

ХЛОРИРОВАНИЕ 3,4- И 1,4-ДИХЛОРБУТЕНОВ  
В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

С. К. АКОПЯН, Ю. А. КОТИКЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
полимерных продуктов, Ереван

Поступило 14 XI 1975

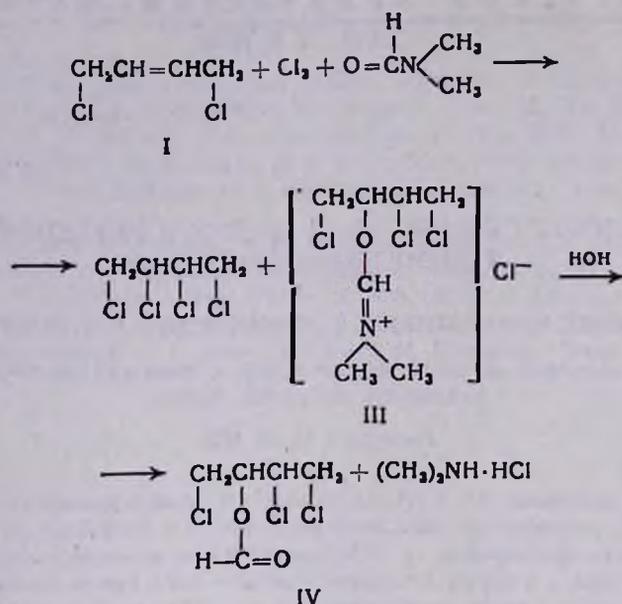
Изучено хлорирование 3,4- и 1,4-дихлорбутенов в диметилформамиде (ДМФА). Показано, что при хлорировании *транс*-1,4-дихлор-2-бутена в ДМФА образуются кристаллический 1,2,3,4-тетрахлорбутан и *N,N*-диметил(2,3-дихлор-1-хлорметилпропоксиметил)иммонийхлорид, а в случае 3,4-дихлор-1-бутена — смесь кристаллического и жидкого тетрахлорбутанов, а также смесь иммонийхлоридов. Полученные иммониевые хлориды были превращены в соответствующие трихлорформилбутаны.

Библ. ссылок 5.

Известно, что при хлорировании *транс*-1,4-дихлор-2-бутена в четыреххлористом углероде или хлористом метиле имеет место одновременное *цис*- и *транс*-присоединение по кратной связи с образованием смеси жидкого и кристаллического изомеров 1,2,3,4-тетрахлорбутана [1]. Так как последний является исходным для синтеза 2,3-дихлорбутандиена-1,3, было интересно разработать способ получения кристаллического тетрахлорбутана.

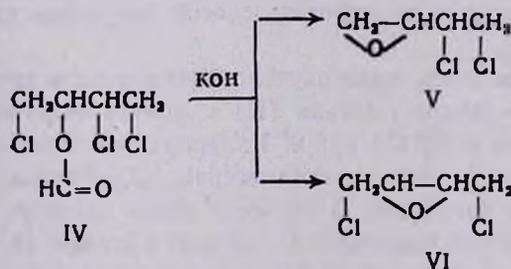
С этой целью нами было изучено хлорирование *транс*-1,4-дихлор-2-бутена (I) и 3,4-дихлор-1-бутена (II) в диметилформамиде (ДМФА). Было найдено, что в ДМФА при 0° I хлорируется легче, чем II, причем I образует исключительно кристаллический 1,2,3,4-тетрахлорбутан с выходом 70%, в то время как II образует смесь жидкого и кристаллического изомеров в соотношении 1:1 с общим выходом 41—45%. Хлорирование эквимольной смеси I и II также приводит к смеси жидкого и кристаллического изомеров, но уже в соотношении 1:3 с общим выходом 55—60%.

Поскольку реакция протекает по электрофильному механизму, го не исключалось образование в ДМФА иммонийхлоридов [2]. Действительно, при хлорировании I при — 5 ÷ 0°, кроме кристаллического тетрахлорбутана, образуется также около 28% *N,N*-диметил(2,3-дихлор-1-хлорметилпропоксиметил)иммонийхлорида (III).



Из-за большой гигроскопичности иммонийхлорид III нами не выделен в чистом виде, а под действием воды превращен в соответствующий 1,2,4-трихлор-3-формилбутан (IV). Разложение иммониевой соли III ацетоном и спиртом также ведет к образованию IV.

