

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.372+547.362+547.322

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИЙ  
АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

XII. ХЛОРИРОВАНИЕ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА И ЕГО ПРОСТЫХ  
ЭФИРОВ ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРНОЙ МЕДИ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных  
продуктов, Ереван

Поступило 28 VI 1976

Осуществлено хлорирование пропаргилового спирта и его простых эфиров действием хлорной меди. Показано, что в подкисленных соляной кислотой водных растворах образуются *транс*-1,2-дихлор-, а в метаноле в основном 1,1,2-трихлорэтиленовые производные. Присутствие воды, подкисленной соляной кислотой, в метаноле снижает выходы 1,1,2-трихлорпроизводных.

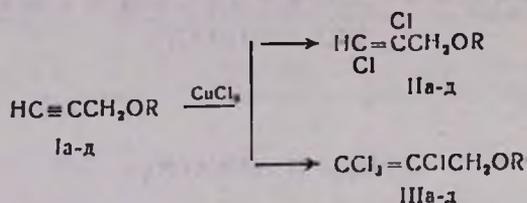
Табл. 1, библиографические ссылки 5.

Было показано [1], что бутин-2-ол-1 и бутин-2-илалкиловые эфиры хлорируются хлорной медью, образуя *транс*-2,3-дихлорбутен-2-ол-1 и *транс*-2,3-дихлор-1-алкоксибутены-2, соответственно. Хлорирование растворимого в воде бутинола легко осуществлялось в водных растворах, а для его простых эфиров требовалось применение метанольных растворов хлорной меди.

В настоящей работе приводятся результаты хлорирования пропаргилового спирта и его простых эфиров хлорной медью в разных средах.

В [2] указывалось на образование 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3 с 31% выходом при хлорировании пропаргилового спирта хлорной медью в метаноле.

Нами показано, что реакция Ia-д с хлорной медью аналогично другим соединениям, содержащим концевую ацетиленовую группу [3], в зависимости от условий реакции протекает по-разному. В водных средах они образуют почти исключительно *транс*-1,2-дихлорэтиленовые производные IIa-д, а в метанольном растворе — в основном 1,1,2-трихлорэтиленовые производные IIIa-д наряду с небольшими количествами первых.



а, R=H; б, R=CH<sub>3</sub>; в, Г=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; г, R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; д, R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Так, при хлорировании пропаргилового спирта (Ia) хлорной медью в воде (подкисленной соляной кислотой для предотвращения окислительной димеризации) получается до 80,3% *транс*-1,2-дихлорпропен-1-ола-3 (IIa) и ~ 3% 1,1,2-трихлорпропен-1-ола-3 (IIIa). Использование избытка хлорной меди (до 4,5-кратного) заметно не отражается на выходе трихлорпропенола (IIIa).

При действии безводной хлорной меди на пропаргиловый спирт в метаноле образуется 68% трихлорида IIIa и 21,4% дихлорида IIa, в случае же 60% метанола, подкисленного соляной кислотой, количество дихлорида и трихлорида составляет 46,8 и 43,6%, соответственно.

Специально поставленными опытами установлено, что трихлорид не является продуктом дальнейшего хлорирования 1,2-дихлорпропен-1-ола-3. Хлорирование дихлорида как в водном, так и в метанольном растворе не увенчалось успехом.

Хлорирование 3-алкоксипропинов-1 (Iб-д) осуществлялось действием хлорной меди как в солянокислых растворах (для получения растворимых комплексов [1] прибавлялись полухлористая медь и хлористый аммоний), так и в метаноле в отсутствие и в присутствии разбавленной соляной кислоты. В первом случае было получено 75—80% *транс*-3-алкокси-1,2-дихлорпропенов-1 (IIб-д) и 2,5—3% 3-алкокси-1,1,2-трихлорпропенов-1 (IIIб-д).

Трихлориды IIIб-д образуются в значительных количествах (69—72%) при хлорировании эфиров (Iб-д) безводной хлорной медью в метаноле, а при добавлении воды, подкисленной соляной кислотой, выход их несколько снижается. В результате предотвращения побочной реакции—окислительной димеризации, общий выход хлоридов увеличивается.

