

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944.1+547.413+547.431.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

IV. ПРОДУКТЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ 1,4-ДИХЛОР-2-
 МЕТИЛ-2-БУТЕНА И ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОПРЕНА
 НА ИХ ОСНОВЕ

Э. Е. КАПЛАНЯН, Э. М. АЙВАЗЯН, Г. Г. МКРЯН,
 Н. Ц. ТАТЕВОСЯН и Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 6 VII 1977

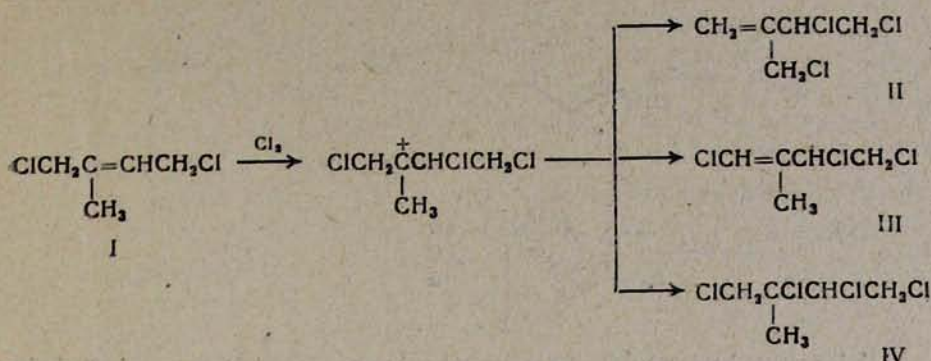
Показано, что при низкотемпературном хлорировании 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена наряду с нормальным продуктом присоединения—1,2,3,4-тетрахлор-2-метилбутаном (11,5%)—образуются два продукта аномального хлорирования—3,4-дихлор-2-хлор-метил-1-бутен (47,5%) и 1,3,4-трихлор-2-метил-1-бутен (41%), дегидрохлорирование которых приводит к 3-хлор-2-хлорметил-1,3-бутадиену и 1,3-дихлор-2-метил-3-бутадиену, соответственно. Действием этилата натрия на 3-хлор-2-хлорметил-1,3-бутадиен получен 3-хлор-2-этоксиметил-1,3-бутадиен.

Библ. ссылок 5.

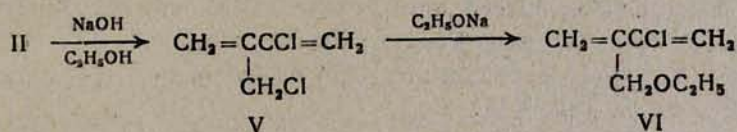
С целью расширения области применения реакции аномального хлорирования разветвленных алкенов [1] нами изучено поведение 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена (I) при низкотемпературном хлорировании.

Оказалось, что I при реакции с хлором образует два продукта аномального хлорирования — 3,4-дихлор-2-хлорметил-1-бутен (II) и 1,3,4-трихлор-2-метил-1-бутен (III) наряду с нормальным продуктом присоединения 1,2,3,4-тетрахлор-2-метилбутаном (IV)—согласно схеме [2]. Установлено, что при этом присоединение выделяющегося хлористого водорода как к исходному I, так и к полученным хлоридам II и III не имеет места.

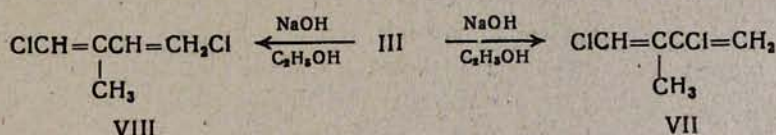
При проведении хлорирования в хлороформе с недостаточным количеством хлора (0,6 моля на 1 моль дихлорида I) при -15° — -20° II, III и IV образуются в примерном соотношении 5:4:1 (ГЖХ), соответственно.



