

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944+547.362+547.413

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

IV*. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 1,1,2-ТРИХЛОР-3-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3

Г. М. МКРЯН, Д. Г. РАФАЭЛЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов (Ереван)

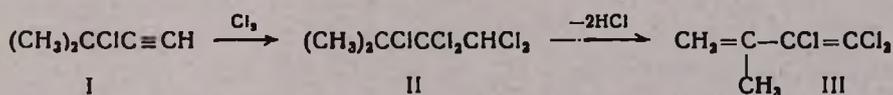
Поступило 27 IV 1970

Предложен способ получения 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3 путем хлорирования 3-хлор-3-метилбутина-1 в 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутан с последующим дегидрохлорированием. Показано, что при дегидрохлорировании 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутана образуется 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутен-1, который в более жестких условиях превращается в 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиен-1,3.

Библ. ссылок 4.

В патентной литературе имеются указания [1] о возможности получения 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3 конденсацией изопропилового спирта с тетрахлорэтиленом при 560° и дальнейшей дегидратацией полученного 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 действием активированного глинозема при 270—280°. Выходы продуктов конденсации, а также дегидратации в патентах не указаны.

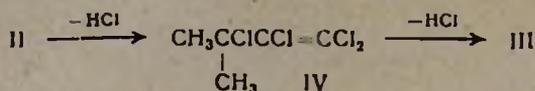
Нами предлагается способ получения 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3, исходя из 3-хлор-3-метилбутина-1, путем хлорирования и дегидрохлорирования:



3-Хлор-2-метилбутин-1 (I) легко получается из диметилэтилкарбинола действием соляной кислоты в присутствии полухлористой меди [2, 3]. Хлорированием I в четыреххлористом углеводе при 35—40° получили 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутан (II) с 88,4% выходом. При отщеплении двух молекул хлористого водорода от II действием спиртового раствора едкого кали получается 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиен-1,3 (III) (75,6%).

* Сообщение III см. ЖОрХ, 8, 25 (1970).

Показано, что отщепление молекулы хлористого водорода от II происходит в следующей последовательности:



Так, при проведении дегидрохлорирования в более мягких условиях (действием жидкого аммиака, водного или спиртового раствора едкого натра, последнего при комнатной температуре) получается исключительно 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутен-1 (IV), строение которого доказано омылением 10%-ным раствором бикарбоната натрия в 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ол-3 и дегидрохлорированием, действием спиртового раствора едкого кали в III. 1,1,2-Трихлор-3-метилбутен-1-ол-3 был получен также дегидрохлорированием 1,1,2,2-тетрахлор-3-метилбутанола-3.

Экспериментальная часть

Чистоту исходных и конечных продуктов определяли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8М с детектором-катарометром. Использовались стальные колонки с 12% апизона, 12% твина-60 на хромосорбе, газ-носитель—гелий 30—50 мл/мин, температура 150—200°.

1,1,2,2,3-Пентахлор-3-метилбутан. В раствор 90 г 3-хлор-3-метилбутана-1, полученного по [3] (т. кип. 74—76°/680 мм; n_D^{20} 1,4175), в 200 мл четыреххлористого углерода при 25—30° пропустили хлор до привеса 124 г. После удаления растворителя из полученного масла (211 г) фракционированием выделили 189,7 г (88,4%) 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутана с т. кип. 116—118°/20 мм; d_4^{20} 1,5116; n_D^{20} 1,5172. MR_D найдено 48,68, вычислено 48,99. Найдено %: Cl 72,2. $C_5H_7Cl_5$. Вычислено %: Cl 72,59.

1,1,2-Трихлор-3-метилбутадиен-1,3. К смеси 80 г едкого кали и 80 г этилового спирта при перемешивании по каплям (в течение 2 часов) прибавили 115 г 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутана. Смесь перемешивали при 80—90° в течение 5 часов, а затем подвергли перегонке с водяным паром. Из масляного слоя отгона после высушивания хлористым кальцием перегонкой выделили 60,8 г (75,4%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3 с т. кип. 39—41°/11 мм; d_4^{20} 1,2902; n_D^{20} 1,5003; MR_D найдено 39,01, вычислено 39,51 (в лит. [1] т. кип. 39°/11 мм; d_4^{25} 1,2893; n_D^{25} 1,4982).

1,1,2,3-Тетрахлор-3-метилбутен-1. а). Охлажденную углекислотой смесь 300 мл жидкого аммиака и 71,5 г 1,1,2,2,3-пентахлор-3-метилбутана перемешивали в течение 5 часов и оставили для испарения аммиака. Затем прибавили воду и из масляного слоя после высушивания хлористым кальцием перегонкой выделили 49,4 г (81,0%) 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1 с т. кип. 78—79°/10 мм; d_4^{20} 1,4104; n_D^{20} 1,5156; MR_D найдено 44,24, вычислено 44,29. Найдено %: Cl 68,1. $C_5H_7Cl_4$. Вычислено %: Cl 68,7.

