

Синтез и реакции смешанных галоген-1,3-бутадиенов

Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, В.А.Запольский

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
220072 Минск, ул. Сурганова, 13, Беларусь, факс (017)284–1679

Обобщены и систематизированы литературные данные по методам получения смешанных галоген-1,3-бутадиенов, при этом особое внимание уделено синтезу соединений, имеющих важное практическое значение. Рассмотрены химические превращения смешанных галогендиенов и показаны широкие возможности их использования в синтезе различных ценных труднодоступных полифункциональных соединений.
Библиография — 115 ссылок.

Оглавление

I. Введение	845
II. Синтез смешанных галоген-1,3-бутадиенов	846
III. Химические свойства смешанных галоген-1,3-бутадиенов	854
IV. Заключение	858

I. Введение

Первый представитель галогенсодержащих бутадиенов — гексахлор-1,3-бутадиен — был получен еще в 1876 г.¹ Однако в последующие 50 лет исследования в области синтеза галогенбутадиенов носили эпизодический характер и лишь в начале 1930-х годов они стали целенаправленными и систематическими. Стимулом к разработке методов получения и изучению возможностей использования этого класса веществ в органическом синтезе явилось обнаружение способности у моно- и дихлорпроизводных 1,3-бутадиена легко вступать в реакции полимеризации.

Первоначальные сведения по синтезу галогенпроизводных бутадиена были обобщены А.А.Петровым в 1944 г.² Работы более позднего периода, посвященные главным образом синтезу и превращениям хлор- и фторпроизводных бутадиена, нашли отражение в фундаментальной монографии Губена–Вейля.³ Особенно интенсивные исследования проводились в области хлорпроизводных бутадиена (см. обзорные статьи^{4–6} и монографии^{7–9}).

К настоящему времени появилось большое число оригинальных работ, посвященных синтезу смешанных галогенбу-

тадиенов (СГБ), содержащих атомы различных галогенов — фтора, хлора, брома, иода. Смешанные галогенбутадиены обладают широким диапазоном полезных свойств: они являются хорошими диэлектриками, хладагентами, теплоносителями, находят применение в качестве аэрозолей, смазок, флотационных реагентов; обладают альгицидной, бактерицидной и фунгицидной активностями.^{10–15} Ряд производных СГБ проявляет высокую противоопухолевую активность.¹⁶ Фторхлорсодержащие бутадиены используют в качестве мономеров при получении ценных полимеров и сополимеров, устойчивых к нагреванию, свету, химической коррозии и т.д.^{13, 17, 18} И, наконец, СГБ являются перспективными полупродуктами органического синтеза. На их основе получены, например, полифторметиновые соединения, что открывает путь к созданию нового типа полиметиновых красителей.¹⁹

Следует отметить, что введение разнотипных атомов галогенов в молекулу бутадиена приводит к значительному увеличению числа теоретически возможных изомеров. Так, если дихлор-1,3-бутадиен с учетом структурной и геометрической изомерии существует в виде девяти изомеров,⁷ то для производных бутадиена с двумя различными атомами галогенов число возможных изомеров возрастает в 10 раз. В теоретическом плане смешанные галогенбутадиены, подобно другим соединениям с бутадиеновой системой, являются удобными объектами для изучения *s-цис*–*транс*-изомерии, обусловленной появлением конформационно неравноценных структур вследствие заторможенного вращения винильных фрагментов молекулы вокруг центральной С–С-связи.^{20–22} Они также перспективны в качестве модельных субстратов для изучения закономерностей процессов нуклеофильного винильного замещения (S_N Vin).

В настоящем обзоре обобщены литературные данные по химии смешанных галоген-1,3-бутадиенов, опубликованные по 1999 г. включительно. Полагаем, что появление такого обзора восполнит существующий в литературе пробел и будет способствовать дальнейшему развитию исследований в области химии галогенпроизводных алкенов и алкадиенов.

Р.В.Кабердин. Доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории элементоорганических соединений ИФОХ НАНБ.
Телефон: (017)284–1600; e-mail: ifoch@ifoch.bas-net.by

Область научных интересов: химия хлоралифатических соединений.

В.И.Поткин. Доктор химических наук, заместитель директора ИФОХ НАНБ по научной работе. Телефон (017)284–0972;
e-mail: potkin@ifoch.bas-net.by

Область научных интересов: химия галогеналкенов, алкадиенов и их нитропроизводных.

В.А.Запольский. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории элементоорганических соединений ИФОХ НАНБ.
Телефон: (017)284–1600; e-mail: ifoch@ifoch.bas-net.by

Область научных интересов: химия галогеннитробутадиенов и их производных.

II. Синтез смешанных галоген-1,3-бутадиенов

Основными методами получения СГБ являются:

- 1) реакции элиминирования (дегидрогалогенирования и дегалогенирования) полигалогенбутанов и -бутенов;
- 2) галогенирование и гидрогалогенирование ацетиленовых углеводородов ряда C_4 ;
- 3) термическое разложение доступных полигалогенсодержащих соединений.

Известны и другие методы синтеза отдельных представителей СГБ.

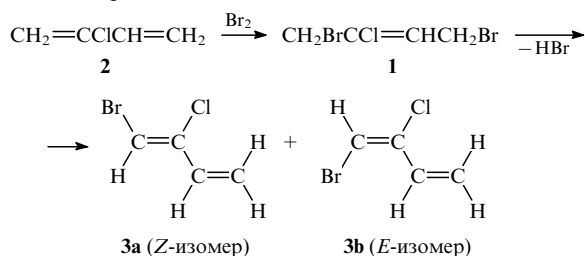
1. Реакции элиминирования

Большое число хлорфтор- и хлорбромсодержащих бутадиенов получено на основе реакций дегидрогалогенирования и дегалогенирования полигалогенбутенов и -бутанов.

Дегидрогалогенирование полигалогенбутенов под действием различных дегидрогалогенирующих агентов протекает путем 1,4- или 3,4-отщепления молекулы галогеноводорода в зависимости от положения двойной углерод-углеродной связи. Другой традиционный путь синтеза СГБ — реакция дегалогенирования полигалогенбутенов и -бутанов, которая осуществляется под действием металлов, главным образом цинка.

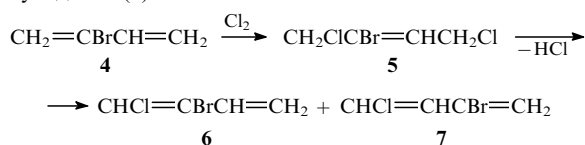
а. Дигалогенбутадиены

Простейшие СГБ, содержащие два различных атома галогена, можно получать из тригалоген-1- и -2-бутенов. Так, дегидробромированием 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена (**1**) — основного продукта бромирования хлоропрена (**2**) — получен с препаративным выходом 1-бром-2-хлор-1,3-бутадиен (**3**).^{23,24} Образующийся в этой реакции диен **3** представляет собой смесь геометрических изомеров, в которой преобладает *Z*-изомер **3a**.²⁵

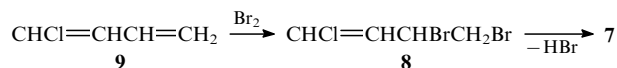


В работе²⁶ предложено проводить дегидробромирование бутена **1** в присутствии катализаторов межфазного переноса (КМП), что позволило значительно упростить процесс и сделать его более экономичным (условия получения диена **3**, его выход, а также данные, относящиеся ко всем последующим синтезам СГБ по реакциям элиминирования, приведены в табл. 1).

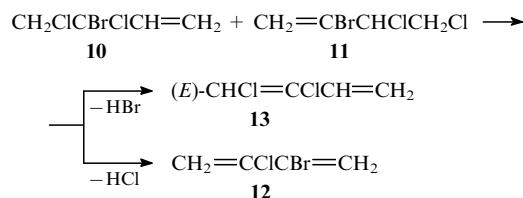
Хлорирование бромпропена (**4**) и последующее дегидрохлорирование образующегося 2-бром-1,4-дихлор-2-бутена (**5**) приводит к смеси *E*- и *Z*-изомеров 2- (**6**) и 3-бром-1-хлор-1,3-бутадиена (**7**).^{27,28}



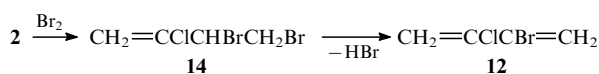
Более удобный способ синтеза *E*- и *Z*-изомеров диена **7** основан на дегидробромировании 3,4-дибром-1-хлор-1-бутена (**8**) — продукта бромирования 1-хлор-1,3-бутадиена (**9**).²⁹



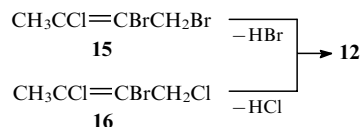
При дегидрогалогенировании побочных продуктов присоединения хлора к диену **4** — смеси 3- (**10**) и 2-бром-3,4-дихлор-1-бутенов (**11**) — получена смесь веществ, которая по данным ГЖХ состоит из 2-бром-3-хлор-1,3-бутадиена (**12**) и (*E*)-1,2-дихлор-1,3-бутадиена (**13**).²⁷



Первоначально диен **12** был получен дегидробромированием 3,4-дибром-2-хлор-1-бутена (**14**) — побочного продукта бромирования хлоропрена (**2**).²⁴



Препаративный же путь синтеза диена **12** основан на реакциях 1,4-отщепления галогеноводородов от 1,2-дибром-3-хлор-2-бутена (**15**) или 2-бром-1,3-дихлор-2-бутена (**16**), а также смеси этих бутенов раствором щелочей (KOH или NaOH) в присутствии КМП.³⁰



Из дизамещенных хлорфторбутадиенов известны три: 1-фтор-1-хлор- (**17**), 2-фтор-1-хлор- (**18**) и 2-фтор-3-хлор-1,3-бутадиены (**19**) (см. табл. 1).

Диен **17** получен в результате дегидрохлорирования 4-фтор-4,4-дихлор-1-бутена (**20**),^{31,32} а диен **18** — в результате дехлорирования 3-фтор-3,4,4-трихлор-1-бутена (**21**).³³ Диен **19** образуется при дегидрогалогенировании жидкой смеси моно-, ди- и трифторсодержащих соединений — продуктов взаимодействия 1,2,3,4-тетрахлорбутана с HF.³⁴ Другой путь получения диена **19** состоит в дегидрогалогенировании 1,3-дифтор-2,4-дихлорбутана (**22**) — основного продукта присоединения хлорфтора к бутадиену (см. табл. 1).^{35,36}

б. Тригалогенбутадиены

Первый представитель смешанных тригалогенбутадиенов — 3-бром-1,1-дихлор-1,3-бутадиен (**23**) — первоначально был получен термическим дегидрохлорированием 3-бром-1,1,1,4-тетрахлорбутана (**24**),³⁷ а позднее дегидрохлорированием 2-бром-4,4,4-трихлор-1-бутена (**25**) — продукта присоединения бромтрихлорметана к аллену³⁸ (см. табл. 1).

3-Бром-1,2-дихлор-1,3-бутадиен (**26**) получен многостадийным синтезом, последней стадией которого является дегидробромирование 3,4-дибром-1,2-дихлор-1-бутена (**27**) — основного продукта бромирования 1,2-дихлор-1,3-бутадиена (**13**). Последний получают дегидрохлорированием 1,2,4-трихлор-2-бутена (**28**).³⁹ Авторы работы²⁶ упростили синтез диена **26** из бутена **28**. Целевой продукт **26** получен ими путем непосредственного бромирования бутена **28** и последующего дегидрогалогенирования образующегося аддукта — 2,3-дибром-1,2,4-трихлорбутана (**29**). Побочным продуктом этой реакции является 2-бром-1,3-дихлор-1,3-бутадиен (**30**).

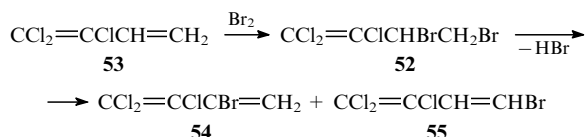
Таблица 1. Синтез смешанных галоген-1,3-бутадиенов элиминированием галогенбутанов и -бутинов.