*транс*-Конфигурация дихлорпроизводных IIб-д установлена на примере 3-пропокси-1,2-дихлорпропена-1 (IIг) превращением его в *транс*-1,2,3-трихлорпропен-1 действием хлористого водорода в присутствии безводного хлористого цинка.

### Экспериментальная часть

ГЖХ проводилась на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром, колонка длиной 2 м с полиэтиленгликольсебацнатом 10% на хроматоне N-AW-DMCS, газ-носитель—гелий (60 мл/мин), температура 140—160°.

*транс-1,2-Дихлорпропен-1-ол-3 (IIa)*. Смесь 28 г пропаргилового спирта (Ia), 256,5 г двуhydrата хлорной меди и 110 мл 7% соляной кислоты перемешивали при 85—90° 6 час. По окончании реакции смесь разбавили водой и масляный слой экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки высушили над сернистым натрием. Оставшееся после отгонки эфира масло (61 г), согласно ГЖХ, содержало (%): 7 эфира, 0,5 Ia, 87,5 IIa и 5 IIIa. Фракционированием смеси выделено 51,3 г (80,3%) IIa с т. кип. 76—77°/21 мм,  $d_4^{20}$  1,4010,  $n_D^{20}$  1,4992 [4], являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением и 2,5 г (3%) IIIa, т. кип. 92—93°/21 мм,  $d_4^{20}$  1,5651,  $n_D^{20}$  1,5210 [2].

Аналогично нагреванием при перемешивании в течение 12 час. 28 г Ia, 385 г двуhydrата хлорной меди и 200 мл 7% соляной кислоты получено 61,6 г масла, содержащего, согласно ГЖХ (%): 6,5 эфира, 89,5 IIa и 5 IIIa. Фракционированием смеси выделено 52,5 г (82,6%) IIa и 2,7 г (3,3%) IIIa.

*1,1,2-Трихлорпропен-1-ол-3 (IIIa)*. Смесь 14 г Ia, 151 г безводной хлорной меди и 150 мл метилового спирта перемешивали при 50—60° 6 час. После отгонки метилового спирта масляный слой экстрагировали эфиром и высушили над  $Na_2SO_4$ . После отгонки эфира осталась смесь продуктов, содержащая по ГЖХ *транс-1,2-дихлорпропен-1-ол-3* (IIa) и *1,1,2-трихлорпропен-1-ол-3* (IIIa) в соотношении 21:79, %. Фракционированием смеси выделено 6,9 г (21,4%) IIa, т. кип. 77—78°/21 мм и 25,5 г (68,2%) IIIa, т. кип. 93—94°/21 мм,  $d_4^{20}$  1,5651,  $n_D^{20}$  1,5214, являющихся по ГЖХ индивидуальными соединениями.

*Хлорирование пропаргилового спирта (Ia) хлорной медью в водном метиловом растворе*. Смесь 14 г Ia, 191 г двуhydrата хлорной меди, 18 мл 7% соляной кислоты и 85 мл метилового спирта перемешивали при 50—60° 6 час. После обычной обработки получено масло, содержащее по ГЖХ, кроме эфира, 39,2% IIa и 45,4% IIIa. Выходы дихлорпропенола (IIa) и трихлорпропенола (IIIa) по ГЖХ составляют 47,2 и 44,9%, соответственно. Фракционированием смеси выделено 14,8 г (46,8%) IIa и 17,2 г (43,6%) IIIa.

*Действие хлорной меди на 1,2-дихлорпропен-1-ол-3 (IIa)*. а) Смесь 12,7 г IIa, 42,7 г двуhydrата хлорной меди и 25 мл воды перемешивали при 85—90° 18 час. Выделенный масляный слой, согласно ГЖХ, содержал следы *1,1,2-трихлорпропен-1-ол-3* (IIIa). Перегонкой получено обратно 12,1 г исходного дихлорида (IIa).

