

ХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА
 В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

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

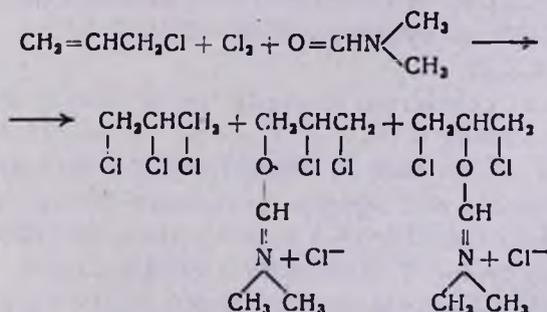
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 6 X 1976

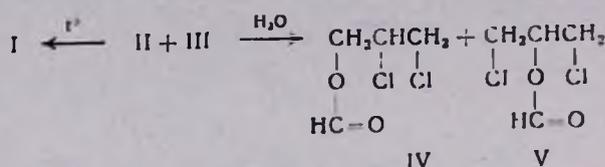
Изучено хлорирование хлористого аллила в диметилформамиде (ДМФА) при $0\text{—}\pm 5^\circ$ газообразным хлором. Установлено, что в процессе хлорирования имеют место аддитивное и сопряженное присоединения с образованием 1,2,3-трихлорпропана (I) и смеси 2,3-дихлорпропилового (II) и 1,3-дихлоризопропилового (III) эфиров хлористого N,N-диметилформиммония. Гидролизом II и III получена смесь 1,3-дихлор-2- (IV) и 1,2-дихлор-3-формоксипропанов (V), которые со спиртовой щелочью были превращены в эпихлоргидрин.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

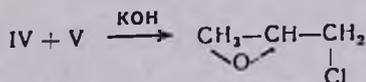
В развитие проведенных нами исследований по хлорированию 3,4- и 1,4-дихлорбутенов в ДМФА [1] в настоящей работе приведены результаты хлорирования хлористого аллила в ДМФА при $0\text{—}\pm 5^\circ$. Показано, что при этом получается смесь I, II, III, причем с увеличением количества ДМФА доля сопряженного хлорирования увеличивается (табл.).



Образование смеси II и III доказано превращением ее в смесь IV и V в соотношении 1:0,8 под действием воды почти с количественным выходом. При нагревании смеси II и III до $120\text{—}130^\circ$ получается I с 97% выходом.



Смесь IV и V под действием спиртовой щелочи переходит в эпихлоргидрин с 96% выходом.



Таблица

Хлорирование хлористого аллила в ДМФА
при скорости подачи хлора 12,5 л/час

Соотношение исходных, моли		Выходы, %	
хлористый аллил	ДМФА	I	смеси II и III
1	1	54	27
1	2	46	32
1	3	47	41
1	4	43	55

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на приборе «Цвет-4-67» с катарометром, газ-носитель—гелий. В зависимости от характера веществ использовались различные насадки: а) 10% апиезона и 10% твина-80 на целите-545; б) 15% карбовакса на хроматоне N-AW-HMDS. ИК спектры сняты на спектрометре ИКС-22.

Хлорирование хлористого аллила. Через раствор 44,1 г (0,557 моля) хлористого аллила в 162 г (2,23 моля) сухого ДМФА при 0—±5° в течение 1 часа пропускали 41 г (0,557 моля) сухого хлора. Реакционную смесь разбавили абс. эфиром до полного осаждения иммониевой соли. Последнюю отделили, 2—3 раза промыли абс. эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе. Получено 68 г (54,4%) смеси 2,3-дихлорпропилового (II) и 1,3-дихлоризопропилового (III) эфиров хлористого N,N-диметилформиммония. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1680 (C=N). Эфирный раствор промыли несколько раз водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 37 г (43,5%) I с т. кип. 70—72°/40 мм, n_D^{20} 1,4170, d_4^{20} 1,4800 [2].

Взаимодействие смеси II и III с водой. К 68 г (0,301 моля) смеси II и III в течение 10—15 мин. при перемешивании прикапывали 150 мл

воды. Образовавшийся органический слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промыли водой и высушили над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 46 г (97%) смеси IV и V в соотношении 1:0.8 (ГЖХ), кипящей при 69—75°/15 мм. Найдено %: С 30,38, Н 3,61, Cl 45,91. $C_4H_6O_2Cl_2$. Вычислено %: С 30,58, Н 3,82, Cl 45,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1745 (C=O).

Термическое разложение смеси II и III. 2 г (0,009 моля) смеси II и III нагревали в ампуле при 120—130° 10—15 мин. Получено 1,26 г (97%) I с т. кип. 70—72°/40 мм, n_D^{20} 1,4800.

Взаимодействие смеси IV и V со спиртовой щелочью. К раствору 5,7 г (0,1 моля) едкого кали в 40 мл абс. спирта при комнатной температуре в течение 10 мин. прикапывали 7,6 г (0,5 моля) смеси IV и V. Смесь перемешивали 20—25 мин. После отгонки спирта остаток промыли водой, высушили над хлористым кальцием и перегнали в вакууме. Получено 4,4 г (95,6%) эпихлоргидрина с т. кип. 60—61°/100 мм, d_4^{20} 1,1814, n_D^{20} 1,4380 [3].

ԱԼԼՔԼՈՐԻԴԻ ՔԼՈՐԱՅՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

Ս. Կ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Ա. ԴԱՍՏՅԱՆ, Յու. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ալիլքլորիդի քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում $0 \div \pm 5^\circ$, ճույց է տրվել, որ այդ պայմաններում տեղի ունի ինչպես ադիտիվ, այնպես էլ զուգորդված քլորացում, որի հետևանքով առաջանում են 1,2,3-տրիքլորպրոպան և N,N-դիմեթիլֆորմամիդում քլորիդի 2,3-դիքլորպրոպիլ- և N,N-դիմեթիլֆորմամիդում քլորիդի 1,2-դիքլորիզոպրոպիլ էսթերների խառնուրդ: Վերջիններիս հիդրոլիզը հանգեցնում է համապատասխան ֆորմօքսի ածանցյալների, իսկ փոխազդեցությունը սպիրտային հիմքի հետ՝ էպիքլոր-հիդրինի:

CHLORINATION OF ALLYL CHLORIDE IN DIMETHYLFORMAMIDE

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

It has been shown that additive as well as conjugative chlorination occurs under the same conditions, as a result of which 1,2,3-trichloropropane and a mixture of 2,3-dichloropropyl and 1,3-dichloroisopropyl esters of N,N-dimethyl formimmonium chloride was formed. Hydrolysis of the latter lead to a mixture of 1,3-dichloro-2-formoxy and 1,2-dichloro-3-formoxy propanes, which were then converted into epichlorohydrins.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 20, 689 (1976).
2. F. Reincheneder, K. Dury, H. Suter, H. Ostermayer, Пат. ФРГ 1042558 (1959). РЖХ, 1961, 11А35.
3. A. J. Hill, E. J. Fischer, Am. Chem. Soc., 44, 2587 (1922).