Исходное соединение	Элиминирующий агент	Условия проведения реакции	Галогензамещенный бутадиен	Выход, %	Ссылки
CH ₂ BrCCl=CHCH ₂ Br (1)	KOH	EtOH	CHBr=CClCH=CH ₂ (3)	38	23, 24
CH ₂ BrCCl=CHCH ₂ Br (1)	KOH	96%-ный EtOH, 0°C, 14 ч	(Z)-CHBr=CClCH=CH ₂ (3a), (E)-CHBr=CClCH=CH ₂ (3b)	31.5, 1.5	25
CH ₂ BrCCl=CHCH ₂ Br (1)	10%-ный NaOH	Вода, 1% катамина АБ	CHBr=CClCH=CH ₂ (3)	72	26
CH ₂ ClCBr=CHCH ₂ Cl (5)	NaOH	EtOH, 40°C, нитрозодифениламин	(E)-CHCl=CBrCH=CH ₂ (6a) + + (Z)-CHCl=CBrCH=CH ₂ (6b) + + CHCl=CHCBr=CH ₂ (7) (6a : 6b : 7 = 72 : 2 : 26)	—	27, 28
CHCl=CHCHBrCH ₂ Br (8) (E : Z = 3 : 1)	10%-ный NaOH	Вода, катамин АБ, 40°C, 3 ч	(E)- + (Z)-CHCl=CHCBr=CH ₂ (7) (E : Z = 82 : 18)	66.8	29
CH ₃ CCl=CBrCH ₂ Br (15)	NaOH	Вода, катамин АБ	CH ₂ =CClCBr=CH ₂ (12)	60.2	30
CH ₃ CCl=CBrCH ₂ Cl (16)	NaOH	То же	CH ₂ =CClCBr=CH ₂ (12)	51.6	30
CH ₂ =CHCBrClCH ₂ Cl (10) + + CH ₂ =CBrCHClCH ₂ Cl (11) (10 : 11 = 1 : 4)	NaOH	EtOH, нитрозодифениламин, 46–48°C	CH ₂ =CClCBr=CH ₂ (12) + + (E)-CHCl=CClCH=CH ₂ (13) (12 : 13 = 9 : 1)	—	27
CFCl ₂ CH ₂ CH=CH ₂ (20)	KOH	EtOH, кипячение	CFCl=CHCH=CH ₂ (17)	53.5	31
CHCl ₂ CFCICH=CH ₂ (21)	Zn	То же	CHCl=CFCH=CH ₂ (18)	—	33
CH ₂ FCHClCHFCFCH ₂ Cl (22)	KOH	EtOH	CH ₂ =CClCF=CH ₂ (19)	—	35, 36
CCl ₃ CH ₂ CHBrCH ₂ Cl (24)	—	Термическое дегидрохлорирование, 450°C	CCl ₂ =CHCBr=CH ₂ (23)	45.0	37
CCl ₃ CH ₂ CBr=CH ₂ (25)	Et ₃ N	Кипячение, 2 ч	CCl ₂ =CHCBr=CH ₂ (23)	~90	38
CHCl=CClCHBrCH ₂ Br (27)	KOH	MeOH, 20°C	CHCl=CClCBr=CH ₂ (26)	65.0	39
CH ₂ ClCBrClCHBrCH ₂ Cl (29)	NaOH	80%-ный EtOH, 40–50°C	CHCl=CClCBr=CH ₂ (26) + + CHCl=CBrCCl=CH ₂ (30) (26 : 30 = 94.5 : 5.5)	80.0	26
CH ₂ BrCCl=CClCH ₂ Br (32)	KOH	MeOH, 20°C	CHBr=CClCCl=CH ₂ (31)	54.0	39
CH ₂ ClCHClCBrClCH ₂ Br (34)	NaOH	EtOH	CHBr=CClCCl=CH ₂ (31)	47.0	26
CH ₂ BrCBrClCHBrCH ₂ Br (37)	NaOH	80%-ный EtOH	CHBr=CClCBr=CH ₂ (38) + + CHBr=CBrCCl=CH ₂ (39) (38 : 39 = 93 : 7)	90.0	26
CH ₂ ClCBr=CBrCH ₂ Cl (41)	KOH	EtOH, 25°C	CHCl=CBrCBr=CH ₂ (40)	58.0	42
CCl ₃ CH ₂ CBrFCH ₃ (46a)	Bu ₃ N	140°C, 100 мм рт. ст.	CCl ₂ =CHCF=CH ₂ (42)	—	43
CBr ₃ CH ₂ CBrFCH ₃ (46b)	Bu ₃ N	То же	CBr ₂ =CHCF=CH ₂ (43)	—	43
CBrF ₂ CCl ₂ CH=CH ₂ (48)	Zn	EtOH	CF ₂ =CClCH=CH ₂ (44)	—	16
CFCl=CFCH ₂ CH ₂ Br (50) (E : Z = 44 : 56)	KOH	EtOH (KOH : EtOH = 1 : 1)	(E)- + (Z)-CFCl=CFCH=CH ₂ (45) (E : Z = 44 : 56)	80.0	47
CCl ₂ =CClCHBrCH ₂ Br (52)	NaOH	70%-ный EtOH, 20–25°C	CCl ₂ =CClCBr=CH ₂ (54) + + CCl ₂ =CClCH=CHBr (55) (54 : 55 = 10 : 1)	93.0	26
CHBrClCHBrCHClCHCl ₂ (57)	KOH	Вода, ТЭБАХ ^а	(Z)- + (E)-CBrCl=CHCH=CCl ₂ (56) (Z : E = 4 : 1)	60	49
CHBrClCHBrCH=CCl ₂ (58)	KOH	То же	CBrCl=CHCH=CCl ₂ (56)	91.0	50
CBrF ₂ CFCICCl=CH ₂ (59)	Zn	EtOH, кипячение	CF ₂ =CFCCl=CH ₂ (61)	43.5	51
CBrF ₂ CFCICHClCHCl ₂ (60)	Zn	То же	CF ₂ =CFCH=CHCl (62)	—	51
CH ₂ =CBrCClFCBrF ₂ (64)	Zn	EtOH	CF ₂ =CFCBr=CH ₂ (63)	17.0	3
CCl ₂ =CHCBrClCHBrCl (65)	KOH	EtOH, 25°C	(Z)- + (E)-CCl ₂ =CHCCl=CBrCl (66) (Z : E = 1 : 1)	68.0	53
CCl ₂ =CHCBrClCHBrCl (65)	20%-ный NaOH	Вода, ТЭБАХ ^а , 40–45°C, 4 ч	(Z)- + (E)-CCl ₂ =CHCCl=CBrCl (66)	85	54
CBr ₂ ClCHBrCH=CCl ₂ (67)	10%-ный NaOH	Вода, ТЭБАХ ^а , 25°C, 15 ч	(E)- + (Z)-CBrCl=CBrCH=CCl ₂ (68) (E : Z = 7 : 3)	55.0	55
CBrCl ₂ CHBrCH=CBrCl (69)	10%-ный NaOH	То же	(E)- + (Z)-CBrCl=CHCBr=CCl ₂ (70) (E : Z = 3 : 2)	49	55
CBrF ₂ CFCICCl=CHCl (71)	Zn	EtOH, кипячение	CF ₂ =CFCCl=CHCl (73)	19.0	51
CFCl=CHCFCICF ₂ Cl (72)	Zn	Pr ^н OH или Pr ^д OH, кипячение	CFCl=CHCF=CF ₂ (74)	64	56
CFCl ₂ CFCICFCICF ₂ Cl (76)	Zn	EtOH, кипячение	CF ₂ =CFCF=CFCl (75)	47.7	10, 12
CFCl ₂ CFCICFCICF ₂ Cl (76) + + CFCl ₂ CFCICFCICF ₂ I (79)	Zn	EtOH	(E)- + (Z)-CF ₂ =CFCF=CFCl (75) (E : Z = 1 : 1)	73.0	57
CF ₂ ClCFCICCl ₂ CF ₂ Cl	Zn	EtOH	CF ₂ =CFCCl=CF ₂ (81)	—	10
CFCl ₂ CFCICFCICFCl ₂ (77)	Zn	BuOH, 85–95°C	CFCl=CFCF=CFCl (82)	48.0	60, 61
CFCl ₂ CFCICFCICFCl ₂ (77)	Zn	Диоксан, кипячение	CFCl=CFCF=CFCl (82) (E,E : E,Z : Z,Z = 1 : 2.5 : 1.5)	82.5	62

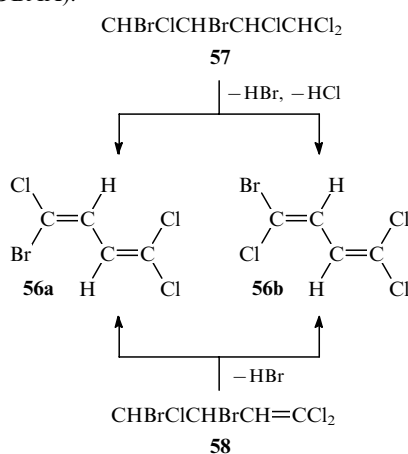
Диены **42** и **43**, имеющие в положении 3 атом фтора, по данным ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии существуют в виде смеси двух конформеров: скошенной и *s-trans*-форм.^{42, 47}

в. Тетрагалогенбутadiены

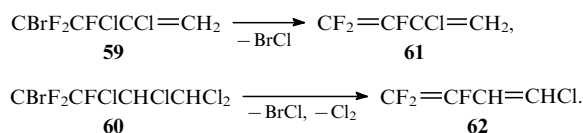
Ниже приведено несколько примеров синтеза тетразамещенных СГБ на основе реакций элиминирования. Так, при дегидробромировании 3,4-дибром-1,1,2-трихлор-1-бутена (**52**) — продукта присоединения брома к доступному 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиену (**53**)⁴⁸ — образуется смесь 3- (**54**, основной продукт) и 4-бром-1,1,2-трихлор-1,3-бутадиенов (**55**, побочный продукт).²⁶



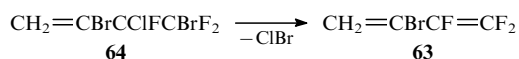
Разработаны два удобных метода синтеза 1-бром-1,4,4-трихлор-1,3-бутадиена (**56**). Первый метод заключается в дегидрогалогенировании в присутствии КМП изомерных 1,2-дибром-1,3,4,4-тетрахлорбутанов (**57**). Показано, что продуктом реакции является смесь геометрических изомеров диена **56** с преобладанием *Z*-формы.⁴⁹ Второй метод получения диена **56** основан на дегидробромировании 3,4-дибром-1,1,4-трихлорбутена (**58**) в условиях межфазного катализа в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ).⁵⁰



Сведения о хлорфтортетразамещенных СГБ содержатся лишь в патентной литературе. Так, при дегалогенировании 4-бром-3,4,4-трифтор-2,3-дихлор-1-бутена (**59**) и 1-бром-1,1,2-трифтор-2,3,4,4-тетрахлорбутана (**60**) образуются соответственно 1,1,2-трифтор-3-хлор- (**61**) и 1,1,2-трифтор-4-хлор-1,3-бутадиены (**62**).⁵¹

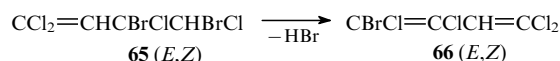


Известен лишь один представитель бромфторсодержащих тетрагалогенбутadiенов — 3-бром-1,1,2-трифтор-1,3-бутадиен (**63**), который получен с невысоким выходом дегалогенированием 2,4-дибром-3,4,4-трифтор-3-хлор-1-бутена (**64**) (см. табл. 1).³

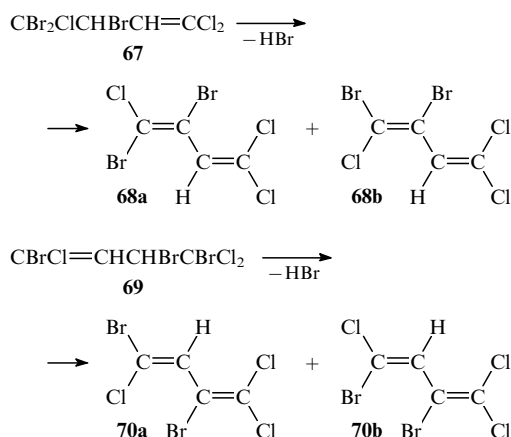


г. Пентагалогенбутadiены

С помощью реакций элиминирования можно получать и некоторые пентазамещенные хлорбром- и хлорфторпроизводные бутадиена. Так, дегидробромирование 3,4-дибром-1,1,3,4-тетрахлор-1-бутена (**65**) (продукта присоединения брома к *Z*- или *E*-изомерам 1,1,3,4-тетрахлор-1,3-бутадиена) приводит к смеси геометрических изомеров 1-бром-1,2,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиена (**66**), выходы которых в значительной степени зависят от условий проведения реакции (см. табл. 1).^{52–54}