Строение полученного формиата, кроме элементного анализа и физико-химических методов (ГЖХ, ИКС), было доказано превращением его в соответствующие окиси [3, 4].



Аналогично при хлорировании 3,4-дихлор-1-бутена наряду с основным продуктом реакции — 1,2,3,4-тетрахлорбутаном, была выделена с 33% выходом смесь N,N-диметил(2,3,4-трихлорбутоксиметил)иммонийхлорида (VII) и N,N-диметил(2,3-дихлор-1-хлорметилпропoxиметил)иммонийхлорида (III):



течение 45—60 мин. пропустили 23 г (0,33 моля) сухого хлора. Реакционную смесь разбавили абс. эфиром до полного осаждения соли. Последнюю отделили, 2—3 раза промыли абс. эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе. Получено 25 г (28%) N,N-диметил(2,3-дихлор-1-хлорметилпропоксиметилен)иммонийхлорида (III), температуру плавления которого не удалось определить из-за большой гигроскопичности. Эфирный раствор несколько раз промыли водой, высушили над сульфатом магния, после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 43,8 г (69,7%) кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутана с т. кип.  $130^{\circ}/40$  мм,  $n_D^{20}$  1,4815 [1].

б) Хлорирование 3,4-дихлор-1-бутена. В аналогичных условиях из 40 г (0,32 моля) 3,4-дихлор-1-бутена и 22,3 г (0,32 моля) хлора в 70 г (0,95 моля) ДМФА получено 28,1 г (33%) смеси N,N-диметил(2,3-дихлор-1-хлорметилпропоксиметилен)иммонийхлорида (III) и N,N-диметил(2,3,4-трихлорбутоксиметилен)иммонийхлорида (VII), а также 25,8 г (41%) смеси жидкого и кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутанов в соотношении 1:1. Температура кипения жидкого изомера  $110^{\circ}/40$  мм,  $n_D^{20}$  1,5003 [5].

в) Хлорирование смеси 3,4- и 1,4-дихлорбутенов. Из 80 г (0,64 моля) смеси, состоящей из 46,4 г (57,7%) 3,4-дихлор-1-бутена (II) и 33,6 г (42,3%) 1,4-дихлор-2-бутена (I) в 140 г (1,91 моля) ДМФА, и 45,44 г (0,64 моля) хлора получено 65,2 г (53%) смеси жидкого и кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутанов в соотношении 1:3 (ГЖХ), 58,2 г (32%) смеси иммонийхлоридов (III, VII) и 9,7 г (12%) непрореагировавшего 3,4-дихлор-1-бутена.

*Взаимодействие иммонийхлорида III с водой.* К 18,7 г (0,068 моля) иммонийхлорида III в течение 10—15 мин. при перемешивании прикапали 80 мл воды. Перемешивание продолжали еще 15 мин. Образовавшийся органический слой отделили, водный 2 раза экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промыли водой, высушили над сульфатом магния, после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 16,5 г (98%) 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) с т. кип.  $125$ — $128^{\circ}/25$  мм,  $n_D^{20}$  1,4933,  $d_4^{20}$  1,3962. Найдено %: С 29,32; Н 3,26; Cl 52,16.  $C_5H_7O_2Cl_3$ . Вычислено %: С 29,19; Н 3,40; Cl 51,82.

ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{max}$  1745 (C=O).

*Взаимодействие иммонийхлорида III с ацетоном.* К 16,4 г (0,06 моля) иммонийхлорида III прикапали 100 мл ацетона в течение 15 мин. Сначала соль растворилась, а затем при слабом разогревании начали выпадать белые кристаллы солянокислого диметиламина, которые отфильтровали. После отгонки ацетона остаток промыли водой, высушили над сульфатом магния и перегнали. Получили 11,9 г (96%) 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) с т. кип.  $125$ — $128^{\circ}/25$  мм,  $n_D^{20}$  1,4933.

*Взаимодействие смеси иммонийхлоридов III и VII с водой.* В аналогичных условиях из 28,1 г (0,082 моля) смеси иммонийхлоридов III и VII получено 22,1 г (99%) смеси 1,2,3-трихлор-4-формилбутана (VIII) и 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) в соотношении 0,8:1 с т. кип.  $125$ —

132°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4913. Найдено %: С 28,75; Н 3,34; Cl 51,48.  $C_5H_7O_2Cl_3$ . Вычислено %: С 29,19; Н 3,40; Cl 51,82. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{max}$  1745 (C=O).

