

УДК 547.245; 547.246

БРОМИРОВАНИЕ И ИОДХЛОРИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНОВ

А.А. Селина, С.С. Карлов, Г.С. Зайцева

(кафедра органической химии)

Обсуждены литературные данные по реакциям бромирования и иодхлорирования ацетиленов. Приведены результаты исследования реакций галогенирования элемент(Si, Ge, Sn)замещенных фенилацетиленов.

К настоящему времени в литературе накоплено довольно большое количество работ, предметом исследования которых является получение вицинальных 1,2-дигалогеналкенов. Этот класс соединений интересен прежде всего с точки зрения синтеза, что связано с широкими возможностями дальнейшей функционализации молекул путем замещения атома галогена. Важным является их потенциал в широко используемых в настоящее время в органическом синтезе реакциях кросс-сочетания. В случае 1-iod-2-хлоралкенов, благодаря существенному различию энергий связей C–Cl и C–I, такая замена может быть произведена селективно.

1. РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ

1.1. Бромирование ацетиленов молекулярным бромом

В большинстве ранних работ проведено исследование взаимодействия брома с ацетиленами в уксусной кислоте. Выбор такого растворителя можно объяснить возможностью непосредственного сравнения полученных результатов с данными по бромированию олефинов, электрофильное присоединение брома к которым было достаточно хорошо изучено к тому времени. Позже в литературе появились сообщения о проведении реакций ацетиленов с

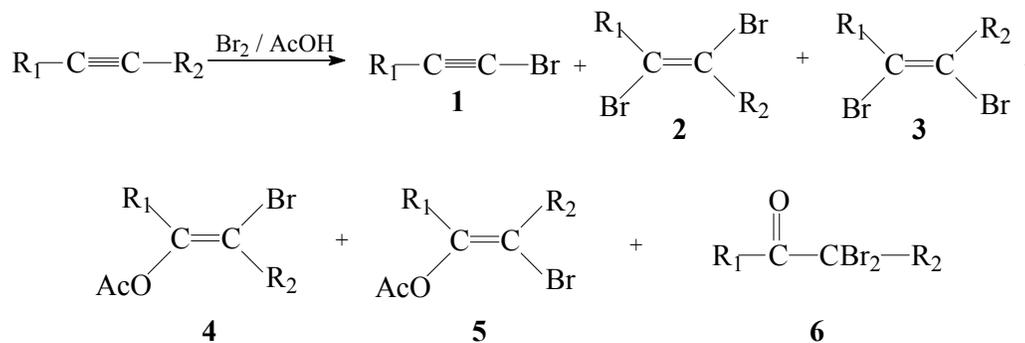
Br_2/MeOH , $\text{Br}_2/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Br}_2/\text{CHCl}_3$, $\text{Br}_2/\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. Роль растворителя заключается в нуклеофильной сольватации, способствующей разделению зарядов в образующемся переходном состоянии, и в избирательной электрофильной сольватации уходящего бромид-иона, причем последняя вносит более значительный вклад в общее участие растворителя [1]. Выяснилось, что переход от менее полярного к более полярному растворителю сопровождается значительным возрастанием скорости взаимодействия независимо от характера заместителей при тройной связи [1, 2]. Кроме того, природа растворителя существенно влияет не только на легкость, но и на направление процесса бромирования, поэтому имеет смысл рассматривать закономерности протекания этой реакции в каждом отдельном случае.

1.1.1. Взаимодействие ацетиленов с Br_2 в уксусной кислоте

Как показано на схеме 1, взаимодействие брома с замещенными ацетиленами в уксусной кислоте может приводить к образованию в общем случае шести соединений [3, 4].

Бромацетилен **1** получается только в случае терминальных алкинов, т.е. при $\text{R}_2 = \text{H}$. Бромацетаты **4**

С х е м а 1



и **5** образуются региоспецифично в соответствии с правилом Марковникова, так что для производных фенилацетилена наблюдается образование только 1-ацетокси-1-фенилпродуктов. Стереохимия соединений **2** и **3** устанавливалась на основании их дипольных моментов с учетом того, что эта величина для *цис*-изомера имеет гораздо более высокое значение, чем для *транс*-изомера. Дибромкетон (**6**) образуется в результате бромирования бромацетатов **4** и **5** и поэтому может рассматриваться как вторичный продукт реакции.

Все соединения образуются в условиях кинетического контроля, поскольку в контрольных экспериментах в условиях реакции не наблюдалось изомеризации или дальнейших превращений 1,2-дибромпроизводных с образованием бромацетатов или тетрабром-производных.

Состав и процентное соотношение продуктов реакции зависят в первую очередь от строения исходных ацетиленов. Для фенилацетилена и метилфенилацетилена наблюдается нестереоспецифичное образование дибромидов **2** и **3** с преобладанием *транс*-изомера, а также образование большого количества (14–31% в зависимости от концентрации брома и ацетилена) продуктов **4**, **5**, **6** [4]. Добавление к раствору LiClO_4 мало влияет на соотношение *транс*- и *цис*-дибромидов в этих соединениях.

Нужно отметить особенное поведение в тех же условиях 4-метилфенилацетилена. При том что бром, как и в случае фенилацетилена и метилфенилацетилена, присоединяется нестереоспецифично с образованием примерно одинаковых количеств *транс*- и *цис*-изомеров (56:44), 4-метилфенилацетилен вообще не дает продуктов внедрения растворителя и продукта элиминирования **1**. Кроме того, добавление LiClO_4 заметно изменяет соотношение *транс*- и *цис*-дибромалкенов в пользу *цис*-изомера (56:44 меняется на 42:58 при добавлении 0,1M LiClO_4).

Результаты, полученные для алкилацетиленов, существенно отличаются от вышеописанного поведения фенилацетиленов. При бромировании как 3-гексина, так и 1-гексина происходит образование только *транс*-дибромидов. Это согласуется с результатами работ [5, 6], где сообщается, что обработка бромом самого ацетилена, пропина, 3-гидроксипропина и 3-гидрокси-3-метилбутина дает исключительно продукты *транс*-присоединения в условиях, благоприятствующих протеканию реакции по ионному механизму.

Помимо строения ацетиленов значительное влияние на соотношение продуктов реакции может ока-

зывать состав среды. Так, при добавлении солей, содержащих бромид-ион (в частности, при добавлении LiBr), в случае фенилзамещенных ацетиленов наблюдается заметное снижение (вплоть до полного исчезновения) количества бромацетатов и сильное увеличение (до 97–99%) количества *транс*-дибромидов [3–7].

Строение ацетиленов оказывает существенное влияние не только на стереохимию образующихся соединений, но и на скорость электрофильного присоединения брома к тройной связи. Зависимость между структурой и реакционной способностью алкинов детально обсуждается в работе [8], в которой для ацетилена и 16 его производных изучена кинетика бромирования в уксусной кислоте при 25°C. Полученные данные показали, что замещение одного атома водорода в ацетилене на алкильную группу приводит к увеличению скорости реакции в 13–68 раз в зависимости от вводимого заместителя. Замещение обоих атомов водорода ведет, как правило, к дальнейшему повышению скорости бромирования. Обратная тенденция наблюдается лишь в случаях ди(*трет*-бутил)ацетилена и дифенилацетилена. Влияние замещения второго атома водорода в ацетилене на вторую *трет*-бутильную группу, приводящего к уменьшению скорости реакции, приписывается возникновению стерических препятствий, а аналогичное замедление процесса в случае дифенилацетилена по сравнению с фенилацетиленом может быть обусловлено отрицательным индуктивным эффектом второй фенильной группы толана.

Хотя в одной из первых работ [9] отмечается, что ацетиленовые соединения, содержащие заместители с выраженными –I- и –M-эффектами, могут присоединять бром по нуклеофильному механизму, тем не менее бромирование большинства ацетиленов в уксусной кислоте является электрофильным процессом [3–6, 8–10] и протекает по ионному механизму. Этот механизм включает по меньшей мере две стадии: 1) образование заряженного интермедиата, строение которого определяется природой заместителей при тройной связи, 2) взаимодействие этого интермедиата с нуклеофилом, ведущее к образованию продуктов реакции.

Изначально считалось, что переходное состояние, из которого в дальнейшем образуется интермедиат, различно для алкил- и фенилзамещенных ацетиленов. Это предположение подтвердилось данными по реакционной способности алкинов и стереохимии конечных продуктов.

Кинетическое уравнение рассматриваемого процесса содержит члены как первого, так и второго порядка по бромю [3, 4, 8, 9]. Это означает, что механизм реакции может включать как бимолекулярное, так и тримолекулярное переходные состояния, вклад каждого из которых определяется концентрацией брома в растворе.

$$-d[\text{Br}_2]/dt = k_2[\text{A}][\text{Br}_2] + k_3[\text{A}][\text{Br}_2]^2.$$

Ниже приведено более подробное описание возможных механизмов взаимодействия брома с тройной связью ацетиленов [4].

1. Механизм электрофильного присоединения брома к фенилацетиленам

Предполагается, что в случае бромирования фенилацетиленов лимитирующей стадией является образование открытого винильного катиона **8**, протекающее через переходное состояние **7** (схема 2).

Это предположение находится в соответствии с кинетическими данными, представленными в работе [8], откуда следует, что скорость бромирования слабо меняется в результате замещения атома водорода при тройной связи в фенилацетилене на метильную или этильную группу. Иными словами, влияние β-заместителей на образование катиона, стабилизированного фенильной группой, весьма мало. Это позволяет сделать вывод о том, что в переходном состоянии ацетиленовый атом углерода C-2 имеет очень маленький положительный заряд, что хорошо согласуется со структурой открытого винильного катиона.

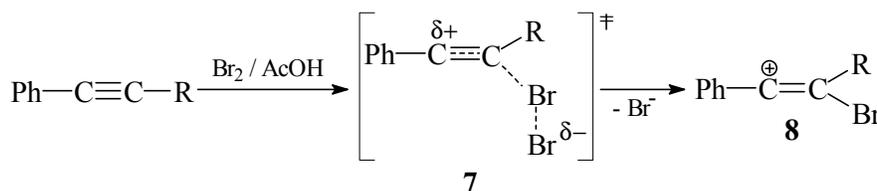
В связи с возросшим к концу 60-х – началу 70-х годов интересом к строению, реакционной способности и стабильности винильных катионов были получены данные, из которых следует, что линейные структуры типа **8** с sp-гибридизацией при катионном центре являются более предпочтительными, чем любая из изогнутых структур **9a** или **9b** с sp²-гибридизацией (схема 3).

Это подтверждается теоретическим расчетом молекулярных орбиталей, показавшим, что изогнутая форма менее стабильна, чем линейная, на ~50–60 ккал/моль. Такие результаты дают возможность предположить, что для реакций, в которых винильный катион образуется по соседству с фенильным заместителем, фенильное кольцо непосредственно сопряжено с вакантной p-орбиталью на α-углеродном атоме, как в **10a**, а не с оставшейся π-связью винильной системы, как в **10b** (схема 4).

Механизм, предполагаемый для процесса с кинетикой третьего порядка, включает образование тримолекулярного переходного состояния **11**, в котором вторая молекула брома выступает в роли катализатора, содействующего гетеролитическому разрыву связи Br–Br (схема 5).

