

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.322+547.413.133.2

ПОЛУЧЕНИЕ *бис*-ХЛОР- И *бис*-ДИХЛОРВИНИЛОВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ РЕКОМБИНАЦИЕЙ АЛЛИЛЬНЫХ ОСТАТКОВ
ХЛОРАЛИЛИЛХЛОРИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗА

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и Ш. Л. ШАХБАТЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский медицинский институт

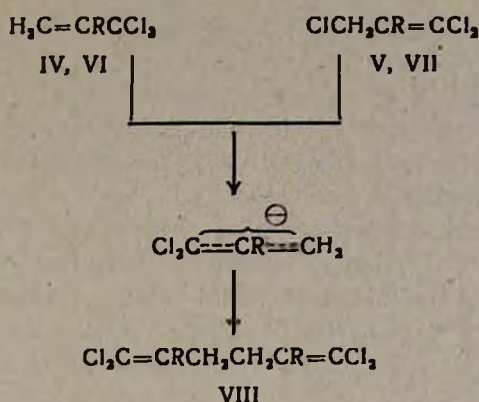
Поступило 4 VII 1977

Изучена рекомбинация аллильных остатков 1,3-дихлорпропена, 3-бром-1-хлорпропена, 1,3-дихлорбутена-2, 3,3,3-трихлор-, 1,1,3-трихлор-, 3,3,3-трихлор-2-метил- и 1,1,3-трихлор-2-метилпропенов в присутствии порошка железа в диметилформамиде (ДМФА).

Табл. 1, библиографических ссылок 14.

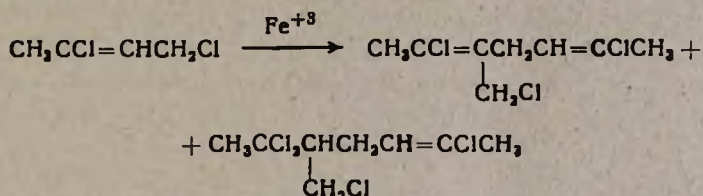
Процесс дегалодимеризации аллилгаллоидов открывает большие возможности для синтеза соединений с изолированными двойными связями. К настоящему времени установлено, что лучшими димеризующими агентами являются карбонил никеля [1], палладий на сульфате бария в аммиачно-водородной среде [2], порошок меди в спирте [3] или пиридине [4], соли одновалентной меди [5] и порошок железа в ДМФА [6].

В данной работе изучена рекомбинация аллильных остатков 1,3-дихлорпропена (I), 3-бром-1-хлорпропена (II), 1,3-дихлорбутена-2 (III), 3,3,3-трихлор- (IV), 1,1,3-трихлор- (V), 3,3,3-трихлор-2-метил- (VI) и 1,1,3-трихлор-2-метилпропенов (VII) под действием порошка железа в ДМФА. Изучая реакцию I—VII с порошком железа в различных растворителях (спирты, пиридин, бензол, ДМФА), мы установили, что димеризация IV и V приводит к образованию одного и того же 1,1,6,6-тетрахлор-1,5-гексадиена, а VI и VII—одного и того же кристаллического 1,1,6,6-тетрахлор-2,5-диметил-2,5-гексадиена (см. схему). Образование VIII можно объяснить тем, что при действии металла на изомерные аллильные галогениды образуется один и тот же карбанион. Выходы тетрачлоргексадиенов, полученных из V и VII или изомерных им IV и VI, почти равны и не превышают 45%. Не вступившие в реакцию количества IV и VI в условиях опытов изомеризуются в V и VII, соответственно. Идентичность образцов подтверждена сравнением ИК и ПМР спектров, ГЖХ анализом, а также совпадением их



физико-химических констант с литературными данными. Продукты димеризации I и II получены впервые.

Во всех случаях в качестве побочных продуктов получают высококипящие вещества ($<20\%$), образование которых связано с ионной теломеризацией исходных олефинов под каталитическим действием солей железа, образующихся при реакции. Так, в случае III обнаружены 2,6-дихлор-3-хлорметил-2,5-гептадиен и 2,6,6-трихлор-5-хлорметил-2-гептен, образование которых можно представить по схеме



согласующейся с более ранними данными [7]. Предварительное добавление хлорного железа увеличивает выход этих побочных продуктов.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы проводили на приборе ЛХМ-72 (10% SE-301 на ЕрЛАНС-С_NA_w, 1=2 м, 150—200°, He—60 мл/мин, капарометр). ИК спектры снимали на спектрометре UR-10 в тонком слое, ПМР—на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R-20B» 60 мГц (ГМДС) в растворе CCl₄. Исходные вещества I, IV, V, VI и VII получены по прописям [8—11], 1,3-дихлорбутен-2 получен очисткой технического дихлорида с т. кип. 123—125°/680 мм, n_D^{20} 1,4720 [12].

3-Бром-1-хлорпропен (II) получен с выходом 42% медленной перегонкой смеси 1-бром-3-хлор-2-пропанола и пятиокиси фосфора (1:1,5). Т. кип. 128—132°/680 мм, d_4^{20} 1,6595, n_D^{20} 1,5170 [13]. По данным ГЖХ, *цис*- и *транс*-изомеры составляют 40 и 60%, соответственно. 3-Бром-1-хлорпропен сильно действует на слизистую оболочку и кожу.

