

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИИ ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

IX. СЕЛЕКТИВНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Д. Г. РАФАЕЛЯН, А. П. АДАМЯН, Н. А. ПАПАЗЯН и Г. М. МКРЯН

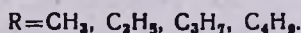
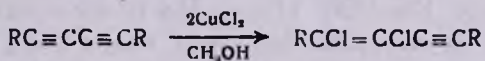
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 19 VII 1974

Было сообщено [1], что под действием хлорной меди в присутствии полухлористой меди в солянокислом растворе диацетилен присоединяет 4 атома хлора, превращаясь в *транс-транс*-1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3 с выходом 88,2%. Реакция протекает в две стадии: сначала образуется 1,2-дихлорбутен-1-ин-3, который затем превращается в 1,2,3,4-тетрахлорбутадиен-1,3. Установлено, что вторая стадия протекает значительно быстрее первой и что двузамещенные диацетиленовые и ацетиленовые углеводороды в указанных условиях не подвергаются селективному хлорированию [2].

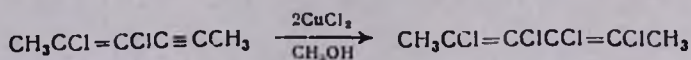
Нам удалось хлорировать 1,6-диалкоксигексадиин-2,4 действием хлорной меди в метаноле [3]. При этом установлено, что, в то время как 1,6-диалкокси-2,3-дихлоргексен-2-ины-4 получают быстро и с хорошими выходами, тетрахлорпроизводные образуются с трудом при длительном нагревании (30 час.).

В настоящей работе приводятся результаты селективного хлорирования двузамещенных диацетиленовых углеводородов. Показано, что при нагревании (75—80°) с хлорной медью в метаноле в течение 7—15 час. диалкилдиацетилены образуют дихлорениновые соединения (вероятно, с *транс*-конфигурацией*) с 81—89% выходом.



Дальнейшее хлорирование дихлорпроизводных происходит очень трудно. Например, при длительном нагревании (30 час.) 2,3-дихлоргексен-2-ина-4 с избытком хлорной меди (в мольном соотношении 1:3) нам

удалось выделить тетрахлорид 2,3,4,5-тетрахлоргексадиен-2,4 (вероятно, *транс-транс*-конфигурации*) с выходом лишь 12,2%.



Высшие гомологи диметилдиацетилен в аналогичных условиях образуют лишь следы тетрахлорпроизводных. Полученные данные объясняются, по-видимому, пространственными препятствиями, создаваемыми атомом хлора у углерода с тройной связью и затрудняющими атаку CuCl^+ катиона по 1,4-дизамещенным 1,2-дихлорбутен-1-инам-3.

Хлорировать дифенилдиацетилен в кипящем метаноле хлорной медью не удастся, эту реакцию удалось осуществить в этиленгликоле при 125—130°. Выход 1,2-дихлор-1,4-дифенилбутен-1-ина-3 75%.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ применялся для контроля за ходом реакции, оценки чистоты исходных и конечных продуктов и установления состава реакционных смесей. При этом применялся хроматограф ЛХМ-8 м с детектором по теплопроводности, двухметровой колонкой с 10% твином-85 и 10% апиезоном L на хромосорбс W, газ-носитель—гелий 60 мл/мин, температура 200—225°.

1,2-Дихлор-1,4-диалкилбутен-1-ины-3. Смесь 0,1 моля 1,4-диалкилдиацетилен [6,7], 0,3 моля двуhydrата хлорной меди и 30 мл метанола перемешивалась при 75—80° 7 час. в случае диметилдиацетилен и 15 час.—дибутилдиацетилен. Затем смесь разбавлялась водой, органические продукты экстрагировались эфиром, сушились над Na_2SO_4 . После удаления эфира фракционированием выделялись соответствующие 1,2-дихлор-1,4-диалкилбутен-1-ины-3, являющиеся по ГЖХ индивидуальными соединениями. В ИК спектре, например, 4,5-дихлордекен-4-ина-6 имеются полосы поглощения при 1630 ($>\text{C}=\text{C}<$) и 2225 см^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$).

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа полученных 1,2-дихлор-1,4-диалкилбутен-1-инов-3 приведены в таблице.

1,2-Дихлор-1,4-дифенилбутен-1-ин-3. 20,2 г дифенилдиацетилен (т. пл. 87° [8]), 51,3 г двуhydrата хлорной меди и 40 мл этиленгликоля перемешивались при 125—130° 11 час. После обычной обработки и перекристаллизации из метанола выделено 17,5 г (75%) 1,2-дихлор-1,4-дифенилбутен-1-ина-3, т. пл. 55°. Найдено %: Cl 25,58. Вычислено %: Cl 26,00. В ИК спектре имеются полосы поглощения при 1635 ($>\text{C}=\text{C}<$) и 2195 см^{-1} ($-\text{C}\equiv\text{C}-$).

* Установлено, что ацетиленовые соединения при селективном хлорировании действием хлорной меди образуют исключительно *транс*-дихлорэтиленовые соединения [4,5], а диацетилен—*транс-транс*-тетрахлорбутадиен [1]

Таблица

1,2-Дихлор-1,4-диалкилбутен-1-ины-3

R	Выход, %	Т. кип., °C/ мм	n_D^{20}	d_4^{20}	А н а л и з, %					
					С		Н		Cl	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	91,0	80—90/50	1,1605	1,5220	48,15	48,32	4,03	4,20	46,39	47,65
C ₂ H ₅	82,2	98—99/25	1,0970	1,5090	53,91	54,23	5,01	5,64	39,14	40,11
C ₃ H ₇	90,6	111—112/13	1,0565	1,5023	58,01	58,51	6,61	6,82	34,15	34,63
C ₄ H ₉	81,2	113—115/2,5	0,9970	1,4962	60,72	61,80	7,01	7,72	29,36	30,47

2,3,4,5-Тетрахлоргексадиен-2,4. 20,9 г 2,3-дихлоргексен-2-ина-4, 71,8 г двугидрата хлорной меди, 40 мл метанола перемешивались при 75—79° 30 час. После обычной обработки выделено 3,7 г (12,2%) 2,3,4,5-тетрахлоргексадиена-2,4, т. кип. 108—110°/40 мм, d_4^{20} 1,3566, n_D^{20} 1,5200, M_R 49,30, выч. 48,44. Найдено %: Cl 61,5. C₆H₆Cl₄. Вычислено %: Cl 64,5. В ИК спектре имеются полосы поглощения дисновой группировки (1580 и 1650 см⁻¹).

В случае хлорирования 3,4-дихлороктен-3-ина-5 и его высших гомологов в аналогичных условиях получались следы соответствующих тетрахлорпроизводных.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Д. Г. Рафаэлян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 19, 192 (1966).
2. Н. А. Папазян, Канд. дисс., ЛГУ, 1967, стр. 52.
3. Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаэлян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 27, 748 (1974).
4. Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаэлян, Л. К. Арушанян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 25, 129 (1972).
5. Анг. пат. 736375, 1955 [С. А. 50, 8705 (1956)]; пат. ФРГ 1011414, 1957 [РЖХ, 1958, 68311]; пат. ФРГ 1094734, 1960 [С. А. 55, 25754, (1961)]; пат. ФРГ 1097977, 1961 [РЖХ, 1963, 14, Н, 19].
6. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН Арм. ССР., 16, 17 (1953).
7. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, И. У. Хачатрян, Арм. хим. ж. 19, 938 (1966).
8. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, ДАН Арм. ССР, 21, 107 (1955).