

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944.1+547.317.3

Исследования в области соединений
 диацетиленового ряда

V. Селективное хлорирование диацетилена

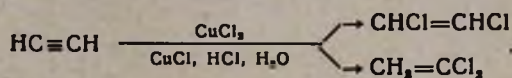
Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян,
 Д. Г. Рафаелян и Г. А. Чухаджян

Показано, что при селективном хлорировании (действием хлорной меди в солянокислом растворе в присутствии полухлористой меди) диацетилена, образуется 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 (выход 88,2%) в неизвестной до настоящего времени геометрически изомерной (вероятно, *транс-транс*) форме.

Установлено, что селективное хлорирование диацетилена протекает в две стадии: сначала образуется 1,2-дихлорбутен-1-ин-3, который затем превращается в 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3. 1,2-Дихлорбутен-1-ин-3 описывается впервые. Показано, что при нагревании с цинковой пылью в присутствии диэтиленгликоля 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 превращается в основном в бутадиен-1,3 с примесью диацетилена.

В последние годы в литературе появился ряд патентов по селективному хлорированию некоторых углеводов с тройной связью — ацетилена [1, 2], винилацетилена и фенилацетилена [3]. В качестве хлорирующего агента применяется хлорная медь в солянокислом растворе в присутствии полухлористой меди в качестве катализатора.

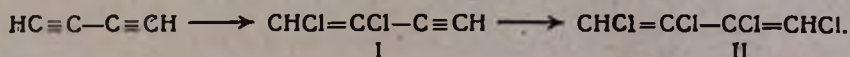
Механизм этого довольно сложного процесса пока не ясен. Известно лишь то, что хлорирование носит строго избирательный характер. Реакция останавливается на стадии образования этиленового производного. Так например, ацетилен, в зависимости от состава хлорирующей смеси, превращается либо в *транс*-1,2-дихлорэтилен, либо в смесь *транс*-1,2-дихлорэтилена с 1,1-дихлорэтиленом:



1,2-Дихлорэтилен и другие 1,2-дихлорпроизводные получают только в *транс*-форме. По данным указанных патентов, соотношение взятых количеств полухлористой и хлорной меди колеблется в широком интервале от 3:1 до 23:1. Это показывает, что для лучшего ведения процесса требуется большое количество катализатора — полухлористой меди. Образование 1,1-дихлорпроизводного заметно только в случае сравнительно низкой кислотности катализаторного раствора [2]. В патентах указывается также, что для повторного использования хлорирующего раствора израсходованное количество хлорной меди можно восстановить обработкой раствора хлором или пропусканьем хлористого водорода с кислородом.

Нами эта реакция впервые применена для хлорирования диацетиленовых соединений. В настоящей работе приводятся результаты селективного хлорирования диацетилена.

Установлено, что при действии хлорной меди в присутствии полухлористой меди в солянокислом растворе диацетилен присоединяет 4 атома хлора, превращаясь в 1,2,3,4-тетрахлорбутadiен-1,3. Как и следовало ожидать, реакция протекает в две стадии — сначала образуется 1,2-дихлорбутен-1-ин-3, который затем превращается в 1,2,3,4-тетрахлорбутadiен-1,3:

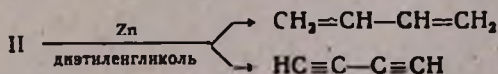


В выбранных нами условиях тетрачлорбутadiен получается с выходом 88,2%.

По-видимому, вторая стадия протекает легче, чем первая, что показали опыты, проведенные с уменьшенным количеством хлорной меди (менее 2 молей на моль диацетилена). В этих условиях образуется в основном соответствующий взятому количеству хлорной меди тетрачлорид, тогда как часть диацетилена остается без изменения. В продуктах реакции наблюдаются только следы 1,2-дихлорбутен-1-ина-3. Некоторое количество 1,2-дихлорбутен-1-ина-3 удастся получить при проведении реакции с отгонкой полученных продуктов из реакционной среды в ходе реакции.