Из приведенных схем видно, что интермедиат **8**, из которого получают продукты реакции, является одним и тем же как для бимолекулярного, так и для тримолекулярного процесса. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, согласно которым варьирование концентрации брома в широких пределах не приводит к изменению процентно-

С х е м а 2



С х е м а 3

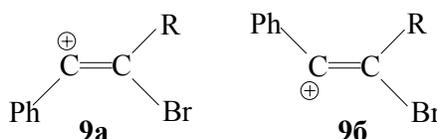


Схема 4

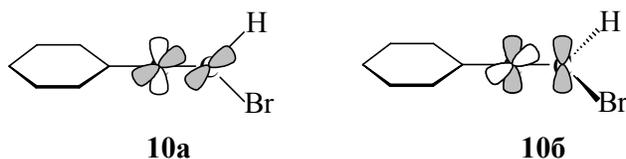


Схема 5

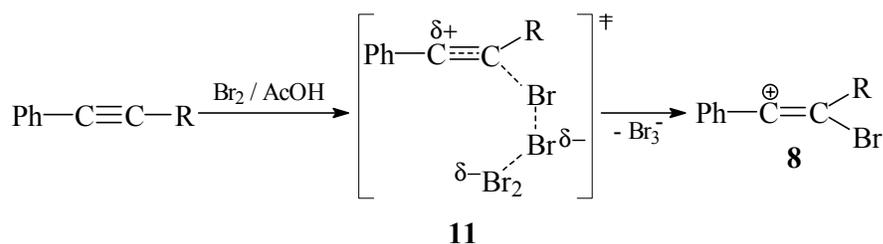
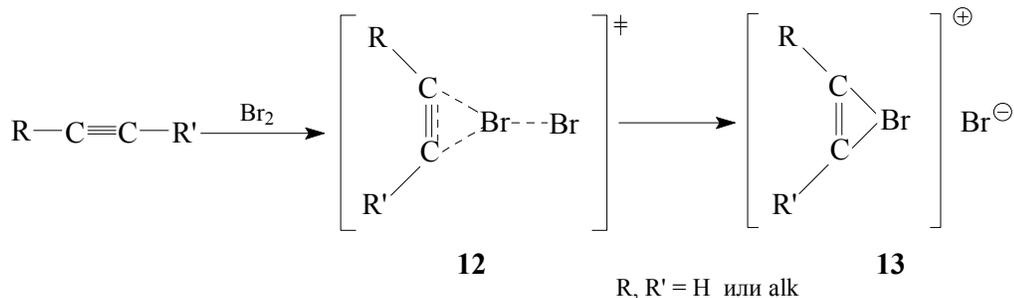


Схема 6



го соотношения продуктов реакции (в пределах ошибки эксперимента). Другими словами, оба процесса ведут к одному и тому же распределению продуктов бромирования.

Во второй быстрой стадии винильный катион нестереоспецифично реагирует либо с бромид-ионом, либо с растворителем – уксусной кислотой, давая соответственно 1,2-дибромид или бромацетат с *цис*- или *транс*-конфигурацией.

2. Механизм электрофильного присоединения брома к алкилацетиленам

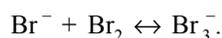
Как показано на схеме 6, в случае алкилацетиленов стадией, определяющей скорость всего процесса, является протекающее через мостиковое переходное состояние (12) образование циклического бромирениевого иона (13).

Существует несколько факторов, свидетельствующих в пользу такого интермедиата. В работах [11, 12] отмечается, что алкилвинильные катионы менее стабильны, чем фенилвинильные, поэтому в случае алкилзамещенных ацетиленов участие брома в делокализации положительного заряда является более предпочтительным. Более отрицательное значение энтропии активации для 3-гексина (–40 э.е.) по сравнению с фенилацетиленами (–30 э.е.) отвечает более упорядоченному переходному состоянию. Наконец, из кинетических данных по бромированию алкилзамещенных ацетиленов можно сделать вывод о том, что в переходном состоянии положительный заряд равномерно распределен по обоим ацетиленовым атомам углерода, что также отвечает мостиковой структуре.

Во второй быстрой стадии бромирования ион стереоспецифично взаимодействует с бромид-ионом, давая исключительно *транс*-дибромид; это вполне соответствует наблюдаемому на опыте отсутствию продуктов *цис*-присоединения и образованию почти со 100%-й стереоспецифичностью *транс*-продукта присоединения брома.

3. Механизм бромирования ацетиленов в присутствии бромида лития

При добавлении бромид-иона в растворе происходит образование трибромид-аниона, и между этими ионами устанавливается равновесие:

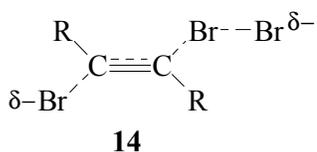


Этот процесс приводит к понижению концентрации свободного брома в растворе, поэтому в присутствии бромида лития взаимодействие ацетилена с молекулярным бромом по бимолекулярному механизму вносит лишь незначительный вклад в суммарный результат реакции.

Теоретически возможны два пути протекания реакции в рассматриваемых условиях: атака молекулярным бромом, катализируемая бромид-ионом, и прямая электрофильная атака трибромид-анионом. Эти два процесса описываются одним и тем же уравнением для скорости реакции и поэтому являются кинетически неразличимыми. Однако, по мнению авторов работ [3, 4], результаты исследования бромирования ряда фенилзамещенных ацетиленов в уксусной кислоте ясно указывают, что в случае ацетиленов процесс, катализируемый бромид-ионом, более вероятен.

Как показано на схеме 7, этот процесс протекает в соответствии с механизмом тримолекулярного электрофильного присоединения $\text{A}_\text{E}3$ через переходное состояние (14).

Схема 7



В пользу такого переходного состояния свидетельствуют полная *транс*-стереоспецифичность образования 1,2-дибромидов и заметное уменьшение количества бромацетата при добавлении к раствору солей, содержащих бромид-ион. В то же время наблюдаемые изменения состава продуктов реакции было бы сложно объяснить исходя из

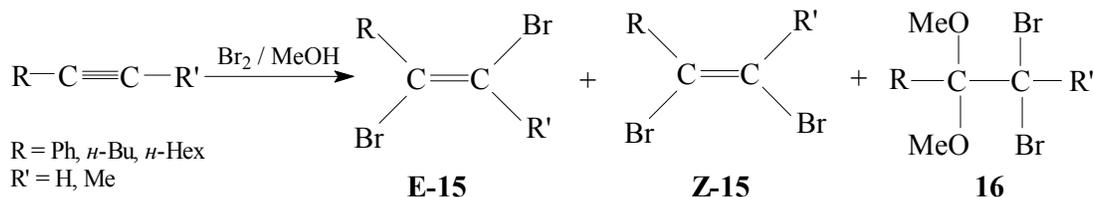
прямой электрофильной атаки субстрата трибромид-ионом.

Принимая во внимание различное строение переходных состояний (7) и (14) для прямой электрофильной атаки молекулярным бромом и атаки, катализируемой бромид-ионом, следует ожидать определенных отличий в закономерностях влияния заместителей на реакционную способность ацетиленов. Переходное состояние (14) подразумевает синхронное образование связи как с электрофилом (Br_2), так и с нуклеофилом (Br^-). Можно предположить, что с увеличением электронодонорности заместителя в фенильном кольце образование связи между электрофилом и субстратом будет опережать образование связи между нуклеофилом и субстратом, поскольку более предпочтительным является возникновение положительного заряда на α -углеродном атоме. Для электроноакцепторных заместителей, наоборот, раньше происходит образование связи нуклеофил-субстрат. Таким образом, оба типа заместителей должны ускорять реакцию. К сожалению, анализ экспериментальных данных вызывает некоторые сомнения по поводу правильности таких рассуждений, поскольку во всем диапазоне исследованных заместителей (4-Мe, 3,4-бензо, 4-фтор, 4-бром, 3-хлор) минимум реакционной способности не был достигнут.

1.1.2. Бромирование ацетиленов бромом в спиртах

В работе [13] сообщается, что бромирование 1-гексина приводит к получению с высоким выходом только соответствующего 1,2-дибромпроизводного, независимо от того, проводится ли реакция в CCl_4 или в метаноле. Позже авторы [14] опровергли данное утверждение, подробно изучив взаимодействие ряда замещенных ацетиленов с эквимолярным количеством брома при комнатной температуре в среде метанола. Показано (схема 8), что результатом реакции является образование с высокими выходами (от 52 до 79%) дибромдиметоксиалканов (16), в то время как изомерные дибромалкены (15) образуются лишь в незначительных количествах (от 0 до 37% в зависимости от условий реакции и природы заместителей при тройной связи). Установлено, что понижение температуры до -60°C , использование двукратного избытка брома, а также увеличение количества растворителя не приводит к значительным изменениям в соотношении продуктов реакции.

Отсутствие бромметоксиалкенов, вероятно, связано с тем, что эфиры енолов являются более реакци-



онноспособными по отношению к электрофильному присоединению, чем исходные ацетилены.

Замена метанола этиловым спиртом приводит к ощутимому увеличению количества E-(15) (от 7 до 13% для фенилацетилена) и заметному уменьшению количества соединения (16) (от 79 до 39% для фенилацетилена). При использовании в качестве растворителя изопропанола или *трет*-бутилового спирта единственными продуктами реакции являются изомерные дибромалкены (15). Проведение рассматриваемой реакции в этиленгликоле приводит к тому, что атака второй алкоксильной группы спирта осуществляется внутримолекулярно и для фенилацетилена наблюдается образование лишь 2-(дибромметил)-2-фенил-1,3-диоксолана. Дибромалкены (15) в этих условиях получают в следовых количествах.

1.1.3. Бромирование ацетиленов бромом в галогеналканах

В работе [15] обсуждается стереохимия взаимодействия ряда ацетиленов с молекулярным бромом в хлороформе в условиях кинетического и термодинамического контроля.

Как показано на схеме 9, в качестве продукта реакции в этом случае образуется смесь двух изомерных дибромалкенов (17). Реакция протекает почти количественно в случае R = Ph и с хорошим выходом при R = alk. Соотношение изомеров, как и в предыдущих случаях, сильно зависит от условий проведения процесса.

Условия кинетического контроля реализуются при сравнительно небольшой продолжительности проведения реакции, относительно низких температурах и при использовании эквимолярных количеств брома и ацетилена. В этих случаях почти все ацетилены дают главным образом *транс*-дибромид. Исключение составляет лишь *трет*-бутилфенилацетилен, для которого селективное *цис*-присоединение приводит к образованию *цис*-дибромид в качестве

основного или единственного продукта реакции. Большая продолжительность реакции, более высокая температура и более высокое молярное соотношение брома и ацетилена отвечают условиям термодинамического контроля и приводят к увеличению доли *цис*-изомера, не оказывая при этом заметного влияния на общий выход продукта. Для *трет*-бутилфенилацетилена наблюдается обратный переход первоначально образующегося *цис*-изомера в *транс*-изомер, а в случае изопропилфенилацетилена при смене кинетического контроля реакции на термодинамический существенных изменений в соотношении изомеров не происходит.

Установлено, что термодинамически равновесная смесь изомерных дибромалкенов, как правило, образуется через 48 ч при использовании 10-кратного избытка Br₂, хотя в отдельных случаях достаточно лишь небольшого его избытка. Эти экспериментальные данные согласуются с известным фактом изомеризации дигалогеналкенов под действием брома как катализатора [15–17].

