

А. А. ПЕТРОВ и К. В. ЛЭЭТ

О ПРИСОЕДИНЕНИИ ТРЕТИЧНЫХ ГАЛОГЕНАЛКИЛОВ К ДИВИНИЛУ И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНУ

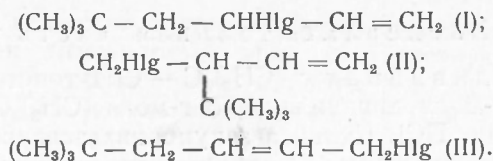
(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 4 I 1954)

Реакции присоединения к диеновым и ениновым соединениям галогенопроизводных, за исключением α -хлорэфиров, почти не изучены (¹). Только в одном патенте указывается на возможность присоединения к дивинилу в присутствии $ZnHg_2$ третичных хлористого и бромистого бутилов, а также хлористого и бромистого кротилов (²). По взаимодействию дивинила с α -хлорэфирами обширные исследования проведены Б. А. Арбузовым (³), А. Н. Пудовиком (⁴) и др. (⁵, ⁶). В результате этих работ установлено, что α -хлорэфиры присоединяются к дивинилу преимущественно в 1,2-положении, однако катализатор присоединения вызывает изомеризацию 1,2-продуктов в 1,4-продукты, которые обычно и преобладают в реакционной смеси. Имеются также данные по порядку присоединения α -хлорэфиров к винилацетилену (преимущественно 1,4-присоединение) (⁷) и полигалогенметанов и -этанов к дивинилу (⁸, ⁹).

Мы изучали реакции присоединения третичных хлористого, бромистого и иодистого бутилов к дивинилу и частично к винилацетилену. В качестве катализаторов применялись $ZnCl_2$, $FeCl_3$ и другие вещества. Лучшие результаты были получены с первым катализатором, причем было замечено благоприятное влияние на скорость и результаты реакции небольших количеств галогеноводородных кислот.

Константы и аналитические данные для полученных соединений приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что для всех соединений найденные значения молекулярной рефракции больше вычисленных.

В случае дивинила возможно образование трех продуктов присоединения:



Полученные в действительности вещества обладали подвижным атомом галогена и окислялись с образованием галогенуксусных и третично-бутилуксусной кислот, на основании чего им и была придана формула III.

В случае винилацетилена можно ожидать образования 6 изомеров. Полученные в действительности продукты присоединения третичных хлористого и бромистого бутила к винилацетилену обладали следующими свойствами.

1) При окислении перманганатом давали триметилуксусную кислоту. Хлор- и бромуксусные кислоты в продуктах окисления отсутствовали.

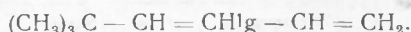
2) При облучении ртутной лампой давали белый, каучукоподобный, растворимый в хлороформе полимер.

3) При нагревании с диметилфумаратом имел место диеновый синтез с образованием эфиров галоген-алкилциклогексендикарбоновых кислот.

4) При нагревании со спиртовой щелочью трудно отщепляли галоген.

5) В спектре комбинационного рассеяния хлорида и бромиды была обнаружена одна и та же интенсивная частота 1622 см^{-1} , характерная для двойной связи, которая не могла присутствовать в спектре, если бы вещество имело ацетиленовую связь или алленовую систему связей*.

Все эти свойства совместимы только с формулой:



Необходимо заметить, что во всех случаях, кроме основного вещества со свойствами, приведенными в табл. 1, получались в значительном количестве высшие фракции, которые, очевидно, представляли собой смесь продуктов присоединения галогеналкилов к удвоенной, утроенной и т. д. молекулам непредельного соединения.