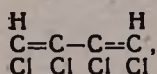
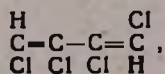
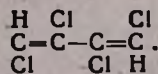
Дихлорид I в аналогичных условиях хлорирования был превращен в тетрачлорбутadiен.

Так как полученный нами 1,2,3,4-тетрахлорбутadiен-1,3 имел физические свойства, заметно отличающиеся от литературных данных для двух изомерных форм этого вещества, то пришлось провести дополнительные исследования для подтверждения его строения. После нагревания тетрачлорбутadiена с цинковой пылью в этиловом спирте были обнаружены лишь следы диацетилена. При проведении реакции в диэтиленгликоле при более высокой температуре почти весь продукт превращается в бутadiен-1,3 с незначительной примесью диацетилена.



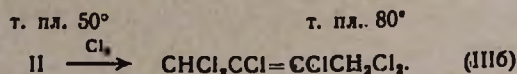
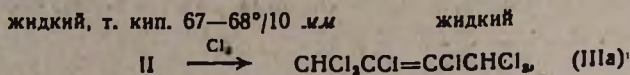
Это доказывает последовательное расположение атомов хлора в полученном нами тетрачлорбутadiене в положениях 1,2,3,4.

Как известно, 1,2,3,4-тетрахлорбутadiен-1,3 (II) может существовать в трех геометрически изомерных формах:

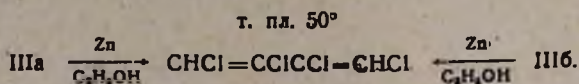
IIa *цис-цис*IIб *цис-транс*IIв *транс-транс*

Две из этих форм были описаны [4]. Одна из них является жидкостью, а другая — кристаллическим веществом. Оба изомера присоединяют два атома хлора, Армянский химический журнал, XIX, 3—3

превращаясь в 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутен-2 (III), причем, из жидкого тетрахлорбутадиена образуется жидкий гексахлорбутен (IIIa), а из кристаллического — кристаллический (IIIб):

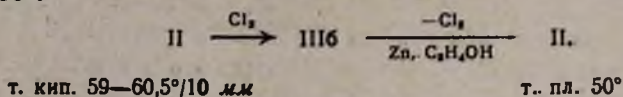


Отщепление двух атомов хлора от обоих гексахлорбутенов (IIIa и IIIб) приводит только к кристаллическому изомеру тетрахлорбутадиена



Следует указать еще на работу Вайсмана [5], в которой при отщеплении хлористого водорода от 1,2,2,3,3,4-гексахлорбутана, кроме кристаллического изомера тетрахлорбутадиена, был получен также продукт с более низкой температурой кипения ($61-67^\circ$ при 10 мм), чем полученный Мюллером и Хьютером [4] жидкий изомер.

Полученный нами 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 является жидкостью с т. кип. $59-60,5^\circ$ при 10 мм, что заметно отличается от жидкой формы тетрахлорбутадиена, полученной Мюллером и Хьютером. При хлорировании он превращается в кристаллический гексахлорбутен с т. пл. 80°C . Отщепление хлора от полученного нами гексахлорбутена при помощи цинковой пыли в этиловом спирте привело к кристаллическому изомеру 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3 с т. пл. 50° .



Аналогичным образом, бромирование полученного нами тетрахлорбутадиена в 1,4-дибром-1,2,3,4-тетрахлорбутен-2 и обратное отщепление молекулы брома также привело к тетрахлорбутадиену с т. пл. 50° .

Таким образом, полученный нами 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 с т. кип. $59-60,5^\circ$ при 10 мм, по-видимому, является третьей, до сих пор неизвестной, изомерной формой этого вещества.

Конфигурация полученного тетрахлорбутадиена нами не установлена. Однако, так как селективное хлорирование ацетилена и его производных всегда приводит к *транс*-дихлоролефинам, то по аналогии можно предположить, что полученный нами тетрахлорбутадиен является *транс-транс*-изомером.