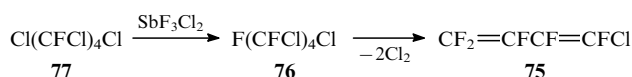
Дегидробромирование 3,4,4-трибром-1,1,4-трихлор-1-бутена (**67**) в присутствии КМП завершается образованием смеси *E*- и *Z*-изомеров 1,2-дибром-1,4,4-трихлор-1,3-бутадиена (**68a,b**). Аналогично из 1,3,4-трибром-1,4,4-трихлор-1-бутена (**69**) получена смесь *E*- и *Z*-изомеров 2,4-дибром-1,1,4-трихлор-1,3-бутадиена (**70a,b**).⁵⁵



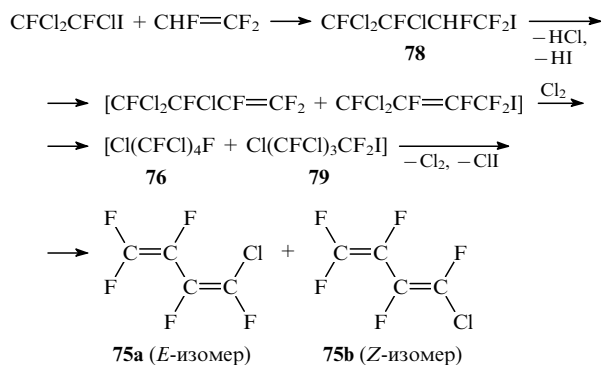
Дегалогенированием 4-бром-3,4,4-трифтор-1,2,3-трихлор- (**71**) и 1,3,4,4-тетрафтор-1,3,4-трихлор-1-бутена (**72**) (см. табл. 1) получены 1,1,2-трифтор-3,4-дихлор-1,3-бутадиен (**73**)⁵¹ и 1,1,2,4-тетрафтор-4-хлор-1,3-бутадиен (**74**)⁵⁶ соответственно.

д. Гексагалогенбутadiены

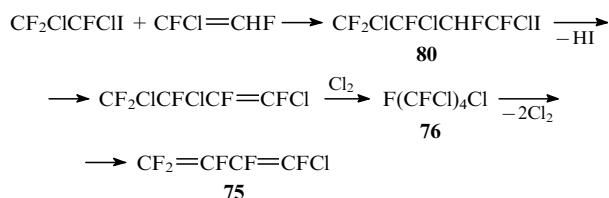
В литературе имеется целый ряд работ, посвященных синтезу гексазамещенных СГБ, в частности, хорошо разработаны методы получения некоторых хлорфторсодержащих представителей. Так, 1,1,2,3,4-пентафтор-4-хлор-1,3-бутадиен (**75**) впервые был получен дегалогенированием 1,1,2,3,4-пентафтор-1,2,3,4,4-пентахлорбутана (**76**) — продукта взаимодействия 1,2,3,4-тетрафтор-1,1,2,3,4,4-гексахлорбутана (**77**) с небольшим избытком SbF_3Cl_2 .^{10, 12}



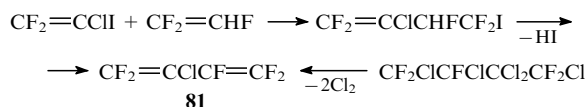
Позже^{57, 58} были предложены два новых метода синтеза диена **75**. В основе первого метода лежат превращения 1-иод-1,1,2,3,4-пентафтор-3,4,4-трихлорбутана (**78**) — продукта свободно-радикального присоединения 1-иод-1,2-дифтор-1,2,2-трихлорэтана к трифторэтену, — который представляет собой смесь *эритро*- и *трео*-форм в соотношении 1:1 (ГЖХ). Дегидрогалогенирование полученного продукта и последующее хлорирование промежуточных полигалогенбутенов приводит к смеси полигалогенбутанов (**76** и **79**). При дегалогенировании этих соединений с высоким выходом образуется диен **75** в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров.⁵⁷



Другой путь синтеза диена **75** основан на превращениях 1-иод-1,2,3,4,4-пентафтор-1,3,4-трихлорбутана (**80**) — продукта взаимодействия 1-иод-1,2,2-трифтор-1,2-дихлорэтана с 1,2-дифтор-1-хлорэтаном.⁵⁸ Последовательные дегидроирование, хлорирование и дехлорирование полигалогензамещенного бутана **80** приводят к диену **75**.

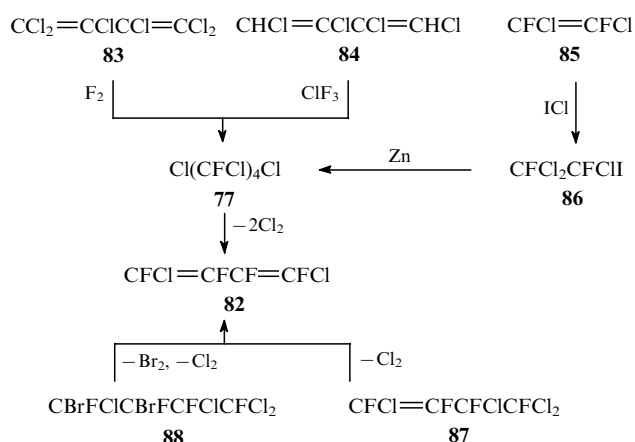


В основе синтеза 1,1,2,4,4-пентафтор-3-хлор-1,3-бутадиена (**81**) также лежат реакции элиминирования.^{10,43}



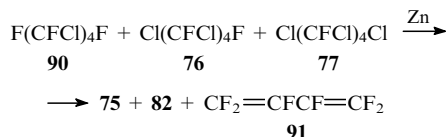
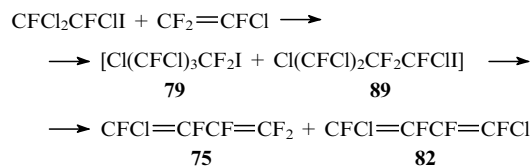
Синтезу 1,2,3,4-тетрафтор-1,4-дихлор-1,3-бутадиена (**82**) уделено достаточно много внимания. Впервые диен **82** был получен дехлорированием пергалогенбутана **77**,⁵⁹ который, в свою очередь, синтезируют фторированием гексахлор-1,3-бутадиена (**83**),⁶⁰ реакцией 1,2,3,4-тетрахлор-1,3-бутадиена (**84**) с ClF_3 (см.⁶¹) или хлоридированием 1,2-дифтор-1,2-дихлорэтилена (**85**) с последующим нагреванием образующегося 1-иод-1,2-дифтор-1,2,2-трихлорэтана (**86**), уксусного ангидрида, хлористого метилена и гранулированного цинка при 160°C⁶² (схема 1).

Схема 1

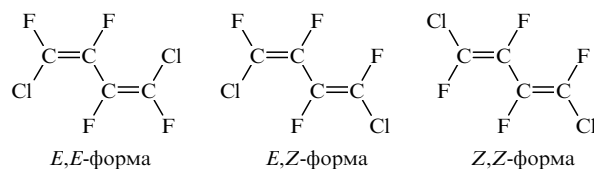


Еще один способ получения диена **82** основан на дехлорировании 1,2,3,4-тетрафтор-1,3,4,4-тетрахлор-1-бутена (**87**) — продукта термической димеризации этена **85**.^{63,64} С препаративным выходом диен **82** образуется и при обработке цинком в диоксане 1,2-дибром-1,2,3,4-тетрафтор-1,3,4,4-тетрахлорбутана (**88**) — продукта присоединения брома к бутену **87**⁶⁴ (схема 1).

И, наконец, имеются сведения о синтезе диена **82** на основе превращений смеси пергалогенбутанов.⁵⁸ Так, при дегалогенировании смеси теломеров $\text{Cl}(\text{CFCl})_3\text{CF}_2\text{I}$ (**79**) и $\text{Cl}(\text{CFCl})_2\text{CF}_2\text{CFCII}$ (**89**), или $\text{F}(\text{CFCl})_4\text{F}$ (**90**), $\text{Cl}(\text{CFCl})_4\text{F}$ (**76**) и $\text{Cl}(\text{CFCl})_4\text{Cl}$ (**77**) образуется смесь диенов **75** и **82** (в соотношении 1 : 1) в первом случае или смесь диенов **75**, **82** и гексафтор-1,3-бутадиена (**91**) — во втором.

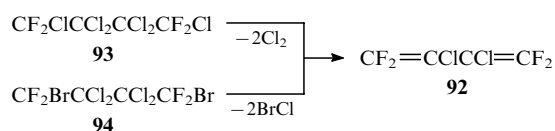


Теоретически диен **82** может существовать в виде трех геометрических изомеров.

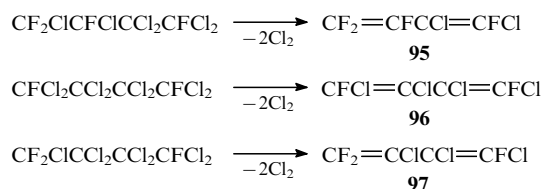


И действительно, как было показано в работе⁶², диен **82** представляет собой равновесную смесь *E,E*-, *E,Z*- и *Z,Z*-изомеров в соотношении 1:2.5:1.5. По данным спектров ЯМР ¹⁹F (см.⁶⁵) и УФ,²¹ а также на основании величин дипольных моментов⁶⁶ сделано заключение, что изомеры находятся в неплоской *s-цис*-конформации подобно гексахлор- (**83**)⁶⁷ и гексафторбутадиенам (**91**).⁶⁸

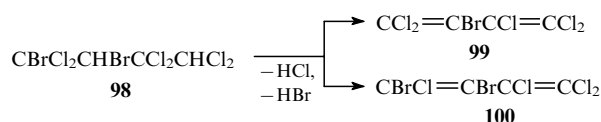
Известны два способа синтеза 1,1,4,4-тетрафтор-2,3-дихлор-1,3-бутадиена (**92**): дегалогенирование 1,1,4,4-тетрафтор-1,2,2,3,3,4-гексахлорбутана (**93**)¹⁰ или 1,4-дибром-1,1,4,4-тетрафтор-2,2,3,3-тетрахлорбутана (**94**).^{60,69}



Аналогично были получены и другие малодоступные СГБ: 1,1,2,4-тетрафтор-3,4-дихлор- (**95**), 1,4-дифтор-1,2,3,4-тетрахлор- (**96**) и 1,1,4-трифтор-2,3,4-трихлор-1,3-бутадиены (**97**).^{10,60}

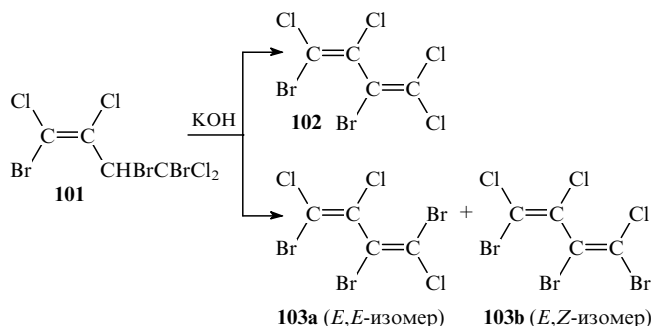


Синтез бромхлорсодержащих гексагалогенбутадиенов реакцией элиминирования представлен в литературе работами авторов данного обзора. Так, при дегидрогалогенировании 1,2-дибром-1,1,3,3,4,4-гексахлорбутана (**98**) водно-спиртовыми растворами щелочей образуются два СГБ: 2-бром-1,1,3,4,4-пентахлор- (**99**) и 1,2-дибром-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиен (**100**) в соотношении 2 : 1.



