

ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫЕ АКРИЛОНИТРИЛА

А. Е. КАЛАЙДЖЯН, К. А. КУРГИНЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 7 IX 1973

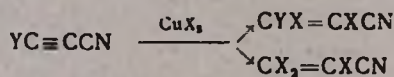
Избирательным галогенированием цианацетилена водными или спирто-водными растворами CuCl_2 и CuBr_2 синтезированы α, β -ди-, α, β, β -три- и смешанные хлорбром-производные акрилонитрила; каталитическим гидрогалогенированием цианацетилена и его галогидпроизводных—*цис*- β -галогид-, β, β -дигалогидпроизводные акрилонитрила. Галогенирование оксима пропилового альдегида с последующей дегидратацией полученного дигалогидоксима приводит к дигалогидпроизводным акрилонитрила.

Библ. ссылок 7.

Известные способы синтеза галогидпроизводных акрилонитрила многостадийны. Получаются они с низкими выходами [1,2], а главное, часто связаны с применением синильной кислоты [3,4].

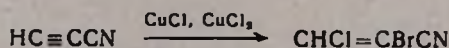
Нами показано, что аналогично другим ацетиленовым соединениям [5] цианацетилен легко и с большой избирательностью галогенируется в спиртовых и спирто-водных растворах хлоридов и бромидов двухвалентной меди, образуя соответственно α, β -дихлор-, α, β -ди- и трибромпроизводные акрилонитрила.

В аналогичных условиях галогенируется и бромцианацетилен:

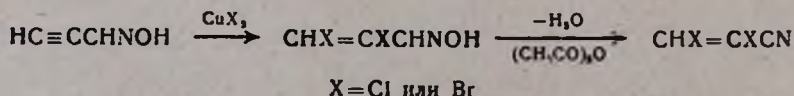


а) $\text{Y}=\text{H}$, $\text{X}=\text{Cl}$ или Br ; б) $\text{Y}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Br}$.

Галогенирование цианацетилена в метанольных растворах CuCl_2 и CuBr_2 приводит к образованию смешанных хлорбромпроизводных акрилонитрила. При этом, как и следовало ожидать, получается α -бром- β -хлоракрилонитрил:

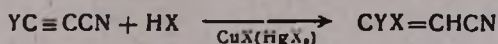


Галогидпроизводные акрилонитрила получены также из оксима пропилового альдегида и галогенидов Cu (II) с последующей дегидратацией:



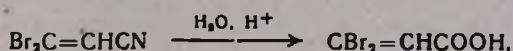
При галогенировании в продуктах реакции хроматографически были обнаружены и продукты гидрогалогенирования цианацетилен. На основании этих данных нами исследовалась возможность получения галоидпроизводных акрилонитрила гидрогалогенированием цианацетилена. Было показано, что в водных растворах соответствующих галогеноводородных кислот и галогенидов Cu(I) при $30\text{--}50^\circ$ цианацетилен легко гидрогалогенируется, образуя исключительно *цис*- β -галоидпроизводные акрилонитрила.

Аналогичным образом гидрогалогенируются бромцианацетилен и йодцианацетилен, образуя с высокими выходами β , β -смешанные дигалоидпроизводные акрилонитрила. Реакция проводилась с использованием в качестве катализатора HgCl_2 или HgBr_2 :

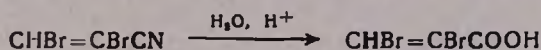


Структуры β -хлор- β -бром, β -хлор- β -йод и β -бром- β -йодакрилонитрилов доказаны ЯМР, масс- и ИК спектроскопическими методами и на основании данных элементного анализа.

Строение β , β -дибромакрилонитрила установлено его омылением серной кислотой в известную β , β -дибромакриловую кислоту:



а α , β -дибромакрилонитрила — в α , β -дибромакриловую кислоту:



Предложенными методами галоидпроизводные акрилонитрила получают не только с высокими выходами (75—90%), но и с высокой избирательностью. Кроме того, разработанный метод позволяет синтезировать целый ряд смешанных галоидпроизводных акрилонитрила.

Экспериментальная часть

α , β -Дибромакрилонитрил и α , β , β -трибромакрилонитрил. К 45 мл метанола и 70 г (0,3 моля) дибромиды меди при 35° и перемешивании в течение 3—4 мин. прибавлено 5,1 г (0,1 моля) свежеперегнанного цианацетилена. Нагревание при $40\text{--}50^\circ$ продолжалось 1 час. После отфильтрования осадка перегонкой filtrата получено 14,8 г (70,4%) α , β -дибромакрилонитрила с т. кип. $55\text{--}57^\circ/5 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,5670; d_4^{20} 2,2841. Найдено %: С 17,13; Н 0,66; Br 76,01; N 6,50. $\text{C}_3\text{HBr}_2\text{N}$. Вычислено %: С 17,06; Н 0,50; Br 75,83; N 6,62.

