

УДК 547.313

Эльви МУКС

## СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ. КОНКУРИРУЮЩИЕ НАПРАВЛЕНИЯ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ СТРОЕНИЕМ АЛКЕНА

(Представил К. Лээтс)

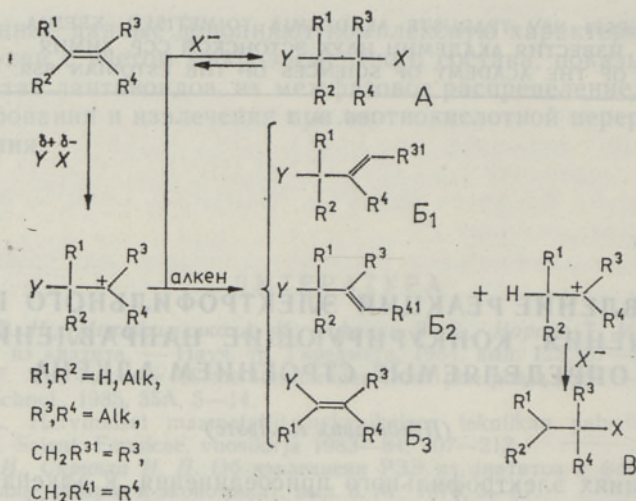
При реакциях электрофильного присоединения к алкенам наряду с нормальными продуктами, в соответствии с правилом Марковникова, часто образуются и нерегулярные. Закономерностям образования побочных продуктов в зависимости от строения алкена внимания почти не уделялось, за исключением [1-5]. В настоящем обзоре объектом рассмотрения являются реакции присоединения галогеносодержащих электрофильных реагентов к простым алкенам в малополярных средах. При этом значительное внимание обращено на ионно-каталитическое присоединение алкилгалогенидов к алкенам (катионная теломеризация) [6]. Присоединение к алкенам галогенопроизводных различного строения и активности часто приводит к сложным смесям аддуктов — изомерным, дегидрогалогенированным и циклическим. Сопоставление по составу продуктов катионной теломеризации алкенов и продуктов катионной полимеризации и присоединения галогенов и галогеноводородов позволило сделать некоторые выводы о влиянии химического строения алкена на конкурирующие направления присоединения.

Механизм электрофильного присоединения к алкенам интенсивно изучается. Наряду с традиционным ионным типом предложены более сложные схемы реакции. Общим для них можно считать то, что лимитирующей стадии реакции предшествуют равновесные бимолекулярные взаимодействия донорно-акцепторного типа между компонентами реагирующей системы. В последние годы механизмы такого типа предложены для ионного присоединения галогенов [7-10], галогеноводородов [9-11], алкилгалогенидов [12] и других реагентов [7, 10].

Сложными и до сих пор не разрешенными остаются вопросы о химическом строении активных интермедиатов и о переходных состояниях при электрофильном присоединении к алкенам. Однако основные направления образования тех или других конечных продуктов присоединения можно установить на основе химического строения возможных катионных интермедиатов, что и было проведено в настоящей работе.

Рассмотрим три группы алкенов.

1.  $\alpha$ -Разветвленные алкены (изоалкены) характеризуются высокой реакционной способностью во всех реакциях электрофильного присоединения [5, 13, 14]. В случае изоалкенов наряду с нормальными продуктами присоединения (А) часто образуются и дегидрогалогенированные (Б<sub>i</sub>) (табл. 1 и 2). Например, при ионном хлорировании изоалкенов основными продуктами являются ненасыщенные монохлориды аллильного типа (Б<sub>1</sub>, Б<sub>2</sub>) и, кроме того, продукты присоединения освобожденного галогеноводорода к исходному алкену (В) [2]. Образовавшиеся аллильные хлориды нередко называют продуктами замещения, хотя более правильно называть их продуктами перераспределения галогеноводорода. При этом главную роль играет химическое строение алкена, которое опреде-



ляет строение интермедиата (как донора протона) и относительные скорости побочной и основной реакций. Несмотря на то, что реакционная способность  $\beta$ -хлорзамещенных изоалкенов на несколько порядков ниже, чем незамещенных, по степени перераспределения HCl при ионном хлорировании и катионной теломеризации (табл. 1 и 2) эти алкены близки. Это показывает, что внедрение заместителей в молекулу изоалкена сопровождается изменением скоростей основной и побочной реакций в одном направлении. Таким образом, степень перераспределения галогеноводорода определяется не только реакционной способностью алкена, как это допущено ранее [38], но и количеством в нем  $\beta$ -водородных атомов. С другой стороны, от химического характера электрофильного реагента  $\text{UX}$  значительно зависит количество побочных продуктов. Например, в случае ионного присоединения  $\text{Cl}_2$  [5, 15],  $\text{ClOH}$  [39] или  $\text{ClOC}(\text{CH}_3)_3$  [40, 41] к изоалкенам основными являются продукты элиминирования  $\text{HX}$  с образованием  $\text{B}_1$  и  $\text{B}_2$  (80—99%). А ионное присоединение  $\text{Br}_2$  дает в несколько раз меньшее количество продуктов с отщеплением  $\text{HBr}$  [3, 42]. При катионной теломеризации изоалкенов с алкилгалогенидами ( $\text{RX}$ ) содержание нормального продукта ( $\text{A}$ ) уменьшается (от 95 до 0%) при понижении реакционной способности телогена  $\text{RX}$  (от 2-хлор-3-пентена до 1-хлор-2-пропена) [2]. Особенности катионной теломеризации изоалкенов более обстоятельно обсуждены в [2, 43].

