

ХЛОРИРОВАНИЕ 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

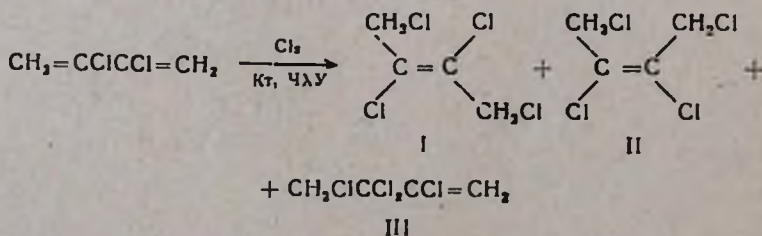
Поступило 24 V 1977

Показано, что хлорирование 2,3-дихлорбутадиена (2,3-ДХБ) в четыреххлористом углероде (ЧХУ) в присутствии каталитических количеств диметилформамида (ДМФА) и пиридина приводит к смеси *транс*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена (I), *цис*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена (II) и 2,3,3,4-тетрахлор-1-бутена (III). Установлено также, что при хлорировании 2,3-ДХБ в ДМФА при $0 \pm 5^\circ$ наряду с I, II и III образуется хлористый N,N-диметил-3-(2,3,4-трихлор-1-бутеноксиметилен)иммоний (IV). При более низких температурах (-40 — -50°) одновременно получается и продукт 1,4-сопряженного присоединения—хлористый N,N-диметил-1-(2,3,4-трихлор-2-бутеноксиметилен)иммоний (V). Изучены превращения IV и V.

Библ. ссылок 6.

Недавно нами было показано, что при хлорировании хлоропрена в ДМФА, помимо аддитивного, наблюдается сопряженное хлорирование [1]. Селективное хлорирование хлоропрена в смесь трихлорбутенов имеет место в ЧХУ в присутствии каталитических количеств *n*-донорных растворителей [2].

Настоящая работа посвящена хлорированию 2,3-ДХБ в ДМФА при $0 \pm 5^\circ$, -40 — -50° и в ЧХУ при $0 \pm 5^\circ$. Показано, что в отличие от хлорирования 2,3-ДХБ в хлороформе, приводящего к *транс*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутену с 78% выходом [3], при хлорировании в присутствии каталитических количеств ДМФА или пиридина образуется смесь *транс*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена (I), *цис*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена (II) и 2,3,3,4-тетрахлор-1-бутена (III) в соотношении 1,66:0,37:1 с суммарным выходом 85—90%.



на целите 545, б) 5% эластомера Е-30 на хезасорбе АW. ИК спектры сняты на спектрометре ИКС-22.

Хлорирование 2,3-дихлорбутадиена в ЧХУ в присутствии каталитических количеств п-донорных растворителей. а) Через раствор 126 г (1 моля) 2,3-ДХБ и 3,8 г (0,05 моля) ДМФА в 300 г (1,95 моля) ЧХУ при $0 \pm 5^\circ$ пропускали сухой хлор со скоростью 12,5 л/час в течение 2 час., затем реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 2 часа. Отгоняли растворитель, остаток перегоняли в вакууме. Получено 178,3 г (85%) смеси I:II:III=4,5:1:2,7, кипящей при $42-75^\circ/3,5$ мм, а также 10 г непрореагировавшего 2,3-ДХБ. Многократной перегонкой на колонке длиной 800 мм и диаметром 25 мм выделены 2,3,3,4-тетрахлор-1-бутен (III) с т. кип. $60-72^\circ/15$ мм, d_4^{20} 1,4556, n_D^{20} 1,5065 [6], *транс*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутен (I) с т. кип. $65-68^\circ/3,5$ мм (т. пл. 32°), d_4^{20} 1,4999, n_D^{20} 1,5320 [5] и смесь I и *цис*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена (II) в соотношении 1:1, кипящая при $68-75^\circ/3,5$ мм. б) Аналогично из 17,2 г (0,14 моля) 2,3-ДХБ и 10 г (0,14 моля) хлора в 64 г (0,42 моля) ЧХУ в присутствии 0,5 г пиридина получено 24,2 г (90%) смеси I, II, III в соотношении 2:0,14:1, кипящей при $42-75^\circ/3,5$ мм.