Термодинамически равновесная смесь изомеров в случае алкилфенилацетиленов может быть также легко получена при облучении реакционной смеси ультрафиолетовым светом, даже если бром взят в эквимолярном количестве по отношению к ацетилену. Этот метод нельзя использовать для алкилацетиленов и диалкилацетиленов из-за слишком низкого выхода продуктов реакции. Однако термодинамически контролируемое соотношение изомеров для этих ацетиленов все-таки можно получить путем облучения УФ-светом хлороформного раствора уже выделенных соединений (17). В каждом случае равновесные смеси продуктов реакции образуются после облучения в течение 30 мин при комнатной температуре смесей *цис*- и *транс*-изомеров любого состава; суммарный выход исходных соединений составляет более 80%. Высказано

Схема 9

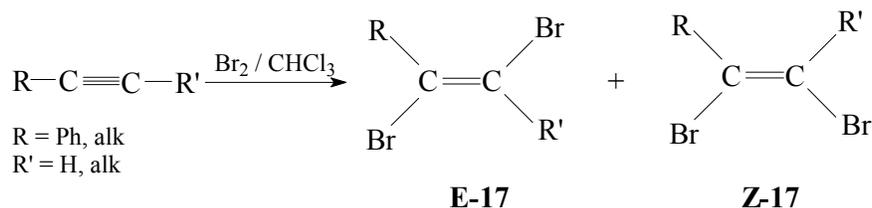
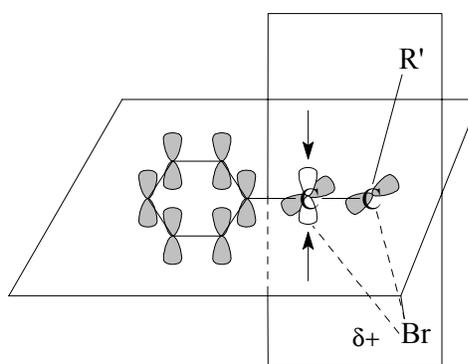


Схема 10



18

предположение, что бромирование ацетиленов молекулярным бромом протекает через образование реакционноспособного интермедиата (18), представляющего собой открытый винильный катион, в котором бром слабо взаимодействует с бензильным атомом углерода (схема 10).

Такой вывод о взаимодействии брома с соседним карбокатионным центром был сделан из анализа экспериментальных данных, согласно которым стереоспецифичность образования *транс*-изомера в случае фенилацетиленов закономерно понижается при галогенировании иодом, бромом и хлором. Это объясняется уменьшением степени взаимодействия в ряду $\text{I} \gg \text{Br} > \text{Cl}$. Если в случае иода образуется циклический ион иодония, то в случае брома получается открытый винильный катион, в котором бром лишь слабо взаимодействует с соседним атомом углерода, а при галогенировании хлором интермедиат представляет собой почти полностью открытый винильный катион.

Причиной довольно необычной высокой *цис*-стереоспецифичности галогенирования *трет*-бутилфе-

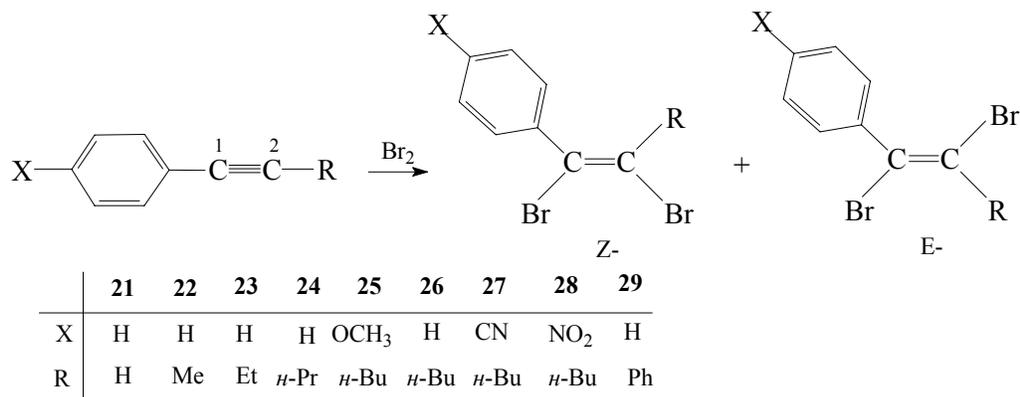
нилацетилена может быть тот факт, что атака аниона должна происходить в плоскости, которая содержит громоздкую *трет*-бутильную группу.

В ходе исследования взаимодействия ряда ацетиленов $\text{RC}\equiv\text{CH}$ (19) ($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Br}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3, \text{COOCH}_3$) с бромом, адсорбированным на поверхности графита, выяснилось [16, 17], что присутствие графита приводит к стереоселективному бромированию с образованием с высоким выходом (95%) *транс*-1,2-дибромалкенов (20). Соотношение E/Z-(20)-изомеров в этом случае практически не зависит от условий реакции. Авторы полагают, что графит подавляет изомеризацию E-дибромидов в Z-дибромид.

В работе [18] описано бромирование ряда замещенных ацетиленов (21)–(29) молекулярным бромом в среде 1,2-дихлорэтана. В результате реакций были получены соответствующие 1,2-дибромпроизводные в общем случае в виде смеси двух изомеров с E- и Z-конфигурацией (схема 11).

Зависимость распределения продуктов от концентрации реагентов может быть исключена на основа-

Схема 11



нии результатов, полученных для соединения (24): варьирование концентраций реагентов на два порядка не привело к каким-либо значительным изменениям в соотношении E/Z.

Сообщается, что бром присоединяется к алкинам (27), (28), и к 2-гексину (30) стереоспецифично, давая *транс*-дибромид (таблица). Это согласуется с образованием в процессе реакции мостикового бромирениевого катиона. Следует отметить, что для (27) и (30) найдены положительные значения кажущейся энергии активации. Стереоселективным присоединение брома оказалось для соединения (25) (95% *транс*-изомера). При бромировании всех других алкинов наблюдалось образование смеси *цис*- и *транс*-дибромалкенов с преобладанием *транс*-продукта. Присутствие обоих изомеров среди продуктов реакции при бромировании (21)–(24) и (26) указывает на образование открытых винильных катионов в качестве интермедиатов реакции. Для всех соединений, приводящих к смесям изомеров, были найдены отрицательные значения кажущейся энергии активации.

При бромировании дифенилацетилена (29), несмотря на положительную энергию активации, образуется смесь E- и Z-продуктов, свидетельствующая о протекании реакции через открытый интермедиат. Кроме стерического и электронного воздействия второго фенильного заместителя, причинами такого нестереоселективного присоединения могут быть следующие два фактора. Во-первых, имеет место значительное стерическое отталкивание между фенильным кольцом и атомом брома при углероде C-2. Второй, гораздо более важный, фактор заключается в стабилизации (29) за счет сопряжения

двух фенильных колец с тройной связью толана. В процессе возникновения положительного заряда на атоме углерода C-1 это сопряжение нарушается, поэтому стадия образования катионного интермедиата требует дополнительной энергии.

В продолжение этого исследования авторы провели изучение кинетики взаимодействия соединений (21)–(30) с бромом в 1,2-дихлорэтаноле и показали, что скорость реакции сильно зависит от размера и электронных особенностей заместителей при тройной связи.

Введение метильной группы вместо ацетиленового атома водорода в фенилацетилене приводит к увеличению скорости бромирования в 1,6 раз. Еще более выражен эффект замещения в случае этильного и пропильного производных, для которых реакция ускоряется в 7 и 3,7 раза соответственно, по сравнению с незамещенным фенилацетиленом.

Предполагается, что алкильные заместители способны индуктивно стабилизировать соседний карбокатионный центр. Однако в рассматриваемом случае увеличение +I-эффекта заместителей приводит к возрастанию скорости реакции меньше чем на один порядок по величине. Такое весьма слабое влияние означает, что ацетиленовый атом углерода C-2 несет незначительный положительный заряд. Это согласуется со структурой открытого винильного катиона в реакциях бромирования соединений (21)–(24), т.е. положительный индуктивный эффект β-алкильной группы оказывает слабое стабилизирующее действие на винильный катион. Обычный α-арилвинильный катион стабилизирован в основном за счет (α-арил)-π-р⁺-сопряжения, причем атом брома в β-положении не мешает стабилизирующему воздей-

Результаты исследования взаимодействия алкинов (21)–(30) с бромом в 1,2-дихлорэтане

Ацетилен	k_3 , М ⁻² с ⁻¹	E_a , ккал/моль	E:Z, %
21	11,10	–0,13 (0,02)	57:43
22	18,32	–0,61 (0,08)	78:22
23	78,7	–0,67 (0,09)	70:30
24	40,5	–0,55 (0,07)	66:34
25	$1,26 \times 10^7$	–1,73 (0,3)	95:5
26	50	–0,28 (0,02)	72:28
27	0,046	+8,71 (0,3)	100:0
28	–	–	100:0
29	0,6	+4,34 (0,8)	60:40
30	0,63	+7,2 (1,0)	100:0

ствию арильной группы. Подобные тенденции наблюдаются при бромировании алкилзамещенных фенилацетиленов в других растворителях, таких как метанол, уксусная кислота и водный ацетон. Таким образом, имеющиеся данные свидетельствуют в пользу того, что положительный заряд в интермедиате возникает главным образом на атоме углерода C-1.

Еще одним подтверждением сделанному выводу служит влияние электронных эффектов *para*-заместителя в фенильном кольце на скорость бромирования в ряду (25)–(28). Так, метокси-группа вызывает увеличение скорости реакции на 6 порядков по сравнению с незамещенным ацетиленом (29), в то время как циано-группа понижает константу скорости на 3 порядка.

Более медленное взаимодействие брома с дифенилацетиленом по сравнению с соединениями (21)–(25) объясняется, как и в предыдущих работах, отрицательным индуктивным эффектом второй фенильной группы PhC≡CPh.

Бромирование гексина-2 протекает медленно, как того и следовало ожидать от диалкилацетилена, который не образует открытого стабилизированного винильного катиона. В этом случае более предпочтительно образование мостикового бромриениевого иона.

Энергия бромриениевого иона выше, чем энергия изомерного ему β-бромвинильного катиона. Поэтому для арилзамещенных ацетиленов только в том случае, когда электроноакцепторный заместитель в ароматическом ядре сильно дестабилизирует положительный заряд α-арилвинильного катиона, бромриениевый ион может стать реакционноспособным интермедиатом, особенно в таком неполярном растворителе, как 1,2-дихлорэтан.

Необходимо также отметить, что константа скорости бромирования алкина (23), измеренная в хлороформе, на один порядок меньше, чем та же константа, измеренная в дихлорэтане. Это указывает на непосредственное влияние полярности растворителя на скорость реакции. Значительно менее полярный

хлороформ, по-видимому, уменьшает скорость образования заряженного интермедиата. Кроме того, при проведении реакции в среде CHCl_3 происходит заметное изменение параметров активации. Кажущаяся энергия активации для соединения (**23**) положительна в этом растворителе и на 1,8 ккал/моль выше, чем в дихлорэтаноле.

1.1.4. Более детальное рассмотрение механизма присоединения брома к тройной связи

Принято считать, что механизм бромирования алкинов включает лимитирующую стадию образования катионного интермедиата, который затем реагирует с нуклеофилом, давая конечный продукт. Однако никаких соображений о процессах, предшествующих образованию переходного состояния, до недавнего времени высказано не было. Последние исследования реакций электрофильного присоединения брома к ацетиленам в значительной степени дополнили имеющиеся сведения о ходе бромирования алкинов.

В работе [19] было высказано предположение об участии в реакциях галогенирования π -комплексов состава 1:1 между галогеном и молекулой ацетилена. Существование нескольких таких комплексов экспериментально зафиксировано в газовой фазе и при низких температурах при помощи спектроскопии в матрице [20, 21]. Таким образом, π -комплексы Br_2 -алкин описывались как реакционноспособные промежуточные частицы в общей схеме механизма реакции, а пониженная реакционная способность алкинов в реакциях бромирования по сравнению с аналогично построенными алкенами объяснялась различной стабильностью соответствующих бимолекулярных π -комплексов.