Высокой степени катионной полимеризации изоалкенов можно достичь только при низких температурах [44]. Объясняется это малой скоростью роста цепи, а также легкостью передачи цепи из-за переноса протона в алкен.

Таблица 1

Относительный выход дегидрохлорированных аддуктов ( $\text{B}_1 + \text{B}_2$ ) при хлорировании изоалкенов (I) [5] и  $\beta$ -хлорзамещенных изоалкенов (II) [15–17] и их относительная реакционная способность при бромировании [14]

| Алкен I                                                     | Выход $\text{B}_1 + \text{B}_2$ , % | Алкен II                                                  | Выход $\text{B}_1 + \text{B}_2$ , % | $\frac{\kappa_{\text{алкен I}}}{\kappa_{\text{алкен II}}}$ |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$                     | 87                                  | $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ | 80                                  | $4,6 \cdot 10^3$                                           |
| $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 95                                  | $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CHClCH}_3$      | 65                                  |                                                            |
| $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$            | 85,5                                | $\text{CH}_2\text{ClCH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$        | 100                                 | $4,4 \cdot 10^3$                                           |

Относительное содержание аддуктов присоединения  $\text{VX}$  к алкенам  
 $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4$ , где  $\text{R}^4$  может быть  $\text{CR}^5\text{R}^6\text{R}^7$

| $\delta + \delta -$<br>$\text{V}-\text{X}$ | Катали-<br>затор | Темпера-<br>тура, °C | Степень кон-<br>версии, % | Относительное содержание<br>низших аддуктов, %<br>(в скобках — выход, %) |                                                              | Ссылки |
|--------------------------------------------|------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------|
|                                            |                  |                      |                           | A                                                                        | Б <sub>i</sub> , В, Г <sub>i</sub> , Д<br>(см. схемы) и др.* |        |
| 1                                          | 2                | 3                    | 4                         | 5                                                                        | 6                                                            | 7      |

(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>)

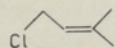
|                                                            |                   |     |      |           |                     |      |
|------------------------------------------------------------|-------------------|-----|------|-----------|---------------------|------|
| Cl <sub>2</sub>                                            |                   | 25  | 1    | 0,3       | Б <sub>1</sub> 99,7 | [5]  |
| Ph <sub>2</sub> CHCl                                       | ZnCl <sub>2</sub> | —78 | ~100 | [A]       | [E]                 | [18] |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl | ZnCl <sub>2</sub> | —78 | >72  |           | Ж 100 (72)          | [19] |
| CH <sub>3</sub> CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl                | SnCl <sub>4</sub> | 22  | 61   | 100? (58) |                     | [20] |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl     | ZnCl <sub>2</sub> | —78 | >83  | 90 (76)   | Б 10                | [21] |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl                        | ZnCl <sub>2</sub> | 20  |      |           | В 100               | [22] |

(R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>)

|                                                          |                     |     |     |         |                        |      |
|----------------------------------------------------------|---------------------|-----|-----|---------|------------------------|------|
| Cl <sub>2</sub>                                          |                     | 25  | 1   | 14,5    | Б <sub>1</sub> 85,5    | [5]  |
| Cl <sub>2</sub>                                          |                     | —12 | >50 | 12      | Б <sub>1</sub> 82; [B] | [23] |
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> Cl                      | HgCl <sub>2</sub>   | 20  | >40 | 74 (40) | [Б]; В 26              | [24] |
| CH <sub>3</sub> CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl              | SnCl <sub>4</sub>   | 23  | 79  | 94 (73) | Б 5; [B]               | [2]  |
| CH <sub>3</sub> CH=C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl | SnCl <sub>4</sub>   | 23  | 46  | 38 (7)  | Б 52; [B]              | [2]  |
| CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Cl                    | SnCl <sub>4</sub>   | 23  | 48  |         | Б 100 (27); [B]        | [2]  |
| CH <sub>3</sub> COCl                                     | EtAlCl <sub>2</sub> | ~10 | >66 | 20 (13) | Б <sub>1</sub> 80      | [25] |

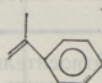
(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>)

|                                                                         |                   |     |      |          |                                            |      |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----|------|----------|--------------------------------------------|------|
| Cl <sub>2</sub>                                                         |                   | —9  | 1    | 13       | Б <sub>1</sub> 87                          | [5]  |
| Cl <sub>2</sub>                                                         |                   | 0   | ~100 | 13,5     | Б <sub>1</sub> 84; Б <sub>3</sub> 2,5; [B] | [26] |
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> Cl                                     | HgCl <sub>2</sub> | 20  | >60  | 86 (60)  | [Б]; В 14                                  | [24] |
| Ph <sub>3</sub> CCl                                                     | ZnCl <sub>2</sub> | 0   | 90   |          | Б <sub>1</sub> 16; 3 41 (21);<br>И 43      | [27] |
| Ph <sub>2</sub> CHCl                                                    | ZnCl <sub>2</sub> | —78 | >97  | 100 (97) |                                            | [27] |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl | ZnCl <sub>2</sub> | —78 | >79  | 100 (79) |                                            | [18] |
| CH <sub>3</sub> CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl                             | ZnCl <sub>2</sub> | —78 | >76  | 100 (76) |                                            | [18] |
| он же                                                                   | SnCl <sub>4</sub> | 2   | 60   | 100 (57) |                                            | [1]  |