1,6-Дихлор-1,5-гексадиен. А. 7 г порошка железа и 39 г II в 80 мл ДМФА нагревают до 130°, далее реакция сопровождается саморазогреванием до 145—150° и не падает в течение 15—20 мин. Выдерживают при этой температуре еще 10—15 мин. По охлаждении выливают в воду со льдом, маслообразный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Вытяжку вместе с маслянистым слоем сушат над сульфатом магния. Остаток после отгонки эфира перегоняют в вакууме и собирают две фракции: 1—т. кип. 62—89°/40 мм и 2—110—130°/40 мм. После повторной перегонки фракции 1 получают 7 г (36,2%) 1,6-дихлор-1,5-гексадиена, т. кип. 86—89°/40 мм, d_4^{20} 1,1875, n_D^{20} 1,4862. Найдено %: С 47,52; Н 5,2; Cl 47,18. $C_6H_8Cl_2$. Вычислено %: С 47,68; Н 5,32; Cl 47,00.

После повторной перегонки фракции 2 получено 4,1 г вещества с т. кип. 118—123°/40 мм, n_D^{20} 1,5018, по данным ГЖХ, представляющего собой смесь трех веществ, структура которых не установлена.

Б. Получают 0,5-часовым кипячением 28 г I в 80 мл ДМФА и 7 г порошка железа. Выход 35,5%.

2,7-Дихлор-2,6-октадиен. Смесь 125 г (1 моля) III (75% *цис*- и 25% *транс*-изомера), 28 г порошка железа (лучше зернистого) и 100 мл ДМФА нагревают до начала экзотермической реакции, после окончания которой (20 мин.) охлаждают, декантацией выливают в воду, маслообразный слой отделяют, водный экстрагируют эфиром, сушат над $CaCl_2$. После отгонки эфира и исходного III (10 г) остаток перегоняют в вакууме с 30 см дефлегматором, собирают фракции с т. кип. 75—86°/6 мм (43 г), 90—105°/6 мм (4 г) и 105—190°/6 мм (5 г), остаток в колбе 15 г.

После повторной перегонки фракции 1 получают 41 г (45,8%) 2,7-дихлор-2,6-октадиена, т. кип. 78—82°/6 мм, d_4^{20} 1,039, n_D^{20} 1,4850 [14]. ИК спектр, cm^{-1} : 1628 ($C=CCl$). ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 5,25 (д, $=C-H$ *цис*), 5,4 (д, $=C-H$ *транс*), 2,4 (к, $=C-CH_2$). Остальные данные приведены в таблице.

После повторной перегонки фракции 2 получают 3 г 2,6-дихлор-3-хлорметил-2,5-гептадиена, т. кип. 95—97°/6 мм, d_4^{20} 1,2356, n_D^{20} 1,5010 [7].

Анализ фракции 3 с помощью ГЖХ со стандартным свидетелем, полученной по [7], показал, что в основном (65%) она содержит 2,6,6-трихлор-5-хлорметил-2-гептен.

2,7-Дихлор-2,6-октадиен получен также в смеси растворителей ДМФА-спирт, 8:1 (38%), ДМФА-бензол, 8:1 (21%), ДМФА-бутанол, 8:1 (37%). Без растворителя происходит осмоление.

1,1,6,6-Тетрахлор-1,5-гексадиен. Получают из IV (45%) и V (42%). Опыт и обработку реакционной смеси проводят аналогично предыдущему. Т. кип. 114°/12 мм, d_4^{20} 1,3572, n_D^{20} 1,5170 [2]. Чистота по ГЖХ 98,5%. Высококипящие фракции 10—12%. ИК спектр, cm^{-1} : 1620 ($C=CCl_2$). ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 5,82 (т, $=CH$), 2,25 (д, $-CH_2$).

Таблица

Реакция замещенных аллилхлоридов с железом

Аллилхлорид, моли	Железо, г-ат	Условия реакции			Продукты реакции, г		Конверсия аллилхлорида, %	Выход димера, %
		растворитель, мл	т-ра, °С	продолжит., мин	димер	теломер		
I (0,5)	0,25	ДМФА (80)	140—145	30	13	8,0	90	35
II (0,5)	0,25	ДМФА (80)	140—145	30	14	8,2	92	36,2
III (1,0)	0,5	ДМФА (100)	140—145	20	41	8,0	90	45,8
III (1,0)	0,5	ДМФА (80) EtOH (10)	90—100	30	34	—	80	38
III (1,0)	0,5	ДМФА (80) BuOH (10)	110—120	30	33	—	90	37
III (1,0)	0,5	ДМФА (80) бэл (10)	80	45	18,8	—	75	21
IV (0,5)	0,25	ДМФА (80)	140—145	30	24,3	4,2	95	45
V (0,5)	0,25	ДМФА (80)	140—145	30	23,1	4,5	90	42
VI (0,25)	0,12	ДМФА (50)	140—145	30	13,3	8,0	95	44,2
VII (0,45)	0,3	ДМФА (80)	140—145	30	24,0	13,4	90	42,7

1,1,6,6 - Тетрахлор - 2,5 - диметил - 1,5 - гексадиен. Получают из VI (44,2%) и VII (42,7%). Опыт и обработку проводят аналогично предыдущему. Т. кип. 105—107°/5 мм, d_4^{20} 1,3165, n_D^{20} 1,5215. После перекристаллизации из метилового спирта получают белые кристаллы с т. пл. 34° [2]. Чистота по ГЖХ 99,5%. ИК спектр, cm^{-1} : 1620 ($C=CCl_2$). ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 2,32 ($C=CH_2$), 1,95 ($C=CH_3$).