В одной из последних работ [18] представлены прямые доказательства существования комплекса с переносом заряда состава 1:1 между бромом и ацетиленом. В ходе бромирования ацетилена (**22**) бромом в дихлорэтаноле был зафиксирован соответствующий комплекс, который в УФ-области спектра поглощает гораздо сильнее, чем исходные соединения. Использование метода остановленной струи позволило осуществить регистрацию спектров поглощения через несколько миллисекунд после начала реакции, т.е. еще до образования конечных продуктов. Таким образом, после смешения метилфенилацетилена (**22**) с бромом было проведено измерение разностной оптической плотности в диапазоне 290–390 нм. Вычитание из экспериментально полученной кривой вкладов от спектров поглощения алкина и Br_2 при-

вело к появлению новой УФ-полосы с центром при $\lambda_{\text{макс}} = 294$ нм, что ясно указывает на образование новой промежуточной частицы, которой и была приписана структура π -комплекса состава 1:1. Попытки получить значение константы образования этой частицы на основании спектрофотометрических данных не удалось, однако константа устойчивости такого промежуточного комплекса была рассчитана исходя из равновесной концентрации свободного брома в растворе. Концентрацию брома определяли спектрофотометрически при $\lambda = 560$ нм (исходный алкин и образующийся комплекс не поглощают при этой длине волны). Определенная таким образом константа устойчивости (K_f) π -комплекса при 25°C оказалась равной $0,065 \pm 0,015 \text{ M}^{-1}$. По этому значению рассчитана равновесная концентрация комплекса в растворе, полученном после смешения 0,05 М раствора (**22**) с 10^{-3} М раствором Br_2 ($3,2 \times 10^{-6}$ М). Установлено, что константа устойчивости комплекса уменьшается с повышением температуры от $0,157 \text{ M}^{-1}$ при $-17,5^\circ\text{C}$ до $0,065 \text{ M}^{-1}$ при 25°C. По значениям K_f при разных температурах рассчитаны энтальпия образования $\Delta H^\circ = -2,95$ ккал/моль и энтропия образования $\Delta S^\circ = -15,4$ э.е. рассматриваемой частицы. Эти значения согласуются с результатами квантово-химических расчетов. Следует также отметить, что термодинамические и спектроскопические характеристики обнаруженного π -комплекса Br_2 -алкин весьма похожи на характеристики соответствующих комплексов алкенов.

Энергетика π -комплексов 1:1 наряду с энтальпией реакции позволяет предположить, по аналогии с олефинами, образование второго интермедиата в виде комплекса состава 2:1 между бромом и ацетиленом. Причины появления такого тримолекулярного комплекса в процессе бромирования тройных связей можно объяснить следующим образом. Если предположить, что электрофильное присоединение в растворе протекает по ионному механизму, включающему образование сольватированного бромирениевого иона $[\text{Br}-\text{HC}\equiv\text{CH}]^+$, то энергия гетеролитической диссоциации π -комплекса $\text{Br}_2-\text{HC}\equiv\text{CH}$ должна компенсироваться энергией сольватации образующихся ионов Br^- и $[\text{Br}-\text{HC}\equiv\text{CH}]^+$. Однако энергия гетеролитического разрыва связи очень высока и в газовой фазе по расчетам составляет 161,4 ккал/моль. В то же время энтальпия образования иона Br_3^- из Br^- и Br_2 в результате распада тримолекулярного комплекса $2\text{Br}_2-\text{HC}\equiv\text{CH}$ лежит в области 40 ккал/моль. Таким образом, образование комплекса состава 2:1 позволяет

существенно снизить энергетический барьер процесса гетеролитической диссоциации, приводящей к катионным интермедиатам реакции. Имеющиеся сведения о механизме бромирования алкинов позволяют изобразить энергетический профиль реакции так, как показано на схеме 12.

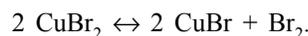
Реакция начинается с экзотермического образования реакционноспособного комплекса 1:1, который лежит ниже по энергии, чем исходные реагенты. Взаимодействие со второй молекулой брома приводит к образованию комплекса 2:1, из которого в дальнейшем наряду с тригалогенид-анионом могут образовываться два разных катионных интермедиата – β-бромвинильный катион, энергия которого сравнима с энергией исходных соединений, или лежащий гораздо выше по энергии циклический бромирениевый ион. Природа интермедиата может быть установлена на основании стереохимического результата реакции. Заключительная атака нуклеофила, в качестве которого выступает, по-видимому, ион Br_3^- , ведет к образованию продуктов присоединения. Как уже отмечалось, путь реакции и стереохимия продуктов присоединения определяются в первую очередь строением исходного ацетилена.

1.2. Бромирование ацетиленов бромидом меди (II)

Галогениды двухвалентной меди, в частности, CuBr_2 , довольно широко используются для введения

атомов брома в молекулы различных соединений. В работе [22] сообщается о результатах исследования взаимодействия ряда замещенных ацетиленов с бромидом меди (II) в кипящем метаноле.

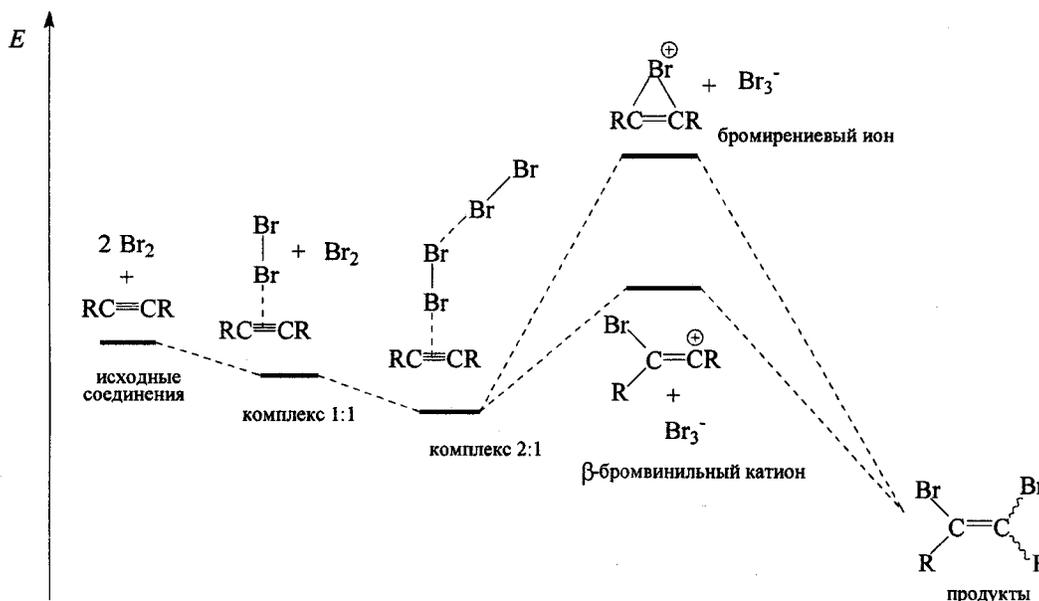
Растворы бромида двухвалентной меди в кипящих растворителях помимо самой соли содержат другой бромирующий агент. Такой вывод был сделан на основании анализа кинетических данных для рассматриваемого процесса. Авторы полагают, что в этих условиях может происходить частичная обратимая диссоциация CuBr_2 по схеме, в соответствии с которой бромид меди выступает как источник свободного брома низкой концентрации в растворе



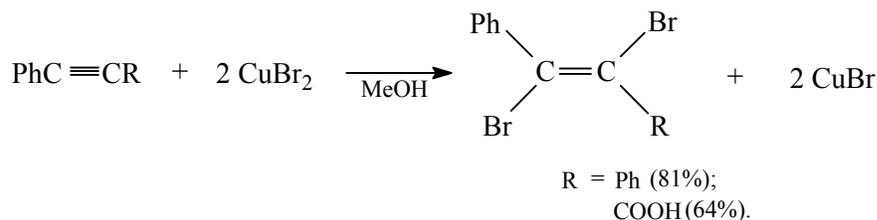
Это предположение согласуется с тем фактом, что бром может быть отогнан из кипящего раствора CuBr_2 в ацетонитриле [23]. В кипящем метаноле из-за сравнительно низких температур (64°C) CuBr_2 не способен разлагаться по вышеприведенной схеме; установлено, что 0,1 М раствор при кипячении в течение 12 ч дает не более 2,1% Cu(I) . Однако присутствие в растворе субстрата с кратной связью в молекуле способствует быстрому расходованию следовых количеств брома и тем самым сдвигает равновесие реакции в сторону саморазложения CuBr_2 .

При бромировании ацетиленов с неконцевой тройной связью наблюдается образование с высокими выходами 1,2-дибромалкенов, имеющих исклю-

Схема 12



С х е м а 13



чительно *транс*-конфигурацию (схема 13). Из сказанного выше следует, что в данном случае нельзя однозначно установить, какое соединение (CuBr_2 , свободный бром или оба этих бромлирующих агента) непосредственно отвечает за образование продукта присоединения.

Бромирование ацетиленов с концевой тройной связью в рассматриваемых условиях приводит к образованию трибромпроизводных по уравнениям, приведенным на схеме 14.

По мнению авторов, тригалогенирование терминальных алкинов не может осуществляться свободным бромом. Для этой реакции был предложен механизм, включающий следующую последовательность превращений (схема 15).

Возможный механизм для начальной стадии образования 1,2-дибромалкена подразумевает перенос галогена от атома меди к атому углерода, происходящий внутри комплекса состава 1:1 по схеме 16.

Результаты, несколько отличающиеся от описанных выше, получены при проведении аналогичной

реакции при комнатной температуре [14]. Как показано на схеме 17, взаимодействие фенилацетилена с бромидом меди (II) в метиловом спирте при 25°C приводит к образованию бромфенилацетилена (31) и 2-фенил-1,1,2-трибромэтилена (32).

Что касается продукта (31), то одним из возможных путей его образования является прямой обмен водорода на атом брома.

Учитывая высокий выход (68%) $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ и низкий выход (14%) $\text{Ph}(\text{Br})\text{C}=\text{CBr}_2$ в данных условиях, авторы [14] предложили альтернативный путь к трибром-производному, заключающийся в первоначальном образовании $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ с последующим его дибромированием под действием CuBr_2 . В пользу такого механизма свидетельствуют экспериментальные данные, согласно которым $\text{PhC}\equiv\text{CBr}$ реагирует с $\text{CuBr}_2/\text{MeOH}$ с образованием $\text{Ph}(\text{Br})\text{C}=\text{CBr}_2$ (схема 18), причем с увеличением температуры вплоть до температуры кипения растворителя выход трибромпроизводного заметно возрастает (с 11% при 25°C до 69% при температуре кипения метанола).