Взаимодействие III с цинком. Раствор 19,4 г (0,1 моля) III в 40 мл абс. ацетона нагревали при перемешивании в присутствии 7 г цинковой пыли 40—45 мин. Реакционную смесь отфильтровали и после отгонки растворителя остаток перегнали в вакууме. Получено 10,9 г (89%) 2,3-дихлорбутадиена с т. кип. $40-41^\circ/85$ мм, n_D^{20} 1,4864 [4].

Изомеризация III. а) 20 г (0,1 моля) III перемешивали при $150-160^\circ$ в течение часа. Получено 18,2 г (91%) смеси *транс*- и *цис*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутенов (I, II) в соотношении 2,5:1, кипящей при $65-75^\circ/3,5$ мм.

б) 38,8 г (0,2 моля) III перемешивали в присутствии 0,2 г ацетата меди при $130-140^\circ$ 20 мин. Получено 34,3 г (90%) смеси I и II в соотношении 3:1, кипящей при $65-75^\circ/3,5$ мм.

Хлорирование 2,3-ДХБ в ДМФА. а) Через раствор 62 г (0,5 моля) 2,3-дихлорбутадиена в 150 г (2 моля) абс. ДМФА при $0 \pm 5^\circ$ в течение часа пропускали 36,4 г (0,51 моля) сухого хлора. Реакционную смесь разбавили абс. эфиром до полного осаждения иммониевой соли, которую отделили, промыли несколько раз абс. эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе. Получено 19,6 г (14,4%) хлористого N,N-диметил-3-(2,3,4-трихлор-1-бутеноксиметил)иммония (IV), температуру плавления которого определить не удалось из-за большой гигроскопичности. Эфирный раствор дважды промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали. Получено 51,4 г (53%) смеси 2,3,3,4-тетрахлор-1-бутена (III), *транс*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена (I) и *цис*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена (II) в соотношении 2:3:1, кипящей при $42-75^\circ/3,5$ мм, а также 19 г (30%) непрореагировавшего 2,3-ДХБ.

б) Через раствор 155 г (1,26 моля) 2,3-ДХБ в 370 г (5 молей) абс. ДМФА при $-40 - -50^\circ$ пропускали в течение 2,5 часа 90 г (1,26 моля)

сухого хлора. Реакционную смесь разбавили охлажденным до -40° абс. эфиром до полного осаждения смеси аммониевых солей, которую отделили и высушили при -30 — -40° . Получено 110 г (27,4%) смеси хлористых солей N,N-диметил-3-(2,3,4-трихлор-1-бутеноксиметилен)-(IV) и N,N-диметил-1-(2,3,4-трихлор-2-бутеноксиметилен)-(V) аммония, температуру плавления которой также не удалось определить из-за гигроскопичности и неустойчивости. Эфирный раствор дважды промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 97 г (40%) смеси I, II и III в соотношении 1:0,3:1,1, кипящей при 42 — $75^{\circ}/3,5$ мм. Количество непрореагировавшего 2,3-ДХБ 38 г (24%).

Термическое разложение IV и V. а) 13 г (0,05 моля) IV нагревали в ампуле до 100 — 110° в течение 10 мин. Содержимое ампулы вылили в 30 мл воды, образовавшийся органический слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 6,6 г (94%) смеси I, II и III в соотношении 5:3,5:1, кипящей при 60 — $84^{\circ}/6$ мм.

б) Аналогично из 27 г (0,1 моля) смеси хлористого N,N-диметил-3-(2,3,4-трихлор-1-бутеноксиметилен)-(IV) и N,N-диметил-1-(2,3,4-трихлор-2-бутеноксиметилен)аммония (V) получено 18 г (92%) смеси I, II, III в соотношении 9:3:1, кипящей при 60 — $84^{\circ}/6$ мм.

Взаимодействие IV и V с водой. а) К 100 мл хлорной воды добавили в течение 2 мин. 30 г (0,11 моля) IV. Образовавшийся органический слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 14 г (93%) α -хлорвинилхлорметилкетона (VI) с т. кип. 40 — $42^{\circ}/3,5$ мм, n_D^{20} 1,5020. Найдено %: С 35,04; Н 3,12; Cl 51,41; $C_4H_4OCl_2$. Вычислено %: С 34,52; Н 2,88; Cl 51,08. ИК спектр, ν , cm^{-1} : C=O 1745, C=C—O 1610.

