

Piperylenes // Journal of the American Chemical Society. 1947. V. 69. P. 2313–2317.

7. Левашева В. И., Мудрик Т. П. Синтез реагентов для подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий при нефтедобыче // Нефтехимия. 2008. Т. 48, № 4. С. 311–314.

УДК 661.77

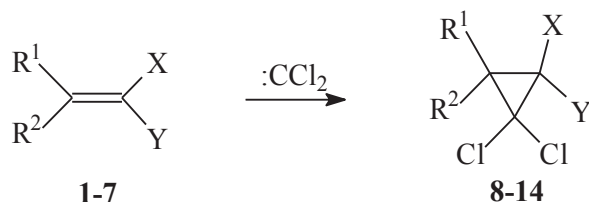
Е.В. Мальцева, ассист.

(ИХТИ ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Стерлитамак, Российская Федерация)

## РЕАКЦИИ [2+1] ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИХЛОРКАРБЕНОВ К ПОЛИХЛОР-, БРОМАЛКЕНАМ

Функционально замещенные *гем*-дигалогенциклопропаны представляют значительный интерес в качестве биологически активных соединений, промежуточных продуктов в органической химии.

Синтез модельных объектов – полигалогенциклопропанов – осуществляли дихлоркарбенированием соответствующих моно- и дигалогеналкенов (1-хлор-3-метилбутен-2 **1**, *цис*-1,4-дихлорбутен-2 **2**, 3-хлорбутен-1 **3**,  $\alpha$ -бромстирол **4**, 1,1-дихлорнонен **5**,  $\beta,\beta$ -дихлорстирол **6** и  $\alpha$ -метил- $\beta,\beta$ -дихлорстирол **7**) в условиях межфазного катализа (хлороформ – 50%-ный водный раствор NaOH, межфазный катализатор – катамин АБ). Следует отметить, что 1,1-дихлоролефины **5-7** были получены по реакции олефинирования В. Г. Ненайденко [1].



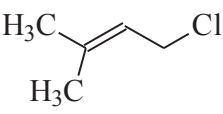
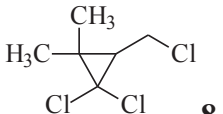
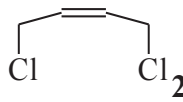
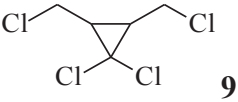
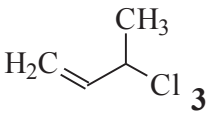
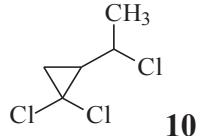
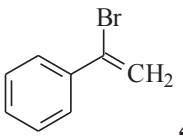
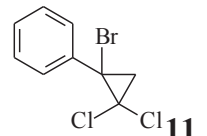
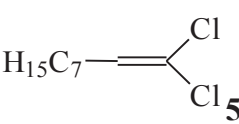
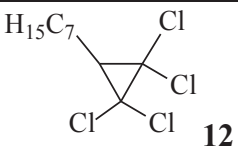
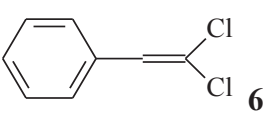
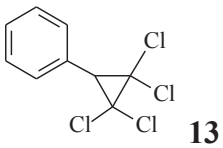
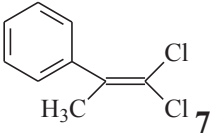
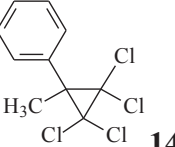
$R^1 = CH_2Cl, R^2 = H, X = Y = CH_3$  (**1, 8**);  $R^1 = X = CH_2Cl, R^2 = Y = \textit{цис}\text{-}H$  (**2, 9**);  $R^1 = CH(CH_3)Cl, R^2 = X = Y = H$  (**3, 10**);  $R^1 = Ph, R^2 = Br, X = Y = H$  (**4, 11**);  $R^1 = n\text{-}C_7H_{15}, R^2 = H, X = Y = Cl$  (**5, 12**);  $R^1 = Ph, R^2 = H, X = Y = Cl$  (**6, 13**);  $R^1 = Ph, R^2 = CH_3, X = Y = Cl$  (**7, 14**).