При применении водного раствора диэтиламина направление реакции сдвигается в сторону преимущественного образования диена **99**.⁷⁰

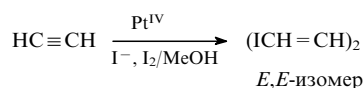
При дегидрогалогенировании (*E*)-1,3,4-трибром-1,2,4,4-тетрахлор-1-бутена (**101**) в условиях межфазного катализа получены (*E*)-1,3-дибром-1,2,4,4-тетрахлор- (**102**) и 1,3,4-трибром-1,2,4-трихлор-1,3-бутадиены (**103**) в виде смеси двух геометрических изомеров. Поскольку β-бром-α,β-дихлорвинильная группировка бутена **101**, имеющая *E*-конфигурацию, непосредственно не участвует в реакции, то образование двух изомерных форм диена **103** происходит за счет *E*–*Z*-изомеризации α,β-дибром-β-хлорвинильной группы в молекуле. Следовательно, диен **103** представляет собой смесь *E,E*- (**103a**) и *E,Z*-изомеров (**103b**).⁷¹



2. Галогенирование и гидрогалогенирование ацетиленовых углеводородов ряда C_4

Ацетиленовые углеводороды, главным образом сопряженные галогенбутенины и дигалогенбутадины, явились исходными соединениями в синтезе первых представителей СГБ.² Синтезы на основе производных ацетилена из-за их малой доступности и взрывоопасности не получили широкого развития. Тем не менее к настоящему времени разработаны препаративные методы получения ряда ди-, три- и гексазамещенных СГБ.

Отметим также, что недавно была открыта новая каталитическая реакция димеризации ацетилена, которая сопровождается присоединением молекулы иода в метанольном растворе NaI в присутствии Pt(IV) и приводит к образованию (*E,E*)-1,4-диод-1,3-бутадиена.⁷²



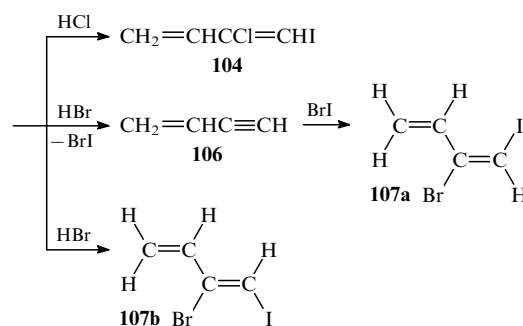
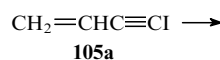
Эта реакция, по-видимому, может оказаться перспективной и в синтезе некоторых СГБ.

Все применяемые способы получения СГБ путем присоединения галогенов и галогеноводородов к тройной углерод-углеродной связи предполагают использование уже готовой C_4 -углеродной цепи.

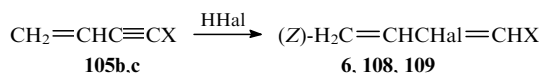
а. Дигалогенбутадиены

Первый представитель смешанных дигалогенбутадиенов — 1-иод-2-хлор-1,3-бутадиен (**104**) — был получен гидрохлорированием 4-иодбут-1-ен-3-ина (**105a**) в присутствии катализатора $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$.⁷³

При взаимодействии того же бутенина **105a** с HBr преобладающим направлением реакции является восстановление атома иода у тройной связи с образованием винилацетилена (**106**). Среди продуктов реакции обнаружен также в значительном количестве (*E*)-2-бром-1-иод-1,3-бутадиен (**107a**) — продукт присоединения BrI к енину **106**. Выход (*Z*)-2-бром-1-иод-1,3-бутадиена (**107b**) — продукта присоединения HBr к исходному бутенину **105a** — незначителен.⁷⁴



Присоединение галогеноводородов к сопряженным енинам с атомом галогена у тройной связи в присутствии галогенидов меди(I) широко используется для синтеза СГБ.⁷⁴ Установлено, что 4-галоген-1-бутен-3-ины (**105b,c**) присоединяют HBr и HI по связи $\text{C}\equiv\text{C}$, давая соответствующие дигалогенбутадиены. Так, гидробромирование 4-хлорбут-1-ен-3-ина (**105b**) проходит стереоспецифично с образованием (*Z*)-2-бром-1-хлор-1,3-бутадиена (**6b**) с высоким выходом. Аналогично протекает реакция гидроиодирования хлор- (**105b**) и бромзамещенных (**105c**) енинов, в результате которой с препаративными выходами образуются (*Z*)-2-иод-1-хлор-1,3-бутадиен (**108**) и (*Z*)-1-бром-2-иод-1,3-бутадиен (**109**) соответственно (табл. 2).

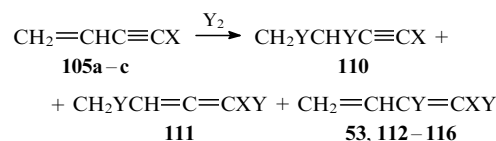


6: X = Cl, Hal = Br; **108:** X = Cl, Hal = I; **109:** X = Br, Hal = I.

Изучено присоединение смешанных галогенов (ClI и BrI) к сопряженному бутенину **106**.^{74,75} Оказалось, что в этом случае протекает преимущественное присоединение галогенов по 1,4-положению молекулы бутенина **106**. Лишь при использовании большого избытка енина и добавлении в реакционную смесь CuCl были получены продукты присоединения галогенов по 1,2-положению: диены **104** и **107** в виде *E*-изомеров.^{74,75}

б. Тригалогенбутадиены

Попытка получить смешанные тригалогенбутадиены путем присоединения галогенов по тройной связи енинов **105a** — с не привела к удовлетворительным результатам.^{74,75} Взаимодействие хлора и брома с этими енинами протекает в основном путем присоединения галогенов по двойной связи и по 1,4-положению енинов с образованием бутинов **110** и алленов **111** соответственно. Реакция присоединения одного моля галогена к тройной связи енинов, приводящая к соответствующим тригалоген-1,3-бутадиенам, является менее предпочтительной; выходы продуктов **53**, **112**–**116** низкие.^{74,75}



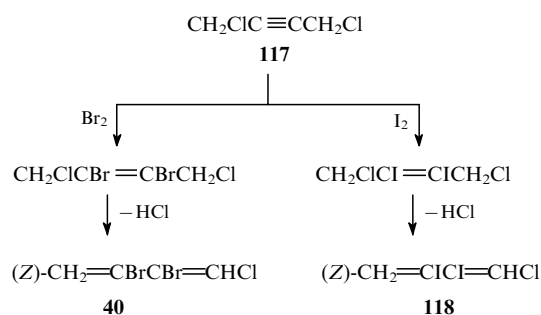
X = I: Y = Cl (**112**), Br (**113**);
X = Y = Cl (**53**); X = Cl, Y = Br (**114**);
X = Br, Y = Cl (**115**); X = Y = Br (**116**).

Присоединением брома или иода к 1,4-дихлор-2-бутину (**117**) получены соответствующие галогензамещенные

Таблица 2. Синтез смешанных галогенбутадиенов на основе производных ацетилена.

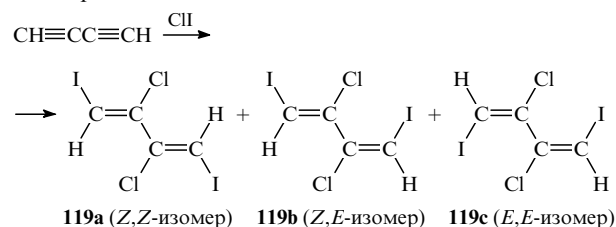
Исходное соединение	Электрофильный агент (Hal ₂ или HHal)	Условия проведения реакции	Галогензамещенный бутадиен	Выход, %	Ссылки
CH ₂ =CHC≡CH (105a)	HCl	CuCl + NH ₄ Cl	CH ₂ =CHCCl=CHI (104)	—	73
CH ₂ =CHC≡CCl (105b)	HBr	CuBr	(Z)-CHCl=CBrCH=CH ₂ (6b)	95	74, 75
CH ₂ =CHC≡CCl (105b)	HI	CuI	(Z)-CHCl=CICH=CH ₂ (108)	45.2	74, 75
CH ₂ =CHC≡CBr (105c)	HI	CuI	(Z)-CHBr=CICH=CH ₂ (109)	70.8	74, 75
CH ₂ =CHC≡CH (105a)	HBr	CuBr	(E)- + (Z)-CHI=CBrCH=CH ₂ (107)	41.5	74, 75
CH ₂ =CHC≡CH (105a)	Cl ₂	–40°C, CHCl ₃	CH ₂ =CHCCl=CCl (112)	9.7	74
CH ₂ =CHC≡CH (105a)	Br ₂	То же	CH ₂ =CHCBr=CBrI (113)	14.2	74
CH ₂ =CHC≡CCl (105b)	Br ₂	»	CH ₂ =CHCBr=CBrCl (114)	7.3	74
CH ₂ =CHC≡CBr (105c)	Cl ₂	»	CH ₂ =CHCCl=CBrCl (115)	8.5	74
CH ₂ ClC≡CCH ₂ Cl (117)	Br ₂ , 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен	CCl ₄	(Z)-CHCl=CBrCBr=CH ₂ (40)	91	76
CH ₂ ClC≡CCH ₂ Cl (117)	I ₂ , 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен	CH ₂ ClCH ₂ Cl	(Z)-CHCl=CICl=CH ₂ (118)	71	76
CH≡CC≡CH	ClI	EtCl, –50°C	CHI=CCICCl=CHI (119)	84.0	78
CHCl=CClC≡CH	CuBr ₂	MeOH, 1 ч	(Z,Z + Z,E + E,E)		
CCl≡CC≡CCl (121a)	Br ₂	MeOH, 1 ч	CHCl=CCICBr=CBr ₂ (120)	50.0	79
CCl≡CC≡CCl (121a)	I ₂	CCl ₄ , 25–60°C	CBrCl=CBrCBr=CBrCl (122)	~98	11
CBr≡CC≡CBr (121b)	I ₂	CHCl ₃	CICl=CICI=CICI (123)	—	80, 81
CI≡CC≡CCI (121c)	Br ₂	CHCl ₃	CBrI=CICI=CBrI (125)	—	80, 81
CCl ₂ =CClC≡CCl (128)	Br ₂	CHCl ₃	CBrI=CBrCBr=CBrI (126)	—	80, 81
CCl ₂ =CClC≡CBr	Br ₂	CCl ₄	CCl ₂ =CCICBr=CBrCl (100)	84.0	42
CCl ₂ =CClC≡CCI	I ₂	CCl ₄	CCl ₂ =CCICBr=CBr ₂ (130)	—	42
		Абс. эфир	CCl ₂ =CCICl=Cl ₂ (131)	—	42

бутены, которые при каталитическом 1,4-дегидрохлорировании дают (Z)-2,3-дибром-1-хлор- (40) и (Z)-2,3-диод-1-хлор-1,3-бутадиены (118).^{76, 77}



в. Тетра- и пентагалогенбутадиены

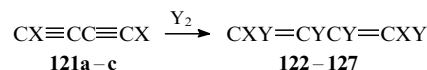
Синтез тетра- и пентагалогензамещенных 1,3-бутадиенов представлен в литературе единичными примерами. 1,4-Диод-2,3-дихлор-1,3-бутадиен (119) получен в виде смеси Z,Z-, Z,E- и E,E-изомеров взаимодействием диацетилена с хлориодом.⁷⁸



При действии бромид меди(II) на 1,2-дихлор-1-бутен-3-ин с препаративным выходом образуется 1,1,2-трибром-3,4-дихлор-1,3-бутадиен (120) (см. табл. 2).⁷⁹

г. Смешанные пергалогенбутадиены

Галогенированием дигалоген-1,3-бутадиенов 121 в 1930 г. были получены труднодоступные пергалогенбутадиены 122–127, в том числе и первые представители СГБ.^{80, 81}



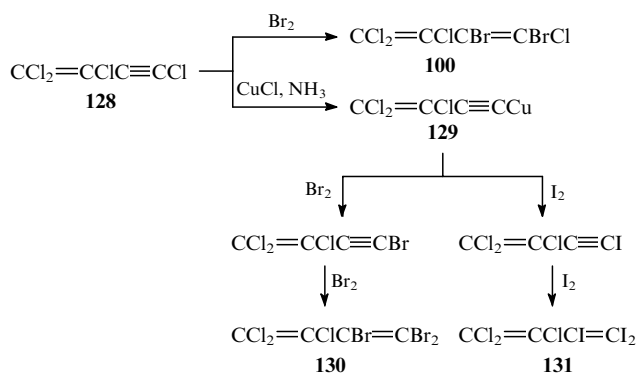
X = Cl (a), Br (b), I (c); Y = Br, I.

Соединение	122	123	124	125	126	127
X	Cl	Cl	Br	Br	I	I
Y	Br	I	Br	I	Br	I

Согласно патентным данным¹¹ 1,2,3,4-тетрабром-1,4-дихлор-1,3-бутадиен (122) образуется с количественным выходом при бромировании дихлор-1,3-бутадиена (121a).

