

А. И. ТИТОВ и Ф. Л. МАКЛЯЕВ

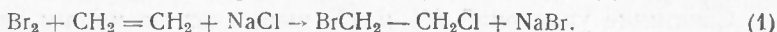
СОПРЯЖЕННЫЕ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГАЛОИДОВ К ОЛЕФИНАМ

(Представлено академиком И. Л. Куняным 27 V 1954)

Сопряженными реакциями присоединения галоидов к олефинам нами названы химические процессы, в которых во взаимодействие олефинов с галоидами вовлекается третий компонент, сам по себе не реагирующий в этих условиях с кратной связью ⁽¹⁾.

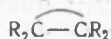
По нашим взглядам, большинство реакций присоединения галоидов к олефинам как ионного, так и радикального характера является сопряженными, за исключением редких случаев цис-присоединения. В этом сообщении будут кратко изложены результаты нашего исследования сопряженных реакций присоединения галоидов по ионному типу ⁽¹⁾.

Простейшим примером сопряженных реакций присоединения ионного типа может служить побочное образование хлорбромэтана при действии брома на этилен в присутствии раствора поваренной соли ⁽²⁾



Нами развиты следующие представления о механизме сопряженных реакций присоединения к олефинам ⁽¹⁾.

Как известно, электроны π -связей олефинов расположены эксцентрично относительно общей оси атомов углерода; они очень подвижны и пространственно доступны для воздействия электрофильных агентов. Эти особенности олефинов мы будем схематично выражать формулой



в которой дужка обозначает π -составляющую кратной связи. С развитой точки зрения образование комплексов олефинов с электрофильными агентами, например с катионом серебра, можно представить схемами следующего типа, в которых знаком



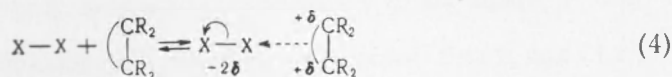
показано внедрение π -электронов в сферу Ag^+ .

Галоиды имеют большое сродство к электрону, в своем химическом поведении они проявляют активную электрофильность. Они способны к комплексообразованию с аминами, тиоэфирами, спиртами и многими анионами



знаком $\curvearrowright$ в этих схемах показано смещение электронной плотности в молекуле галоида и возможность его усиления вплоть до отщепления галоид-аниона, как это в некоторой степени и происходит в комплексах с аминами и амидами.

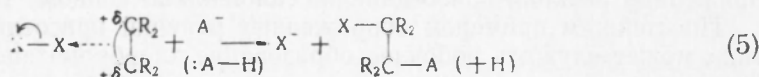
Сопоставление этих данных о химическом поведении галоидов и олефинов привело нас к принятию комплексообразования указанного типа как первой фазы взаимодействия олефинов с галоидами.



Естественно, что при этом атомы углерода приобретают электрофильный характер (+ δ).

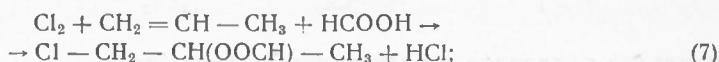
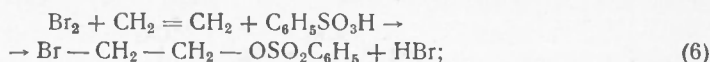
Взаимодействие по схемам типа (2) и (4) доказывается уменьшением комбинационных частот двойной связи при комплексообразовании с солями серебра, появлением буровой окраски и дипольного момента при растворении иода в ароматических и ненасыщенных углеводородах (3) (см. уравнение (4)), образованием молекулярных соединений брома с тетраарилэтиленами (4) и другими физическими и химическими данными. При диссоциации комплексов олефинов как с солями серебра, так и с бромом выделяющийся углеводород имеет первоначальную конфигурацию в соответствии с принятым нами сохранением в комплексе двойной связи.

Электрофильность и пространственная доступность атомов углерода комплекса со стороны, противоположной локализации галоида, позволяют, согласно общей теории алкилирующих агентов (5), рассчитывать на легкость алкилирования комплексом анионов A^- или подходящими для этого молекулами: $A-H$ с образованием продуктов транс-присоединения.



Сочетание уравнений (4) и (5) выражает, по нашим взглядам, механизм сопряженных реакций присоединения галоидов с вовлечением в них третьего компонента — аниона A или молекул: $A-H$, имеющих неподеленные пары электронов. В случае $A = X$ эти уравнения представляют механизм присоединения галоидов по кратной связи.

Предположения о высокой алкилирующей способности комплекса галоидов с олефинами были широко подтверждены на опыте. Нами впервые показано, что смесь этилена и галоида является энергичными β -галоид-этилирующим средством, способным алкилировать самые сильные свободные кислоты, в том числе такие, как бензолсульфокислота, трихлоруксусная, фтористоводородная, серная, фосфорная, хлорсульфоновая и другие (1). По методу сопряженных реакций — одновременным введением галоида и олефина в соответствующие кислоты были осуществлены синтезы β -хлор- и β -бромалкиловых эфиров разнообразных кислот, например по схемам:



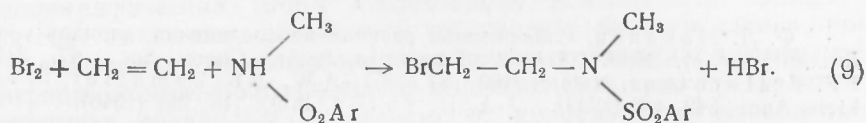
В соответствии с принятым механизмом электрофильный галоид, аналогично протону, присоединялся к центрам электродонорной активности олефинов и давал, например, в случае сопряженных реакций пропилена и хлора в среде соответствующих кислот, β -хлоризопропилформиат (уравнение (7)), ацетат и бензолсульфонат.