На наш взгляд, кристаллическая форма (т. пл. 50° , т. кип. 189°) является *цис-цис*, а полученная Мюллером и Хьютером [4] жидкая форма (т. кип. $67-68^\circ$ при 10 мм) *цис-транс*-изомером.

Полученный Вайсманом [5] продукт с т. кип. $61-67^{\circ}$ при 10 мм, по-видимому, является смесью обеих жидких форм.

Экспериментальная часть

1,2,3,4-Тетрахлорбутадиен-1,3. В колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и газоприводной трубкой, брался раствор, состоящий из 269 г (2 моля) хлорной меди, 594 г (6 молей) полухлористой меди, 2000 г 25%-ной соляной кислоты и 4 г гидрохинона. При перемешивании и нагревании до 85° в раствор медленно пропускалось 25 г (0,5 моля) диацетилен с расчетом на полное поглощение. После подачи всего количества диацетилен (в течение 5 часов) нагревание и перемешивание продолжалось еще час (при $85-95^{\circ}$), после чего смесь подвергалась перегонке с водяным паром. Из отгона масляный слой отделялся, сушился безводным хлористым кальцием и фракционировался под уменьшенным давлением. В основном была получена одна фракция, кипящая при $57-61^{\circ}$ при 10 мм, повторной перегонкой которой было получено 84,7 г (выход 88,2%) чистого 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3 с т. кип. $59-60,5^{\circ}$ при 10 мм, n_D^{20} 1,5310, d_4^{20} 1,5086; MR_D 39,44, вычислено 39,21. Найдено %: Cl 73,7. $C_4H_2Cl_4$. Вычислено %: Cl 73,9,

ИК-спектр поглощения, снятый на приборе ИКС-14, показывает наличие сопряженной системы двойных связей (1595 см^{-1} и 1650 см^{-1}).

Отгнавшие при повторной перегонке до $59^{\circ}/10$ мм несколько капель вещества образовали с раствором Илосвая желтый осадок.

1,2-Дихлорбутен-1-ин-3. Вышеописанный опыт повторялся со следующей разницей. Обратный холодильник присоединялся к реакционной колбе через насадку Дина-Старка. В солянокислый раствор хлорной и полухлористой меди пропускался сравнительно сильный ток диацетилен. Выходящий из холодильника диацетилен, проходя через газовый счетчик и хлоркальциевую трубку, конденсировался в змеевике, охлажденном до -35° . Было пропущено в течение 2,5 часов 53 г диацетилен, из которых поглотилось только 25,2 г. Уходящие вместе с диацетиленом продукты реакции и вода собирались в водоотделителе Дина-Старка (в который заранее помещалось около 1,5 г гидрохинона), образуя два слоя — масляный и водный. После прекращения подачи диацетилен смесь нагревалась и перемешивалась еще 1 час. Масляный слой, в котором оказалось некоторое количество растворенного диацетилен, отделялся от водного, стабилизировался гидрохиноном, высушивался хлористым кальцием и подвергался фракционированию под уменьшенным давлением. Получено 12,4 г вещества, кипящего при $45-47^{\circ}/100$ мм, представляющего собой 1,2-дихлорбутен-1-ин-3 (выход 20,4%); n_D^{20} 1,4990, d_4^{20} 1,1796; MR_D 28,99, вычислено 29,04. Найдено %: Cl 57,90. $C_4H_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 58,67.

ИК-спектр поглощения показал наличие двойной (840 см^{-1}) и тройной (3335 см^{-1}) связей.

1,2-Дихлорбутен-1-ин-3 при стоянии без стабилизатора в течение 1—2 дней полимеризуется в мягкий продукт.