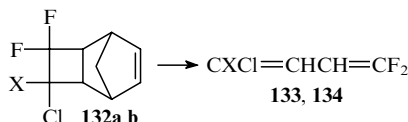
Синтез некоторых смешанных пергалогенбутадиенов осуществлен на основе доступного перхлорбутенина (128).⁴² Так, путем непосредственного бромирования енина 128 с высоким выходом получен 1,2-дибром-1,3,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиен (100), а синтез 1,1,2-трибром- (130) и 1,1,2-триод-3,4,4-трихлор-1,3-бутадиенов (131) осуществлен через трихлорвинилацетиленид меди (129) (схема 2).⁴²

Схема 2

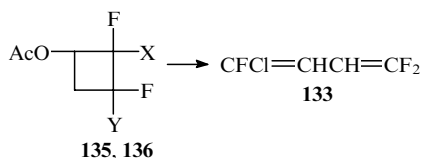


3. Синтез смешанных галогенбутадиенов пиролизом полигалогенсодержащих соединений

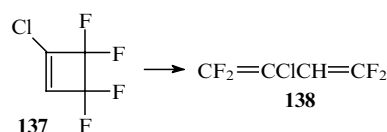
Ряд препаративных методов получения СГБ, содержащих от 4 до 6 атомов галогенов в молекуле, основан на пиролизе циклических галогенсодержащих соединений. Так, при пропускании 3,3,4-трифтор-4-хлор- (**132a**) или 3,3-дифтор-4,4-дихлортрицикло[4.2.1.0^{2,5}]нон-7-енов (**132b**) через раскаленную трубку, заполненную кольцами из кварцевого стекла, получены соответственно 1,1,4-трифтор-4-хлор- (**133**) и 1,1-дифтор-4,4-дихлор-1,3-бутадиены (**134**).⁸²



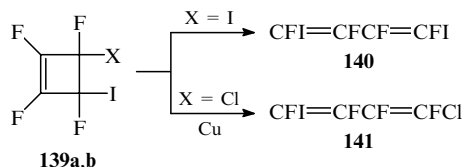
Более удобный способ получения диена **133** основан на пиролизе 1-ацетокси-2,3,3-трифтор-2-хлорциклобутана (**135**) или 1-ацетокси-2,2,3-трифтор-3-хлорциклобутана (**136**).⁸³



Многие СГБ были получены пиролизом соответствующих галогензамещенных циклобутенов. Так, пиролиз 1-хлор-3,3,4,4-тетрафтор-1-циклобутена (**137**) с препаративным выходом приводит к 1,1,4,4-тетрафтор-2-хлор-1,3-бутадиену (**138**) (табл. 3).^{13, 83}



При пиролизе 3,4-диод-1,2,3,4-тетрафтор- (**139a**) и 3-иод-1,2,3,4-тетрафтор-4-хлорциклобутенов (**139b**) основными продуктами реакции являются 1,4-диод-1,2,3,4-тетрафтор-1,3-бутадиен (**140**), образующийся в виде смеси *E,E*-, *E,Z*- и *Z,Z*-изомеров, и 1-иод-1,2,3,4-тетрафтор-4-хлор-1,3-бутадиен (**141**) соответственно.⁸⁴



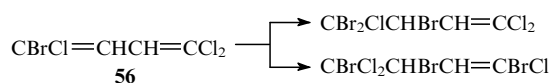
Смешанные галогенбутадиены образуются также в результате пиролиза некоторых алифатических соединений. Так, при нагревании сульфоксида $\text{CFCl}_2\text{SOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ или сульфона $\text{CFCl}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ в качестве одного из про-

Таблица 3. Другие методы получения смешанных галогенбутадиенов.

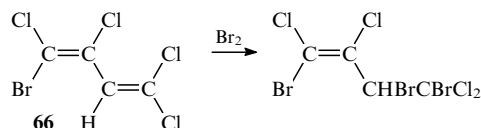
Исходное соединение	Метод получения ^a	Условия проведения реакции	Галогензамещенный бутадиен	Выход, %	Ссылки
132a (см. ^b)	A	700°C (1 мм рт. ст.)	$\text{CFCl}=\text{CHCH}=\text{CF}_2$ (133)	—	82
132b (см. ^b)	A	700°C (1 мм рт. ст.)	$\text{CCl}_2=\text{CHCH}=\text{CF}_2$ (134)	—	82
136 (см. ^b)	A	700°C (10 мм рт. ст.)	$\text{CFCl}=\text{CHCH}=\text{CF}_2$ (133)	56.0	83
137 (см. ^b)	A	700°C (1 мм рт. ст.)	$\text{CF}_2=\text{CClCH}=\text{CF}_2$ (138)	38.0	83
139a	A	580°C (0.1 мм рт. ст.)	$\text{CFI}=\text{CFCF}=\text{CFI}$ (140) (<i>E,E</i> : <i>E,Z</i> : <i>Z,Z</i> = 21:16:8)	37.0	84
139b	A	Cu, 180–190°C	$\text{CFI}=\text{CFCF}=\text{CFCl}$ (141)	—	84
$\text{CFCl}_2\text{SO}_n\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (<i>n</i> = 1, 2)	A	Нагревание	$\text{CFCl}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ (17)	—	85
$\text{CHCl}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{COONa}$ (142)	A	Нагревание горелкой (1 мм рт. ст.)	(<i>Z</i>)- $\text{CF}_2=\text{CFCF}=\text{CHCl}$ (143)	82.0	86
$\text{CCl}_2=\text{CHCHO}$ (145)	B	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CBr}_2$, CH_2Cl_2 , 0°C	$\text{CCl}_2=\text{CHCH}=\text{CBr}_2$ (149)	76.0	88, 89
$\text{CCl}_2=\text{CClCHO}$ (146)	B	То же	$\text{CCl}_2=\text{CClCH}=\text{CBr}_2$ (150)	62.0	88, 89
$\text{CCl}_2=\text{CBrCHO}$ (147)	B	»	$\text{CCl}_2=\text{CBrCH}=\text{CBr}_2$ (151)	57.0	88, 89
$\text{Cl}_2=\text{CClCHO}$ (148)	B	»	$\text{Cl}_2=\text{CClCH}=\text{CBr}_2$ (152)	44.0	88, 89
$\text{CCl}_2=\text{CClCHO}$ (146)	B	$\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCOOEt}$, Br_2	(<i>Z</i>)- $\text{CHBr}=\text{CHCCl}=\text{CCl}_2$ (55)	82.0	89
$\text{CCl}_2=\text{CBrCHO}$ (147)	B	$\text{CCl}_2=\text{C}=\text{O}$, Абс. эфир	$\text{CCl}_2=\text{CBrCH}=\text{CCl}_2$ (154)	63.0	42
$\text{CBr}_2=\text{CClCHO}$ (153)	B	То же	$\text{CBr}_2=\text{CClCH}=\text{CCl}_2$ (155)	55.0	42
$\text{CHCl}=\text{CClCCl}=\text{CClLi}$	C	I_2 , FeCl_3 , эфир, –110°C	$\text{CHCl}=\text{CClCCl}=\text{CClH}$ (157)	60.0	90
	C	SF_4 , 140°C	$\text{CF}_2=\text{CHCH}=\text{CCl}_2$ (134)	—	91
$\text{CFCl}=\text{CFI}$	C	Cu, 145°C	$\text{CFCl}=\text{CFCF}=\text{CFCl}$ (82) (<i>E,E</i> : <i>E,Z</i> : <i>Z,Z</i> = 19:51:30)	49.0	92, 93

^a Принятые обозначения: А — пиролиз; В — синтез СГБ с участием полигалогенакролеинов; С — другие методы. ^b Исходные соединения получали реакцией [2+2]-циклоприсоединения.

Показано, что бромирование смеси *E*- и *Z*-изомеров 1-бром-1,4,4-трихлор-1,3-бутадиена (**56**) (соотношение *E*:*Z* = 1:4) протекает по 1,2- и 3,4-положениям и приводит к смеси продуктов — 3,4,4-трибром-1,1,4-трихлор- и 1,3,4-трибром-1,4,4-трихлор-1-бутенов в соотношении 7:3 с общим выходом 76%.^{55, 94}

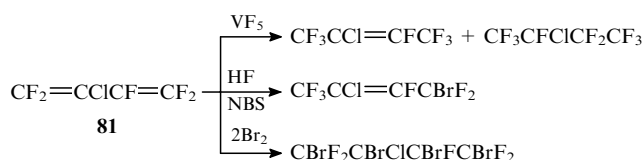


Бромирование *E*-изомера диена **66** (45–50°C, освещение лампой накаливания 60 Вт, 8 ч) протекает исключительно по β,β-дихлорвинильной группе, при этом образуется (*E*)-1,3,4-трибром-1,2,4,4-тетрахлор-1-бутен с выходом 93%.⁷¹

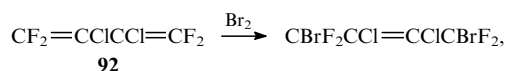


В работе⁶¹ отмечалось, что монохлорпентафтор- и дихлортетрафтор-1,3-бутадиены (строение их однозначно не установлено) при температуре 20–150°C присоединяют по одной молекуле брома с образованием соответствующих бутенов состава C₄ClBr₂F₅ и C₄Cl₂Br₂F₄.

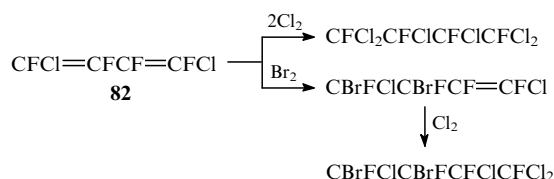
Диен **81** присоединяет две молекулы брома при 50°C, давая 1,2,3,4-тетрабром-1,1,2,4,4-пентафтор-3-хлорбутан, строение которого подтверждено данными хромато-масс-спектрометрии.⁸⁷ Согласно данным⁹⁵ хлорирование и бромфторирование диена **81** протекает исключительно по 1,4-положению, приводя к соответствующим 2-бутенам. Так, при обработке диена **81** смесью *N*-бромсукцинимид (NBS) и HF в ТГФ получена смесь *E*- и *Z*-изомеров 1-бром-1,1,2,4,4,4-гексафтор-3-хлор-2-бутена (*E*:*Z* = 5:1) с общим выходом 82%. Фторирование диена **81** с помощью VF₅ при –20 ÷ –30°C происходит преимущественно по 1,4-положению с образованием 2-хлоргептафтор-2-бутена в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров (выходы 20 и 36% соответственно). В небольшом количестве (8%) образуется продукт исчерпывающего фторирования — 2-хлорнонафторбутан.⁹⁶



Согласно патентным данным⁹⁷, диен **92** реагирует с бромом (освещение лампой 100 Вт) по 1,4-положению с образованием 1,4-дибром-1,1,4,4-тетрафтор-2,3-дихлор-2-бутена



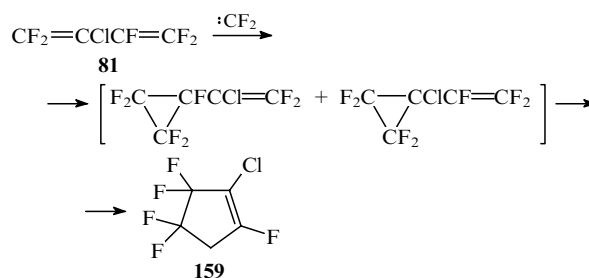
а диен **82** — по 1,2-положению с образованием 3,4-дибром-1,2,3,4-тетрафтор-1,4-дихлор-1-бутена, который способен хлорироваться, давая 1,2-дибром-1,2,3,4-тетрафтор-1,3,4,4-тетрахлорбутан. Хлорирование диена **82** приводит к 1,2,3,4-тетрафтор-1,1,2,3,4,4-гексахлорбутану.⁶⁴



2. Реакции циклоприсоединения

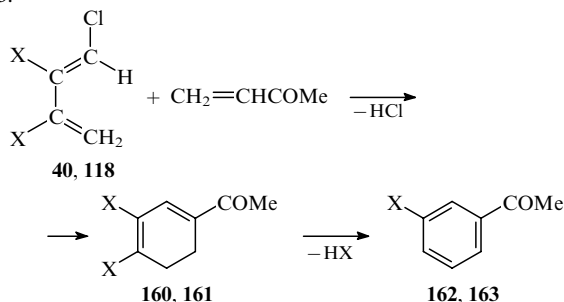
а. Взаимодействие смешанных галогенбутадиенов с дифторкарбеном