Таблица 1

Вещество	Т. кип. при 10 мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR		Нlg %	
				найд.	выч.	найд.	выч.
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	46,5—47,5	0,8790	1,4456	44,46	43,53	24,15	24,18
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	60,5—61	1,1180	1,4710	47,78	46,43	41,65	41,82
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{I}$	77—79	1,3428	1,5150	53,47	51,47	53,03	53,30
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	43—43,5	0,9181	1,4762	44,45	43,08	24,48	24,51
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CBr}-\text{CH}=\text{CH}_2$	54,5—55	1,1707	1,5010	47,59	45,98	42,13	42,26

Таким образом, в результате данного исследования было установлено, что третичные галогеналкилы присоединяются к диеновым и ениновым системам с сопряженными связями, соответственно, в 1,4- и 1,2-положении, т. е. в том же порядке, в каком присоединяются к исследуемым веществам в присутствии катализаторов галогеноводороды. Возможно, что здесь, как и в случае галогеноводородов и α -галогенэфиров, первоначально возникают, соответственно, 1,2- и 1,4-продукты, но так как реакцию необходимо проводить в течение нескольких суток, эти первоначальные продукты присоединения успевают изомеризоваться в более устойчивые вещества.

Представляют большой интерес синтетические возможности, связанные с осуществлением описываемых реакций.

Экспериментальная часть

1. Реакция дивинила с $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$. В толстостенную склянку помещалось 0,3 г-моля дивинила, 0,45 г-моля $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$, 0,5 г ZnCl_2 и 0,2—0,3 мл конц. HCl . Склянка закупоривалась пробкой и соединялась с ртутным манометром. Реакция считалась законченной, когда давление в склянке переставало убывать, на что обычно требовалось около 7 суток. Продукты реакции растворялись в эфире, эфирный раствор (для удаления катализатора) промывался водой, высушивался CaCl_2 и подвергался перегонке, сначала при обычном давлении, затем в вакууме. Выход продуктов присоединения составлял около 30 г. Результаты разгонки при 10 мм: 1) 45—50°—15,2 г, 2) 50—100°—4 г, 3) остаток—6,8 г. При повторной перегонке большая часть первой фракции переходит при 46,5—47,5°.

* Авторы приносят благодарность Т. В. Яковлевой за исследование спектров.

При окислении основного вещества перманганатом были получены хлоруксусная (т. пл. 56° . Найдено %: Cl 36,55. $C_2H_3O_2Cl$. Вычислено %: Cl 37,52) и третичнобутилуксусная (т. кип. $94-96^\circ$ при 26 мм, амид — т. пл. $131,5^\circ$; литературные данные — т. кип. 96° при 26 мм, амид — т. пл. 132°) кислоты.

При действии раствора КОН в метаноле вещество уже на холоду теряет хлор (88% от имеющегося в навеске) и дает непредельный эфир с т. кип. $42-43^\circ$ и n_D^{20} 1,4242.

2. Реакция дивинила с $(CH_3)_3C-Br$. В тех же условиях из 0,3 г-моля дивинила, 0,45 г-моля $(CH_3)_3C-Br$ и 0,85 г $ZnBr_2$ было получено 42 г бромидов. Реакция закончилась в течение 5 суток. Результаты разгонки при 5 мм: 1) $48-52^\circ-22,7$ г, 2) $52-100^\circ-1,6$ г, 3) остаток — 17 г.

При озонировании основного вещества были получены бромуксусная (т. пл. 48° . Найдено %: Br 56,93. $C_2H_3O_2Br$. Вычислено %: Br 57,51) и третичнобутилуксусная (амид — т. пл. $131,5^\circ$) кислоты.

При действии раствора КОН в этаноле в раствор перешло 96% брома, имевшегося в навеске исходного бромида. Получен эфир с т. кип. $54,5-55^\circ$ при 10 мм и n_D^{20} 1,4260.

3. Реакция дивинила с $(CH_3)_3C-J$. Из 0,24 г-моля дивинила и 0,36 г-моля $(CH_3)_3C-J$ и 0,95 г ZnJ_2 (+ 0,3 мл иодистоводородной кислоты) было получено 40 г вещества. Время реакции 8 суток. Результаты разгонки при 5 мм: 1) $58-60^\circ-21,5$ г, 2) $60-70^\circ-2,5$ г, 3) остаток — 5,8 г.