Высококипящая фракция с т. кип. 176—187°/3 мм, n_D^{20} 1,5275, по данным ГЖХ, представляет собой два вещества, структура которых не установлена.

Բիս-Քլոր- և Բիս-ԴիֆլորվենիլԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՔԼՈՐԱԼԻԲԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԱԼԻԼԱՅԻՆ ՄՆԱՑՈՐԴՆԵՐԻ
ՌԵԿՈՄԲԻՆԱՑՄԱՄԲ ԵՐԿԱԹԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱՋԱՐՅԱՆ և Շ. Լ. ՇԱՂԱԹՅԱՆ

ԻԿ, ՄՄՌ և ԳՀՔ մեթոդներով ուսումնասիրված է 1,3-դիֆլորպրոպենի (I), 3-բրոմ-1-բլորպրոպենի (II), 1,3-դիֆլորբուտենի (III), 3,3,3-տրիբլոր- (IV), 1,1,3-տրիբլոր- (V), 3,3,3-տրիբլոր-2-մեթիլ- (VI) և 1,1,3-տրիբլոր-2-մեթիլպրոպենների (VII) դեհալոդիմերումը հատիկավորված երկաթի ներկայությամբ դիմեթիլֆորմամիդի միջաջայրում: Ցույց է տրված, որ I-ից և II-ից ստացվում է 1,6-դիբլոր-1,5-հեքսադիեն, III-ից՝ 2,7-դիբլոր-2,6-օկտադիեն, IV-ից և V-ից՝ 1,1,6,6-տետրաբլոր-1,5-հեքսադիեն, իսկ VI-ից ու VII-ից՝ 1,1,6,6-տետրաբլոր-2,5-դիմեթիլ-1,5-հեքսադիեն: Առաջարկված է ռեակցիայի հիմնական և կոդինակի արգասիքների առաջացման ախտման:

PREPARATION OF *bis*-CHLORO AND DICHLOROVINYLL
COMPOUNDS BY THE RECOMBINATION OF THE ALLYLIC
MOIETY OF CHLORALLYLCHLORIDES IN THE PRESENCE OF IRON

G. M. SHAHNAZARIAM and SH. L. SHAHBATIAN

The dehalodimerization of 1,3-dichlorobutene-2, 1,3-dichloro and 3-bromo-1-chloropropenes, 3,3,3- and 1,1,3-trichloropropenes, 3,3,3- and 1,1,3-trichloro-2-methylpropenes in the presence of iron in dimethylformamide has been investigated by IR and NMR methods. A scheme was proposed for the formation of the main and by-products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бельг. пат., 448884 (1943); [C. A., 41, 6576 (1947)]; J. D. Webb, G. T. Borchardt, J. Am. Chem. Soc., 73, 2654 (1951); Пат. США, 2654787 (1953); [C. A., 48, 10048 (1954)]; M. Dubini, G. P. Chiusoli, F. Montino, Tetrah. Lett., 1963, 1591; E. J. Corey, M. F. Semmelhack, L. S. Hegedus, J. Am. Chem. Soc., 89, 2757, 2757 (1967); 90, 2416 (1968).
2. Т. А. Кост, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2715.
3. H. J. Prins, Rec.-trav. chim., 68, 419 (1969).
4. Л. М. Ягупольский, Е. А. Чайка, ЖОрХ, 2, 1744 (1966); C. D. Wels, Helv. Chem. Acta, 49, 234 (1966).
5. H. Nozaki, T. Shiraftuyi, J. Yamamoto, Tetrah., 25, 3461 (1969).
6. D. W. Hall, E. Hurley, Jr., Can. J. Chem., 47, 1238 (1969).
7. А. А. Клебанский, А. Т. Саядян, М. Г. Бархударян, ЖОХ, 28, 569 (1958).
8. A. J. Hill, E. J. Fischer, J. Am. Chem. Soc., 44, 2594 (1922).
9. А. Н. Немеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. И. Фирстов, ДАН СССР, 78, 717 (1951).
10. Авт. свид. СССР, 197570, Бюлл. изобр., 1967, 13.
11. D. G. Kundiger, H. Pledger, L. E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
12. Словарь орг. соед., ИЛ, М., т. I, 1949, 745.
13. L. Warski, M. C. Wakselman, C. r., C267, 514 (1968); A. Kremer, Bull. Soc. chim. France, 1948, 166.
14. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбандян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 430 (1976).