С х е м а 14

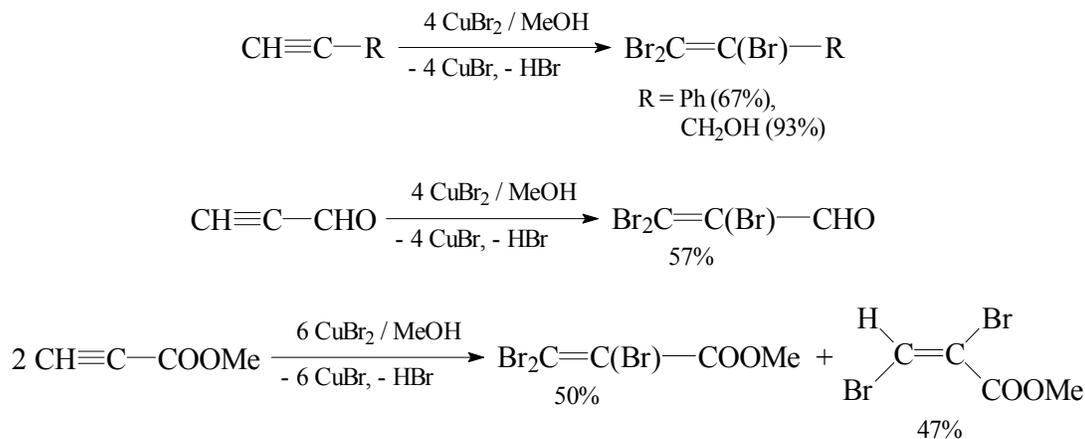


Схема 15

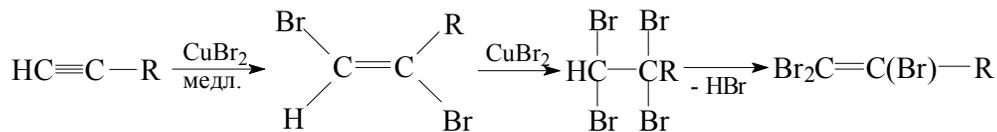


Схема 16

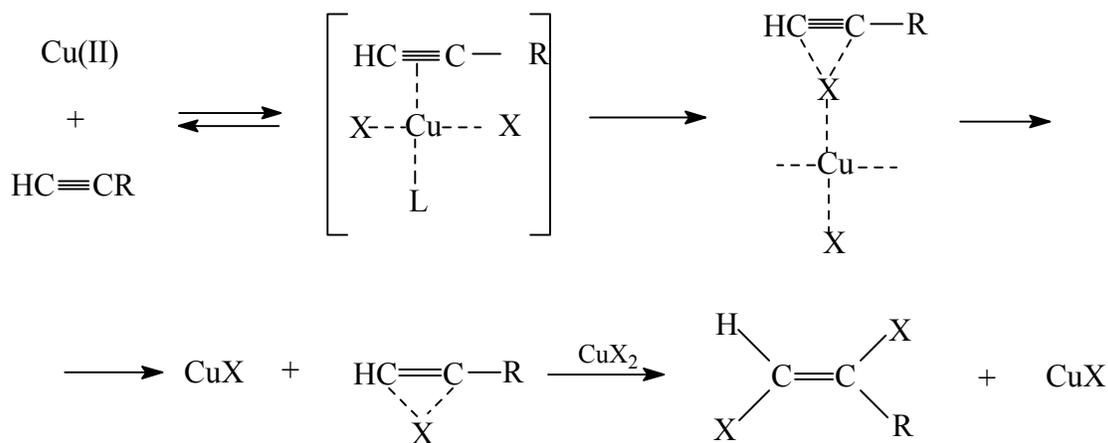


Схема 17

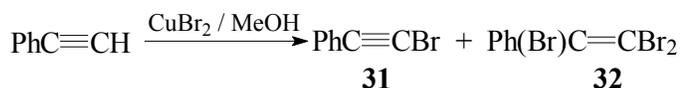
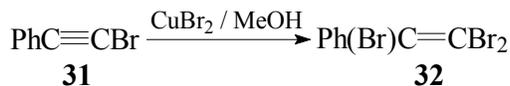


Схема 18



При бромировании ряда алкил- и фенилзамещенных ацетиленов бромидом меди(II) в ацетонитриле при комнатной температуре получают лишь соответствующие дибромалкены [15], исключение составляет пропаргиловый спирт (в случае которого наряду с ожидаемым дибромидом наблюдается образование трибромпроизводного).

Характерной особенностью реакции с CuBr_2 в этих условиях является ее очень высокая стереоспе-

цифичность. Так, алкилацетилены и метилфенилацетилен дают только *транс*-дибромалкен, а в случае *трет*-бутилфенилацетилена, как и при бромировании молекулярным бромом в хлороформе, *цис*-изомер является преобладающим продуктом реакции. Е-изомер образуется как практически единственный продукт при взаимодействии фенилацетилена с 2–5 эквивалентами CuBr_2 даже при проведении реакции в течение 48 ч. Это означает, что бромид

меди(II) не диссоциирует на CuBr и Br_2 в рассматриваемых условиях, иначе *транс*-дибромид должен был бы изомеризоваться в *цис*-дибромид, как это происходит в случае взаимодействия с молекулярным бромом при увеличении продолжительности реакции и повышении концентрации брома в растворе [15].

Реакция ацетиленов с CuBr_2 носит, по всей видимости, ионный характер. Это подтверждается экспериментально, так как проведение реакции в темноте или на свету, при пробулькивании через раствор кислорода или азота, а также в присутствии акцепторов радикалов, таких как *m*-динитробензол, не оказывает заметного воздействия на выход или соотношение изомерных продуктов. Отсутствие пропаргилбромида среди продуктов реакции также согласуется с протеканием последней по ионному механизму.

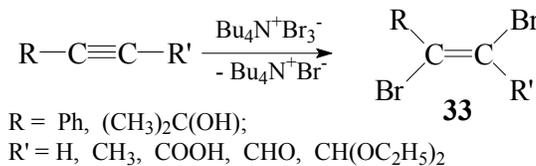
Далее необходимо отметить, что при бромировании CuBr_2 стереоспецифичность образования *транс*-изомера для алкинов $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ с $\text{R}=\text{Ph}$, алкил и $\text{R}'=\text{H}$, первичный или вторичный алкил гораздо выше, чем при бромировании бромом. Кроме того, в условиях кинетического контроля соотношение изомеров *E/Z* в продуктах реакции алкилфенилацетиленов заметно уменьшается при переходе от первичной алкильной группы к вторичной и далее к третичной. Эти закономерности можно объяснить, предположив, что реакция протекает через образование интермедиата, представляющего собой открытый винильный катион, в котором Cu(I) слабо координирован как с π -орбиталью двойной связи, так и с неподеленной парой электронов на атоме брома. При этом атакующей частицей является бромид-ион, координированный с атомом меди (CuBr_3^-).

В том случае, когда радикал R' стерически сильно загружен (например, $\text{R}'=t\text{-Bu}$), он будет препятствовать атаке нуклеофильных частиц с его собственной стороны и способствовать *цис*-бромированию тройной связи.

1.3. Бромирование ацетиленов тетрабутиламмонийтрибромидом (ТБАТ)

В работе [24] предложено использовать в качестве бромирующего реагента для алкинов ТБАТ, представляющий собой комплексную соль, строение которой отвечает формуле $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}_3^-$. Этот реагент весьма стабилен, не токсичен и поэтому удобен в применении. Реакция бромирования с его участием протекает по уравнению, представленному на схеме 19.

Схема 19



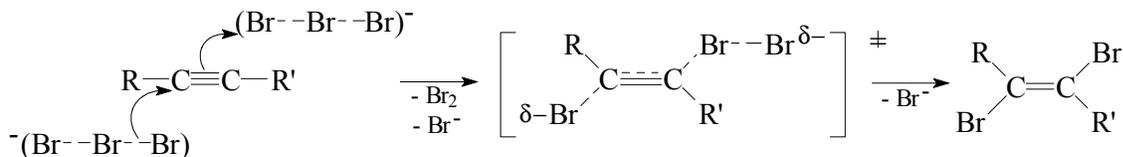
Выход продуктов (**33**) колеблется от 84 до 96% в зависимости от природы исходного ацетилена. Установлено, что независимо от того, проводится ли реакция при низкой температуре и стехиометрическом соотношении реагентов или при более высокой температуре и с большей концентрацией ТБАТ по отношению к концентрации ацетилена, в любом случае *транс*-1,2-дибромалкен является единственным продуктом реакции. Присутствие *цис*-изомера не было зафиксировано даже хроматографически. Кроме того, каковы бы ни были температура и соотношение реагентов, среди продуктов реакции отсутствуют тетрабромпроизводные или какие-либо другие вещества, образующиеся в результате протекания вторичных реакций. Увеличение концентрации ТБАТ относительно концентрации ацетилена приводит к уменьшению выхода дибромалкена вследствие процессов осмоления вещества. Наблюдение за ходом реакции в разных растворителях показало, что наилучшие результаты получаются при проведении реакции в среде малополярного хлороформа. Хотя этанол и метанол являются более полярными растворителями, однако растворимость реагентов в них гораздо ниже, чем в хлороформе, поэтому спирты не могут быть использованы в качестве реакционной среды для рассматриваемой реакции.

В той же работе отмечается, что проведение реакции на свету или в темноте, в атмосфере инертного газа или на воздухе, а также в присутствии *m*-динитробензола или кислорода (акцепторы радикалов) не оказывает заметного воздействия на результаты реакции; последняя всегда протекает стереоспецифично и дает высокие выходы продукта. Можно предположить, что процесс взаимодействия ацетиленов с ТБАТ носит ионный характер.

Известно [24], что трибромид-анион Br_3^- обладает линейной структурой, в которой связи между атомами брома являются более слабыми, чем аналогичные связи в молекуле Br_2 . Считается, что этот анион может диссоциировать по уравнению:



С х е м а 20



В рассматриваемом случае образование молекулярного брома в результате распада трибромид-аниона должно приводить к получению смеси *цис*- и *транс*-изомеров либо вследствие присоединения свободного брома по тройной связи, либо за счет последующей изомеризации *транс*-дибромалкена, протекающей при участии Br₂ в качестве катализатора. Однако экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии *цис*-изомера среди продуктов реакции. Взаимодействие MeC≡CPh с молекулярным бромом в уксусной кислоте в присутствии бромид-ионов приводит к образованию *транс*-1,2-дибромпроизводного в качестве практически единственного (99%) продукта [3, 4]. В случае ТБАТ *цис*-изомер не был получен даже при выдерживании эквимолярной смеси этого реагента с *транс*-1,2-дибромалкеном в течение 10 ч в условиях реакции.

Такие результаты позволяют предполагать существование в растворе недиссоциированного иона Br₃⁻, который может присоединяться к алкину по тримолекулярному механизму Ad_E3. Как показано на схеме 20, этот механизм включает атаку сразу двух трибромид-анионов по тройной связи ацетилена, что приводит к переходному состоянию, в котором обе связи C–Br образуются одновременно (в пределах одного и того же переходного состояния).

Высокую стереоспецифичность образования *транс*-1,2-дибромалкена можно столь же успешно

объяснить взаимодействием трибромид-аниона с алкином по механизму Ad_E2, который протекает через образование циклического бромирениевого цвиттер-иона в качестве реакционноспособного интермедиата реакции (схема 21).

Дальнейшее присоединение бромид- или трибромид-иона приводит к образованию исключительно *транс*-изомера 1,2-дибромалкена. Окончательный выбор между этими двумя механизмами реакции так и не был сделан.

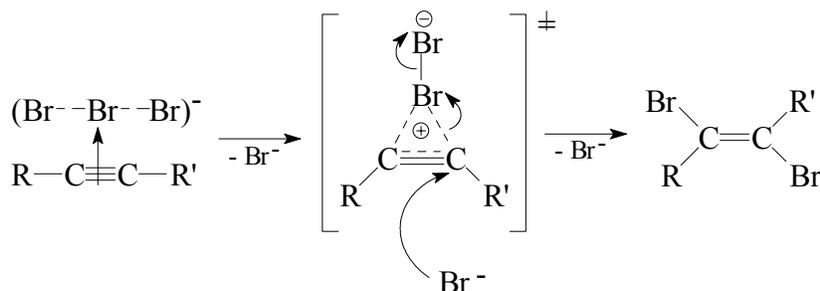
Здесь необходимо упомянуть о возможности конкуренции бимолекулярного и тримолекулярного процессов присоединения [25], а также о влиянии условий проведения реакции и природы ацетиленов на вероятность прохождения реакции по тому или иному пути. Предполагается, что механизм Ad_E3 должен быть более подвержен воздействию стерических препятствий, возникающих при наличии объемных заместителей в молекуле, нежели Ad_E2-механизм, однако прямых подтверждений этого предположения пока не существует.