б). 24,4 г 1,1,2,3-пентахлор-3-метилбутана и 13,4 г 60%-ного водного раствора едкого натра перемешивали при 80° в течение 6 часов, затем перегнали с водяным паром. Из масляного слоя после сушки хлористым кальцием фракционировкой выделили 14,6 г (70,1%) 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1 с т. кип. 78—79°/11 мм; n_D^{20} 1,5160 и 1,5 г фракции, кипящей при 79—117°/11 мм. Согласно ГЖХ, эта фракция содержит ~5% 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3.

в). К смеси 14 г едкого натра и 25 мл этилового спирта при 0° при перемешивании по каплям прибавили 52 г 1,1,2,3-пентахлор-3-метилбутана. Перемешивание продолжали при 25—30° еще 4 часа. Смесь перегнали с водяным паром из масляного слоя отгона, после сушки перегонкой выделили 34,5 г (71,6%) 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1 с т. кип. 88—89°/19 мм; n_D^{20} 1,5150. В продуктах реакции 1,1,2-трихлор-3-метилбутадие-н-1,3 не обнаружен. В одном из аналогичных опытов, в котором едкий натр и пентахлор-3-метилбутан были взяты в количествах 0,75 и 0,22 моля, соответственно, наряду с 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутаном, обнаружены и следы 1,1,2-трихлор-3-метилбутадие-на-1,3. Проведение реакции при 50° и выше приводит к увеличению количества 1,1,2-трихлор-3-метилбутадие-на-1,3.

1,1,2-Трихлор-3-метилбутен-1-ол-3. а) Дегидрохлорирование 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутанола-3. К 60 г едкого натра и 60 мл этилового спирта при перемешивании по каплям прибавили 112 г 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутанола-3 (т. кип. 95—97°/6 мм, n_D^{20} 1,5085 [4]). Смесь перемешивали при 70—80° еще 5 часов, а затем перегнали с водяным паром. Из масляного слоя после высушивания над сернистым натрием перегонкой выделили 74,1 г (79,6%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип. 90—92°/11 мм, n_D^{20} 1,5069, что соответствует литературным данным [1].

б) Омыление 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1. 20 г 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1 перемешивали в течение 6 часов при 85—90° с 70 мл 10%-ного раствора бикарбоната натрия, а затем перегнали с водяным паром. Из масляного слоя после высушивания над сернистым натрием перегонкой выделили 13,2 г (70,0%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип. 90—92°/11 мм; n_D^{20} 1,5069; идентичен с трихлор-метилбутенолом, полученным по способу (а).

Отщепление хлористого водорода от 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1. 50 г 1,1,2,3-тетрахлор-3-метилбутена-1 перемешивали в течение 6 часов при 85—90° с 15 г едкого натра в присутствии 40 мл этилового спирта, затем смесь перегнали с водяным паром. Из масляного слоя после высушивания хлористым кальцием перегонкой выделили 32,5 г (78,8%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутадие-на-1,3 с т. кип. 39—41°/11 мм; n_D^{20} 1,5003. Согласно ГЖХ, идентичен с 1,1,2-трихлор-3-метилбутадие-ном-1,3, полученным вышеописанным способом. 1,1,2-Трихлор-3-метилбутадие-н-1,3 при стоянии в течение нескольких месяцев не заполимеризовался.

ԳԻՆՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

IV. 1,1,2-ՏՐԻՔԼՈՐ-3-ՄԵՔԻԼՐՈՒՏԱԴԻՆԵՆ-1,3-Ի ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Դ. Գ. ՌԱՖԱՅԵԼՅԱՆ և Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջարկված է 1,1,2-տրիքլոր-3-մեթիլբուտադիեն-1,3-ի ստացման եղանակ՝ 3-քլոր-3-մեթիլբուտին-1-ի քլորմամբ մինչև 1,1,2,2,3-պենտաքլոր-3-մեթիլբուտանը և վերջինի հետագա դեհիդրոքլորմամբ: Ցույց է տրված, որ մեղմ պայմաններում 1,1,2,2,3-պենտաքլոր-3-մեթիլբուտանի դեհիդրոքլորումը հանդեպում է 1,1,2,3-տետրաքլոր-3-մեթիլբուտեն-1-ի գոյացման, որն ավելի խիստ պայմաններում դեհիդրոքլորվում է 1,1,2-տրիքլոր-3-մեթիլբուտադիեն 1,3-ի 75% ելքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. L. Schlichting, E. D. Well, Бельг. пат. 622421; [С. А., 59, 11255 (1963)]; Брит. пат. 1011982 [С. А., 64, 14091 (1966)].
2. Т. А. Фаворская, ЖОХ, 9, 386 (1939).
3. G. F. Hennion, A. P. Bolsselle, J. Org. Chem., 26, 725 (1961).
4. G. F. Hennion, G. M. Wolf, J. Am. Chem. Soc., 62, 1368 (1940).