Комплекс галоида с олефинами, подобно другим алкилирующим средствам, взаимодействует со всеми находящимися в сфере реакции анионами или подходящими для этого молекулами в степени, пропорциональной произведениям концентрации каждого компонента и его активности. Так

например, действие брома и этилена на водные растворы солей или свободных сульфокислот распределялось на воду, сульфокислоту и бромистый водород, образующийся по мере хода сопряженной реакции (см., например, уравнение (6)). Галоид-ионы и галоидоводороды, по нашим данным, имеют очень высокие активности в качестве третьего компонента реакции — коэффициент активности бром-иона, например, в 70 раз больше такового для воды и в 25 раз больше, чем для сульфонат-аниона $\text{Ag} - \text{SO}_3^-$.

Исходя из этих положений, были разработаны методы получения β -галоидалкиловых эфиров с выходами, близкими к теоретическим, что удалось достигнуть посредством применения безводных сильных кислот и осуществления реакции в условиях благоприятствующих удалению возникающего галоидоводорода и препятствующих течению реакции на неомываемых стенках реактора.

В целесообразно выбранных условиях метод сопряженных реакций можно применить для β -галоидалкилирования разнообразных соединений. Одному из нас совместно с В. Г. Кузьминым удалось осуществить этим методом β -хлор- и β -бромэтилирование сульфамидов.



В этом случае было найдено, что взаимодействие не протекает через промежуточное образование галоидамида $\text{X} - \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2\text{Ar} \end{array}$, так как по-

следний не реагировал с этиленом в условиях β -галоидалкилирования по схеме (9). Этим было доказано, что β -галоидалкилирование по нашему методу происходит по механизму сопряженных реакций в тесном смысле этого понятия.

Нам представляется целесообразным распространить учение о сопряженных реакциях на другие типы присоединения по кратным связям.

Приведем примеры некоторых осуществленных нами синтезов по методу сопряженных реакций присоединения.

β -хлорэтилирование бензосульфокислоты производилось пропусканьем 20 л хлора и 25 л этилена в энергично размешиваемый расплав 456 г сульфокислоты в течение 2 час. при 60° . После промывания продукта реакции 1 л воды, сушения MgSO_4 и разгонки при 4 мм было получено 16,3 г дихлорэтана и 124,7 г (77%) β -хлорэтилбензолсульфоната с т. кип. $150-154^\circ$. Применение 60% водной сульфокислоты приводило к снижению выхода эфира до 30% и образованию значительных количеств этиленхлоргидрина (до 40%) и дихлорэтана (20%). Аналогичные данные были получены при систематическом изучении β -бромэтилирования сульфокислот и их солей.

Синтез ди- β -хлорэтилсульфата осуществлялся пропусканьем по 100 л этилена и хлора в 200 г 96% серной кислоты. Посредством ранее описанной обработки было получено 150 г эфира с т. кип. 143° при 3 мм.

Из продукта взаимодействия 15 л хлора и 16 л пропилен в 100 г уксусной кислоты после нейтрализации раствором щелочи, сушения и разгонки получалось 20—25 г β -хлоризопропилацетата с т. кип. $149-150^\circ$, d_4^{20} 1,012, n_D^{20} 1,4270. Эти свойства и перевод эфира через иодный аналог в β -нитроизопропилацетат, дававший реакцию только на первичное нитропроизводное, доказывали его структуру. Аналогично был получен формат (т. кип. 137° , d_4^{20} 1,1489, n_D^{20} 1,4260, Cl 27,19%), а из него нагреванием с метиловым спиртом в присутствии HCl — β -хлоризопропиловый

спирт с ранее описанными свойствами. Пропусканием по 20 л хлора и пропилена в 144 г бензолсульфокислоты после ранее описанной обработки, причем эфир перегонялся по порциям 20—30 г, было получено 24,2 г хлористого пропилена и 125 г β -хлоризопропилбензолсульфоната с т. кип. около 165° при 3—4 мм, d_4^{20} 1,3014, n_D^{20} 1,5220, Cl 14,70%.

Взаимодействие хлора и этилена в 100 г *n*-метилбензолсульфида производилось до привеса в 50 г. Из фракции продукта реакции 197—200° при 11 мм после извлечения 4% NaOH исходного сульфамида и кристаллизации из спирта было выделено 11 г β -хлорэтилметилбензолсульфида с т. пл. 64°, не дававшего депрессии температуры плавления при нагревании с продуктом, полученным путем взаимодействия β -хлорэтилбензолсульфоната или сульфата с калийметилбензолсульфамидом. Аналогично по всем трем методам был синтезирован β -бромэтилметилбензолсульфамид с т. пл. 76—77° (28,49—28,56% Br).

Поступило
26 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Л. Макляев, Сопряженные реакции присоединения галоидов к олефинам, Диссертация, М., 1946. ² A. W. Francis, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2340 (1925). ³ F. Fraibrother, Nature, **160**, 87 (1947). ⁴ W. Bockemüller, R. Janssen, Lieb. Ann., **542**, 166 (1939). ⁵ А. И. Титов, ЖОХ, **16**, 241 (1946),