В результате окисления основной фракции перманганатом была получена третичнобутилуксусная кислота (амид — т. пл. $131,5^\circ$).

При действии КОН в метаноле вещество потеряло 98% иода и дало эфир с т. кип. $42-42,5^\circ$ при 10 мм, d_4^{20} 0,7970, n_D^{20} 1,4234. *MR* найдено 45,47. $C_9H_{18}O$. Вычислено 44,94 (найденно %: OCH_3 21,44. Вычислено %: OCH_3 21,82).

4. Реакция винилацетилен с $(CH_3)_3C-Cl$. Из 0,4 г-моля винилацетилен, 0,6 г-моля $(CH_3)_3C-Cl$ и 1,4 г $ZnCl_2$ получено 33 г вещества. Время реакции 7 суток. Результаты разгонки при 10 мм: 1) до $43^\circ-0,6$ г, 2) $43-47^\circ-19,5$ г, 3) $47-100^\circ-2$ г, 4) остаток — 10 г.

При окислении основного вещества (5,3 г) перманганатом получена триметилуксусная кислота (2,1 г) и немного щавелевой. Для триметилуксусной кислоты найдено: т. кип. $164-166^\circ$, амид — т. пл. 153° , анид — т. пл. $127-128^\circ$, что отвечает литературным данным (10).

Для амида найдено %: N 13,98
 $C_5H_{11}NO$. Вычислено %: N 13,83

При нагревании вещества с диметилфумаратом при 170° в течение 20 час. был получен диметилвый эфир соответствующей хлор-третичнобутилциклогексендикарбоновой кислоты с т. пл. $114-115^\circ$ после перекристаллизации из метанола (найденно %: Cl 12,08, $C_{14}H_{21}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 12,28).

При нагревании 0,52 г вещества с двойным избытком 10% раствора КОН в метаноле в течение 1 часа на водяной бане в раствор перешло 0,028 г хлора, что составляет 22%.

5. Реакция винилацетилен с $(CH_3)_3C-Br$. Из 0,52 г-моля винилацетилен, 0,57 г-моля $(CH_3)_3C-Br$ 1,3 г $ZnBr_2$ получено 55 г вещества. Время реакции 4 суток. Результаты разгонки при 5 мм: 1) до $45^\circ-3,3$ г, 2) $45-47^\circ-38$ г, 3) остаток — 12 г.

При окислении основного вещества (10 г) перманганатом была получена триметилуксусная кислота (3 г; амид — т. пл. $152,5^\circ$) и немного щавелевой.

При конденсации с диметилфумаратом вещество дало с выходом 60% диметилэфира бром-третичнобутилциклогексендикарбоновой кислоты с т. пл. после перекристаллизации из метанола 126° (най-дено %: Br 24,14; CH₃O 18,91. C₁₄H₂₁O₄Br. Вычислено %: Br 23,98; CH₃O 18,63).

При обработке 0,85 г вещества щелочью в описанных выше условиях в раствор перешло 19% брома.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
6 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов, Реакции и методы исследования, 1952. ² JGF, Франц. пат. 824909, Zbl., 1, 4108 (1938). ³ Б. А. Арбузов, А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН, 426 (1946); 246 (1948). ⁴ А. Н. Пудовик, там же, 529 (1948); ЖОХ, 19, 279 (1949). ⁵ F. Straus, W. Thiel, Lieb. Ann., 525, 174 (1936). ⁶ W. S. Emerson, G. F. Deebel, R. I. Lengley jr., J. Org. Chem., 14, 696 (1949). ⁷ H. B. Dykstra, J. Am. Soc., 58, 1747 (1936). ⁸ W. R. Peterson, Амер. пат. 2409099; Chem. Abstr., 40, 4907 (1946). ⁹ M. S. Kharasch, M. Freiman, W. H. Urry, J. Org. Chem., 13, 570 (1948). ¹⁰ Словарь органических соединений, 1949. ¹¹ A. H. Noymer, F. C. Whitmore, V. H. Wallingford, J. Am. Soc., 55, 4209 (1933).