Выделено также 8,1 г вещества, кипящего при $59\text{--}60^\circ/10\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5310, представляющего собой 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3. Продукты хлорирования, оставшиеся в реакционной колбе, выделялись, как указано в предыдущем опыте. При фракционировке оказался практически только один продукт — тетрахлорбутадиен в количестве 50,2 г, т. кип. $59\text{--}60,5^\circ/10\text{ мм}$. Таким образом, было получено всего 58,3 г ($60,3\%$) тетрахлорбутадиена. Суммарный выход продуктов хлорирования $80,7\%$.

Во время перегонки имели место некоторые потери диацетилена, растворенного в масляном слое в насадке Дина-Старка.

Хлорирование 1,2-дихлорбутен-1-ина-3. В колбе с обратным холодильником, мешалкой и термометром приготавлился раствор, состоящий из 27 г хлорной меди, 59,4 г полухлористой меди, 200 г 25%-ной соляной кислоты и 2,5 г гидрохинона. При перемешивании и нагревании ($70\text{--}75^\circ$) в течение 1,5 часов к раствору прибавлялось 11,5 г 1,2-дихлорбутен-1-ина-3. Затем температура реакционной смеси повышалась до 85° , и при этой температуре перемешивание продолжалось еще 2 часа. Продукты реакции выделялись, как описано при получении тетрахлорбутадиена. Получено 14,2 г ($77,8\%$) 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3, кипящего при $59\text{--}60^\circ/10\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5292. В реакционной колбе после отгонки с водяным паром осталось 1—2 г смолистого продукта.

Действие цинковой пыли на 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 в диэтиленгликоле. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, конец которого через газовый счетчик и хлоркальциевую трубку соединялся со змеевиком, охлажденным до -70° , бралось 50 мл диэтиленгликоля и 30 г цинковой пыли. При нагревании до 120° и перемешивании смеси по каплям прибавлялось 40 г тетрахлорбутадиена. При этом наблюдалось бурное выделение газа, и температура в реакционной колбе самопроизвольно поднималась до $150\text{--}170^\circ$. В дальнейшем эта температура поддерживалась регулированием подачи тетрахлорбутадиена без применения внешнего обогрева, и реакция продолжалась до тех пор, пока выделение газа не прекратилось.

В змеевике собралось 8,5 г вещества, анализ которого на хроматографе ХТ—2М показал наличие большого количества дивинила с небольшим количеством диацетилена и следов винилацетилена. Разгонка смеси на колонке Подбельняка показала, что она содержит 95% дивинила и 5% диацетилена.

Из бутадиена получался тетрабромид с т. пл. 117° (в литературе [6] т. пл. 117°) и аддукт с малеиновым ангидридом (в бензоле)

с т. пл. 102° (в литературе [7] т. пл. 103°). Из диацетилен — гексабромид с т. пл. 181° (в литературе [8] т. пл. 181°). Для получения тетрабромбутадиена газ предварительно очищался от диацетилен пропусканием несколько раз через раствор Илосвая, а для получения бромид диацетилен чистый диацетилен выделялся из газовой смеси получением и разложением комплекса с полухлористой медью, способом, предложенным ранее [9].

Хлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3. 46 г тетрачлор-бутадиена хлорировалось в колонке с обратным холодильником при комнатной температуре. Наблюдалось слабое разогревание. Хлор пропусклся до тех пор, пока вся масса не закристаллизовывалась. Получено 60,5 г кристаллов с т. пл. 78° , которые после перекристаллизации из четыреххлористого углерода плавилась при 80° , что соответствует литературным данным [4] для кристаллического 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2. Выход 96,0%. Найдено %: Cl 80,6. $C_4H_2Cl_6$. Вычислено %: Cl 80,9.

Отщепление молекулы хлора от 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2. В реакционную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещалось 4,0 г цинковой пыли, 20 мл абсолютного спирта и 13,2 г (0,05 моля) 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2. Реакция начиналась самопроизвольно, в результате чего температура реакционной смеси поднималась до 40° . По окончании экзотермической реакции смесь кипятилась на водяной бане в течение 2 часов. На следующий день выпавшие кристаллы отделялись, несколько раз перекристаллизовывались из этанола. Полученный продукт (6,8 г, выход 71,2%) плавился при 50° , что совпадает с данными литературы [4] для кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3.