(R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>Cl; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>)

|                                                        |                   |    |     |         |                                     |      |
|--------------------------------------------------------|-------------------|----|-----|---------|-------------------------------------|------|
| Cl <sub>2</sub>                                        |                   | 10 | 97  |         | Б <sub>1</sub> 100?                 | [15] |
| Cl <sub>2</sub>                                        | (ДМФА)            | 10 | 85  | 11      | Б <sub>1</sub> 89                   | [15] |
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> Cl                    | ZnCl <sub>2</sub> | —7 | >55 | 72 (47) | Б <sub>1</sub> 6; Б <sub>3</sub> 7  | [28] |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> Cl      | ZnCl <sub>2</sub> | —7 | 68  | 65 (36) | Б <sub>1</sub> 24; Б <sub>3</sub> 8 | [28] |
| CH <sub>3</sub> CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl            | SnCl <sub>4</sub> | 23 | 34  | 73 (16) | Б 10; К 7; др.                      | [2]  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl | SnCl <sub>4</sub> | 23 | 55  | 87 (15) | Б <sub>1</sub> 5                    | [2]  |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
|---|---|---|---|---|---|---|



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> = Ph)

|                                                                         |                   |     |      |         |                         |      |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------|-----|------|---------|-------------------------|------|
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> Cl                                     | ZnCl <sub>2</sub> | -78 | >37  | 100(37) |                         | [27] |
| Ph <sub>2</sub> CHCl                                                    | ZnCl <sub>2</sub> | -78 | >75  | 100(75) |                         | [27] |
| он же                                                                   | ZnCl <sub>2</sub> | -78 | ~100 |         | Л (47)                  | [27] |
| PhC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl                                   | ZnCl <sub>2</sub> | -78 | 58   |         | Б <sub>1</sub> 100 (58) | [27] |
| PhCH(CH <sub>3</sub> )Cl                                                | ZnCl <sub>2</sub> | 50  | 94   |         | М 100 (80)              | [27] |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl | ZnCl <sub>2</sub> | -78 |      |         | Б <sub>1</sub> 100(29)  | [18] |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl              | ZnCl <sub>2</sub> | -78 | 57   | 86(49)  | Б <sub>1</sub> 14       | [18] |



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> = H; R<sup>3</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> = CH<sub>3</sub>)

|                                                        |                   |     |     |        |                              |      |
|--------------------------------------------------------|-------------------|-----|-----|--------|------------------------------|------|
| CH <sub>3</sub> CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl            | SnCl <sub>4</sub> | 2   | 12  | 46(5)  | Г <sub>1</sub> 18; H 22; др. | [29] |
| он же                                                  | SnCl <sub>4</sub> | 2   | 66  | 19(9)  | Г <sub>1</sub> 31; H 33; др. | [29] |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl | SnCl <sub>4</sub> | 2   | 39  | 80(16) | Г <sub>1</sub> 6; K 12       | [30] |
| он же                                                  | ZnCl <sub>2</sub> | -78 | >67 | 90(61) | Б 10                         | [21] |



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> = CH<sub>3</sub>)

|                                                        |                   |     |     |        |                  |      |
|--------------------------------------------------------|-------------------|-----|-----|--------|------------------|------|
| DCI                                                    |                   | 20  |     | 100    |                  | [4]  |
| Cl <sub>2</sub>                                        |                   | -60 |     |        | Б (55); [Б]; др. | [4]  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl | ZnCl <sub>2</sub> | -78 | >66 | 95(61) | Г <sub>1</sub> 5 | [31] |



(R<sup>1</sup> = R<sup>7</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H)

|                                     |                     |     |     |          |                                                   |      |
|-------------------------------------|---------------------|-----|-----|----------|---------------------------------------------------|------|
| Cl <sub>2</sub>                     |                     | 25  | 1   | 80       | Б <sub>1</sub> 20                                 | [5]  |
| CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> Cl | ZnCl <sub>2</sub>   |     |     | 100?(46) |                                                   | [32] |
| он же                               | HgCl <sub>2</sub>   | 20  | 40  | 60(10)   | Б 40                                              | [24] |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl | AlCl <sub>3</sub>   | -20 | >77 |          | Г <sub>1</sub> 79(61);<br>Д 14; Б 7               | [33] |
| он же                               | BiCl <sub>3</sub>   | 97  | 96  |          | Г <sub>1</sub> 22(20);<br>Б <sub>3</sub> 24; Б 54 | [33] |
| CH <sub>3</sub> COC1                | EtAlCl <sub>2</sub> | ~10 | >89 | 18(16)   | Б <sub>1</sub> 82                                 | [25] |