1.4. Бромирование ацетиленов N-бромсукцинимидом (NBS) в диметилсульфоксиде (ДМСО)

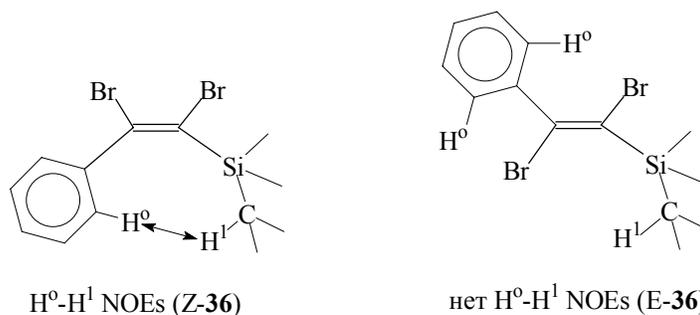
Реакция дифенилацетилена с NBS/ДМСО гладко и с высоким выходом дает бензил (схема 22).

В случае несимметричных ацетиленов реакция протекает неоднозначно, приводя к смеси трех продуктов, в которой, как это показано на примере ме-

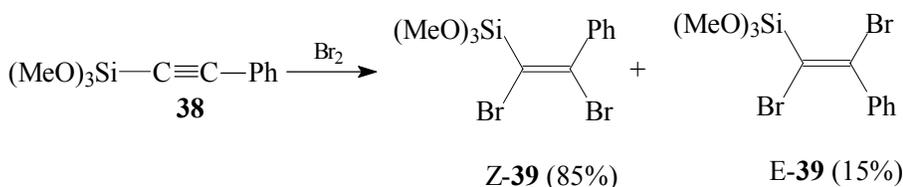
С х е м а 21



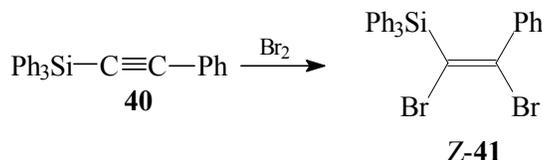
С х е м а 2 5



С х е м а 2 6



С х е м а 2 7



Гладко прошло показанное на схеме 26 взаимодействие с бромом ацетилена (**38**).

Реакция брома с более пространственно нагруженным $\text{Ph}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}$ (**40**) привела к дибромаддукту, Z-строение которого подтверждено данными РСА. В реакцию с ТБАТ этот ацетилен не вступал (схема 27).

В случае $\text{Et}_3\text{GeC}\equiv\text{CPh}$ реакция и с бромом и с ТБАТ протекает неоднозначно, давая смеси продуктов присоединения по тройной связи и расщепления связи Ge–C [31].

В отличие от этого $(\text{EtO})_3\text{GeC}\equiv\text{CPh}$ (**42**) при взаимодействии с бромом гладко дает дибромаддукт (**43**) в виде смеси Z,E-изомеров (данные спектроскопии ^1H ЯМР). Продуктов расщепления связи Ge–C в этом случае не было найдено [32] (схема 28).

$\text{Alk}_3\text{SnC}\equiv\text{CPh}$ в реакции электрофильного заме-

щения с Br_2 в ДМСО или в смеси ДМФА/ CCl_4 дают продукты бромдестаннирования [33]. Мы показали, что и более мягкий бромлирующий реагент, ТБАТ, дает продукты расщепления связи Sn–C (схема 29).

Реакции 1-(фенилацетиленил)герматранов (**44**, **45**) как с Br_2 , так и с ТБАТ приводят только к Z-изомерам, структуры которых подтверждены данными РСА. Как показано на схеме 30, аналогично ведет себя в реакции с Br_2 герматран (**46**).

Наличие в смеси, полученной при взаимодействии $(\text{EtO})_3\text{GeC}\equiv\text{CPh}$ (**42**) с Br_2 , заметного количества *транс*-изомера (E-**43**) позволило нам осуществить синтез и E-изомера соединения (**47**) [32] (схема 31).

Структура соединения (E-**47**), полученного по схеме 31, также подтверждена данными РСА. Это единственный случай, когда оба геометрических

Схема 28

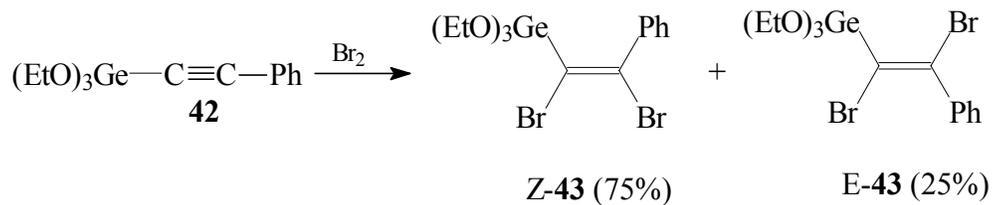


Схема 29

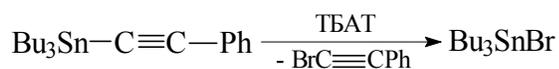


Схема 30

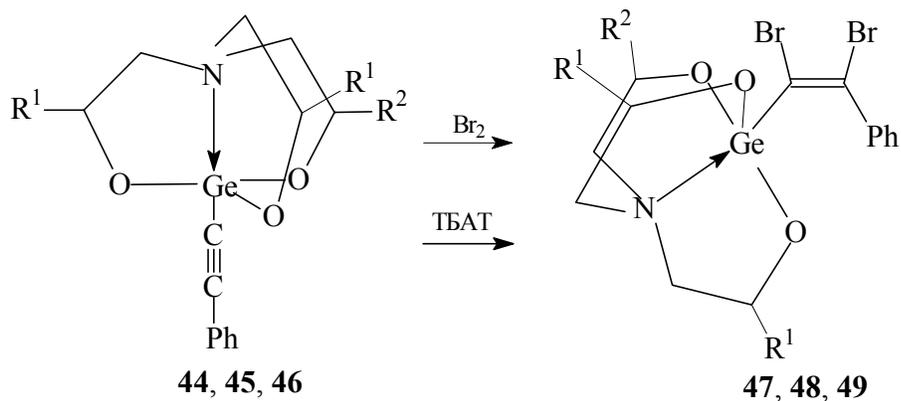
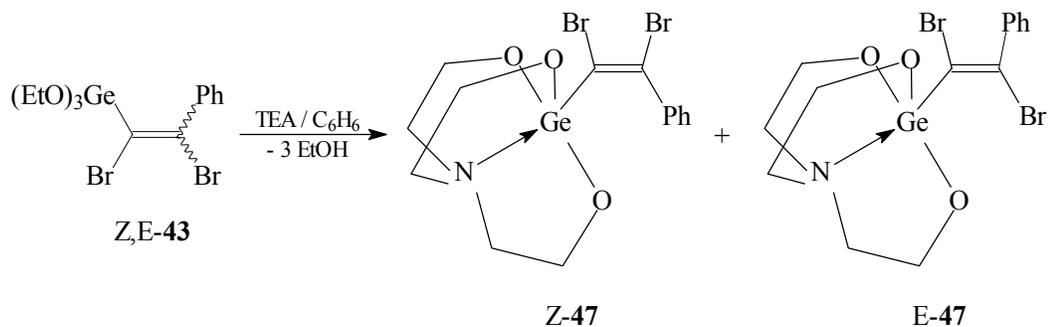


Схема 31



изомера 1,2-дибромидов были охарактеризованы методом РСА (данные Кембриджского банка структурных данных).

Принципиально иные результаты были получены в случае реакций Br_2 и ТБАТ с 1-(фенилацетиленил)силатраном (**50**). При взаимодействии (**50**) с Br_2 основным направлением процесса является расщепление связи Si–C. Однако $\text{Z-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si-C}(\text{Br})=\text{C}(\text{Br})\text{Ph}$ (**52**) также образуется в незначительных количествах. В случае реакции с ТБАТ количество 1,2-дибромпродукта составило 30% (схема 32).

Разное поведение соединения (**50**) в этих реакциях можно объяснить тем, что бром – более сильный электрофил по сравнению с ТБАТ; результатом этого является более предпочтительное протекание реакции электрофильного замещения при обработке (**50**) молекулярным бромом.

Взаимодействие $\text{Alk}_3\text{MC}\equiv\text{CPh}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) с NBS/ДМСО приводит к сложным смесям трудно-

идентифицируемых продуктов. В отличие от этого 1-(фенилацетиленил)герматраны (**44**, **45**) при обработке NBS/ДМСО дают дибромкетоны (**53**, **54**), для последних получены данные РСА [31] (схема 33).

Реакция триметилсилилгерматранилацетилена с NBS или N-хлорсукцинимидом (NCS) в отсутствие ДМСО протекает с расщеплением связи Ge–C [34] (схема 34).

2. РЕАКЦИИ ИОДХЛОРИРОВАНИЯ

Реагентом иодхлорирования может служить как непосредственно монохлорид иода (ICl), так и различные системы на основе молекулярного или поливалентного иода, при этом в некоторых случаях образование ICl происходит *in situ* по мере протекания реакции. Как правило, большинство методов приводит к достаточно высоким выходам желаемых иодхлорпроизводных, несмотря на возможное образование побочных продуктов. Разли-

Схема 32

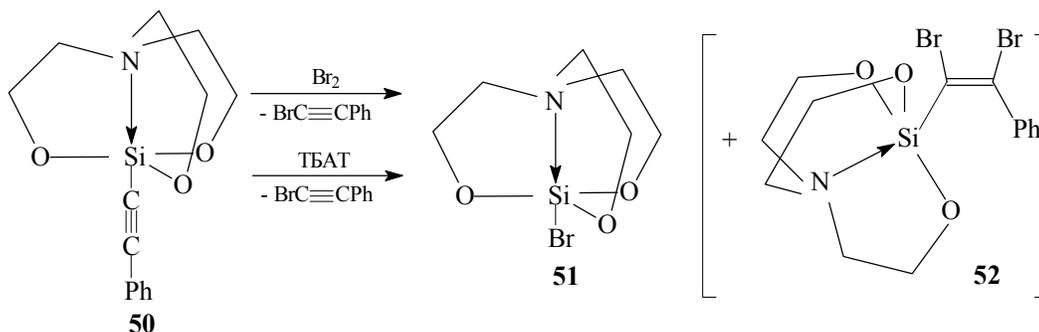


Схема 33

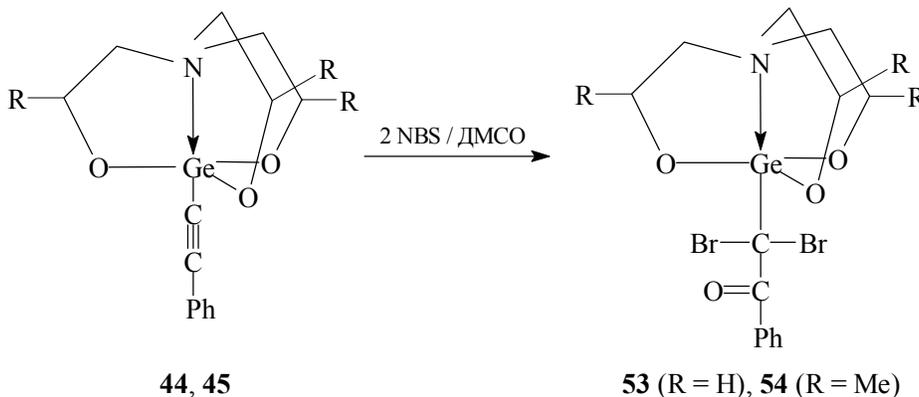


Схема 34

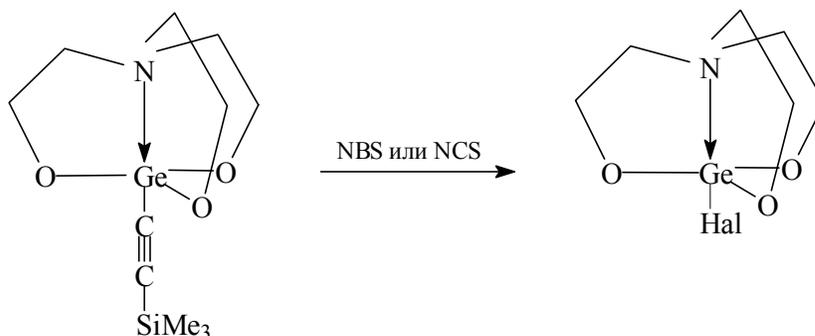
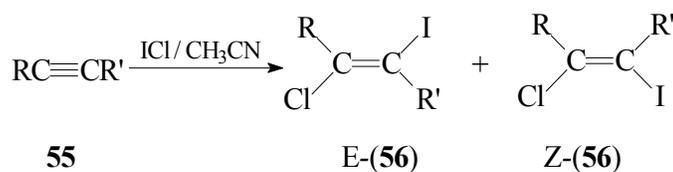


Схема 35



R = alk или Ph; R' = H, alk или Ph

чие в выборе того или иного реагента обусловлено удобством его использования, доступностью, токсичностью, а также регио- и стереоселективностью электрофильного иодхлорирования. Особенности поведения каждого из описанных в литературе реагентов в реакциях с алкинами подробно рассмотрены далее.

