

ИССЛЕДОВАНИЯ В СБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

IX. СЕЛЕКТИВНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ БУТИН-2-ОЛА-1 и БУТИН-2-ИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ. ПОЛУЧЕНИЕ 1,2,3-ТРИХЛОРБУТЕНА-2

Г. М. МКРЯН, Д. Г. РАФАЭЛЯН, Л. К. АРУШАНЯН и Н. А. ПАПАЗЯН

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

Поступило 9 VII 1971

Осуществлено селективное хлорирование бутин-2-ола-1 и бутин-2-илалкиловых эфиров действием хлорной меди. В результате получены соответственно *транс*-2,3-дихлорбутен-2-ол-1 (83%) и *Транс*-2,3-дихлор-1-алкоксибутены-2 (85—89%). Последние под действием хлористого водорода в присутствии хлористого цинка превращены в *транс*-1,2,3-трихлорбутен-2 (72—79%).

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

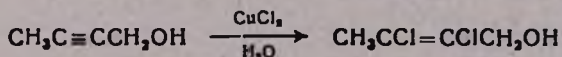
Известно, что соединения с тройной связью под действием хлорной или бромной меди подвергаются селективному галоидированию, образуя *транс*-дигалоидэтиленовые соединения [1—7].

Хлорирование хлорной медью осуществляют разными методами. Некоторые углеводороды, как например ацетилен [1], винилацетилен, фенилацетилен [2] и диацетилен [3] хлорировались в солянокислом растворе в присутствии полухлористой меди. В этих условиях двузамещенные ацетилены и диацетилены не подвергаются хлорированию [4]. Селективное хлорирование бутин-2-диола-1,4 в 2,3-дихлорбутен-2-диол-1,4 с выходом до 90% осуществлено в водном растворе хлорной медью без применения полухлористой меди [5]. Предложен общий способ хлорирования и бромирования ацетиленовых углеводородов, спиртов и альдегидов при помощи соответствующих солей двухвалентной меди в метаноле [6].

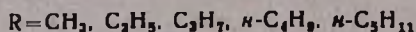
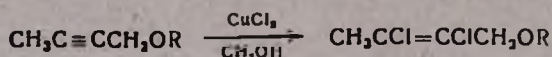
Обобщая литературный материал можно прийти к заключению, что для успешного ведения процесса селективного хлорирования действием хлорной меди необходимым фактором является гомогенность среды. С этой точки зрения роль применяемой полухлористой меди в некоторых случаях сводится к образованию растворимых комплексов.

В настоящей работе приводятся результаты хлорирования ацетиленового спирта бутин-2-ола-1 и бутин-2-илалкиловых эфиров действием хлорной меди.

Оказалось, что бутин-2-ол-1 при действии водного раствора хлорной меди при 70—80° в течение 5 часов образует *транс*-2,3-дихлорбутен-2-ол-1 с выходом 83%.

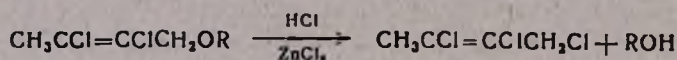


Бутин-2-илалкиловые эфиры образуют *транс*-2,3-дихлор-1-алкоксибутены-2 (85—89%).



Реакция осуществлялась под действием двугидрата хлорной меди в метиловом спирте при кипении смеси в течение 13—14 часов.

Показано, что 2,3-дихлор-1-алкоксибутен-2 при действии сухого хлористого водорода в присутствии катализатора—хлористого цинка—при 80—85° в течение 10—12 часов образует *транс*-1,2,3-трихлорбутен-2 (72—79%).



По ГЖХ, полученный 1,2,3-трихлорбутен-2 оказался идентичным *транс*-1,2,3-трихлорбутену-2, полученному действием треххлористого фосфора на *транс*-2,3-дихлорбутен-2-ол-1. Физические константы обоих образцов *транс*-1,2,3-трихлорбутенов-2 совпали с литературными данными [8], что подтверждает *транс*-конфигурацию соединений, полученных селективным хлорированием 2,3-дихлорбутен-2-ола-1 и 2,3-дихлор-1-алкоксибутенов-2.

Экспериментальная часть

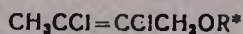
Для контроля за ходом реакции, оценки чистоты исходных и конечных продуктов применяли метод ГЖХ. Жидкими фазами служили высокомолекулярные углеводороды: апиэзон-L, твин-80, 65, силиконовый эластомер SE-301, нанесенный на хромосорб-W, и целит-545, а также высокоактивный порapak-Q. Температура колонки 120—150°, газ-носитель гелий 30—40 мл/мин.

2,3-Дихлорбутен-2-ол-1. Смесь 35 г бутин-2-ола-1, 205 г двугидрата хлорной меди и 100 мл воды перемешивали при 70—80° в течение 5 часов. По окончании реакции масляный слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки, соединенные с масляным слоем, сушили безводным сернокислым натрием и подвергали фракционированию. Выделено 117,3 г (83,2%) *транс*-2,3-дихлорбутен-2-ола-1; т. кип. 92—93°/30 мм; d_4^{20} 1,3120; n_D^{20} 1,5000; (в лит. [8] указаны т. кип. 92—93°/30 мм; d_4^{25} 1,3125; n_D^{25} 1,4980); согласно ГЖХ, является индивидуальным соединением.