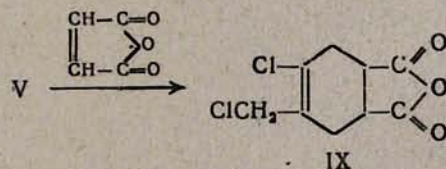
Действие спиртового едкого натра на трихлорид II при 20—22° приводит к образованию 3-хлор-2-хлорметил-1,3-бутадиена (V) (81%) наряду с некоторым количеством 3-хлор-2-этоксиметил-1,3-бутадиена (VI). Последний получается сравнительно с хорошим выходом при нагревании V с этилатом натрия при 55—60°.



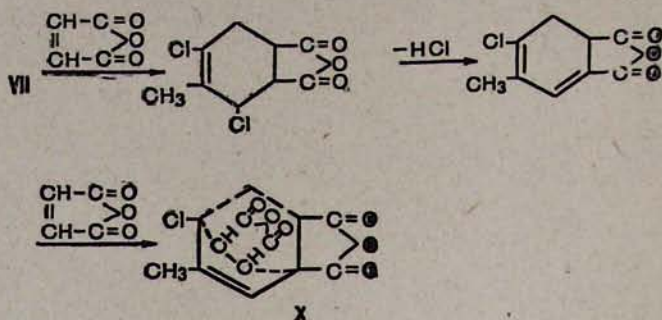
Действие спиртового едкого натра на III приводит в основном к образованию 1,3-дихлор-2-метил-1,3-бутадиена (VII) наряду с 1,4-дихлор-2-метил-1,3-бутадиеном (VIII).



Строение V и VII доказано данными ИК спектров, а также получением соответствующих аддуктов с малеиновым ангидридом.



Аналогично α -хлорзамещенным бутадиенам [3] при конденсации VII с малеиновым ангидридом идет отщепление хлористого водорода от первичного продукта конденсации с образованием новой конъюгированной системы двойных связей, которая реагирует со второй молекулой малеинового ангидрида с образованием диангидрида тетракарбоновой кислоты (X).



1,4-Дихлор-2-метил-1,3-бутадиен (VIII) не вступает в реакцию конденсации с малеиновым ангидридом при нагревании при 90° в течение 14 час.

Экспериментальная часть

Для оценки чистоты исходных и конечных продуктов и определения состава реакционных смесей применяли ГЖХ анализ. Хроматограф ЛХМ-8МД с катарометром. Разделительная колонка—стальной капилляр $4 \text{ мм} \times 3 \text{ м}$, ПЭГ—себацинат (10%) на хроматоне Н, газ-носитель—гелий, 40 мл/мин , $130\text{—}140^\circ$.

Хлорирование 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена (I). В смесь $208,5 \text{ г}$ 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена [4] (т. кип. $56\text{—}62^\circ/10 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4932$) и 1000 мл хлороформа при перемешивании и охлаждении ($-15\text{—}-20^\circ$) в течение 4 час. пропускали 75 г хлора, затем при той же температуре продували азотом и отгоняли хлороформ. Оставшееся масло (232 г), согласно ГЖХ анализу, содержит 14% исходного I, 41% II, 35% III, проявляющегося двумя близко расположенными пиками, и 10% IV. Фракционированием выделили $29,5 \text{ г}$ (14,1%) исходного I, $72,7 \text{ г}$ (32,7%) смеси *цис*- и *транс*-изомеров III (с чистотой 98% по ГЖХ) [т. кип. $65\text{—}67^\circ/10 \text{ мм}$, $d_4^{20} 1,2781$, $n_D^{20} 1,5015$. Найдено %: С 34,95; Н 3,83; Cl 61,34. $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3$. Вычислено %: С 34,5; Н 4,0; Cl 60,8. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1618 ($\text{C}=\text{C}$), 3020 (CH_2)], $77,5 \text{ г}$ (34,8%) II, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением [т. кип. $77\text{—}80^\circ/10 \text{ мм}$, $d_4^{20} 1,3082$, $n_D^{20} 1,5064$. Найдено %: С 34,09; Н 3,57; Cl 61,0. $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3$. Вычислено %: С 34,5; Н 4,0; Cl 60,80. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1636 ($\text{C}=\text{C}$), 3080 (асимм. CH_2), 2975 (симм. CH_2)], 31 г (11,5%) IV, т. кип. $96\text{—}100^\circ/10 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5060$, идентичного по ГЖХ с эталонным образцом [5].