Реакции присоединения карбенов к СГБ изучены лишь на примере взаимодействия дифторкарбена с диеном **81**. В работе⁹⁸ в качестве источника дифторкарбена использована окись гексафторпропилена, при нагревании избытка которой с диеном **81** в автоклаве с высоким выходом получен галогензамещенный циклопентен **159**. Этот же циклопентен **159** является одним из продуктов пиролиза хлортрифтоэтилена.⁸⁷ По мнению авторов, дифторкарбен, образующийся в ходе пиролиза, присоединяется к диену **81**, давая полигалогенвинилциклопропаны, внутримолекулярная перегруппировка которых приводит к циклопентену **159**.⁸⁷



б. Диеновый синтез с участием смешанных галогенбутадиенов

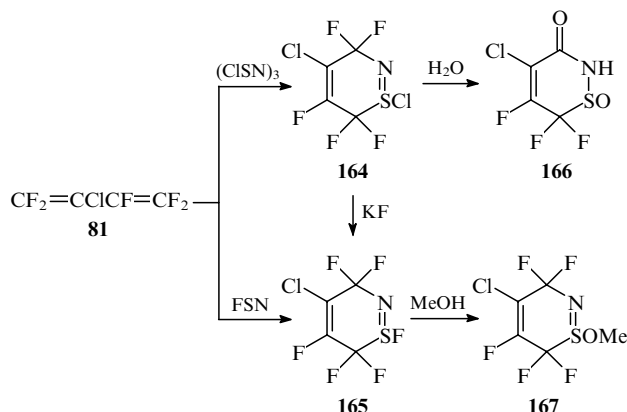
Хлорзамещенные 1,3-бутадиены (главным образом моно- и дихлорпроизводные) являются удобными объектами для изучения реакции Дильса–Альдера и получения на ее основе практически ценных веществ.⁷ Некоторые из СГБ также были исследованы в реакциях [4+2]-циклоприсоединения. Так, диены **40** и **118** при длительном кипячении в метилвинилкетоне в присутствии избытка Na₂CO₃ образуют соответствующие 1-ацетил-3,4-дигалогенциклогекса-1,3-диены **160** (X = Br) и **161** (X = I). При обработке циклогексадиенов **160** и **161** 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-еном они легко ароматизируются в соответствующие галогенацетофеноны **162** и **163**.^{77, 99}



X = Br (**40**, **160**, **162**), I (**118**, **161**, **163**).

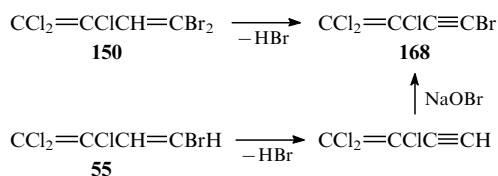
В результате реакции [4+2]-циклоприсоединения (CISN)₃ и FSN к бутадиену **81** получены малодоступные и весьма реакционноспособные шестичленные гетероциклы — производные 2-тиазинов **164** и **165** соответственно (схема 3). При обработке водой тиазина **164** образуется 1,2-тиазин-3-он-1-оксид **166**. При действии метанола на тиазин **165** происходит замещение атома фтора, связанного с серой, на метоксигруппу с образованием продукта **167**. Тиазин **164** легко фторируется KF, давая с высоким выходом тиазин **165**.¹⁰⁰

Схема 3

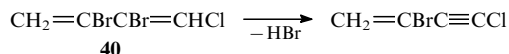


3. Реакции отщепления

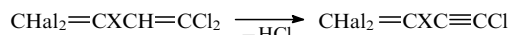
Бутенины, как было показано выше (см. раздел II.2), широко применяются в синтезе СГБ. В свою очередь доступные СГБ можно использовать для синтеза некоторых высокореакционных галогенсодержащих бутенинов. Так, на основе дегидробромирования диенов **55** и **150** разработаны способы получения 4-бром-1,1,2-трихлор-1-бутен-3-ина (**168**). Синтез бутенина **168** (выход 60%) из диена **55** (*Z*-изомер) включает две стадии: реакцию отщепления HBr под действием метанольного раствора поташа и замещение в полученном 1,1,2-трихлор-1-бутен-3-ине атома водорода на бром под действием гипобромита натрия. Второй способ получения бутенина **168** заключается в дегидробромировании диена **150**. Установлено, что выход целевого продукта в значительной степени зависит от природы дегидрогалогенирующего агента. При применении метанольного раствора поташа выход бутенина **168** составляет 57.5%, а при использовании гидроксида бензилтриметиламмония (тритон В) — 70%.^{89, 101, 102}



Показано, что дегидробромирование диена **40** под действием мелкоизмельченного KOH при 100°C с выходом 51% приводит к 2-бром-4-хлор-1-бутен-3-ину.⁴²



Реакцией дегидрохлорирования некоторых пентагалогензамещенных СГБ получены ранее недоступные тетрагалогенбутенины.



$\text{Hal} = \text{Cl}, \text{X} = \text{Br}; \text{Hal} = \text{Br}, \text{X} = \text{Cl}.$

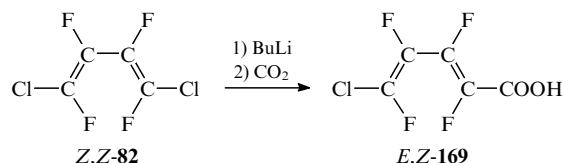
4. Реакции замещения

а. Взаимодействие смешанных галогенбутадиенов с металлоорганическими соединениями

Литий- и магнийорганические реагенты в химии СГБ нашли ограниченное применение. Ярко выраженное «сродство» к галогену этих веществ, с одной стороны, и наличие большого числа атомов галогенов в молекулах СГБ, с другой, крайне затрудняют осуществление процессов селективного нуклеофильного замещения с участием этих субстратов, хотя такие

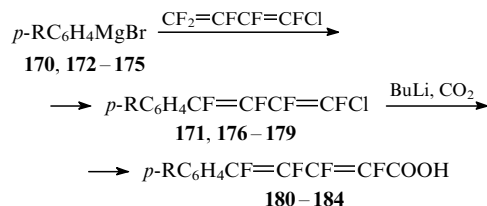
реакции все же известны (см. ниже). Более характерны для СГБ реакции обмена металл – галоген. Так, исходя из 1,2,3,4-тетрахлор-1,3-бутadiена (**84**) и бутиллития, получены моно- и дилитийпроизводные, на основе которых осуществлен ряд изящных синтезов.^{103, 104}

Синтезы с участием СГБ изучены на примере 1,4-дихлор-1,2,3,4-тетрафтор-1,3-бутadiена (**82**).⁶² При обработке смеси изомеров диена **82** (*E,E*:*E,Z*:*Z,Z* = 1:2.5:1.5) бутиллитием, а затем CO_2 с выходом 25% получена (*E,Z*)-2,3,4,5-тетрафтор-5-хлор-2,4-пентадиеновая кислота (**169**). Из сравнения соотношения изомерных форм диена и выхода кислоты следует, что в реакции принимает участие *Z,Z*-изомер диена **82**. Реакция протекает через стадию обмена *экзо*-атома хлора на литий (исходный диен, по мнению авторов работы⁶², находится в неплоской *s-цис*-конформации).



Взаимодействие магнийорганических соединений с СГБ протекает иначе. В реакции 1-хлорперфтор-1,3-бутadiена (**75**) (*E*:*Z* = 1:1) с фенилмагнибромидом (**170**) происходит нуклеофильное замещение концевго атома фтора трифторвинильного фрагмента на фенильный радикал, сопровождающееся образованием 1-фенил-1,2,3,4-тетрафтор-4-хлор-1,3-бутadiена (**171**) в виде смеси *E,E*-, *E,Z*- и *Z,Z*-изомеров в соотношении 2:1:2 с общим выходом 77%.⁵⁷

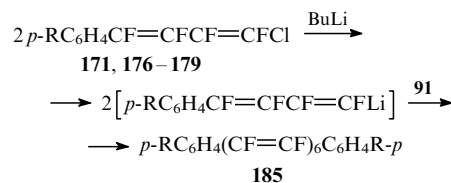
В реакцию были введены также различные *пара*-замещенные арилмагнибромиды **172–175**, что значительно расширило синтетические возможности этого метода.¹⁰⁵ С помощью спектроскопии ЯМР показано, что образующиеся 1-арил-1,2,3,4-тетрафтор-4-хлор-1,3-бутadiены **176–179** (выходы 40–49%) представляют собой смеси *E,E*-, *E,Z*- и *Z,Z*-изомеров в соотношении 1:1:1. В индивидуальном виде выделен кристаллический продукт **176**, представляющий собой *E,E*-изомер. Металлированием продуктов **171**, **176–179** бутиллитием с последующей карбонизацией получен ряд (*E,E*)-5-арил-2,3,4,5-тетрафтор-2,4-пентадиенкарбоновых кислот **180–184**.



$\text{R} = \text{H}$ (**170, 171, 180**), Me_2N (**172, 176, 181**), MeO (**173, 177, 182**), Me (**174, 178, 183**), CF_3 (**175, 179, 184**).

Исследование методом ЯМР ^{19}F электронного влияния заместителей и определение кислотности показало, что 1,2,3,4-тетрафтор-1,3-бутadiеновая система участвует в передаче электронного влияния от заместителя в ароматическом ядре на соответствующий реакционный центр — карбоксильную группу или атом фтора.¹⁰⁵

Соединения **171**, **176–179** явились основой для синтеза симметричных α,ω -диарилперфторполиенов **185**.¹⁹



Соединения типа **185** с $(CF=CF)_n$ -группировками являются хорошими проводниками эффекта сопряжения, поскольку атомы фтора не вносят пространственных затруднений в его передачу. Это открывает широкую перспективу создания нового типа полиметиновых красителей с полнотой или частично фторированной цепью.^{19, 105}

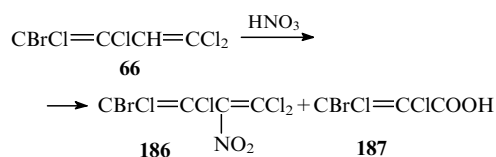
6. Реакции нитрования

Среди основных путей получения нитробутадиенов ведущее место принадлежит реакции нитрования диенов азотной кислотой или нитрующими смесями.

Нитро- и особенно полихлорнитробутадиены широко используются в органическом синтезе.¹⁰⁶ Например, 2-нитропентахлор-1,3-бутадиен, полученный взаимодействием 2H-пентахлор-1,3-бутадиена с азотной кислотой, оказался универсальным реагентом, на базе которого осуществлены многочисленные синтезы соединений различных классов.^{107–109}

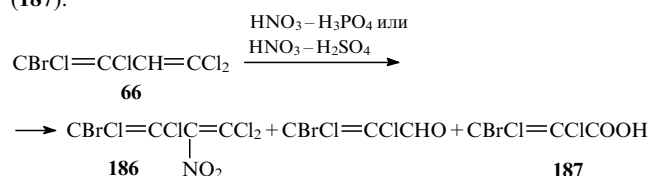
Первый представитель нитропроизводных СГБ — 2-нитро-4-бром-1,1,3,4-тетрахлор-1,3-бутадиен (**186**) — получен действием 60%-ной азотной кислоты при 80–85°C на смесь Z- и E-изомеров (1:1) 1-бром-1,2,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиена (**66**). Методом ГЖХ установлено, что нитродиеи **186** представляет собой смесь двух изомеров.

Наряду с нитрованием исходного диена **66** по β,β-дихлорвинильной группе параллельно протекает реакция окислительной деструкции, приводящая к образованию побочного продукта — 3-бром-2,3-дихлоракриловой кислоты (**187**).¹¹⁰

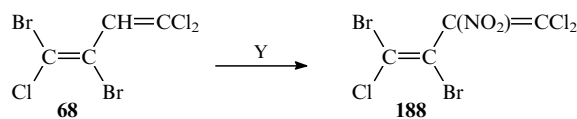


Недавно⁵⁴ было изучено нитрование диена **66** нитрующими смесями $\text{HNO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4$ и $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ в широком диапазоне концентраций и температур. Установлено, что оптимальными условиями для протекания процесса нитрования являются: температура 95–100°C, соотношение компонентов нитрующей смеси $\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (или $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$) — 10:1, соотношение диен:нитрующая смесь — 1:3 или 1:4. В этих условиях реакция завершается за 2–3 ч; выход нитродиеи **186** достигает 56% при нитровании смесью $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4$ и 58% при нитровании смесью $\text{HNO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4$.

