

УДК 542.952.1

ХИМИЯ

Т. Н. ШАТКИНА, А. Н. ЛОВЦОВА, Е. В. ЛЕОНТЬЕВА,
академик О. А. РЕУТОВ

О РЕАКЦИИ СЕРЕБРЯНОЙ СОЛИ ЦИКЛОБУТАНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С БРОМОМ (РЕАКЦИЯ ХУНСДИККЕРА)

Декарбоксилирование циклобутанкарбонической кислоты в присутствии брома является удобным методом синтеза циклобутилбромида (¹, ²). В настоящее время известно, что в зависимости от условий реакция приводит к различным продуктам. Так, если проводить реакцию при $-20-25^{\circ}$, то образуется циклобутилбромид с выходом 57% (¹). По данным Бухман и Конли (³), при $+10-12^{\circ}$ образуется циклобутилбромид с выходом 44% и 1,2,4-трибромбутан с выходом 10%. Кроме того, помимо циклобутилбромида во всех случаях образуется смесь эфиров: циклобутиловый, циклопропилметил- и 3-бутениловый эфиры циклобутанкарбонической кислоты (³, ⁴). Состав продуктов реакции меняется и в зависимости от порядка прибавления реагентов. В случае прибавления брома к серебряной соли циклобутанкарбонической кислоты (обычные условия реакции Хунсдиккера) образования циклобутилбромида не происходит, а выделяются только эфиры с выходом 60% и 1,2,4-трибромбутан 5%.

Нами реакция Хунсдиккера была использована с целью синтеза циклобутилбромида, необходимого для дальнейших исследований. В связи с этим были выбраны условия реакции, способствующие образованию в основном циклобутилбромида. Однако мы установили, что продукт реакции серебряной соли циклобутанкарбонической кислоты с бромом в CCl_4 при $-20-25^{\circ}$ является смесью трех бромидов: циклобутил-, циклопропилметил- и аллилкарбинилбромида и, таким образом, перегруппированными оказываются не только эфиры, но и бромиды:

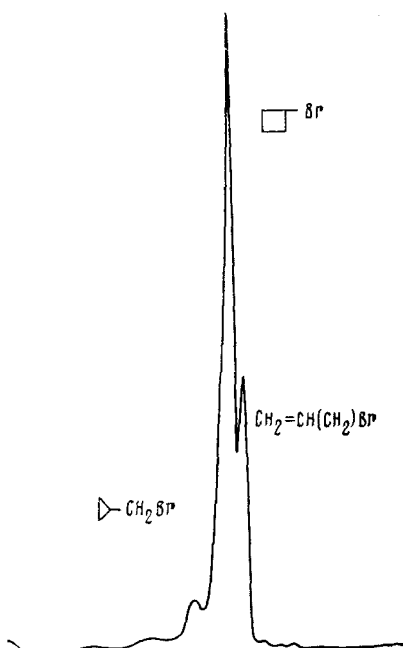
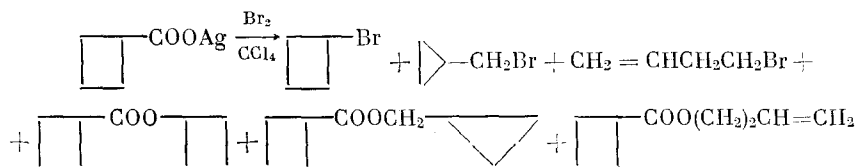


Рис. 1. Хроматограмма смеси бромидов из реакции Ag-соли циклобутанкарбонической кислоты с бромом



Было обнаружено, что и при более высокой температуре ($+10^{\circ}$) также наряду с циклобутилбромидом образуются циклопропилметил- и аллил-

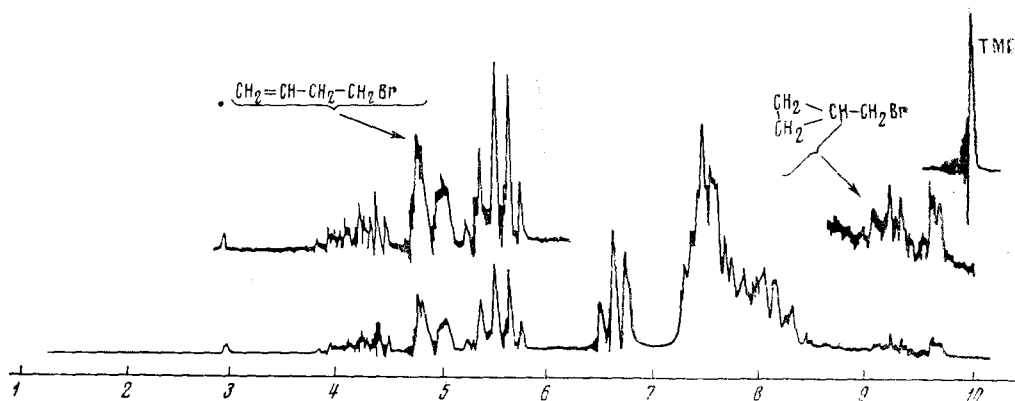


Рис. 2. Спектр я.м.р. смеси бромидов из реакции Ag-соли циклобутанкарбоновой кислоты с бромом

