

С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян, Ш. Л. Шагбатян и М. Б. Ордян

Синтез новых пластификаторов на базе 1,3-дихлорбутена-2

Как известно, для уменьшения межмолекулярных сил притяжения и увеличения гибкости и растяжимости полимеров широко применяются пластификаторы. Последние представляют собой обычно высококипящие жидкости, хорошо совместимые с полимерами.

В настоящее время дибутилфталат широко применяется в разнообразных отраслях химической промышленности в качестве пластификатора.

С целью синтеза новых пластификаторов мы решили получить сложные эфиры фталевой кислоты, причем вместо дорогостоящих и дефицитных спиртов использовать технически доступный 1,3-дихлорбутен-2. Синтез сложных эфиров дихлоркротилового спирта осуществлен многими авторами [1]. В частности, ди-γ-хлоркротилфталат синтезирован из γ-хлоркротилового спирта и ангидрида фталевой кислоты (выход 50%). При этом исходный γ-хлоркротильный спирт получается с выходом 60—70% омылением первичного хлора в молекуле 1,3-дихлорбутена-2.

В настоящей статье описывается синтез вышеописанного дихлоркротилового эфира непосредственно из 1,3-дихлорбутена-2. Так, при нагревании 1,3-дихлорбутена-2 с натриевой солью фталевой кислоты в присутствии каталитического количества пиридина образуется смесь стереоизомерных форм ди-γ-хлоркротилфталата (выход 70%). Кристаллическая форма последнего (т. пл. 43°) выделялась в чистом виде кристаллизацией из бензина, жидкий изомер (т. кип. 186—188° при 2 мм, n_D^{20} 1,5355) выделялся из маточника разгонкой последнего в вакууме. Ранее было установлено [2], что 1,3-дихлорбутен-2, как и соединения, содержащие хлоркротильный остаток, существуют в двух стереоизомерных формах.

При синтезе ди-γ-хлоркротилфталата из γ-хлоркротилового спирта и ангидрида фталевой кислоты как в присутствии, так и в отсутствии *л*-толуолсульфокислоты, вопреки литературным данным [3], ди-γ-хлоркротилфталат получается в виде двух стереоизомерных форм (кристаллической и жидкой); следовательно целесообразно синтез производить без добавления кислоты, так как при этом ди-γ-хлоркротилфталат получается прямой разгонкой реакционной смеси без дополнительной обработки.

Предварительные испытания всех трех эфиров в смеси изомеров, кристаллического и жидкого изомеров в отдельности показали, что они

полностью заменяют универсальный пластификатор дибутилфталат. Ниже приводятся результаты испытания пластификата, полученного из полихлорвиниловой смолы с указанными пластификаторами.

Полихлорвиниловая смола с добавкой	Разрыв в кг/мм	Удлинение в %	по ГОСТ	
			разрыв в кг/мм ²	удлинение в %
смеси изомеров	1.08	169,5	1,0	130,0
кристаллического изомера	1.71	145,0		
жидкого изомера	1.68	173,5		

Определенный интерес представляют также смешанные эфиры фталевой кислоты, полученные нами нагреванием фталевого ангидрида с бутиловым, гексиловым, гептиловым и октиловым спиртами с последующим добавлением γ -хлоркротилового спирта и каталитического количества *n*-толулосульфокислоты.

Для практического применения того или иного пластификатора важное значение имеет температура его замерзания, что необходимо для приготовления морозостойких синтетических материалов. В связи с этим определенный интерес представляет синтезированный нами γ -хлоркротиловый эфир салициловой кислоты с точкой замерзания—32°.

Экспериментальная часть

Ди- γ -хлоркротилфталат. а) В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещено 105 г натриевой соли фталевой кислоты, 140 г 1,3-дихлорбутена-2 и 5 г пиридина. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане при 75—85° в течение 14 часов. Продукт обработан горячей водой, выделен маслянистый слой, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 120 г смеси стереоизомерных ди- γ -хлоркротилфталатов (выход 70%) с т. кип. 185—190° при 2 мм; n_D^{20} 1,5365. б) Смесь 165 г фталевого ангидрида и 300 г γ -хлоркротилового спирта, полученного омылением 1,3-дихлорбутена-2, нагревалась при 160—200° с обратным холодильником, снабженным отделителем воды. В течение 13 часов собрано 24 мл воды вместо 21 мл, требуемого по расчету. Реакционная смесь без обработки разогнана в вакууме. Получено 319 г смеси стереоизомерных ди- γ -хлоркротилфталатов (выход 80%) с т. кип. 185—195° при 2 мм, n_D^{20} 1,5380.