2.1. Иодхлорирование с помощью ICl

Иодхлорирование обычных ацетиленов с помощью ICl описано только в одной работе [35]. Кипячение реагентов в ацетонитриле приводит к образованию иодхлоралкенов (выход 15–85%) в виде смесей Z- и E-изомеров с преимущественным содержанием последних (схема 35).

Этот метод имеет ряд существенных недостатков [36–42]. При отсутствии коммерчески доступного монохлорида иода необходимо получать его из галогенов. Неудобство в обращении с ICl связано с его вязкостью и токсичностью. Склонность этого реагента к диспропорционированию часто приводит к высоким выходам побочных продуктов, в частности, нестабильных диiodидов. Это в свою очередь требует дополнительных стадий очистки, уменьшающих выходы желаемых продуктов. Для того чтобы

избежать перечисленных выше недостатков работы с ICl, было разработано большое количество альтернативных реагентов иодхлорирования.

2.2. Генерирование монохлорида иода *in situ*

В начале XX в. появились публикации [43, 44], в которых описано образование монохлорида иода в процессе проведения реакции. В этих работах в качестве реагентов использовали смеси иода с хлоридами ртути (II), меди (I), серебра (I) и золота (I). Позже были описаны подобные реакции в водной среде. Степень превращения в пересчете на иод составляет в этом случае 30–60%, что также говорит о потере большей части галогена, вероятнее всего, за счет гидролиза алкилиодидов или перехода в инертный иодид металла [39]. Другим источником электрофильного иода является смесь SbCl_5 с I_2 .

2.2.1. Иодхлорирование кратных связей при помощи системы SbCl_5/I_2

Обработка фенилзамещенных ацетиленов (57) смесью SbCl_5/I_2 гладко приводит к получению хлоридалкенов (58), причем преобладающим является E-изомер [45]. Реакции, как правило, сопровождаются образованием небольших количеств дихлор- и диiodаддуктов (59; X = Cl, I) (схема 36).

Необходимо отметить высокие выходы и *транс*-стереоспецифичность реакции иодхлорирования в случае метил-, этил- и изопропилфенилацетиленов, а также преобладание *транс*-изомера в продуктах реакции с *трет*-бутилфенилацетиленом (E/Z = 66/34).

В случае PhC≡CH стереоселективность присоединения довольно низка, и соотношение E/Z изомерных продуктов (**58**) является невоспроизводимым. При использовании SbCl₃ вместо SbCl₅ для иодхлорирования PhC≡CH выход продукта (**58**) был низким (8%), однако наблюдалась очень высокая специфичность образования E-изомера (E/Z = 92/8). Основным же продуктом в этих условиях был диодалкен E-(**59**; R = H, X = I), выход которого составил 57%.

По всей вероятности, одной из причин низкой стереоселективности образования (**58**; R = H) при использовании SbCl₅ и плохой воспроизводимости результатов является изомеризация первоначально образующегося продукта под действием SbCl₅. Степень изомеризации зависит от количества свободного пентахлорида в реакционной смеси.

Для более подробного исследования изомеризации продуктов (**58**) в условиях реакции E-(**58**; R = H) был обработан SbCl₅ в кипящем CCl₄, при этом на-

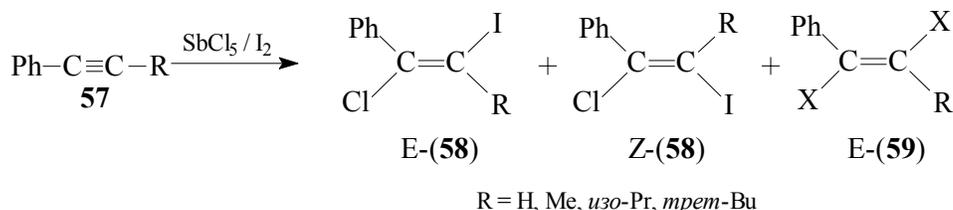
блюдался частичный переход E-изомера в Z-изомер. Однако выход вновь выделенной смеси изомерных (**58**; R = H) был довольно низким (29–80%), особенно при большей продолжительности кипячения и более высоком молярном соотношении SbCl₅ к E-(**58**; R = H). В противоположность этому E-(**58**; R = Me) был более устойчив в тех же условиях, и его изомеризация происходила гораздо медленнее.

Рассматриваемые эксперименты всегда сопровождались образованием дихлоралкенов (**59**; X = Cl, R = H, Me), получающихся в результате обмена иода на хлор при β-углеродном атоме. Авторы [45] предлагают два возможных пути такого обмена (схема 37).

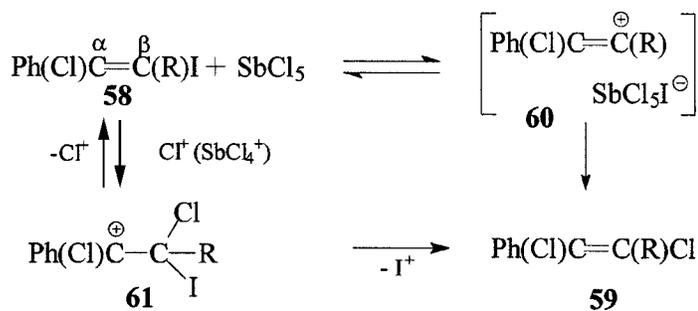
Различия в экспериментально наблюдаемых скоростях изомеризации для разных заместителей R свидетельствуют о более предпочтительном протекании реакции по механизму присоединения–отщепления (через промежуточное образование катиона (**61**)).

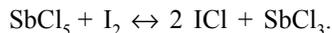
Как уже было отмечено, реакционноспособной частицей при взаимодействии олефинов и ацетиленов со смесью SbCl₅/I₂ является, вероятно, монохлорид иода, образующийся в условиях реакции по уравнению:

С х е м а 3 6



С х е м а 3 7





SbCl_5 , а также SbCl_3 , присутствующие в реакционной смеси, активируют ICl , выступая в роли кислоты Льюиса. Образование более поляризованных частиц ускоряет процесс, а также увеличивает выход иодхлорадуктов по сравнению с реакциями, идущими под действием продажного ICl в качестве реагента иодхлорирования.

2.2.2. Иодхлорирование на основе систем CuCl_2/I_2 и CuCl_2/KI

Сtereoхимия и механизм взаимодействия ацетиленов со смесью эквимольных количеств CuCl_2/I_2 или CuCl_2/KI изучены в работах [35, 46]. Реакция (схема 38) протекает гладко и дает региоселективно *транс*-хлориодалкены (**63**) с высокими выходами.

Для изученной реакции авторы постулировали в качестве интермедиата циклический иодониевый ион (**64**), в котором атом иода более сильно взаимодействует с β -, чем с α -атомом углерода (схема 39).

Частичный положительный заряд на α -углеродном атоме может быть стабилизирован либо за счет перекрывания с *p*-орбиталями фенильного кольца ($R=\text{Ph}$ и $R'=\text{H}$, alk), либо за счет положительного индуктивного эффекта алкильной группы в случае, когда $R = \text{алкил}$, а $R' = \text{H}$. Атакующей частицей, по-видимому, является ион CuCl_3^- .

2.2.3. Иодхлорирование с использованием ICl_3

При взаимодействии с ацетиленом треххлористый иод образует солеобразный 2-хлор-1-дихлориодэтилен $(\text{Cl}_2\text{I})\text{CH}=\text{CHCl}$, а в реакцию с фенилацетиленом не вступает вообще [47].

2.2.4. Иодхлорирование с использованием KICl_2

Как показано на схеме 40, фенилацетилен реагирует с KICl_2 с образованием смеси иодхлорпроизводных с выходом 80%.

Соотношение полученных региоизомеров, а также возможность образования различных стереоизомеров в работе [40] не обсуждаются.

2.2.5. Иодхлорирование с использованием поли{стирол-[4-винилпиридиндихлориодата (I)]}

В работе [42] было изучено взаимодействие поли{стирол-[4-винилпиридиндихлориодата (I)]} с фенилзамещенными ацетиленами. Для исследования влияния величины алкильного заместителя на результат иодхлорирования ацетилена в качестве субстратов были выбраны фенилацетилен, метилфенилацетилен и *трет*-бутилфенилацетилен.

В отличие от реакции с KICl_2 , где образуется смесь региоизомеров, взаимодействие полимерного реагента с $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ привело к полному превращению последнего в единственный продукт – E-1-хлор-2-иодэтен (схема 41).

С *трет*-бутилфенилацетиленом, вероятно из-за стерических затруднений, поли{стирол-[4-винилпиридиндихлориодат (I)]} не реагирует.

Значительным преимуществом этого реагента на полимерном носителе по сравнению со свободным ICl является отсутствие склонности к диспропорционированию, что позволяет выделять продукты в гораздо более чистом виде. Благодаря простоте процедуры выделения более высокая чистота может быть достигнута даже в случае низкой стабильности образующихся иодхлорпроизводных.

2.2.6. Иодхлорирование в ионных жидкостях

В одной из последних работ [36], посвященных иодхлорированию непредельных соединений, было предложено использовать для этих целей ионные жидкости на основе 1,3-диалкилимидазолийдихлориодата (I) (**65**) (схема 42). Ионными жидкостями называются органические соли, представляющие собой жидкости при температурах, близких к комнатной. Вследствие незначительного давления паров они используются как растворители, потенциально безопасные для окружающей среды. В зависимости от противоиона ионные жидкости могут использоваться не только как растворители, но и как реагенты стереоселективного иодхлорирования алкинов.