(R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> = H)

|                                     |                   |     |      |        |                        |      |
|-------------------------------------|-------------------|-----|------|--------|------------------------|------|
| Cl <sub>2</sub>                     |                   | -9  | 1    | 97     | Б <sub>1</sub> 3       | [5]  |
| Ph <sub>2</sub> CHCl                | ZnCl <sub>2</sub> | -78 | ~100 | <100   | [Б <sub>3</sub> следы] | [18] |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCl | FeCl <sub>3</sub> | -30 | 70   | 50(40) | Д 50                   | [34] |
| он же                               | ZnCl <sub>2</sub> | 60  | 80   | 30(12) | Д 30; Б 40             | [34] |

|   |   |   |   |   |   |   |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> = H; R<sup>7</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

|                                                   |                   |    |    |           |                             |      |
|---------------------------------------------------|-------------------|----|----|-----------|-----------------------------|------|
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> Cl | ZnCl <sub>2</sub> | 20 |    | 100? (33) |                             | [35] |
| CH <sub>3</sub> CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl       | SnCl <sub>4</sub> | 2  | 27 | 65 (10)   | Γ <sub>1</sub> 13; O 3; др. | [36] |
| он же                                             | SnCl <sub>4</sub> | 2  | 64 | 64 (18)   | Γ <sub>1</sub> 13; O 4; др. | [36] |



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup> = H; R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> = CH<sub>3</sub>)

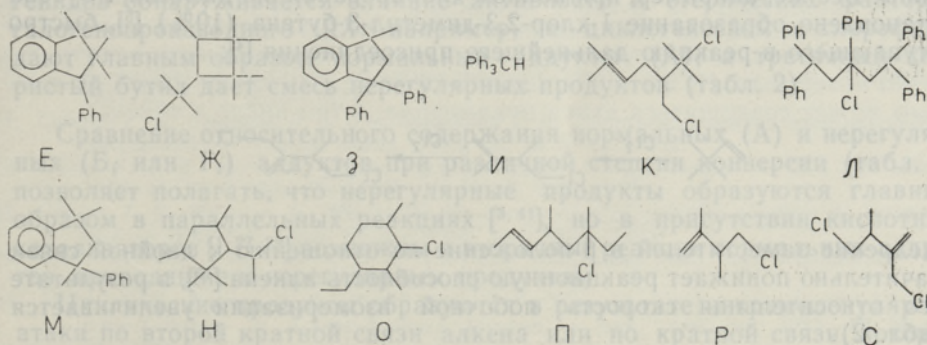
|                                             |                   |    |    |    |                    |     |
|---------------------------------------------|-------------------|----|----|----|--------------------|-----|
| HCl                                         |                   | 20 |    | 48 | Γ <sub>1</sub> 52  | [4] |
| HBr                                         |                   | 20 |    | 57 | Γ <sub>1</sub> 43  | [4] |
| Cl <sub>2</sub>                             |                   | 0  |    | 95 | Γ <sub>2</sub> 5   | [4] |
| CH <sub>3</sub> CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl | SnCl <sub>4</sub> | 2  | 14 |    | Γ <sub>1</sub> 3;  | [1] |
|                                             |                   |    |    |    | Π 90 (11);         |     |
| он же                                       | SnCl <sub>4</sub> | 2  | 50 |    | Γ <sub>1</sub> 19; | [1] |
|                                             |                   |    |    |    | Π 37 (12)          |     |



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> = H; R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> = CH<sub>3</sub>)

|                                             |                   |     |   |    |                                              |      |
|---------------------------------------------|-------------------|-----|---|----|----------------------------------------------|------|
| HCl                                         |                   | 25  |   | 17 | Γ <sub>1</sub> 83                            | [37] |
| Cl <sub>2</sub>                             |                   | 25  | 1 | 90 | P 10                                         | [5]  |
| Cl <sub>2</sub>                             |                   | -20 |   | 81 | C 14                                         | [4]  |
| CH <sub>3</sub> CH=CHCH(CH <sub>3</sub> )Cl | SnCl <sub>4</sub> |     |   |    | не присоединяется<br>(гомотеломеризация RCl) | [1]  |

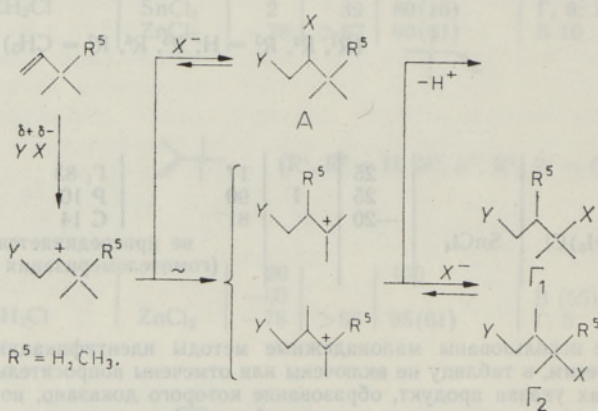
\* Работы, где использованы мало надежные методы идентификации аддуктов по отношению к примесям, в таблицу не включены или отмечены вопросительным знаком. В квадратных скобках указан продукт, образование которого доказано, но количество не определено. Надо иметь в виду, что в случае побочного перераспределения НХ во многих работах не приняты во внимание либо дегидрогалогенированные продукты (Б<sub>1</sub>), либо продукты присоединения НХ (В), хотя, по всей вероятности, эти продукты образуются. Б — общее содержание дегидрогалогенированных продуктов (Б<sub>1</sub>, Б<sub>2</sub>, Б<sub>3</sub>). Нерегулярные продукты Е—С следующие:



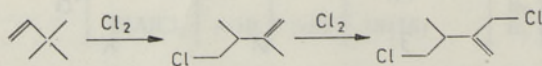
Под действием кислотных катализаторов возможна изомеризация изоалкенов-1 (CH<sub>2</sub>=CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>) в термодинамически более стабильные изо-

алкены-2 ( $\text{CH}_3\text{R}^3\text{C}=\text{CHR}^{41}$  и  $\text{CH}_3\text{R}^4\text{C}=\text{CHR}^{31}$ ) [3, 45], что может протекать вследствие последовательного протонирования и депротонирования алкена ( $\text{Y}^+=\text{H}^+$ ). Скорость изомеризации под действием  $\text{HBr}$  в несколько раз превышает скорость присоединения  $\text{HBr}$  [3]. Это подчеркивает роль конкурирующего направления переноса протона. В случае несимметричных изоалкенов-1 состав образующихся продуктов становится значительно сложнее в результате изомеризации алкена. Так, при бромировании 2-этил-1-гексена получается смесь из десяти продуктов [3] в соответствии с вышеприведенной схемой. В обычных условиях кислоты Льюиса с примесью влаги образуют комплексную протонную кислоту, приводящую к изомеризации. Метиленциклогексан под действием  $\text{AlCl}_3$  или  $\text{ZnCl}_2$  [45, 46] дает 1-метилциклогексен, но под действием  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  (который реагирует с водой и создает вполне апротонные условия) изомеризации не происходит [45].

2.  **$\beta$ -Разветвленные алкены**, как 3-метил-1-бутен и 3,3-диметил-1-бутен, в реакциях электрофильного присоединения малоактивны [13]. При сопоставлении данных их катионной полимеризации, катионной теломеризации и присоединения галогеноводородов и галогенов (табл. 2) обращает на себя внимание то, что во всех этих реакциях образуются побочные продукты 1,3-присоединения ( $\Gamma_1$ ), обязанные гидридным или алкильным сдвигам, которые приводят к энергетически более выгодным активированным интермедиатам типа третичных катионов:



Надо учесть, что эти активированные интермедиаты типа третичных катионов, аналогично вышеизложенному, склонны к реакциям переноса протона, а  $\beta$ -разветвленные алкены как акцепторы протона малоэффективны. Все же, например, при ионном хлорировании 3,3-диметил-1-бутена установлено образование 1-хлор-2,3-диметил-3-бутена (10%) [5], быстро вступающего в реакцию дальнейшего присоединения [4]:



Внедрение заместителей в  $\beta$ -положение по отношению к двойной связи значительно снижает реакционную способность алкена [13], в результате чего относительная скорость побочной изомеризации увеличивается (табл. 2).

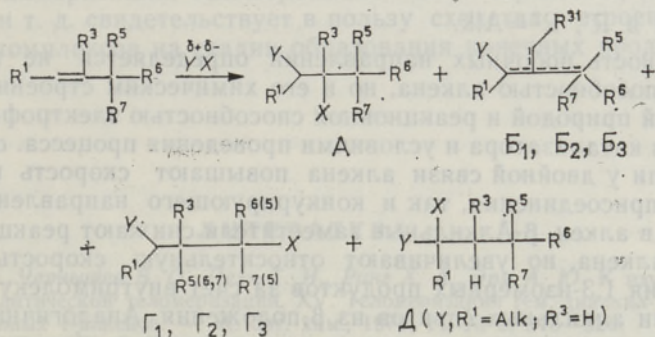
Есть предположение, что одним из путей образования 1,1- и 1,3-продуктов в случае перемещения атома водорода является отщепление  $\text{HX}$  с последовательным присоединением [33, 34]. Однако в этом случае должен

бы образовываться и гидрогалогенид исходного алкена, но об этом в литературе сведений не имеется.

Полимеризация  $\beta$ -разветвленных алкенов 3-метил-1-бутена и 3,3-диметил-1-бутена в присутствии кислот Льюиса приводит главным образом к полимерам, построенным по типу 1,3-присоединения [44].

В [1] установлена изомеризация 3-метил-1-бутена в 2-метил-1-бутен под действием кислот Льюиса. Объяснить это можно последовательными актами протонирования, гидридного сдвига и депротонирования.