### Получение дихлорэпоксидбутанов

а) Из 1,2,4-трихлор-3-формилбутана. К 40 мл 14% раствора едкого кали и при комнатной температуре в течение 10 мин. прикапали 10,27 г (0,05 моля) 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV). Смесь перемешивали 20—25 мин., затем экстрагировали эфиром. Эфирный раствор высушили над сульфатом магния. Перегонкой получили 5,9 г (84%) смеси (ГЖХ), состоящей из 44,4% 3,4-дихлор-1,2-эпоксидбутана (V) (т. кип. 78—80°/35 мм,  $n_D^{20}$  1,4825,  $d_4^{20}$  1,3350. Найдено %: С 33,88; Н 3,97; Cl 51,13.  $C_4H_6OCl_2$ . Вычислено %: С 34,04; Н 4,25; Cl 50,35) и 55,6% 1,4-дихлор-2,3-эпоксидбутана (VI) (т. кип. 80°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4800,  $d_4^{20}$  1,3203 [3]).

б) Из смеси 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) и 1,2,3-трихлор-4-формилбутана (VIII). В аналогичных условиях из 19,1 г (0,093 моля) смеси 1,2,4-трихлор-3-формилбутана (IV) и 1,2,3-трихлор-4-формилбутана (VIII) в соотношении 1:0,8 и 100 мл 14% раствора едкого кали получено 10,91 г (80%) смеси, состоящей из 55% 1,4-дихлор-2,3-эпоксидбутана (VI) и 45% 3,4-дихлор-1,2-эпоксидбутана (V).

### 3,4- եւ 1,4-դիքլորբութենների քլորացումը դիմեթիլ-

Ս. Կ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 3,4- և 1,4-դիքլորբութենների քլորացումը դիմեթիլ-ֆորմամիդում: Ցույց է տրված, որ տրանս-1,4-դիքլոր-2-բութենի քլորացման ժամանակ առաջանում են բյուրեղական 1,2,3,4-տետրաքլորբութան (70%) և իմոնիտամային աղ (28%): 3,4-դիքլորբութենի քլորացման արդյունքում ստացվում են բյուրեղական և հեղուկ տետրաքլորբութանների խառնուրդ 1:1 հարաբերությամբ (50%), ինչպես նաև իմոնիտամային աղերի խառնուրդ: Ատացված իմոնիտամային աղերը ջրի հետ փոխազդեցիկ չլինելով են համապատասխան ֆորմիլածանցյալների, որոնց քիմիական կառույցը հաստատվել է հայտնի օքսիմիացությունների միջոցով:

### CHLORINATION OF 3,4- AND 1,4-DICHLOROBUTENES IN DIMETHYLFORMAMIDE

S. K. HAKOPIAN, Yu. A. KOTIKIAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

Chlorination of the title compounds in dimethylformamide has been investigated. It was shown that in the case of *trans*-1,4-dichlorobuten-2 crystalline 1,2,3,4-tetrachlorobutane and N,N-dimethyl(2,3-dichloro-1-

chloromethylpropoxymethylene)Immonium chloride are formed in yields of 70 and 28%, respectively, while chlorination of 3,4-dichlorobuten-1 lead to the formation of a mixture of crystalline and liquid tetrachlorobutanes and of Immonium chlorides as well. The latter were transformed into the corresponding trichloroformyl butanes whose structure was proved by means of converting them into the known oxides.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Shonida Kiyonori*, Chem. Lett., 1973, № 8, 897—900; РЖХим ЗЖ60, 1974.
2. *A. Roocker, P. Radzinski*, Bull. Soc. Chim. Belges, 79, 531 (1970).
3. *М. С. Малиновский, В. Г. Дрюк, В. И. Авраменко*, ЖОрХ, 4, 1725 (1968).
4. *E. Hawkins*, Англ. пат., № 864880 (1961), РЖХим, 1962, 7Л65.
5. *В. А. Некрасова*, Работы по химии членов Крымского отд. ВХО им. Д. И. Менделеева, Симферополь, Крымиздат, 1961, стр. 197.