С х е м а 3 8

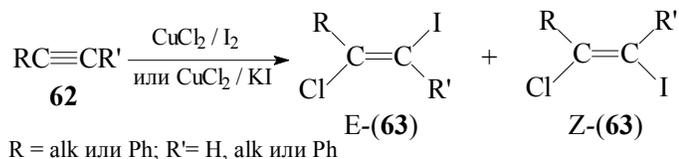


Схема 39

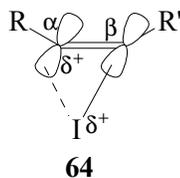


Схема 43

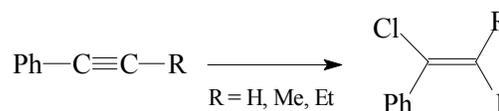
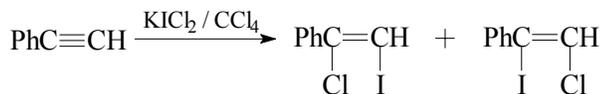


Схема 40



Сообщается [36], что реакцией 1-гексил-3-метилимидазолийхлорида [hmim][Cl] с одним эквивалентом ICl при 0°C получен 1-гексил-3-метилимидазолийдихлориодат [hmim][ICl₂], представляющий собой ионную жидкость, несмешивающуюся с водой. Он стабилен и может храниться в темноте при 4°C в течение нескольких месяцев без какого-либо разложения и потери реакционной способности или селективности. Ионную жидкость с противоионом ICl₂⁻ можно также получить добавлением при 0°C одного эквивалента хлора к 1,3-диалкилимидазолий-

Схема 41

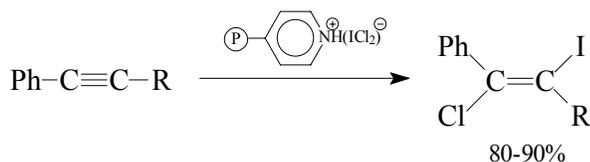
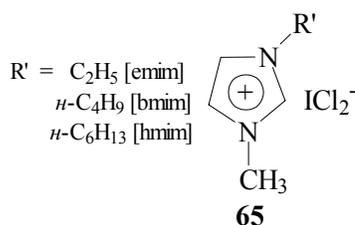


Схема 42



иодиду. Одновременное использование [hmim][ICl₂] в качестве растворителя и реагента иодхлорирования привело к высоким (85-90%) выходам *транс*-аддуктов (схема 43).

Образование исключительно марковниковских аддуктов отражает влияние электронных факторов на процесс реакции. По сравнению с классическими способами этот метод иодхлорирования характеризуется несколькими преимуществами. К ним относятся стабильность используемого реагента [hmim][ICl₂], высокие выходы и стереоселективность реакций, а также легкость выделения продуктов из реакционных смесей.

2.3. Взаимодействие элементзамещенных фенил-ацетиленов с иодхлорирующими реагентами

В литературе найдена лишь одна публикация, посвященная иодхлорированию элементзамещенных ацетиленов. Сообщается [48], что при взаимодействии R₃SiC≡CSiR₃ (66) с монохлоридом иода при комнатной температуре происходит разрыв связи Si-C и образование (иодэтинил)триалкилсилана (67) (схема 44).

Реакции идут с практически количественным выходом (88-95%) и не требуют применения катализатора.

В качестве иодхлорирующих реагентов в реакциях с элементзамещенными ацетиленами нами были исследованы KICl₂ и CuCl₂/I₂. Оказалось, что в случае CuCl₂/I₂ гладкого протекания реакций не наблюдалось.

Напротив, KICl₂ оказался удобным реагентом для иодхлорирования изученных ацетиленов [49]. Найдено, что реакция KICl₂ с Ph₃SiC≡CPh (40), а также с герматранами (44) и (45) протекает региоселективно, давая соответствующие *Z*-изомеры, содержащие атом хлора при атоме углерода, связанном с фенильной группой (схема 45). Строение аддуктов (68-70) подтверждено методом РСА. Взаимодействие силатрана N(CH₂CH₂O)₃SiC≡CPh (50) с KICl₂, как и реакция с бромом, протекает преимущественно с расщеплением связи Si-C. На образование незначительного количества *Z*-аддук-

Схема 44

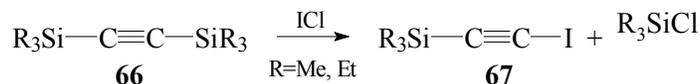


Схема 45

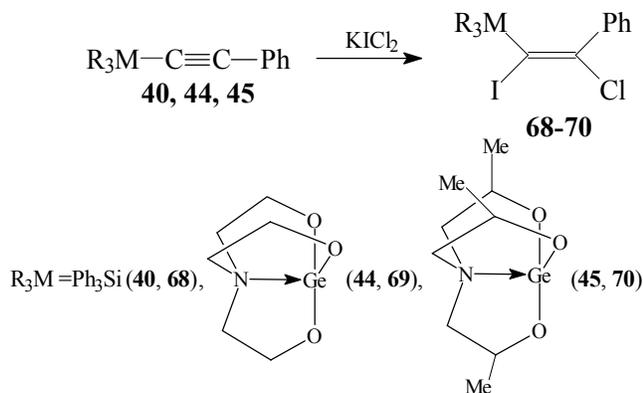


Схема 46

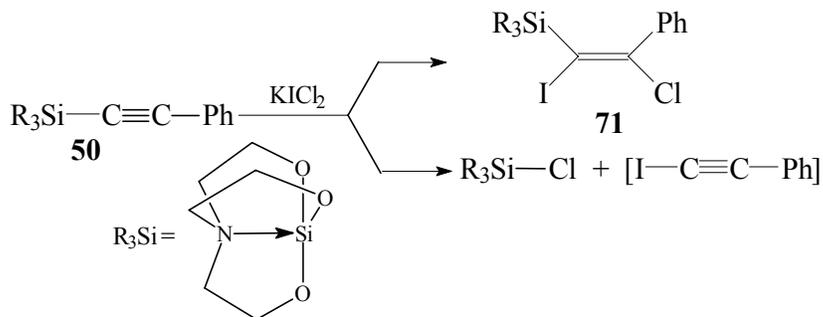
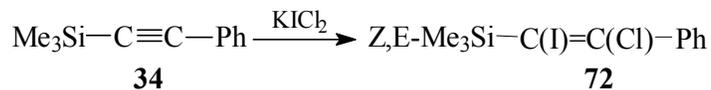


Схема 47



та (**71**) указывают данные спектроскопии ЯМР (схема 46).

Иодхлорирование $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}$ (**34**) привело к аддукту (**72**) в виде смеси стереоизомеров в примерном соотношении $Z/E = 6/1$ (схема 47).

Таким образом, в обзоре суммированы литературные данные по реакциям бромирования и иодхлорирования ацетиленов. Рассмотрены известные в литературе механизмы электрофильного присоединения галогенов к тройной связи. Осо-

бое внимание уделено реакциям элементзамещенных алкинов. В случае реакции бромирования стереохимия присоединения в основном определяется структурой использованного бромлирующего

агента. Отличительной особенностью производных пентакоординированных кремния и германия является исключительное образование продуктов *цис*-присоединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Modro A., Schmid G.H., Yates K.* // J. Org. Chem. 1979. **44**. P. 4221.
2. *Ruasse M.F., Dubois J.E.* // J. Org. Chem. 1977. **42**. P. 2689.
3. *Pincock J.A., Yates K.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. **90**. P. 5643.
4. *Pincock J.A., Yates K.* // Can. J. Chem. 1970. **48**. P. 3332.
5. *Назаров И.Н., Бергельсон Л.Д.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. С. 896.
6. *Назаров И.Н., Бергельсон Л.Д.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. С. 887.
7. *Kunig J., Wolf V.* // Tetrahedron Lett. 1970. P. 1629.
8. *Schmid G.H., Modro A., Yates K.* // J. Org. Chem. 1980. **45**. P. 665.
9. *Robertson P.W., Dasent W.E., Milburn R.M., Oliver W.H.* // J. Chem. Soc. 1950. **1**. P. 1628.
10. *Yates K., Schmid G.H., Regulski T.W. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1973. **95**. P. 160.
11. *Rappoport Z., Gal A.* // J. Am. Chem. Soc. 1969. **91**. P. 5246.
12. *Kelsey D.R., Bergman R.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. **92**. P. 228.
13. *Verbanc J.J., Hennion G.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1938. **60**. P. 1711.
14. *Uemura S., Okazaki H., Okano M. et al.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1978. **51**. P. 1911.
15. *Uemura S., Okazaki H., Okano M.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1978. P. 1278.
16. *Kodomari M., Tanaka N., Yamamura S. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. P. 1850.
17. *Kodomari M., Sakamoto T., Yoshitomi S.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1989. **62**. P. 4053.
18. *Bianchini R., Chiappe C., Lo Moro G. et al.* // Chem. Eur. J. 1999. **5**. P. 1570.
19. *Herges R.* // Angew. Chem. 1995. **107**. P. 57.
20. *Legon A.C.* // Chem. Eur. J. 1998. **4**. P. 1890.
21. *Ault B.S.* // J. Phys. Chem. 1987. **91**. P. 4723.
22. *Castro C.E., Gaughan E.J., Owsley D.C.* // J. Org. Chem. 1965. **30**. P. 587.
23. *Barnes J.C., Hume D.N.* // Inorg. Chem. 1963. **2**. P. 444.
24. *Berthelot J., Fournier M.* // Can. J. Chem. 1986. **64**. P. 603.
25. *Fahey R.C., Lee D.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. **90**. P. 2129.
26. *Wolf S., Pilgrim W.R., Garrard T.F., Chamberlain P.* // Can. J. Chem. 1971. **49**. P. 1099.
27. *Frisch K.C., Young R.B.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. **74**. P. 4853.
28. *Birkofer L., Kuhn T.* // Chem. Ber. 1978. **111**. S. 3119.
29. *Шостаковский М.Ф., Комаров В.Н., Ярош О.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. С. 694.
30. *Ярош О.Г., Иванова З.Г., Комаров Н.В.* // ЖОХ. 1972. **42**. С. 173.
31. *Selina A.A., Karlov S.S., Gauchenova E.V. et al.* // Heteroatom. Chem. 2004. **15**. P. 43.
32. *Selina A.A., Karlov S.S., Gauchenova E.V. et al.* // Z. Naturforsch. 2003. **58b**. P. 613.
33. *Кашин А.Н., Хуторянский В.А., Финкельштейн Б.Л. и др.* // ЖОрХ. 1976. **10**. С. 2049.
34. *Lukevics E., Arsenyan P., Belyakov S., Pudova O.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. P. 3139.
35. *Uemura S., Okazaki H., Onoe A.* // J. Chem. Soc., Perkin I. 1977. P. 676.
36. *Bortolini O., Bottai M., Chiappe C. et al.* // Green Chemistry. 2002. P. 621.
37. *Vorhees V., Skinner G.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1925. **47**. P. 1124.
38. *Uemura S., Fukuzawa S., Okano M., Sawada S.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. **53**. P. 1390.
39. *Baird W.C., Surridge J.H., Buza M.* // J. Org. Chem. 1971. **36**. P. 2088.
40. *Zefirov N.N., Sereda G.A., Sosonuk S.E. et al.* // Synthesis. 1995. P. 1359.
41. *Kajigaeshi S., Moriwaki M., Fujisaki S. et al.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1990. **63**. P. 3033.
42. *Sket B., Zupet P., Zupan M.* // Tetrahedron. 1990. **46**. P. 2503.
43. *Brunel L.* // Compt. Rend. Acad. Sci. 1902. **135**. P. 1055.
44. *Birkenbach L., Goubeau J., Berringer E.* // Chem. Ber. 1934. **67**. P. 1420.
45. *Uemura S., Okazaki H., Onoe A., Okano M.* // J. Chem. Soc., Perkin I. 1979. P. 548.
46. *Uemura S., Onoe A., Okano M.* // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1975. P. 925.
47. *Амруев П.А., Величко Ф.К., Вайбуз О.П., Пуло П.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2732.
48. *Walton D.R.M., Webb M.J.* // J. Organomet. Chem. 1972. **37**. P. 49. *Selina A.A., Zhachkina A.E., Karlov S.S. et al.* // Heteroatom. Chem. 2004. **15**. P. 167.

Поступила в редакцию 25.12.03

BROMINATION AND IODOCHLORINATION OF ALKYNES

A.A. Selina, S.S. Karlov, G.S. Zaitseva

(Division of Organic Chemistry)

The known data on bromination and iodochlorination of acetylenes have been discussed. The investigation of halogenation reactions of element(Si, Ge, Sn)substituted phenylacetylenes have been presented.