

ХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРОПРЕНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 6 X 1976

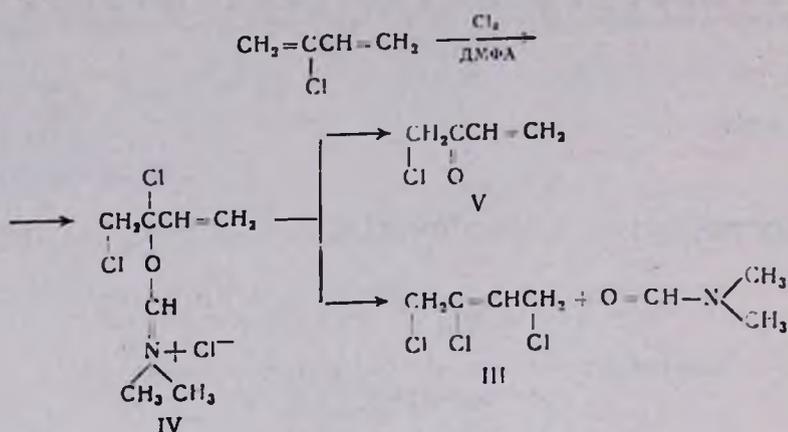
Изучено хлорирование хлоропрена в диметилформамиде (ДМФА) газообразным хлором при $0 \pm 5^\circ$. Установлено, что при этом получается смесь 3,3,4-трихлор-1-бутена (II) и 1,2,4-трихлор-2-бутена (III) с общим выходом до 89%. Наряду с этим получен 1,2-дихлор-3-бутен-2-иловый эфир хлористого N,N-диметилформиммония (IV), при термическом расщеплении переходящий в III, а при взаимодействии с водой—в винилхлорметилкетон (V). Показано также, что селективное хлорирование хлоропрена в трихлорбутены с успехом можно осуществить и в четыреххлористом углероде (ЧХУ) в присутствии каталитических количеств *n*-донорных растворителей (ДМФА, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон, пиридин).

Табл. 1. библ. ссылок 4.

При взаимодействии хлора с хлоропреном в хлороформе, ЧХУ и других при -70 — $+50^\circ$ имеют место аддитивное и заместительное хлорирования с образованием смеси хлоридов, в которой выходы трихлорбутенов колеблются в пределах 25—67% [1—3].

С целью увеличения выходов трихлорбутенов нами изучено хлорирование хлоропрена газообразным хлором при 0 — $\pm 5^\circ$ в среде ДМФА. Установлено, что при осуществлении процесса в растворе ДМФА с последующим разбавлением реакционной смеси абс. эфиром наряду со смесью I, II, III (68,5%, соотношение 1:3:10) получается 1,2-дихлор-3-бутен-2-иловый эфир хлористого N,N-диметилформиммония (IV) с выходом 19%, при гидролизе целиком превращающийся в винилхлорметилкетон (V). Нагревание IV до 62 — 68° приводит к III (94%). Независимо показано, что I и II при нагревании переходят в III.

Тот факт, что иммониевая соль IV легко переходит в III и ДМФА позволяет предположить, что при взаимодействии хлоропрена с хлором в ДМФА при 0 — $\pm 5^\circ$ имеет место сопряженное хлорирование с образованием промежуточных иммониевых солей типа IV, которые в условиях реакции разлагаются, приводя к изомерным трихлорбутенам и ДМФА.



При правильности этого предположения следовало ожидать образование смеси трихлорбутенов с высокими выходами при хлорировании хлоропрена в ЧХУ в присутствии каталитических количеств ДМФА или другого *n*-донорного растворителя (N,N-диметилацетамида, N-метилпирролидона и пиридина).

И действительно, нами было установлено, что добавление каталитических количеств *n*-донорных растворителей приводит к значительному увеличению выходов трихлорбутенов (табл.).

Таблица

Наименование катализатора	Кол-во хлора, моль	Кол-во хлоропрена, моль	Кол-во ЧХУ, г	Кол-во катализатора, % от веса ЧХУ	Выход смеси трихлорбутенов, %	Соотношение изомерных I, II и III
—	0,5	0,52	146	—	50,0	—
N,N-Диметилацетамид	0,595	0,43	150	1,1	92,5	1:1:5
ДМФА	0,492	0,429	160	1,1	86,0	1:1:5
N-Метилпирролидон	0,483	0,463	160	1,8	87,3	1:1:5
Пиридин	0,44	0,44	170	1,1	83,0	1:1:5

Экспериментальная часть

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

Хлорирование хлоропрена в ДМФА. а) Через раствор 45,3 г (0,512 моля) хлоропрена, стабилизированного гидрохиноном, в 73 г (1 моль) сухого ДМФА пропустили в течение 1 часа при 0—±5° 36 г (0,512 моля) сухого хлора. Реакционную смесь перемешивали при комнатной

температуре еще 0,5 часа, затем вылили в воду, органический слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 71,8 г (88,8%) смеси I, II и III в соотношении 1:1:5, кипящей при 45—61°/6 мм,

б) Через раствор 60 г (0,68 моля) хлоропрена в 197 г (2,7 моля) сухого ДМФА при 0—±5° в течение 1—1,5 часа пропустили 48,2 г (0,68 моля) сухого хлора. Реакционную смесь разбавили абс. эфиром до полного осаждения иммониевой соли. Последнюю отделили, дважды промыли абс. эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе. Получено 30,9 г (18,9%) 1,2-дихлор-3-бутен-2-илового эфира N,N-диметилформиммония (IV) с т. пл. 62° (с разл.). Эфирный раствор несколько раз промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 72 г (68,5%) смеси I, II и III в соотношении 1:3:10, кипящей при 48—70°/10 мм.