б) Аналогично из 110 г (0,41 моля) смеси IV и V и 400 мл воды получено 29 г (50%) α -хлорвинилхлорметилкетона (VI) с т. кип. 40 — $42^{\circ}/3,5$ мм и 40,5 г (46%) 1,2,3-трихлор-4-формокси-2-бутена (VII) с т. кип. 80 — $82^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5130, d_4^{20} 1,4745. Найдено %: С 30,14; Н 2,88; Cl 58,21. $C_5H_5O_2Cl_3$. Вычислено %: С 29,48; Н 2,45; Cl 52,33. ИК спектр, ν , cm^{-1} : C=O 1745.

2,3-ԴԻՔԼՈՐՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՅՈՐՄԱՄԻՆԻՄ

Ա. Կ. ՆԱԿՈՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ, Վ. Զ. ՏՈՆՅԱՆ,
Ա. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 2,3-դիքլորուտադիենի քլորացումը N,N-դիմեթիլ-ֆորմամիդում 0 — $\pm 5^{\circ}$ և -40 — 50° , ինչպես նաև տեսրաքլորածխածնում

դիմեթիլֆորմամիդի կամ պիրիդինի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ, ճույց է տրված, որ 2,3-դիքլորբուտադիենի քլորացումը տետրաքլորածխածնում վերը նշված կատալիզատորների ներկայությամբ հանգեցնում է տրանս-1,2,3,4-տետրաքլոր-2-բուտենի (I), ցիս-1,2,3,4-տետրաքլոր-2-բուտենի (II) և 2,3,3,4-տետրաքլոր-1-բուտենի (III) խառնուրդի շատ ավելի քան 0—±5° քլորացնելիս բացի I, II և III-ից, առաջանում է նաև N,N-դիմեթիլֆորմամիդում 0—±5° քլորացնելիս բացի I, II և III-ից, առաջանում է նաև N,N-դիմեթիլ-3-(2,3,4-տրիքլոր-1-բուտենօքսիմեթիլեն)իմոնիումքլորիդ (IV), իսկ ավելի ցածր ջերմաստիճաններում (—40 — —50°), բացի վերը նշվածներից, նաև N,N-դիմեթիլ-1-(2,3,4-տրիքլոր-2-բուտենօքսիմեթիլեն)իմոնիումքլորիդ (V): IV և V իմոնիումական աղերը ջրի հետ փոխազդելիս ստացվում են α-քլորվինիլքլոր-մեթիլկետոն (VI) և ցիս- և տրանս-1,2,3-տրիքլոր-4-ֆորմօքսի-2-բուտենների (VII):

CHLORINATION OF 2,3-DICHLOROBUTADIENE IN DIMETHYLFORMAMIDE

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

The chlorination of 2,3-dichlorobutadiene in N,N-dimethylformamide (DMFA) at 0—±5° and at —40——50°, as well as in carbon tetrachloride in the presence of catalytic amounts of DMFA and pyridine at 0—±5° has been studied.

The chlorination of 2,3-dichlorobutadiene in the presence of catalytic amounts of DMFA and pyridine has been shown to give a mixture of *trans*-1,2,3,4-tetrachloro-2-butene (I), *cis*-1,2,3,4-tetrachloro-2-butene (II), and 2,3,3,4-tetrachloro-1-butene (III).

It has been found that on chlorination of 2,3-dichlorobutadiene in DMFA at 0—±5° N,N-dimethyl-3-(2,3,4-trichloro-1-butenoxymethylene) immonium chloride (IV) is also formed together with I, II and III while at lower temperatures (—40——50°) besides the above mentioned products N,N-dimethyl-1-(2,3,4-trichloro-2-butenoxymethylene) immonium chloride (V) is produced too. The immonium salts IV and V gave the corresponding α-chlorovinyl chloromethyl ketone (VI) and a mixture of *cis*- and *trans*-1,2,3-trichloro-4-formoxy-2-butenes (VII) when treated with water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 395 (1977).
2. Н. Г. Карапетян, С. М. Сиракян, Ю. А. Котикян, С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Г. Т. Мартиросян, Авт. свид. № 487054; Бюлл. изобр. № 37 (1975).
3. А. А. Петров, В. О. Бабаян, ЖОрХ, т. I, 421 (1965).
4. R. M. Thomas, Пат. США, 63854 (1952); [С. А., 47, 5422 (1953)].
5. К. А. Кургинан, Р. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 27, 1065 (1974).
6. G. J. Berchet, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 55, 1628 (1933).