Анализ смеси стереоизомерных форм дает следующие результаты:

Найдено %: Cl 20,47

$C_{16}H_{16}O_4Cl_2$. Вычислено %: Cl 20,67.

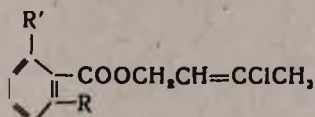
Чистый кристаллический изомер из частично закристаллизовавшегося продукта реакции выделялся путем нагревания в бензине и последующего охлаждения; т. пл. 43°.

Найдено %: С 55,93; Н 4,67; Cl 20,43
 $C_{16}H_{16}O_4Cl_2$. Вычислено %: С 55,97; Н 4,66; Cl 20,67.

Разгонкой маточного раствора в вакууме выделяется чистый жидкий изомер с т. кип. $186-188^\circ$ при 2 мм; n_D^{20} 1,5355; d_4^{20} 1,2452, соотношение кристаллического и жидкого изомеров в общем количестве смеси составляет 3:1 по весу.

Синтез смешанных эфиров. Смесь 148 г фталевого ангидрида и 47 г н-бутилового спирта нагревалась при $115-125^\circ$ в течение 6 часов. Затем прибавлялось 120 г γ -хлоркротилового спирта, 200 мл толуола и 3 г п-толуолсульфокислоты.

Смесь кипятилась в трехгорлой колбе с обратным холодильником, снабженным отделителем для воды. В течение 18 часов собрано 17 мл воды вместо 18 мл, требуемых по расчету. Тoluол отогнан в вакууме на водяной бане, остаток обработан раствором 10%-ного едкого натра, промыт водой, высушен и разогнан в вакууме. Получено 220 г смеси изомеров бутил- γ -хлоркротилфталата; выход 71%. Т. кип. $161-168^\circ$ при 2 мм; n_D^{20} 1,5055. Константы остальных смешанных эфиров, синтезированных аналогично вышеописанному, приведены в таблице.



№ п/п	R и R'	Т. кип. в $^\circ\text{C}$	Т. пл. в $^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ на Cl в %	
						най-дено	вычис-лено
1.	$R = \text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$, $R' = \text{H}$	жидкий изом.	—	1,5365	1,2341	20,47	20,60
		186—188/2 мм кристалл. изом.				— 20,62	— 20,60
2.	$R = \text{COOC}_4\text{H}_9$, $R' = \text{H}$	161—168/2 мм	—	1,5055	1,1519	11,09	11,40
3.	$R = \text{COOC}_6\text{H}_{13}$, $R' = \text{H}$	184—187/2 мм	—	1,5050	1,3647	10,82	10,48
4.	$R = \text{COOC}_8\text{H}_{17}$, $R' = \text{H}$	191—193/2 мм	—	1,5040	1,4045	10,37	10,07
5.	$R = \text{COOC}_8\text{H}_{17}$, $R' = \text{H}$	222—224/2 мм	—	1,5020	1,4115	10,09	9,68
6.	$R = \text{H}$, $R' = \text{OH}$	146—147/2 мм	—	1,5470	1,5103	15,69	15,70

Хлоркротилловый эфир салициловой кислоты получен из 80 г салицилата натрия и 70 г 1,3-дихлорбутена-2 в присутствии 5 г пиридина, как описано в случае синтеза дихлоркротилового эфира фталевой кислоты. Константы приведены в таблице.

В ы в о д ы

1. Осуществлен синтез ди- γ -хлоркротил-, бутил-, гексил-, гептил- и октил- γ -хлоркротилфталатов и γ -хлоркротилового эфира салициловой кислоты.

Известия ХИ, 1—3

2. Установлено, что ди-γ-хлоркротиловый эфир фталевой кислоты образуется в виде двух стереоизомерных форм.