Хлорирование хлоропрена в ЧХУ в присутствии каталитического количества ДМФА. Через раствор 38 г (0,429 моля) хлоропрена и 1,46 г (0,02 моля) ДМФА и 160 г сухого ЧХУ пропустили в течение 1 часа 30 г (0,422 моля) сухого хлора. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 0,5 часа. После отгонки растворителя остаток перегнали. Получено 57,6 г (86%) смеси I, II и III в соотношении 1:1:5, кипящей при 45—61°/6 мм.

Аналогично осуществлено и хлорирование хлоропрена в присутствии N,N-диметилацетамида, N-метилпирролидона и пиридина. Данные приведены в таблице.

Термическое разложение IV. 6,2 г (0,0267 моля) IV нагревали в ампуле до 62—68° 2—3 мин. Полученную смесь вылили в воду, органический слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 3,9 г (94%) III с т. кип. 67—69°/10 мм, n_D^{20} 1,5119.

Взаимодействие IV с водой. К 25,8 г (0,112 моля) IV в течение 10 мин. при охлаждении и перемешивании прикапали 100 мл воды. Смесь экстрагировали 2—3 раза эфиром, объединенные экстракты промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме.

Получено 10,6 г (93%) винилхлорметилкетона (V) с т. кип. 53—55°/30 мм, n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 1,2596 [4]. Найдено %: Cl 33,15. C_4H_5OCl . Вычислено %: Cl 33,01. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O), 1604 (O=C—C=C). Полученный кетон был превращен в 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 133° (с разл.). Найдено %: N 20,33. $C_{10}H_9N_4O_4Cl$. Вычислено %: N 19,68.

Изомеризация смеси I и II. 31 г (0,19 моля) смеси I и II в соотношении 2:1 нагревали при 150—160° 4 часа. Перегонкой в вакууме получено 25,2 г (81%) смеси II и III в соотношении 1:4, кипящей при 50—70°/10 мм.

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

Ս. Կ. ՉԱԿՈՐՑԱՆ, Ե. Ա. ՍԱՐՈՒՄՅԱՆ, ՅԱ. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ջրոտպրենի ջրաացումը դիմեթիլֆորմամիդում $0 \pm \pm 5^\circ$ ջույց է տրվել, որ այդ պայմաններում հիմնականում ստացվում է 3,3,4-տրիքլոր-1-բուտենի, 2,3,4-տրիքլոր-1-բուտենի և 1,2,4-տրիքլոր-2-բուտենի լսառնույզ 89% ընդհանուր ելքով: Բացի այդ, ստացվել է նաև N,N-դիմեթիլֆորմիմոնիումի 1,2-դիքլոր-3-բուտեն-2-իլ էսթեր, որի թերմիկ քայքայումը բերում է 1,2,4-տրիքլոր-2-բուտենի: Ջրի հետ փոխազդելիս իմոնիում ջրորիզը ամբողջապես վեր է ածվում քլորմեթիլվինիլկետոնի: Ջույց է տրվել նաև, որ ջրոտպրենի ընտրողական ջրաացումը տրիքլորբուտենների կարելի է իրականացնել տետրաքլորմեթանում Ո-դոնորային լուծիչների (դիմեթիլֆորմամիդ, N,N-դիմեթիլացետամիդ, N-մեթիլպիրոլիդոն, պիրիդին) կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ:

CHLORINATION OF CHLOROPRENE IN DIMETHYLFORMAMIDE

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

The chlorination of chloroprene with chlorine in dimethylformamide at $0 \pm \pm 5^\circ$ has been investigated. It has been shown that a mixture of 3,3,4-trichloro-1-butene (I), 2,3,4-trichloro-1-butene (II) and 1,2,4-trichloro-2-butene (III) is obtained in a total yield of up to 89%. 1,2-Dichloro-3-butene-2-yl ester of N,N-dimethyl formimmonium chloride was also formed which underwent thermal splitting to form 1,2,4-trichloro-2-butene (III). When treated with water this immonium chloride entirely transformed into chloromethyl vinyl ketone (V). It has been also shown that the selective chlorination of chloroprene to trichlorobutenes can be successfully realized in carbon tetrachloride and in the presence of catalytic amounts of *n*-donor solvents (DMFA, N,N-dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone, pyridine).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carotzers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1628 (1933).
2. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 102 (1943).
3. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 50 (1965).
4. W. E. Bissinger, R. H. Fredenburg, R. G. Kadesch, F. Kung, J. H. Langston, H. C. Stevens, F. Strain, J. Am. Chem. Soc., 69, 2959 (1947).