При нитровании диена **66** в виде смеси Z- и E-форм в соотношении 1:3 образуется смесь изомеров нитродиеи **186** практически в таком же соотношении. Среди побочных продуктов этой реакции найдены β-бром-α,β-дихлоракролеин (выход 8%) и 3-бром-2,3-дихлоракриловая кислота (**187**).



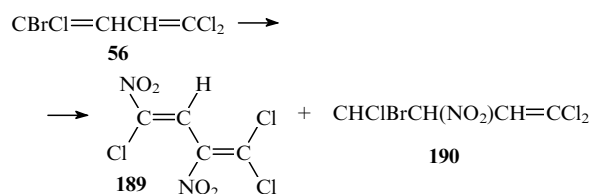
Аналогично протекают реакции нитрования и других пентазамещенных СГБ — 1,2-дибром-1,4,4-трихлор- (**68**) и 1,3-дибром-1,4,4-трихлор-1,3-бутадиенов (**70**) азотной кислотой или нитрующими смесями.⁵⁵ Так, при нитровании E-изомера диена **68** 55–60%-ной азотной кислотой, дымящей азотной кислотой и нитрующей смесью $\text{HNO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4$ получен (E)-2-нитро-3,4-дибром-1,1,4-трихлор-1,3-бутадиен (**188**).



Нитрующий реагент Y	T, °C	Выход 188 , %
55–60%-ная HNO_3	80–85	40
Дымящая HNO_3	20	45
$\text{HNO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4$	90–95	50

Нитрование диена **70** указанными выше реагентами в аналогичных условиях приводит к 2-нитро-1,3-дибром-1,4,4-трихлор-1,3-бутадиену с выходами 35, 43 и 48% соответственно.

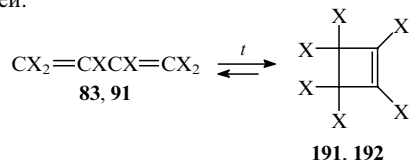
Иначе взаимодействует с азотной кислотой и нитрующими смесями 1-бром-1,4,4-трихлор-1,3-бутадиен (**56**), давая 1,3-динитро-1,4,4-трихлор-1,3-бутадиен (**189**). В этом случае нитрование проходит по двум направлениям: 1) замещение атома водорода в β,β-дихлорвинильной группе и 2) замещение атома брома в β,β-бромхлорвинильной группе. Другим продуктом реакции является 3-нитро-4-бром-1,1,4-трихлор-1-бутен (**190**). В оптимальных условиях (нитрующая смесь $\text{HNO}_3-\text{H}_3\text{PO}_4$ (10:1), 90–95°C, 2 ч) выходы 1,3-динитро-1,3-бутадиена **189** и нитробутена **190** составляют соответственно 18 и 40%.⁴⁹



По данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа диен **189** представляет собой Z-изомер и имеет практически плоскую s-транс-конфигурацию.^{111, 112}

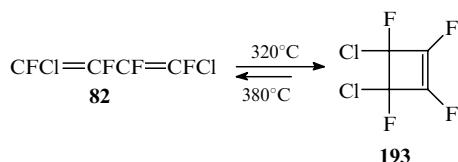
5. Реакции изомеризации

Выше было показано (см. раздел II.3), что доступные полигалогенциклобутены являются удобными исходными соединениями в синтезе некоторых СГБ. Еще в 1949 г. была осуществлена термическая циклизация гексафтор-1,3-бутадиена (**91**) при 150–180°C, приводящая к образованию гексафторциклобутена (**191**) и смеси димеров C_8F_{12} и тримеров $\text{C}_{12}\text{F}_{18}$.¹¹³ Позднее такие превращения были найдены и для гексахлор-1,3-бутадиена (**83**), при ректификации которого на колонке со стальной проволоочной насадкой получен гексахлорциклобутен (**192**).⁷ Изомеризация галогенбутадиенов в соответствующие циклобутены является обратимой реакцией.



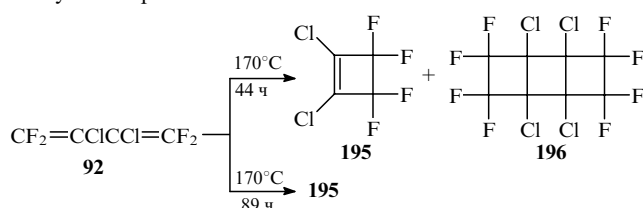
X = F (**91**, **191**), Cl (**83**, **192**).

Изомеризация СГБ изучена на примере 1,2,3,4-тетрафтор-1,4-дихлор-1,3-бутадиена (**82**) и 1,1,4,4-тетрафтор-2,3-дихлор-1,3-бутадиена (**92**). Показано, что при нагревании диена **82** при 250°C в запаянной стеклянной трубке образуется 3,4-дихлортетрафторциклобутен (**193**) с выходом 56%. При нагревании этого диена в платиновом тигле над активированным углем до 320°C выход бутена **193** достигает 74%. Обратный процесс (превращение циклобутена в диен) протекает при 380°C, причем с меньшей скоростью, поэтому в продуктах термообработки бутена **193** содержание бутадиена составляет лишь 14%.⁶⁴



При нагревании смеси *E,E*-, *E,Z*- и *Z,Z*-изомеров диена **82** в никелевой трубке при 330°C были выделены три продукта: 3,4-дихлор- (**193**), 1,4-дихлор- (**194**) и 1,2-дихлортетрафторциклобутены (**195**).⁹² Предполагается, что циклобутены **194** и **195** образуются за счет миграции двойной связи, катализируемой ионом фтора.¹¹⁴

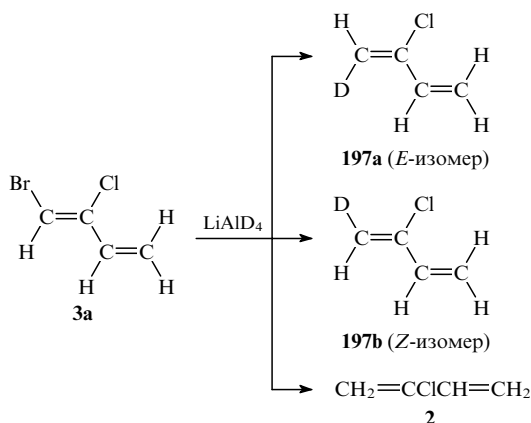
Нагревание диена **92** в запаянной стальной трубке до 170°C в течение 44 ч приводит лишь к частичному его превращению. Из реакции был возвращен непрореагировавший диен **92**, выделен 1,2-дихлортетрафторциклобутен (**195**) и в небольшом количестве неопределенные димеры, а также димер **196**.⁹⁷ Полная конверсия диена **92** в циклобутен **195** наступает через 89 ч.⁹⁷



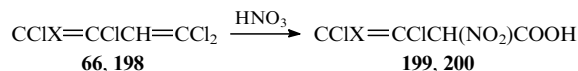
Высказано предположение,⁶⁴ что реакция диен $\rightleftharpoons$ циклобутен имеет общий характер для полигалогенсодержащих бутадиенов.

6. Другие реакции

Реакция восстановления СГБ изучена лишь на примере (*Z*)-1-бром-2-хлор-1,3-бутадиена (**3**). Показано, что восстановление *Z*-диена (**3a**) LiAlD_4 в эфире протекает с высокой стереоселективностью и приводит к образованию смеси (*E*)- (**197a**), (*Z*)-1-дейтеро-2-хлор-1,3-бутадиенов (**197b**) и 2-хлорбутадиена (**2**) в соотношении 94,2 : 2,2 : 3,6 соответственно.²⁵



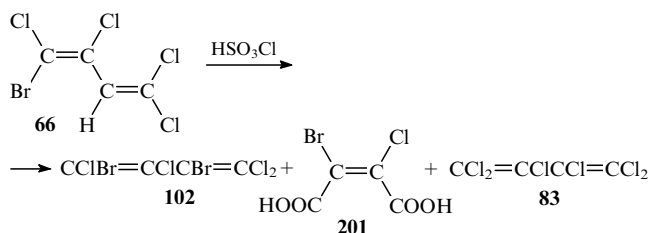
На примере взаимодействия 2*H*-пентахлор-1,3-бутадиена (**198**) с дымящей азотной кислотой было показано, что продуктом реакции является 2-нитро-3,4,4-трихлор-3-бутен-1-овая кислота (**199**), т.е. в реакцию вовлекается β,β-дихлорвинильная группировка диена **198** и происходит ранее неизвестная ее трансформация в группу $\text{CH}(\text{NO}_2)\text{COOH}$.¹¹⁵ Аналогичная реакция, приводящая с высоким выходом к образованию 2-нитро-4-бром-3,4-дихлор-3-бутен-1-овой кислоты (**200**), происходит и при взаимодействии дымящей азотной кислоты с 1-бром-1,2,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиеном (**66**).¹¹⁰



X = Cl (**198, 199**), Br (**66, 200**).

Необычно протекает взаимодействие *E*-изомера диена **66** с хлорсульфоновой кислотой. В оптимальных условиях (70–80°C, соотношение диен:кислота равно 1:2, 5 ч) в качестве основного продукта выделен (*E*)-1,3-дибром-1,2,4,4-тетрахлор-1,3-бутадиен (**102**) (выход 31%).

Кроме того, в продуктах реакции найдены бромхлор-малеиновая кислота (**201**) (выход 6%) и гексахлор-1,3-бутадиен (**83**) (выход ~2%). Образование диенов **102** и **83** возможно путем галогенирования исходного соединения **66** хлором и бромом, которые получают в реакции в результате деструкции и осмоления веществ. Кислота **201** является продуктом гидролиза диена **102**.



При использовании в реакции диена **66** в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров (1:1) диен **102** образуется также в виде двух изомерных форм в соотношении 1:1.⁷¹

IV. Заключение

Анализ литературных данных показывает, что синтезу смешанных галоген-1,3-бутадиенов уделяется постоянное внимание. К настоящему времени достаточно хорошо разработаны способы получения гексазамещенных хлорфтор- и хлорбромбутадиенов, несколько менее разработаны методы синтеза СГБ, содержащих от 2 до 5 атомов галогена в молекуле.

Большинство способов получения СГБ основаны на реакциях элиминирования доступных полигалогенбутенов и -бутанов, т.е. базируются на использовании и превращениях готовой углеродной цепи C_4 . В настоящее время разработаны новые методы синтеза СГБ в условиях межфазного катализа, что делает их получение более простым и эффективным.

Практически все синтезированные СГБ содержат два типа атомов галогена. В настоящее время существует удобная методика получения лишь одного представителя СГБ, содержащего три типа атомов галогена. К сожалению, до сих пор не получены СГБ с четырьмя различными атомами галогена (F, Cl, Br, I), которые можно было бы использовать в качестве удобных модельных объектов для изучения закономерностей протекания конкурирующих процессов нуклеофильного винильного замещения ($\text{S}_\text{N}\text{Vin}$) разных атомов галогена.

Превращения СГБ представлены в литературе в меньшей степени, тем не менее имеющиеся данные показывают, насколько перспективно применение СГБ для синтеза трудно- или вообще недоступных другими путями полифункциональных соединений.

Мы надеемся, что стимулом к дальнейшему развитию исследований в этой области послужит тот факт, что многие СГБ обладают широким спектром полезных свойств.