Из остатка в перегонной колбе выделен α , β , β -трибромакрилонитрил с т. пл. $88\text{--}89^\circ$ [6].

Синтез α , β -дихлор-, α -бром- β -хлоракрилонитрила и оксима α , β -дибром-, α , β -дихлоракролеина осуществлен аналогично.

Из 5,1 г (0,1 моля) цианацетилен, 51,3 г (0,3 моля) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 45 мл метанола получено 9,7 г (80,1%) α, β -дихлоракрилонитрила с т. кип. $53-54^\circ/60 \text{ мм}$ ($125-127^\circ/680 \text{ мм}$); $n_D^{20} 1,4800$; $d_4^{20} 1,4224$ [2]. Найдено %: С 30,03; Н 0,93; Cl 58,15; N 11,53. $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{N}$. Вычислено %: С 29,54; Н 0,82; Cl 58,14; N 11,49.

Из 2,6 г (0,05 моля) цианацетилен, 10,2 г (0,05 моля) CuBr_2 , 51,3 г (0,3 моля) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 4 мл конц. HCl в 150 мл метанола получено 10,9 г (71,7%) α -бром- β -хлоракрилонитрила; т. кип. $63-66^\circ/30 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,5370$; $d_4^{20} 1,8782$. Найдено %: С 19,93; Н 1,01; Cl 20,35; Br 49,57; N 8,29. C_3HClBrN . Вычислено %: С 21,65; Н 0,60; Cl 21,31; Br 48,02; N 8,41.

Из 3,5 г (0,05 моля) оксима пропилового альдегида [7], 35 г (0,15 моля) CuBr в 24 мл метанола получено 8,2 г (71,5%) оксима α, β -дибромакролеина, разлагающегося при перегонке. Найдено %: С 15,31; Н 1,95; Br 69,10; N 5,94. $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{ON}$. Вычислено %: С 15,73; Н 1,32; Br 69,20; N 6,11.

Из 3,5 г (0,05 моля) оксима пропилового альдегида, 25,6 г (0,16 моля) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 24 мл метанола получено 4,5 г (75%) оксима α, β -дихлоракролеина; т. кип. $30-32^\circ/40 \text{ мм}$. Найдено %: С 25,69; Н 2,32; Cl 50,20; N 9,89. $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{ON}$. Вычислено %: С 25,74; Н 2,15; Cl 50,66; N 10,00.

Дегидратация оксима α, β -дибромакролеина. Смесь 4,6 г (0,02 моля) оксима α, β -дибромакролеина и 30 мл уксусного ангидрида кипятится 2—3 часа. После добавления воды и декантации вещества получено 3,2 г (76,3%) α, β -дибромакрилонитрила с т. кип. $54-56^\circ/5 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,5650$; $d_4^{20} 2,2826$ и 0,3 г α, β -трибромакрилонитрила.

β -Бром(хлор)акрилонитрил. К 40 мл воды, 30 г бромистоводородной кислоты ($d_4^{20} = 1,421$), 20 г (0,17 моля) бромистого калия и 30 г (0,2 моля) CuBr при 40° добавлено 2,6 г (0,05 моля) свежеперегнанного цианацетилен. Смесь перемешивалась при 50° 3—4 часа. Получено 5,1 г (77,2%) β -бромакрилонитрила с т. кип. $60-61^\circ/4 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,4990$; $d_4^{20} 1,6684$. Найдено %: С 27,12; Н 1,43; Br 60,60; N 10,43. $\text{C}_3\text{H}_2\text{BrN}$. Вычислено %: С 27,30; Н 1,52; Br 60,56; N 10,61.

β -Хлоракрилонитрил получен аналогично из 2,6 г (0,05 моля) цианацетилен, 35 г воды, 35 мл конц. HCl ($d_4^{20} = 1,17$), 9 г (0,16 моля) хлористого аммония и 30 г (0,3 моля) CuCl при 45° . Выход 3,5 г (79,5%), т. кип. $140-141^\circ/680 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,4556$; $d_4^{20} 1,1582$ [3]. Найдено %: С 40,91; Н 2,15; Cl 40,85; N 16,20. $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClN}$. Вычислено %: С 41,18; Н 2,30; Cl 40,51; N 16,00.