Установлено, что дихлоркарбенирование олефинов **1, 3** происходит быстрее, чем *цис*-1,4-дихлорбутена-2 **2**. Так, *гем*-дихлорциклопропаны **8, 10** получены с выходом более 90% за 2 ч при температуре 15–20°C, тогда как аналогичный выход продукта хлоралкена **2** достигается за 12 ч при более высокой температуре ( $T = 40\text{--}45^\circ C$ ) (таблица 1) [2].

Из данных таблицы 1 следует, что выход 1,1,2,2-тетрахлор-3-гептилциклопропана **12** из олефина **5** в изученных условиях практически количественный, тогда как 1,1,2,2-тетрахлорциклопропан **13** был

обнаружен в реакционной массе через 15 ч с выходом 20%. Присутствие метильного заместителя в  $\alpha$ -положении (соединение 7) выход соответствующего циклопропана 14 не увеличило. Следует отметить, что в литературе имеются сведения, согласно которым  $\beta,\beta$ -дихлорстиролб в реакции с дихлоркарбеном, генерируемым из хлороформа и 50%-ного водного раствора NaOH в присутствии ТЭБАХ, инертен [3].

**Таблица 1 – Взаимодействие полигалогенолефинов 1-7 с дихлоркарбеном (условия: 0,0025 моль алкена 1-7, 8 г 50%-ного водного раствора NaOH, 7.5 мл  $\text{CHCl}_3$ , 0,005 г катамина АБ,  $T = 40-45^\circ\text{C}$ )**

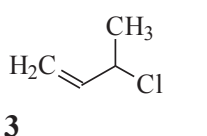
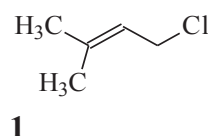
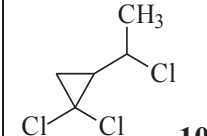
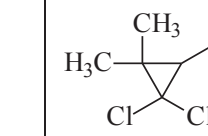
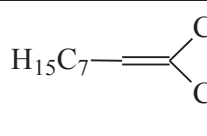
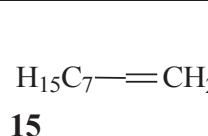
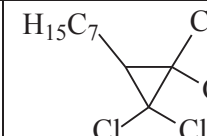
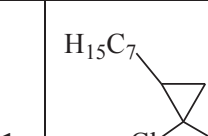
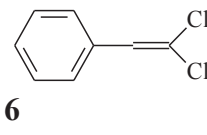
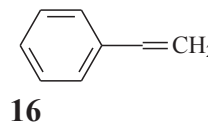
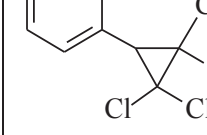
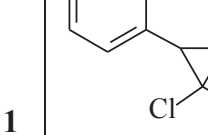
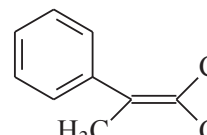
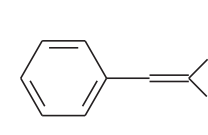
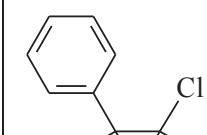
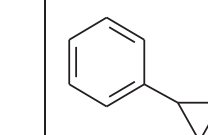
Исходное соединение	Продукт реакции	Время, ч	Выход, %
 <b>1</b>	 <b>8</b>	2*	95
 <b>2</b>	 <b>9</b>	12	92
 <b>3</b>	 <b>10</b>	2*	92
 <b>4</b>	 <b>11</b>	2	97
 <b>5</b>	 <b>12</b>	12	9898
 <b>6</b>	 <b>13</b>	1512	2020
		1**	20
 <b>7</b>	 <b>14</b>	1512	1818

Примечание.\*  $T = 15-20^\circ\text{C}$ ; \*\* МВИ, 120 Вт

Для интенсификации процесса [2+1] циклоприсоединения полигалогенолефинов нами было использовано микроволновое излучение (МВИ), которое, как известно, позволяет существенно стимулировать превращения и повышать селективность образования продуктов [4, 5]. Так, микроволновое облучение (Sanyo EM-S1073W, 120 Вт) реакции

дихлоркарбенирования  $\beta,\beta$ -дихлорстирола **6** позволило сократить время реакции до 1 ч и получить соответствующий полихлорциклопропан **13** с выходом 20% (таблица 1).