**3. Неразветвленные и  $\alpha$ ,  $\beta$ -разветвленные алкены.** По химическому строению и свойствам эта группа является переходной между вышеописанными. Следовательно, можно полагать, что в случае алкенов этой группы возможно образование как изомерных ( $\Gamma_i$ ), так и дегидрогалогенированных ( $B_i$ ) побочных продуктов наряду с нормальными продуктами (А) при реакциях электрофильного присоединения. Это подтверждают экспериментальные данные (табл. 2):



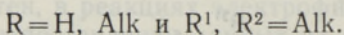
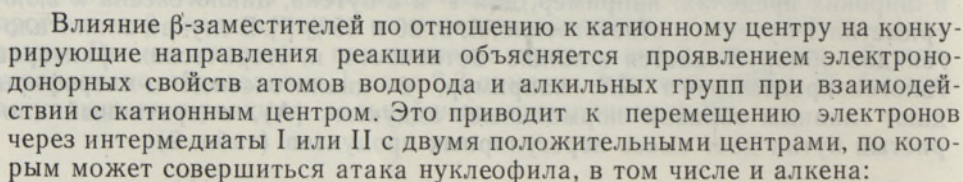
Пропен и 2-бутен в силу своего строения не могут дать 1,3-продуктов. Особенностью катионной теломеризации галогенопроизводных с 2-алкенами является возможное образование еще и продуктов 1,1-присоединения (Д) (табл. 2), как, например, в случае присоединения *трет*-бутилхлорида к циклогексену [33] или 2-бутену [34]. Это понятно, так как в результате внедрения алкильной группы ( $Y = \text{Alk}$ ) образуется новый третичный атом углерода, способный к гидридному сдвигу.

Образование побочных продуктов присоединения зависит также от химических свойств реагента  $YX$  (табл. 2). Присоединение  $\text{HCl}$  или  $\text{HBr}$  к алкенам этой группы проходит в общем без изомеризации. При ионном хлорировании наблюдается перераспределение галогеноводорода, причем в широких пределах: например, для 1- и 2-бутена, циклогексена и 2,3,3-триметил-1-бутена, соответственно, 3, 2, 20 и 55% [5]. В случае алкилгалогенидов обнаруживается влияние активности и стерических факторов галогенопроизводного  $RX$ : например, с циклогексеном  $\alpha$ -хлорэфиры дают главным образом нормальные аддукты (А), а третичный хлористый бутил дает смесь нерегулярных продуктов (табл. 2).

Сравнение относительного содержания нормальных (А) и нерегулярных ( $B_i$  или  $\Gamma_i$ ) аддуктов при различной степени конверсии (табл. 2) позволяет полагать, что нерегулярные продукты образуются главным образом в параллельных реакциях [3, 41], но в присутствии кислотных катализаторов [1, 27, 29] возможны и вторичные реакции нормальных аддуктов, приводящие к нерегулярным продуктам.

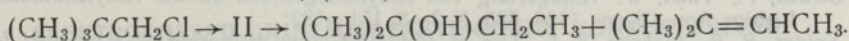
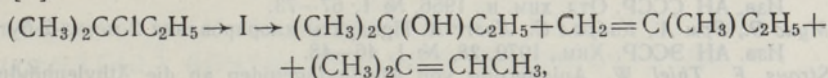
Циклические продукты образуются в результате интрамолекулярной атаки по второй кратной связи алкена или по кратной связи, которая внедряется с присоединением непредельного галогенопроизводного  $RX$ . При этом новый циклический интермедиат может дать циклические про-

Вышеизложенное о реакциях электрофильного присоединения к алкенам можно резюмировать следующей схемой:


$$\text{PhCH}=\text{CHR} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{PhCH}=\text{CClR} + \text{PhCHClCHClR} \quad (\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3)$$


$\alpha$ -углеродному атому или исчезает в II в результате сдвига группы R) значительно способствует протеканию побочных направлений.

С другой стороны, катионные интермедиаты образуются также при реакциях нуклеофильного замещения путем диссоциирования связи R—X ( $X = \text{Hlg, OH, COOR}$  и т. д.). В случае образования при этом интермедиатов типа I или II конкурирующими направлениями при реакциях замещения становятся также, соответственно, отщепление протона или сдвиг водорода или алкильной группы; например, образование побочных продуктов элиминирования или перегруппировки при реакциях гидролиза [51]:



Вышеизложенное сходство конкурирующих направлений реакций при катионной полимеризации, теломеризации, галогенировании, гидрогалогенировании и т. д. свидетельствует в пользу сходства в строении активированных комплексов на стадии образования конечных продуктов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лээтс К. В., Чернышев В. О., Пехк Т. И., Ранг Х. А., Эрм А. Ю. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XV. Теломеризация гем.-диалкил- и  $\beta$ -алкилзамещенных 1-алкенов. — Ж. орг. хим., 1978, **14**, № 5, 913—920.
2. Мукс Э. А., Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. XXII. О перераспределении галогеноводорода при теломеризации изоалкенов. — Ж. орг. хим., 1985, **21**, № 6, 1177—1810.
3. Wolinsky, J., Novak, R. W., Erikson, K. L. The reaction of bromine with disubstituted terminal olefins. — J. Org. Chem., 1969, **34**, N 3, 490—495.
4. Bilke, H., Collin, G., Duschek, Ch., Hoebold, W., Hoehn, R., Przlow, W., Schmidt, H., Schnurpfel, D. Elektrophile Additionen an umlagerungsfähige aliphatische Olefine. — J. Prakt. Chem., 1969, **311**, N 6, 1037—1057.
5. Poutsma, M. L. Chlorination studies of unsaturated materials in nonpolar media. — J. Amer. Chem. Soc., 1965, **87**, N 19, 4285—4293.
6. Петров А. А., Генусов М. Л. Ионная теломеризация. Л., 1968, 9—132.
7. Belluci, G., Bianchini, R., Ambrosetti, R., Ingrosso, G. Comparison of molecular bromine and tribromide ion as brominating reagents. — J. Org. Chem., 1985, **50**, N 18, 3313—3318.
8. Сергеев Г. Б., Сергучев Ю. А., Смирнов В. В. Молекулярные комплексы в жидкофазном галогенировании непредельных соединений. — Успехи химии, 1973, **42**, № 9, 1545—1573.
9. Смит В. А. Новое в реакциях электрофильного присоединения по двойной связи. — Ж. Всес. хим. о-ва, 1977, **22**, № 3, 300—314.
10. Schmid, G. H., Garratt, D. G. Electrophilic additions to carbon-carbon double bonds. — In: Chemistry Double-Bonded Functional Groups, **2**. Chichester, 1977, 725—912; Schmid, G. H., Gordon, J. W. Evidence for molecular complexes in the mechanism of additions of iodine monochloride to alkenes. — Can. J. Chem., 1984, **62**, N 11, 2526—2534.
11. Сергеев Г. Б., Смирнов В. В., Ростовщикова Т. Н. Гидрохлорирование ненасыщенных соединений. — Успехи химии, 1983, **52**, № 3, 455—482.
12. Лээтс К. В. К изучению ионно-каталитической теломеризации. — Ж. орг. хим., 1978, **14**, № 4, 686—694; 1982, **18**, № 10, 2033—2036.
13. Dubois, J. E., Mouvier, G. Réactivité des composés éthyleniques: réaction de bromation. — Bull. Soc. Chim. France, 1968, N 4, 1426—1435.
14. Bienvenue-Goetz, E., Dubois, J. E. Ethylenic compounds reactivity: bromination. — Tetrahedron, 1978, **34**, N 13, 2021—2026.
15. Мкрян Г. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. Жидкофазное хлорирование 1,3-дихлор-2-бутена и 1-хлор-3-метил-2-бутена. — Арм. хим. ж., 1982, **35**, № 4, 241—246.
16. Тищенко Д. В. Аддитивная способность двойной связи при четвертичном углероде. — Ж. общ. хим., 1938, **8**, № 13, 1232.