3. Показано, что ди-γ-хлоркротилфталат имеет пластифицирующие свойства.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 7 VIII 1959

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան, Շ. Լ. Շաղբաթյան և Մ. Բ. Օրդյան

ՆՈՐ ՊԼԱՍՏԻՖԻԿԱՏՈՐՆԵՐԻ ՍԻՆՅԵԶ՝ 1,3-ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ԲԱԶԱՅԻ ՎՐԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկայումս դիբուտիլֆտալատը որպես պլաստիֆիկատոր օգտագործվում է քիմիական արդյունաբերություն տարբեր բնագավառներում:

Նոր պլաստիֆիկատորների սինթեզման նպատակով մենք որոշեցինք ստանալ ֆտալաթթվի էսթերներ, թանկարժեք և դեֆիցիտային սպիրտների փոխարեն օգտագործելով տեխնիկապես մատչելի 1,3-դիքլորբուտեն-2-ը: Բլորկրոտիլային սպիրտի էսթերներ առաջներում ստացել են շաա հեղինակներ: Մասնավորապես դի-γ-քլորբուտիլֆտալատը սինթեզված է γ-քլորկրոտիլային սպիրտից և ֆտալային անհիդրիդից 50% ելքով:

Մենք մշակել ենք վերը նկարագրված էսթերի ստացման եղանակ՝ անմիջականորեն 1,3-դիքլորբուտեն-2-ից: 1,3-Դիքլորբուտեն-2-ը ֆտալաթթվի նատրումիական աղի հետ կատալիսիկ քանակով պիրիդինի ներկայությամբ տաքացնելիս առաջանում է դի-γ-քլորկրոտիլֆտալատի տարածական իզոմեր ձևերի խառնուրդ (ելքը 70%): Բյուրեղային ձևը (հ. կ. 43°) մաքուր վիճակում ստացվել է բենզինից բյուրեղացնելով, հեղուկ իզոմերը (հ. կ. 186—188°/2 մմ; n_D^{20} 1,5355) անջատվել է մալր լուծույթից, վերջինս վակուումում թորելիս:

Դի-γ-քլորկրոտիլֆտալատը ստացվել է նույնպես γ-քլորկրոտիլսպիրտից և ֆտալաթթվի անհիդրիդից ինչպես պ-տոլուոսուլֆոթթվի ներկայությամբ, նույնպես և վերջինիս բացակայությամբ: Այս դեպքում, ըստ գրականության տվյալների, նույնպես ստացվում են տարածական երկու իզոմեր ձևերը (բյուրեղային և հեղուկ): Այսպիսով լավ է սինթեզը կատարել առանց թթվի ավելացման, քանի որ այդ դեպքում γ-քլորկրոտիլֆտալատն ստացվում է ռեակցիոն խառնուրդի ուղղակի թորմամբ, առանց լրացուցիչ մշակման:

Դի-γ-քլորկրոտիլֆտալատի բյուրեղային և հեղուկ իզոմերների, ինչպես նաև նրանց խառնուրդի նախնական փորձարկումներից պարզվել է, որ նրանք լրիվ չափով փոխարինում են ունիվերսալ պլաստիֆիկատոր դիբուտիլֆտալատին:

Որաշակի հետաքրքություն են ներկայացնում նաև ֆտալաթթվի խառը էսթերները, որոնք մենք ստացել ենք ֆտալանիդրիդը բուտիլ-, հեքսիլ-, հեպտիլ- և օկտիլալկոհոլների հետ տաքացնելով, γ-քլորկրոտիլային սպիրտ և կատալիսիկ քանակությամբ պ-տոլուոսուլֆոթթու ավելացնելով: Հատուկ նշա-

նախընտրելու են ի պլաստիֆիկատորների սառման ջերմաստիճանը, որը կարելի է ցրտակրություն սինթետիկ նյութերի ստացման համար: Այդ տեսակետից հատուկ հետաքրքրություն է ներկայացնում մեր սինթեզային առիցիլաթթվի γ -քլորկրոտիլային էսթերը, ս. կ. 32⁰:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Петров, ЖОХ 10, 1418 (1940); В. В. Дроздзян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 125; 201 (1949).
2. В. Д. Азатян, В. Н. Жамзорцян, ДАН АрмССР 7, 211 (1947); Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ 2, 183 (1949); L. E. Halse, S. G. Ballis, J. Am. Chem. Soc. 71, 1049, 1041 (1949).
3. Е. Л. Гефтер, ЖОХ 28, 495 (1958).