β, β -Дибромакрилонитрил. Смесь 40 г бромистоводородной кислоты ($d_4^{20} = 1,4221$), 15 мл воды, 3,8 г (0,017 моля) окиси ртути, 3,9 г (0,03 моля) бромцианацетилен [6] перемешивалась при 45° 3 часа. Получено 5,9 г (94%) β, β -дибромакрилонитрила с т. пл. $44-45^\circ$; т. кип. $50-51^\circ/5 \text{ мм}$. Найдено %: С 17,37; Н 0,83; Br 76,21; N 6,30. $\text{C}_3\text{HBr}_2\text{N}$. Вычислено %: С 17,06; Н 0,50; Br 75,83; N 6,62.

β -Хлор- β -бромакрилонитрил получен аналогично из 3,9 г (0,03 моля) бромцианацетилен, 35 мл конц. HCl, 17 мл воды и 8,9 г (0,03 моля)

HgCl_2 . Выход 4,2 г (84%), т. пл. 35—36°. Найдено %: С 21,34; Н 0,79; Cl 21,45; Br 47,92; N 8,58. C_3HClBrN . Вычислено %: С 21,65; Н 0,60; Cl 21,30; Br 48,20; N 8,41.

β -Хлор- β -йодакрилонитрил. Смесь 25 мл конц. HCl, 12,5 мл воды, 6,5 г (0,024 моля) HgCl_2 , 3,6 г (0,02 моля) йодцианацетилен [6], растворенного в 6 мл диоксана, перемешивалась при 60° 10 час. и экстрагировалась эфиром. После удаления растворителя получено 2,8 г (66,6%) β -хлор- β -йодакрилонитрила с т. пл. 67—68° (из петр. эфира). Найдено %: С 16,87; Н 0,36; Cl 16,31; J 59,13; N 6,56. C_3HClJN . Вычислено %: С 16,88; Н 0,46; Cl 16,32; J 59,46; N 6,20.

β -Бром- β -йодакрилонитрил. Смесь 14 г HBr ($d_4^{20} = 1,421$), 6 мл воды, 1,5 г (0,007 моля) HgO , 1,8 г (0,01 моля) йодцианацетилен [6], растворенного в 15 мл бензола, перемешивалась при 50° 5 час. Отделением бензольного слоя получено 2,3 г (80%) β -бром- β -йодакрилонитрила с т. пл. 79—80°. Найдено %: С 13,87; Н 0,47; Br 30,50; J 49,70; N 5,21. C_3HBrJN . Вычислено %: С 13,96; Н 0,38; Br 30,99; J 49,21; N 5,43.

В ИК спектрах всех синтезированных ди- и тригалонидпроизводных акрилонитрила обнаружены валентные колебания в области 2220—2270 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) и 1557—1600 ($\text{C}=\text{C}$) см^{-1} .

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԱԼՈԳԵՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Ա. Ե. ԿԱԼԱՅՋՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ

Երկարժեք պղնձի հալոգենիդներով՝ ջրային կամ սպիրտա-ջրային միջավայրում ցիանացետիլենը հնթարկելով ընտրողական հալոգենացման ստացված է ակրիլոնիտրիլի դի- և տրիհալոգեն ածանցյալներ, ցիանացետիլենի և նրա հալոգեն ածանցյալների կատալիտիկ հիդրոհալոգենացմամբ ստացված է ակրիլոնիտրիլի ցիս- β -հալոգեն և β , β -դիհալոգեն ածանցյալներ:

HALOGEN DERIVATIVES OF ACRYLONITRILE

A. E. KALAJIAN, K. A. KURGHINIAN and G. A. CHUKHAJIAN

Di- and trihalogen derivatives of acrylonitrile have been synthesised by the selective halogenation of cyanoacetylene in alcoholic or aqueous solutions of CuCl_2 or CuBr_2 . Cis- β -halogen and β , β -dihalogen derivatives of acrylonitrile have been obtained from cyanoacetylene and its halogen derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. О. Пастушак, А. В. Домбровский, Л. И. Раговик, ЖОХ, 34, 2243 (1964).
2. H. Brintzinger, K. Pfannstled, H. Koddebusch. *Angew. Chem.*, A60, 311 (1948);
N. Hashimoto, K. Matsumure, T. Sarale, Y. Kawano, K. Morita, *J. Org. Chem.*,
35, 675 (1970).
3. F. Scotti, E. J. Frazza, *J. Org. Chem.*, 29, 1800 (1964).
4. B. Miller, M. V. Kalnins, *Tetrahedron*, 23, 1145 (1967).
5. C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, *J. Org. Chem.*, 30, 587 (1965).
6. E. Kloster-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1859 (1963).
7. Пат. США, 3 006 948 (1962); [С. А., 58, 8574 (1962)].