—C}\equiv\text{CH}_2$. . .	48,5—49	10	1,7740	1,5430	40,14	39,89	70,22	70,74
$\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—CBr=CH}_2$. .	52—53	40	1,4010	1,5255	31,75	30,59	55,06	55,11
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}\equiv\text{C—CBr=CH}_2$.	67,5—68,5	40	1,3531	1,5156	36,61	35,20	50,11	50,25
$\text{CH}\equiv\text{C—C}\equiv\text{CHBr}$	36—38	40	1,3696	1,5070	31,51	30,59	54,62	55,11

Экспериментальная часть

А. К раствору 43 г пропенилацетилена (5) (двойной избыток) в 200 мл хлороформа было прибавлено при механическом размешивании и охлаждении до $-8-10^\circ$ 53 г (17 мл) брома в 100 мл хлороформа.

В результате разгонки продуктов реакции в вакууме при 10 мм были получены следующие фракции: 1) $60-70^\circ$, 2,4 г; 2) $70-79,5^\circ$ 3 г; 3) $79,5-80,5^\circ$ 37,5 г; 4) $80,5-100^\circ$ 1,6 г; 5) $100-132^\circ$ 2,2 г; 6) $132-136^\circ$ 13 г; 7) $136-145^\circ$ 2,2 г; 8) остаток 2,5 г.

Исследовались фракции 3-я и 6-я. Константы и аналитические данные для дибромидов с т. кип. $79,5-80,5^\circ$ при 10 мм, а также для описываемых далее индивидуальных веществ даны в табл. 1.

При действии на 7,2 г вещества в 20 мл этилового спирта раствором 2,7 г КОН в 25 мл спирта при комнатной температуре после стояния в течение 4 час. в раствор перешло 2,55 г брома (50%). Из раствора было выделено 2,7 г бромпентенина (выход 60%). Вещество при хранении быстро буреет.

При нагревании 5 г дибромидов II в 30 мл эфира с 10 мл конц. HBr и 2 г Cu_2Br_2 в течение 4 час. было получено около 4 г стабильного по отношению к спиртовой щелочи дибромидов I. При стоянии навески этого дибромидов с раствором КОН той же концентрации, что и в вышеописанном случае, в раствор перешло только 5% брома.

На озонирование было взято 5,2 г вещества. Поглотилась точно одна молекула озона. Кривая скорости озонирования перегибов не имела. После разложения озонида раствором H_2O_2 было извлечено эфиром 0,9 г уксусной кислоты (анилид — т. пл. $113-114^\circ$) и 2,7 г высших кислот. Из последних при охлаждении выделилось около 1,1 г кристаллической α, β -дибромпропионовой кислоты с т. пл. $64-66^\circ$.

Найдено %: Br 68,69
 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$. Вычислено %: Br 68,77

При окислении 7 г дибромиды II (11,8 г KMnO_4) было получено 0,8 г уксусной кислоты (анилид — т. пл. 113—114°) и около 0,8 г кристаллической α , β -дибромпропионовой кислоты с т. пл. 62—64° (после промывания петролейным эфиром).

Фракция 6 имела d_4^{20} 2,3496, n_D^{20} 1,6160 и представляла собой несколько разложившийся при перегонке тетрабромид.

Найдено %: Br 79,92
 $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_4$. Вычислено %: Br 82,93

Б. В тех же условиях из 40 г бутенилацетилен (двойной избыток) было получено 52 г ди- и полибромидов. Разгонка при 10 мм дала следующие фракции: 1) до 80° 1,0 г; 2) 80—86° 3 г; 3) 86—91° (главным образом при 87—87,5°) 24 г; 4) 91—95° 2 г; 5) 95—140° 3,5 г; 6) 140—150° 10 г; 150—160° 1,5 г; 8) остаток 3 г.

3-я фракция оказалась ацетиленовым дибромидом, вступающим во все те же превращения, что и вышеописанный низший гомолог. Константы и аналитические данные для получения из нее веществ даны в табл. 1.

6-я фракция представляла собой несколько разложившийся при перегонке тетрабромид. (Найдено %: Br 78,65. $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_4$. Вычислено %: Br 79,96). Она имела d_4^{20} 2,2035 и n_D^{20} 1,6020.

В. При бромировании 65 г изопропенилацетилен (6) в описанных выше условиях в течение 9 час. было получено вещество, разделившееся при перегонке (10 мм) на следующие фракции: 1) до 48° 2 г; 2) 48—53° 40 г; 3) 53—60° 3,5 г; 4) 60—70° 0,6 г; 5) 70—80° 2,3 г; 6) 80—90° 1,3 г; 7) остаток 28 г. При разгонке остатка большая часть его перешла при 125—145° (с разложением).

2-я фракция при повторной разгонке перешла главным образом при 50—51,5°. При действии на нее аммиачного раствора окиси серебра она полностью переходила в белый осадок. Выделить ее вновь из этого осадка действием разбавленной соляной кислоты не удалось.

При действии спиртовой щелочи на холоду от 7,1 г дибромиды отщепилось 2,46 г брома (50%), причем из раствора было выделено 2,8 г бромизопропенилацетилен (выход 60%). Вещество дает белый ацетиленид серебра. Быстро полимеризуется при хранении.

При действии на дибромид II HBr и Cu_2Br_2 был получен диеновый дибромид I с т. кип. 48—49°. При стоянии со спиртовой щелочью на холоду (4 часа) вещество потеряло 4% брома.

Этот же дибромид был получен из диметилацетиленилкарбинола: т. кип. 48—49° при 10 мм, d_4^{20} 1,7808, n_D^{20} 1,5456.

Для фракции 70—80°:

Найдено %: Br 70,56
 $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2$. Вычислено %: Br 70,74

При нагревании ее с HBr и Cu_2Br_2 был получен диеновый дидибромид с т. кип. 48—49° при 10 мм, d_4^{20} 1,7720 и n_D^{20} 1,5440.

Фракция 125—145° при 10 мм представляла собой несколько разложившийся при перегонке тетрабромид.

Найдено %: Br 78,62
 $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_4$. Вычислено %: Br 82,93

Поступило
29 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. А. Петров, Н. П. Сопов, ЖОХ, 20, 708 (1950). ² R. A. Jacobson, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 55, 1624 (1933). W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 55, 1624 (1933). ³ W. H. Carothers, D. D. Coffmann, *ibid.*, 54, 4071 (1932). ⁴ А. А. Петров, ЖОХ, 13, 331 (1943). ⁵ R. A. Jacobson, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 55, 1622 (1933). ⁶ К. А. Оглоблин, ЖОХ, 18, 2153 (1948).