**Таблица 2 – Относительная активность олефинов в реакциях дихлоркарбенирования (условия: по 0,0025 моль алкенов 1, 3, 5-7, 15, 16, 16 г 50%-ного водного раствора NaOH, 15 мл  $\text{CHCl}_3$ , 0.01 г катамина АБ,  $T = 40-45^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 0.1$  ч)**

Исходные соединения		Продукты реакции		A/B
A	B			
 <p><b>3</b></p>	 <p><b>1</b></p>	 <p><b>10</b></p>	 <p><b>8</b></p>	1/3
 <p><b>5</b></p>	 <p><b>15</b></p>	 <p><b>2</b></p>	 <p><b>17</b></p>	1/4
 <p><b>6</b></p>	 <p><b>16</b></p>	 <p><b>3</b></p>	 <p><b>8</b></p>	1/20
 <p><b>7</b></p>	 <p><b>6</b></p>	 <p><b>14</b></p>	 <p><b>13</b></p>	1/1.5

Методом конкурентных реакций оценена относительная активность полихлоролефинов 1, 3, 5-7 в реакциях с дихлоркарбеном. Определение относительной реакционной способности олефинов 1, 3, 5-7 в реакции дихлоркарбенирования изучали по накоплению конечных продуктов при конверсии исходных реагентов не более 30%.

Так, установлено, что благодаря наличию двух концевых метильных заместителей при двойной связи олефин **1** активнее в 3 раза 3-хлорбутена-1 **3** (таблица 2). 1,1-Дихлоралкен **5** в 4 раза менее активен, чем нонен **15**, тогда как  $\beta,\beta$ -дихлорстирол **6** более чем на порядок уступает в активности стиролу **16**. Этот результат хорошо объясняется известными представлениями о том, что рост активности олефина связан с эффектом стабилизации заместителями при двойной связи положительного заряда, возникающего при подходе дихлоркарбена [6].

Полигалогенциклопропаны 8-14 были выделены из реакционной массы вакуумной перегонкой и охарактеризованы методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и масс-спектрометрии. Специфический распад под действием ЭУ имеют 1,1,2,2-тетрахлорциклопропаны 12-14. Так, обнаружено первичное элиминирование частицы :  $\text{CCl}_2$ , образующиеся при этом ионы имеют максимальную интенсивность в масс-спектрах полихлорциклопропанов ароматического ряда ( $m/z = 172/174/176$  ( $\text{Iотн} = 100/63/10\%$ ) в случае соединения 13 и  $m/z = 186/188/190$  ( $\text{Iотн} = 80/46/10\%$ ) в случае 14).

Таким образом, в результате проведенных исследований подобраны оптимальные условия для синтеза полигалогенциклопропанов, определена относительная активность полихлоролефинов в реакции [2+1] циклоприсоединения дихлоркарбена.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ненайденко В. Г., Шастин А. В., Музалевский В. М., Баленкова Е. С. Новый метод синтеза алифатических дихлоралкенов // Известия АН, Серия химическая. – 2004 – Т. 53. – С. 2647–2649.
2. Аминова Э. К., Борисов Н. И., Мусавирова Л. Р., Казакова А. Н., Злотский С. С. Реакции 1,1-дихлоролефинов с дихлоркарбенами // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т.19. – №4. – С. 191–193.
3. Костиков Р. Р., Дрыгайлова Е. А., Головкина Е. А., Коменда-тов А. М., Молчанов А. П. О реакционной способности двойной связи алкокси- и галогензамещенных стиролов по отношению к дихлоркарбону // Журнал органической химии. – 1987. – Т. 23, №10. – С. 2170–2174.
4. Васильева Р. Л. Синтез 4-карбалкокси-1,3-диоксоланов на основе глицидных эфиров/Хим.-металлург. ин-т АН Каз. ССР. Караганда 7 с. Рукопись деп. в ВИНТИ. 16.12.80. №5314-80. – РЖХим. – 1981. 14ж152. Деп.
5. Fedke M., Taizer W., Pospiech D., Wintzen T. Zur Reaction von glycid -ethernmitketonen // Z. Chem. – 1985. – V. 25. – №3. – P. 107–108.
6. Зефилов Н. С., Казимирчик И. В., Лукин К. А. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. – М.: Наука, 1985. – 135 с.