б) Смесь 12,7 г IIa, 34 г безводной хлорной меди и 80 мл метанола перемешивали при 75—80° 12 час. После обычной обработки в полученном масле по ГЖХ IIIa отсутствовал. Перегонкой исходный IIa получен почти полностью обратно.

*транс-3-Алкокси-1,2-дихлорпропены-1 (IIб-д)*. Смесь 40 г полухлористой меди, 80 г хлористого аммония, 200 г 10% хлористого водорода, 16,8 г 3-этоксипропина-1 (IIв), 102,6 г двуhydrата хлорной меди перемешивали при 75—80° 12 час. После сушки и удаления эфира выделено 35 г масла, содержащего, согласно ГЖХ (%): 20,5 эфира,

74,5 3-этоксн-1,2-дихлорпропена-1 (IIв) и 50 3-этоксн-1,1,2-трихлорпропена-1 (IIIв). Фракционированием смеси выделено 24,2 г (78%) IIв, т. кип. 55—56°/20 мм,  $d_4^{20}$  1,1806,  $n_D^{20}$  1,4678 и 1,2 г (3,1%) IIIв, т. кип. 74—75°/20 мм,  $d_4^{20}$  1,3051,  $n_D^{20}$  1,4795 [5], являющихся по ГЖХ индивидуальным веществом. Аналогично получены 3-метоксн-, 3-пропокси-, 3-бутокси-1,2-дихлорпропены-1 (IIб-д) (табл.).

Таблица

*транс*-3-Алкокси-1,2-дихлорпропены-1 (IIа-д) и  
3-алкокси-1,1,2-трихлорпропены-1 (IIIа-д)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	С, %		Н, %		Cl, %	
						найдепо	вычислено	найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
IIа	H	80,3	76—77/21	1,4992	1,4010	28,01	28,26	2,98	3,09	54,99	55,40
IIб	CH <sub>3</sub>	79,8	62—63/60	1,4695	1,2340	33,60	34,04	4,12	4,25	49,75	50,35
IIв	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78,0	55—56/20	1,4678	1,1806	38,55	38,71	5,09	5,16	45,01	45,81
IIг	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	76,5	68—69/15	1,4659	1,1534	42,30	42,60	5,80	5,91	41,75	42,01
IIд	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75,2	86—87/15	1,4620	1,1137	45,78	45,90	6,45	6,55	38,01	38,79
IIIа	H	68,2	92—93/21	1,5210	1,5565	22,12	22,29	1,70	1,85	65,01	65,94
IIIб	CH <sub>3</sub>	72,4	86/53	1,4869	1,4032	27,03	27,35	2,68	2,84	59,75	60,68
IIIв	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71,5	74—75/20	1,4795	1,3051	31,60	31,66	3,62	3,69	56,10	56,20
IIIг	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70,1	84—85/14	1,4774	1,2564	34,90	35,38	4,41	4,42	52,11	52,33
IIIд	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	69,0	92—93/10	1,4753	1,2139	37,85	38,16	5,00	5,05	48,21	48,91

*транс*-1,2,3-Трихлорпропен-1. В смесь 24 г 3-пропокси-1,2-дихлорпропена-1 (IIг и 3 г плавленного хлористого цинка при перемешивании и 80—85° в течение 10 час. пропускали избыток сухого хлористого водорода. Реакционную смесь разбавили водой и перегнали с водяным паром. После сушки и фракционирования масляного слоя получено 14,5 г (70,5%) *транс*-1,2,3-трихлорпропена-1 с т. кип. 74—75°/100 мм,  $n_D^{20}$  1,4968 [4], идентичного по ГЖХ с полученным по [4].