17. *Burgin, J., Hearne, G., Rust, F.* Derivatives of allylic chlorides. — *Ind. Eng. Chem.*, 1941, **33**, N 3, 385—388.
18. *Mayr, H., Pock, R.* Relative reactivities of alkenes toward the diphenylmethyl cation. — *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, N 21, 2155—2158.
19. *Mayr, H., Klein, H., Kolberg, G.* Lewis-Säure-katalysierte Additionen 1,3-Alkyl-substituierter Allylchloride an Alkene. — *Chem. Ber.*, 1984, **117**, N 8, 2555—2579.
20. *Генусов М. Л., Петров А. А.* Теломеризация алильных хлоридов с олефинами. — *Ж. общ. хим.*, 1963, **33**, № 9, 2859—2863.
21. *Klein, H., Erbe, A., Mayr, H.* Kationische Prenylierung von Olefinen. — *Angew. Chem. Suppl.*, 1982, N 1, 105—112.
22. *Мещеряков А. П., Эрзютова Е. И., Петров А. Д.* Низкотемпературное алкилирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -олефинов третичными галоидалкилами в присутствии хлористого цинка. — *Изв. АН СССР. Отд. хим. н.*, 1956, № 1, 67—73.
23. *Мукс Э., Эрм А., Кабрал С., Лээтс К.* Продукты хлорирования 2-метил-2-бутена. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1979, **28**, № 1, 46—48.
24. *Straus, F., Thiel, W.* Anlagerung von Alkylhalogeniden an die Äthylenbindung. — *Liebigs Ann. Chem.*, 1936, **525**, N 2—3, 151—182.
25. *Snider, B. B., Jackson, A. C.* Use of ethylaluminium dichloride as a catalyst for the Friedel—Crafts acylation of alkenes. — *J. Org. Chem.*, 1982, **47**, N 27, 5393—5395.
26. *Burgin, J., Engs, W., Groll, H. P. A., Hearne, G.* Halogenation of hydrocarbons. — *Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 1413.
27. *Mayr, H., Striepe, W.* Scope and limitations of aliphatic Friedel—Crafts alkylations. — *J. Org. Chem.*, 1983, **48**, N 8, 1159—1165.
28. *Каплян Э. Е., Айрапетян Р. Х., Назарян А. А., Мкрян Г. М.* Получение 2-алкоксиметил-3-метилбутандиенов-1,3. — *Арм. хим. ж.*, 1975, **28**, № 11, 898—902.
29. *Ранг Х. А., Чернышев В. О., Пехк Т. И., Эрм А. Ю., Лээтс К. В.* Теломеризация 2-хлор-транс-3-пентена с 2,3-диметил-1-бутеном. — *Ж. орг. хим.*, 1979, **15**, № 4, 686—691.
30. *Лээтс К., Ранг Х., Чернышев В., Пехк Т.* О составе продукта теломеризации 1-хлор-3-метил-2-бутена с 2,3-диметил-1-бутеном. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1982, **31**, № 2, 147—148.
31. *Mayr, H., Klein, H., Sippel, E.* Synthese von 1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-Cyclohexen. — *Chem. Ber.*, 1983, **116**, N 11, 3624—3630.
32. *Шихмамедбекова А. З., Мамедов Ф. А.* Реакции отщепления в ряду циклогексеновых  $\gamma$ -галогенэфиров. — *Ж. орг. хим.*, 1968, **4**, № 4, 607—610.
33. *Schmerling, L.* Condensation of *t*-butyl chloride with cyclohexene. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, **69**, N 5, 1121—1125.
34. *Schmerling, L., Meisinger, E. E.* Condensation of *t*-butyl halides with propene, 1-butene, and 2-butene. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, N 24, 6217—6222.
35. *Пишмамазаде Б. Ф.* Алкилирование альфа-хлорэфиров с этиленовыми углеводородами. — *Тр. Ин-та хим. АН АзССР*, 1954, **13**, 49—90.
36. *Чернышев В. О., Пехк Т. И., Ранг Х. А., Лээтс К. В.* Теломеризация 2-хлор-транс-3-пентена с 1-пентеном. — *Ж. орг. хим.*, 1977, **13**, № 11, 2300—2304.
37. *Pocker, J., Stevens, K. D.* Kinetics and mechanism of addition of acids to olefins. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, N 15, 4205—4209.
38. *De la Mare, P. B. D.* Electrophilic Halogenation. London, 1976, 64—95.
39. *Hedge, S. G., Vogel, M. K., Oliver, M., Wolinsky, J.* The reaction of hydrochlorous acid with olefins. A convenient synthesis of allylic chlorides. — *Tetrahedron Lett.*, 1980, **21**, N 5, 441—444.
40. *Бодриков И. В., Спиридонова С. В., Смолян З. С.* Электрофильное галогенирование олефинов. — *Ж. орг. хим.*, 1977, **13**, № 3, 486—493.
41. *Карташов В. Р., Пушкарев В. П., Бодриков И. В., Тишков К. Н.* Молекулярные перегруппировки в реакциях присоединения к непредельным соединениям. — *Ж. орг. хим.*, 1971, **7**, № 8, 1570—1574.
42. *Arnold, R. T., Lee, W. W.* The low temperature halogenation of isobutylenes. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, N 21, 5396—5400.
43. *Лээтс К., Мукс Э., Крумм Л.* Относительная реакционная способность метилзамещенных производных хлористого аллила при катонной теломеризации с 2-метил-2-бутеном. — *Изв. АН ЭССР. Хим.*, 1985, **34**, № 3, 170—175.
44. *Кеннеди Дж.* Катонная полимеризация олефинов. М., 1978, 86—172.
45. *Snider, B. B., Rodini, D. J., Karras, M., Kirk, T. C., Deutsch, E. A., Cordova, R., Price, R. T.* Alkylaluminium halides. Lewis acid catalysts which are Bronsted bases. — *Tetrahedron*, 1981, **37**, N 23, 3927—3934.
46. *Гаджиев М. М., Шихмамедбекова А. З., Воробьев Л. Н., Мамедов И. М.* Исследование реакции присоединения  $\alpha$ -галогенэфиров к метилениклоалкенам. — *Ж. орг. хим.*, 1974, **10**, № 7, 1368—1375.
47. *Fahey, R. C., Schubert, C.* Polar addition to olefins. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, N 22, 5172—5179.
48. *Negoro, T., Ikeda, Y.* Bromochlorination of alkenes with dichlorobromate (1<sup>-</sup>)-ion. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1984, **57**, N 8, 2111—2115.
49. *Мкрян Г. Г., Каплян Э. Е., Мкрян Г. М.* Об аномальной реакции хлорирования

этиленовых соединений, содержащих атом хлора у двойной связи. — Ж. орг. хим., 1981, 17, № 8, 1575—1580.

50. Grosjean, D., Mouvier, G., Dubois, J. E. Predominance of steric effects on the reactivity of tetrasubstituted alkenes. — J. Org. Chem., 1976, 41, N 24, 3872—3876.
51. Brown, H. C., Moritani, J. Steric effects in elimination reactions. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, N 13, 3623—3628.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
6/VI 1986

Elvi MUKS

## ELEKTROFIILSED ÜHINEMISREAKTSIOONID. KONKUREERIVAD REAKTSIOONISUUNAD OLENEVALT ALKEENI EHITUSEST

Võrdlevalt on käsitletud alkeenide katioonsete ühinemisreaktsioonide, nagu halogeenimine, hüdrohalogeenimine, telomerisatsioon, polümerisatsioon jt. produktide koostist. Konkureerivad reaktsioonisuunad on määratud alkeeni keemilise ehitusega. Kaksiksideme suhtes  $\alpha$ -alküülasendusrühmad soodustavad halogeenvesiniku ümberpaiknemist produktidest lähtealkeeni,  $\beta$ -alküülrühmad — isomeersetes produktide moodustumist.

Elvi MUKS

## COMPARISON OF ELECTROPHILIC ADDITION REACTIONS. REACTION WAYS DEPENDING ON THE ALKENE STRUCTURE

The comparison of the products of cationic addition of alkyl halides, hydrogen halides, and halogens, and cationic polymerization has been made. It was shown that the  $\alpha$ -alkyl substituents at the double bond promote redistribution of hydrogen halide from the products to the starting alkene, while  $\beta$ -alkyl substituents lead to rearranged products due to hydride or alkyl shifts.