карбинилбромид. Причем в зависимости от температуры меняется соотношение бромидов. При повышении температуры увеличивается количество аллилкарбинилбромида. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

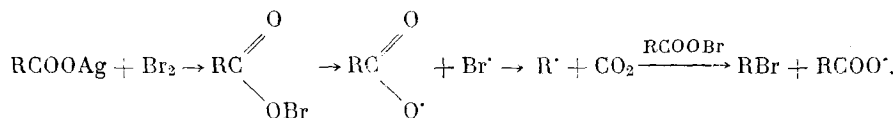
Продукты реакции Ag-соли циклобутанкарбоновой кислоты с бромом (в отн.%)

Т-ра реакции, °C	$\square-\text{Br}$	$\triangleright-\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$	$\square-\text{COO}-\square$	$\square-\text{COOCH}_2-\triangle$	$\square-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$
-20—-25*	75—85	5—10	10—15	32	65	3
-10	65	7	28	—	—	—

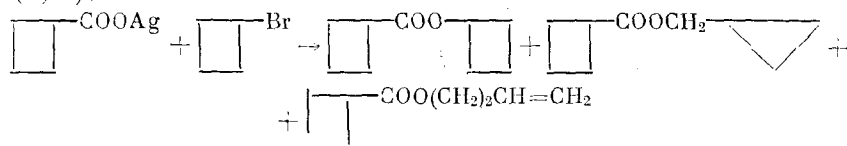
* Средние данные из 5 опытов.

Состав смеси бромидов устанавливали методом г.ж.х., строение их подтверждалось я.м.р. Полученные хроматограммы приведены на рис. 1, спектры — на рис. 2. Дополнительными опытами показано, что циклобутилбромид устойчив в условиях реакции в присутствии бромистого серебра.

В настоящее время нет однозначных данных, говорящих в пользу радикального или ионного механизма реакции Хундликера. Большинство авторов (⁵⁻¹⁰) склоняются к радикальному механизму реакции, которая проходит в две стадии: сначала образуется ацилгинобромит, в результате распада которого образуется алкилбромид



Однако некоторые авторы считают, что образование смеси сложных эфиров в реакции серебряной соли циклобутанкарбоновой кислоты с бромом, спиртовая часть которых подвергается перегруппировке, типичной для ионов карбония, свидетельствует об ионном механизме этой стадии реакции (^{11, 12}).



Образование перегруппированных бромидов в исследованной нами реакции свидетельствует либо о перегруппировке циклобутильного радикала, либо о несвободнорадикальном механизме реакции. Мы считаем, что на основании имеющихся в настоящее время данных нельзя сделать однозначного вывода о механизме реакции серебряной соли циклобутанкарбоновой кислоты с бромом в связи с отсутствием данных о способности и характере перегруппировки циклобутильного радикала. Только дополнительные исследования могут дать ответ о радикальном или ионном механизме реакции.

Получение циклобутилбромида. К 117 г брома, высушенного над P_2O_5 , в 700 мл безводного CCl_4 при $-20-25^\circ$ и перемешивании прибавляли порциями 151,3 г безводной Ag-соли циклобутанкарбоновой кислоты в течение 1 часа, дополнительно перемешивали при $-20-25^\circ$ 1 час и смесь оставляли нагреваться до комнатной температуры. Выпавшее бромистое серебро отфильтровывали, промывали CCl_4 , фильтрат промывали 2*N* КОН, водой и сушили. CCl_4 отгоняли на ректификационной колонке при $76,9^\circ$, смесь бромидов отгоняли до 108° и анализировали методом г.ж.х. Затем собирали фракцию эфиров при $120-150^\circ/65$ мм. Циклобутилбромид очищали на препаративном хроматографе (ПЭГ 2000 на хромосорбе W, 2м, d 24 мм, гелий). Вес циклобутилбромида 15 г. Смесь эфиров гидролизovali спиртовым раствором КОН до спиртов и анализировали г.ж.х.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Cason, R. Way, J. Org. Chem., 14, 32 (1949). ² P. Pomerantz, A. Fookson, J. Res. Nat. Bur. Stand., 52, 59 (1954). ³ E. R. Buchman, J. C. Conly, J. Am. Chem. Soc., 75, 1990 (1953). ⁴ J. D. Roberts, V. C. Chambers, J. Am. Chem. Soc., 73, 5039 (1951). ⁵ S. Winstein, Bull. Soc. chim. France, 1951, 70. ⁶ P. Wider, A. Winston, J. Am. Chem. Soc., 75, 5370 (1953). ⁷ R. Haszeldine, A. Sharp, J. Chem. Soc., 1952, 993. ⁸ R. Barnes, P. Prochaska, J. Am. Chem. Soc., 72, 3188 (1950). ⁹ Ч. В. Вильсон, Органические реакции, 9, 1959, стр. 449. ¹⁰ N. J. Bunce, N. G. Murray, Tetrahedron, 27, 5323 (1971).