3-Алкокси-1,1,2-трихлорпропены-1 (IIIб-д). Смесь 8,4 г 3-этокснпропина-1 (Iв), 60,7 г безводной хлорной меди и 80 мл метанола перемешивали при 75—80° 8 час. После обычной обработки выделили масло, содержащее по ГЖХ 3-этоксн-1,2-дихлорпропен-1 (IIв) и 3-этоксн-1,1,2-трихлорпропен-1 (IIIв) в соотношении 9:91, %. Фракционированием смеси получено 1,2 г (8%) IIв, т. кип. 55—56°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4678 и 13,5 г (71,5%) IIIв, т. кип. 74—75°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,4795, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением.

Аналогично получены 3-метоксн-, 3-пропокси-, 3-бутокси-1,1,2-трихлорпропены-1 (IIIб-д) (табл.) и соответствующие *транс*-3-алкокси-1,2-дихлорпропены-1 (IIб-д) с выходами 8—10%.

Хлорирование 3-алкокснпропинов-1 (Iб-д) хлорной медью в водно-метанольном растворе. Смесь 16,8 г Iв, 154 г двуhydrата хлорной

меди, 76 мл метанола и 20 мл 7% соляной кислоты перемешивали при 75—80° 8 час. Обычной обработкой выделено 33 г масла, содержащего по ГЖХ 22% 1,2-дихлор-3-этоксипропена-1 (IIв) и 78% 1,1,2-трихлор-3-этоксипропена-1 (IIIв). Фракционированием получено 6,9 г (22,8%) IIв и 24,1 г (63,5%) IIIв.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ  
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XII. ԳՐՈՊԱՐԳԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ԵՎ ՆՐԱ ՊԱՐՁ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ  
ԵՐԿԱՐԺԵՔ ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻՌՈՎ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՌԱՖԱԵԼՅԱՆ և Ն. Հ. ՓԱՓԱԶՅԱՆ

Իրականացվել է պրոպարգիլ սպիրտի և նրա պարզ եթերների քլորացումը պղնձի դիքլորիդով: Ցույց է տրված, որ աղաթթվով թթվեցրած ջրային լուծույթներում ստացվում են տրանս-1,2-դիքլոր-, իսկ մեթիլ սպիրտի մեջ՝ հիմնականում 1,1,2-տրիքլորէթիլենային ածանցյալներ: Ջրի ներկայությունը բացասարար է անդրադառնում 1,1,2-տրիքլորածանցյալների առաջացման վրա: Տրիքլորածանցյալների առաջացումը 1,2-դիքլորածանցյալների հետագա քլորացման արդյունք չէ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF ACETYLENIC COMPOUNDS

XII. THE CHLORINATION OF PROPARGYL ALCOHOL AND ITS ETHERS  
BY THE ACTION OF CUPRIC CHLORIDE

G. M. MKRIAN, D. G. RAFAELIAN and N. H. PAPAZIAN

The chlorination of propargyl alcohol and its ethers by cupric chloride has been carried out. It has been shown that in aqueous solutions acidified with hydrogen chloride *trans*-1,2-dichloroetylenic compounds are obtained, and in methanol-1,1,2-trichloroethylene derivatives are mainly formed. The presence of water in methanol has a negative effect on the yield of 1,1,2-trichloroderivatives. The formation of trichloro derivatives is not due to the further chlorination 1,2-dichloro derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Մկրյան, Դ. Գ. Րաֆաելյան, Լ. Կ. Արուսյան, Ն. Ա. Փապազյան, Արմ. քիմ. թ., 25, 129 (1972).
2. C. E. Castro, E. J. Gayghan, D. C. Owsly, J. Org. Chem., 30, 587 (1965).
3. A. Jacobowsky, K. Sennewald, W. Vogt, Пат. ФРГ, 1014192 (1958); [РЖХим., 1960, [53736]; Գ. Մ. Մկրյան, Ն. Ա. Փապազյան, Յ. Ս. Վոսկանյան, Դ. Գ. Րաֆաելյան, Գ. Ա. Կապազյան, Արմ. քիմ. թ., 19, 192 (1966).
4. L. F. Hatch, J. D'Amico, E. V. Kuhnik, J. Am. Chem. Soc., 74, 123 (1952).
5. Գ. И. Никитин, М. И. Дюсенов, Г. В. Сомов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 2183.