Бромирование 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3. К 20 г тетрачлор-бутадиена при перемешивании по каплям прибавлялся бром при комнатной температуре. Наблюдалось сильное выделение тепла. Вся масса в колбе закристаллизовалась. После двукратной перекристаллизации из четыреххлористого углерода полученный 1,4-дибром-1,2,3,4-тетрахлорбутен-2 (33 г, выход 90%) плавился при $102-103^{\circ}$ (в литературе [4] приводится т. пл. 105°).

Отщепление молекулы брома от 1,4-дибром-1,2,3,4-тетрахлорбутена-2. Реакция проводилась аналогично опыту отщепления молекулы хлора от 1,1,2,3,4,4-гексахлорбутена-2. В результате взаимодействия 17,6 г (0,05 моля) дибромтетрахлорбутена с 4 г цинковой пыли в 40 мл сухого этанола получено 7,3 г (76,0%) кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3 с т. пл. 50° . Смешанная проба с ранее полученным образцом не давала депрессии температуры плавления.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

V. Դիացեալիների ընտրողական բլորումը

Գ. Մ. Մկրյան, Վ. Հ. Փափազյան, Է. Ս. Ոսկանյան,
Դ. Գ. Ռաֆայելյան և Գ. Ս. Ջուլաջյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Սեկեկտիվ բլորման ունակցիան, որը իրականացվում է ադաթթվային լուծույթում երկարժեք պղնձի բլորիդի ազդեցությամբ պղնձի միարժեք բլորիդի՝ որպես կատալիզատորի ներկայությամբ, ներկա աշխատանքում առաջին անգամ կիրառված է դիացեալիների բլորման համար:

Ցուլց է տրված, որ այդ ունակցիայի հետևանքով առաջանում է 1,2,3,4-տետրաբլորբուտադիեն-1,3 (88,20% ելքով), մինչև այժմ չնկարագրված երկրաչափական իզոմերի (հավանաբար, տրանս-տրանս) ձևով:

Հաստատված է, որ դիացեալիների ընտրողական բլորումն ընթանում է երկու ստադիայով. նախ առաջանում է 1,2-դիբլորբուտեն-1-ին-3, որն այնուհետև վեր է ածվում 1,2,3,4-տետրաբլորբուտադիեն-1,3-ի: 1,2-դիբլորբուտեն-1-ին-3-ը նկարագրվում է առաջին անգամ:

Ցուլց է տրված նաև, որ 1,2,3,4-տետրաբլորբուտադիեն-1,3-ը ցինկի փոշու ներկայությամբ տաքացնելիս վեր է ածվում հիմնականում բուտադիեն-1,3-ի և չնչին քանակությամբ՝ դիացեալիների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. патент 736375, 1955; [С. А. 50, 8705 (1956)]; Патент ФРГ 968921, 1958; [РЖХим, 1959, 57991]; Патент ФРГ, 1097977, 1961; [РЖХим. 1963, 14Н19]; Патент ФРГ 1011414, 1957; [РЖХим. 1958, 68311]; Патент США 2809221, 1957; [РЖХим. 1960, 6010]; Патент ФРГ 1094734, 1960; [С. А. 55, 25754 (1961)].
2. Англ. патент 787904, 1957; [С. А. 52, 10141 (1958)].
3. Патент ФРГ 1014102. 1958; [РЖХим. 1960, 53736].
4. E. Müller, F. Huther, Ber. 64B, 589 (1931).
5. Патент США 122130 (1952); [С. А. 47, 7533 (1953)].
6. E. H. Farmer, C. D. Lawrence, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. 1928, 729.
7. O. Diels, K. Alder, Ber. 62 B, 2087 (1929); Lieb. Ann. 460, 98 (1928).
8. R. Lespleau, C. Prevost, С. г. 180, 1347 (1925).
9. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Н. С. Арутюнян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 477 (1965).