Литература

1. F.Krafft. *Chem. Ber.*, **10**, 801 (1876)
2. А.А.Петров. *Успехи химии*, **13**, 203 (1944)
3. *Methoden der Organischen Chemie. (Houben-Weil). Bd. V/1c. Teil 3.* Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970
4. Л.М.Коган. *Успехи химии*, **33**, 396 (1964)
5. Г.С.Григорян, А.Ц.Малхасян, Г.Т.Мартirosян. *Арм. хим. журн.*, **39**, 413 (1986)
6. С.Л.Энфиаджян, Л.А.Саркисян, В.А.Даниелян, С.Г.Мацоян. *Арм. хим. журн.*, **40**, 371 (1987)
7. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин. *Полихлор-1,3-бутадиены*. Наука и техника, Минск, 1991
8. Е.Б.Бадасян, Т.Н.Рахманькова. *Основы технологии хлоропренового каучука*. Химия, Москва, 1971
9. *Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения.* (Под ред. А.Н.Несмеянова, К.А.Кочешкова). Наука, Москва, 1973
10. Пат. 3046304 США; *Chem. Abstr.*, **58**, 11217 (1963)
11. Пат. 3907911 США; *Chem. Abstr.*, **84**, 18472 (1976)
12. Пат. 2745885 США; *Chem. Abstr.*, **51**, 1242 (1957)
13. Пат. 3218303 США; *Chem. Abstr.*, **64**, 3718 (1966)
14. А.А.Малама, Л.М.Калацкая, Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, Е.Е.Бусловская, Ю.А.Ольдекоп. *Микология и фитопатология*, **18**, 125 (1984)
15. Л.М.Калацкая, А.А.Малама. *Микробиология*, **55**, 618 (1986)
16. В.И.Поткин. Дис. д-ра хим. наук. ИФОХ АНБ, Минск, 1996
17. Пат. 3053815 США; *Chem. Abstr.*, **57**, 16830 (1962)
18. Пат. 3148175 США; *Chem. Abstr.*, **61**, 13508 (1964)
19. Л.М.Ягупольский, М.М.Кремлев. *Укр. хим. журн.*, **55**, 943 (1989)
20. P.S.Mulliken. *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 265 (1941)
21. E.Rutner, S.H.Bauer. *J. Phys. Chem.*, **68**, 1768 (1964)
22. E.Rutner, S.H.Bauer. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 298 (1960)
23. А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **13**, 108 (1943)
24. А.А.Петров, В.О.Бабаян. *Журн. общ. химии*, **34**, 2633 (1964)
25. F.-G.Klämer, B.Krawczyk, V.Ruster, U.K.Deiters. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7646 (1994)
26. Н.А.Папазян, С.П.Авагян, Г.М.Мкрян. *Арм. хим. журн.*, **38**, 433 (1985)
27. Э.Е.Каплянян, Р.Х.Айрапетян, Э.С.Восканян. *Арм. хим. журн.*, **42**, 385 (1989)
28. Ю.Ф.Сиголаев, Ю.Н.Шматов, Б.И.Ионин, Ю.И.Порфирьев, В.О.Рейхсфельд. *Журн. орг. химии*, **14**, 27 (1978)
29. Г.М.Мкрян, Р.Х.Айрапетян, А.А.Погосян, Э.М.Айвазян. *Арм. хим. журн.*, **34**, 242 (1981)
30. Р.А.Казарян, Э.Е.Каплянян, Н.А.Папазян, Г.М.Мкрян. *Арм. хим. журн.*, **33**, 922 (1980)
31. P.Tarrant, M.R.Lilyquist, J.A.Attaway. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 944 (1954)
32. Пат. 2749376 США; *Chem. Abstr.*, **51**, 1241 (1957)
33. H.Muramatsu, Y.Iwata, K. Inukai. *Kogyo Kagaku Zasshi*, **68**, 2279 (1965); *Chem. Abstr.*, **64**, 15723 (1966)
34. L.B.Wakefield. *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2363 (1951)
35. G.P.Gambaretto. *Chim. Ind. (Milan)*, **55**, 18 (1973)
36. G.P.Gambaretto, M.Napoli. *J. Fluor. Chem.*, **7**, 569 (1976)
37. Пат. 2725411 США; *Chem. Abstr.*, **52**, 2885 (1958)
38. E.J.Heiba. *J. Org. Chem.*, **31**, 776 (1966)
39. В.О.Бабаян, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **1**, 421 (1965)
40. А.А.Bothner-By, D.Jung. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2342 (1968)
41. E.A.Braude. *Experimentia*, **11**, 457 (1955)
42. А.А.Bothner-By, D.F.Koster. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2351 (1968)
43. J.D.Park, J.Abramo, M.Hein, D.N.Gray, J.R.Lacher. *J. Org. Chem.*, **23**, 1661 (1958)
44. M.Van Der Puy. *J. Fluor. Chem.*, **81**, 187 (1997)
45. P.Tarrant, J.P.Tandon. *J. Org. Chem.*, **34**, 864 (1969)
46. A.Roedig, V.Kimmel, W.Lippert, B.Heinrich. *Liebigs Ann. Chem.*, **106** (1972)
47. K.O.Hartman, G.L.Carlson, R.E.Witkowski, W.G.Fateby. *Spectrochim. Acta, Part A*, **24**, 157 (1968)
48. А.А.Геворкян, А.А.Манукян, П.И.Казарян, С.М.Косьян, Ш.О.Баданян. *Арм. хим. журн.*, **27**, 573 (1974)
49. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук*, (3), 76 (1993)
50. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Л.Ю.Тычинская, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **29**, 254 (1993)
51. Пат. 3020267 США; *Chem. Abstr.*, **56**, 13072 (1962)
52. Е.Е.Бусловская, Р.В.Кабердин, Ю.А.Ольдекоп. В кн. *Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов. (Тез. докл. III Всесоюз. науч. конф.)*. Баку, 1981. С. 338
53. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, Е.Е.Бусловская, И.А.Шингель. *Журн. орг. химии*, **15**, 691 (1979)
54. В.И.Поткин, В.И.Гоголинский, Н.И.Нечай, В.А.Запольский, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **31**, 1816 (1995)
55. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **30**, 1452 (1994)
56. P.Tarrant, M.R.Lilyquist. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3640 (1955)
57. М.М.Кремлев, Л.И.Моклячук, Ю.А.Фиалков, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **20**, 1162 (1984)
58. М.М.Кремлев, П.Г.Чередниченко, Л.И.Моклячук, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **25**, 2582 (1989)
59. W.T.Miller. In *Preparation, Properties, and Technology of Fluorine and Organic Fluorocompounds*. (Eds C.Slessor, S.R.Schram). McGraw-Hill, New York, 1951. P. 670
60. Пат. 2668182 США; *Chem. Abstr.*, **49**, 2478 (1955)
61. J.Murray. *J. Chem. Soc.*, 1884 (1959)
62. М.М.Кремлев, Л.И.Моклячук, Ю.А.Фиалков, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **19**, 919 (1983)
63. Пат. 856145 Германия. *Chem. Abstr.*, **47**, 6435 (1953)
64. R.N.Haszeldine, J.E.Osborne. *J. Chem. Soc.*, 3880 (1955)
65. P.Bladon, D.W.Sharp, J.M.Winefield. *Spectrochim. Acta*, **22**, 343 (1966)
66. A.H.Fainberg, W.T.Miller. *J. Org. Chem.*, **30**, 864 (1965)
67. G.Szasz, N.Sheppard. *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 358 (1953)
68. C.H.Chang, A.L.Andreassen, S.H.Bauer. *J. Org. Chem.*, **36**, 920 (1971)
69. Пат. 2716141 США; *Chem. Abstr.*, **50**, 7852 (1956)
70. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, Ю.Н.Жидков. *Журн. орг. химии*, **14**, 1106 (1978)
71. Н.И.Нечай, В.И.Поткин, П.В.Курман, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **34**, 1313 (1998)
72. S.A.Mitchenko, V.P.Ananikov, I.P.Beletskaya. *Mendeleev Commun.*, 130 (1997)
73. R.A.Jacobson, W.H.Carothers. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4667 (1933)
74. А.А.Петров, Ю.И.Порфирьева. *Журн. общ. химии*, **29**, 2830 (1959)
75. Ю.Н.Шматов, Ю.И.Порфирьева, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **12**, 305 (1976)
76. A.J.Bridges, J.W.Fischer. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 445 (1983)
77. A.J.Bridges, J.W.Fischer. *J. Org. Chem.*, **49**, 2954 (1984)
78. Л.А.Дорофеева, Ю.И.Порфирьева, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **9**, 449 (1973)
79. К.А.Кургиян, Р.Г.Карапетян, Г.А.Чухаджян. *Арм. хим. журн.*, **27**, 661 (1974)
80. F.Straus, L.Kollek, W.Heyn. *Chem. Ber.*, **63**, 1868 (1930)
81. F.Straus, L.Kollek, H.Hauptmann. *Chem. Ber.*, **63**, 1886 (1930)
82. Пат. 2928865 США; *Chem. Abstr.*, **54**, 18393 (1960)
83. J.L.Anderson, R.E.Putnam, W.H.Sharkey. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 382 (1961)
84. M.G.Barlow, M.W.Crawley, R.N.Haszeldine. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 122 (1980)
85. J.Holoch, W.Sundermeyer. *Chem. Ber.*, **119**, 269 (1986)
86. Р.А.Беккер, В.Я.Попкова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2546 (1980)
87. С.М.Иванова, Н.В.Землянская, Ю.А.Бойков, Г.В.Волков, В.Г.Барабанов, К.А.Вьюнов, А.И.Гинак. *Журн. общ. химии*, **56**, 357 (1986)
88. C.Raulet, E.Lewas. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **270**, 1467 (1970)
89. C.Raulet, E.Lewas. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2598 (1971)
90. G.Köbrich, H.Büther. *J. Organometal. Chem.*, **18**, 117 (1969)
91. Yu.M.Pustovit, P.J.Ogojko, V.P.Nazaretian, A.B.Rozhenko. *J. Fluorine Chem.*, **69**, 231 (1994)
92. G.Camaggi, S.F.Campbell, D.R.A.Perry, R.Stephens, J.C.Tatlow. *Tetrahedron*, **22**, 1755 (1966)
93. Пат. 758250 Италия; *Chem. Abstr.*, **68**, 77946 (1968)

94. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **30**, 1368 (1994)
95. S.D.Chepick, G.G.Belen'kii, V.A.Petrov, L.S.German. *J. Fluorine Chem.*, **65**, 223 (1993)
96. В.А.Петров, В.В.Бардин, Г.Г.Фурин, А.А.Авраменко, М.В.Галахов, В.А.Красильников, А.И.Карелин, П.П.Тушин, Г.Г.Якобсон. *Журн. орг. химии*, **23**, 43 (1987)
97. Пат. 2729613 США; *Chem. Abstr.*, **50**, 11365 (1956)
98. В.А.Петров, С.Д.Чепик, Г.Г.Беленький, Л.С.Герман. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1430 (1990)
99. A.J.Bridges, J.W.Fischer. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 447 (1983)
100. R.Boese, A.Naas, T.Hess. *Chem. Ber.*, **126**, 1529 (1993)
101. A.Gorgues. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **278**, 287 (1974)
102. A.Gorgues, A.Le Coq. *Bull. Soc. Chim. Fr., Part 2*, 125 (1976)
103. G.Köbrich, H.Büttner. *Tetrahedron*, **25**, 883 (1969)
104. G.Köbrich, H.Büttner. *Tetrahedron*, **25**, 2223 (1969)
105. М.М.Кремлев, Л.И.Моклячук, Ю.А.Фиалков, Н.В.Игнатьев, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **21**, 769 (1985)
106. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, В.А.Запольский. *Успехи химии*, **66**, 919 (1997)
107. Р.В.Кабердин, В.И.Поткин, Ю.А.Ольдекоп. *Докл. АН СССР*, **300**, 1133 (1988)
108. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Н.И.Нечай, Р.В.Кабердин, М.С.Певзнер. *Журн. орг. химии*, **33**, 1541 (1997)
109. В.А.Запольский, В.И.Поткин, Н.И.Нечай, Р.В.Кабердин, М.С.Певзнер. *Журн. орг. химии*, **33**, 1715 (1997)
110. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин, Е.Е.Бусловская. *Журн. орг. химии*, **15**, 1321 (1979)
111. В.И.Поткин, В.М.Зеленковский, В.А.Запольский, И.А.Шингель, Р.В.Кабердин. *Весті АН Беларусі. Сер. хімі. навук*, (2), 71 (1995)
112. В.И.Поткин, А.С.Ляхов, В.А.Запольский, А.А.Говорова, Р.Р.Кабердин. *Докл. АН Беларусі*, **40**, 78 (1996)
113. M.Prober, W.T.Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 598 (1949)
114. W.J.Feast, R.Stephens. *J. Chem. Soc.*, 3502 (1965)
115. Ю.А.Ольдекоп, Р.В.Кабердин. *Журн. орг. химии*, **11**, 295 (1975)

SYNTHESIS AND REACTIONS OF MIXED HALO-1,3-BUTADIENES

R.V.Kaberdin, V.I.Potkin, V.A.Zapolskii

*Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus
13, Ul. Surganova, 220072 Minsk, Belarus, Fax + 37(517)284-1679*

Published data on the methods of synthesis of mixed halo-1,3-butadienes are surveyed and systematised. Primary attention is devoted to the synthesis of compounds having practical importance. The chemical transformations of mixed halo-1,3-butadienes are considered and wide opportunities for employment of these substances in the synthesis of various valuable difficultly accessible polyfunctional compounds are shown.

Bibliography — 115 references.

Received 2nd March 1999