транс-2,3-Дихлор-1-алкоксибутены-2. Смесь 0,5 моля 1-алкоксибутин-2, 205 г двугидрата хлорной меди и 100 мл метанола перемешивали при кипении в течение 13—14 часов (до практического отсутствия исходного эфира по ГЖХ), после чего смесь подвергали перегонке с водяным паром. Отогнанное масло отделяли и после сушки сернокислым

натрием перегонкой выделяли соответствующие *транс*-2,3-дихлор-1-алкоксибутены-2 (табл.). Согласно ГЖХ, все полученные эфиры являются индивидуальными соединениями.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	А н а л и з, %					
						C		H		Cl	
						найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	88,5	151—152/680	C ₃ H ₃ Cl ₂ O	1,4662	1,1831	38,51	38,70	5,22	5,16	45,75	45,80
C ₂ H ₅	88,7	69—70/20	C ₅ H ₅ Cl ₂ O	1,4620	1,1492	42,38	42,60	6,01	5,91	42,00	42,02
C ₃ H ₇	85,7	91—92/30	C ₇ H ₇ Cl ₂ O	1,4631	1,1056	45,49	45,90	6,60	6,55	38,29	38,70
C ₄ H ₉	88,2	110—112/30	C ₈ H ₉ Cl ₂ O	1,4635	1,0917	48,64	48,73	7,12	7,10	35,70	36,01
C ₅ H ₁₁	86,3	115—116/20	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ O	1,4641	1,0648	51,02	51,18	7,63	7,58	33,32	33,64

* Получены впервые.

транс-1,2,3-Трихлорбутен-2. а) К смеси 142,8 г 2,3 дихлорбутен-2-ола-1 и 15 г пиридина при перемешивании и охлаждении (—5÷—10°) по каплям прибавили 137,5 г треххлористого фосфора; перемешивание продолжали еще 3 часа при комнатной температуре и оставили на ночь. На следующий день перемешивали еще 2 часа при 85—90°, масляный слой отделили, остаток экстрагировали эфиром. Из эфирной вытяжки, соединенной с масляным слоем, после сушки над сернокислым натрием фракционированием выделили 98,5 г (77,2%) *транс*-1,2,3-трихлорбутена-2, т. кип. 67—68°/30 мм; n_D^{20} 1,4980 (в лит. [8] указана т. кип. 66—67°/30 мм; n_D^{20} 1,4988); согласно ГЖХ, является индивидуальным соединением.

б) В смесь 40 г 2,3-дихлор-1-этоксидбутена-2 и 3 г плавящего хлористого цинка при перемешивании и нагревании (80—85°) пропускали ток сухого хлористого водорода в течение 10—12 часов (пока взятая проба из реакционной смеси по ГЖХ не показала практическое отсутствие исходного эфира). Затем смесь подвергли перегонке с водяным паром, из масляного слоя после высушивания сернокислым натрием перегонкой выделили 28,3 г (75,4%) *транс*-1,2,3-трихлорбутена-2 с т. кип. 67—68°/30 мм; n_D^{20} 1,4979; согласно ГЖХ, является индивидуальным соединением, идентичным с 1,2,3-трихлорбутеном-2, полученным по методу а) Аналогично из 1-метокси-, 1-пропокси- и 1-бутоксид-2,3-дихлорбутенов-2 получен *транс*-1,2,3-трихлорбутен-2 с выходами соответственно 72,1; 79,4; 78,5%.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՅՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IX. ԲՈՒՏԻՆ-2-ՈՒ-1-Ի Լ ԲՈՒՏԻՆ-2-ԻԼԱԿԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ՔՆՈՐՈՒՄ:
1, 2, 3-ՏՐԻՔՆՈՐԲՈՒՏԵՆ-2-Ի ՍՏԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Դ. Գ. ՌԱՖԱՖՅԱՆ, Լ. Կ. ԱՌՈՒՇԱՆՅԱՆ Լ Ն. Շ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Իրականացված է բուտին-2-ոլ-1-ի և բուտին-2-իլալկիլեթերների ընտրողական քլորացում երկարժեք պղնձի քլորիդի ազդեցությամբ և համապատասխանաբար ստացվում են՝ տրանս-2,3-դիքլորբուտեն-2-ոլ-1 83 % ելքով և ստրանս-2,3-դիքլոր-1-ալկոքսիբուտեն-2 85—89% ելքով: Վերջիններս քլորաջրածնի ազդեցությամբ և ցինկի չոր քլորիդի որպես կատալիզատորի ներկայությամբ վեր են ածվում տրանս-1,2,3-տրիքլորբուտեն-2-ի 72—79% ելքով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. 736.375, 1955; [С. А., 50, 8705 (1956)]; Пат. ФРГ 968.921, 1958; [РЖХ, 1959, 5799]; Пат. ФРГ 1.097.977, 1961; [РЖХ, 1963, 14Н19]; Пат. ФРГ 1.001.414, 1957; [РЖХ, 1958, 6831]; Пат. США 2.809.221, 1957; [РЖХ, 1960, 6010] Пат. ФРГ 1.094.734, 1960; [С. А., 55, 26754 (1961)]; Англ. пат. 787.904, 1957; [С. А., 52, 10141 (1958)].
2. Пат. ФРГ 1.014.102, 1958 [РЖХ, 1960, 53736].
3. Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Ա. Փափազյան, Յ. Տ. Վոսկանյան, Ժ. Գ. Րաֆաֆյան, Գ. Ա. Շուխաճյան, Арм. хим. ж., 19, 192 (1966).
4. Ն. Փափազյան, канд. дисс. ЛГУ, 1967.
5. H. Kleinfert, H. Fürst, J. pr. chem., 36, 252 (1967).
6. C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, J. Org. Chem., 30, 587 (1965).
7. R. Ohlson, Acta Chem. Scand., 20, 585 (1966).
8. L. F. Hatch, J. J. D'Amico, J. Am. Chem. Soc., 73, 4303 (1951).