Аналогично из $208,5 \text{ г}$ дихлорида I и $106,5 \text{ г}$ хлора получили $92,2 \text{ г}$ (35,5%) трихлорида III, $92,6 \text{ г}$ (35,5%) дихлорида II, $43,5 \text{ г}$ (13,6%) тетрахлорида IV и 18 г близко не изученных пентахлоридов.

Дегидрохлорирование 1,3,4-трихлор-2-метил-1-бутена (III). Смесь $43,4 \text{ г}$ III, 20 г NaOH и 23 г этилового спирта нагревали при 80° 2 часа, в нее добавили воду. Отделенное масло, согласно ГЖХ, содержит 66% VII, проявляющегося двумя близко расположенными пиками, и 34% VIII. Фракционированием выделили $19,5 \text{ г}$ (60%) смеси *цис*- и *транс*-

изомеров VII [т. кип. 44—52°/29 мм, d_4^{20} 1,1622, n_D^{20} 1,4980. Найдено %: С 43,59; Н 3,90; Cl 51,38. $C_5H_6Cl_2$. Вычислено %: С 43,79; Н 4,36; Cl 51,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1597 ($-CH=C=C<$), 1372—1306 (CH_3)] и 8 г (23%) VIII, т. кип. 46°/10 мм, d_4^{20} 1,1392, n_D^{20} 1,5109. Найдено %: С 44,23; Н 4,85; Cl 51,91. $C_5H_6Cl_2$. Вычислено %: С 43,79; Н 4,37; Cl 51,82.

При проведении реакции при 20—26° в течение 6 час. полученное масло, согласно ГЖХ, содержало 60% VII, 14% VIII и 25% исходного III. Фракционированием выделено 17,9 г (52,1%) VII, т. кип. 44—52°/29 мм, 4 г (11,5%) VIII, т. кип. 46°/10 мм и 12,5 г исходного III.

3-Хлор-2-хлорметил-1,3-бутадиен (V). В смесь 15 г NaOH, 17 г этилового спирта и 0,1 г *n*-нитрозодифениламина при 20—25° прикапывали 21,7 г II. Перемешивание при этой температуре продолжали 4 часа. После обычной обработки фракционированием получили 14,8 г (81,0%) V, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением, т. кип. 45—46°/14 мм, d_4^{20} 1,1652, n_D^{20} 1,5030. Найдено %: Cl 51,62. $C_5H_6Cl_2$. Вычислено %: Cl 51,82. При стоянии в течение 6—7 час. полностью превращается в каучукоподобный полимер. В высших фракциях по ГЖХ обнаружено 4% VI.

3-Хлор-2-этоксиметил-1,3-бутадиен (VI). Смесь 0,104 моля этилата натрия в 80 мл абс. спирта и 9,6 г хлорида V в присутствии 0,1 г *n*-нитрозодифениламина нагревали при 55—60° 3,5 часа. После обычной обработки и отгонки избытка этилового спирта из масла выделили 5,5 г (54%) VI, т. кип. 59—60°/15,5 мм, d_4^{20} 1,0098, n_D^{20} 1,4690. Найдено %: С 57,12; Н 7,71; Cl 24,86. $C_7H_{11}ClO$. Вычислено %: С 57,33; Н 7,50; Cl 24,30. При стоянии в течение 6 час. VI полностью превращается в каучукоподобный полимер.

4-Хлорметил-5-хлор-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (IX). Смесь 13,7 г хлордиена V и 9,8 г малеинового ангидрида перемешивали при 90° 2 часа. Образовавшиеся кристаллы многократно промывали бензолом. Получено 15,6 г (66%) IX, т. пл. 72°. Найдено %: Cl 28,20. $C_{11}H_8Cl_2O_3$. Вычислено %: Cl 28,56.

Конденсация 1,3-дихлор-2-метил-1,3-бутадиена с малеиновым ангидридом. Смесь 12,5 г VII и 9,8 г малеинового ангидрида перемешивали при 90° 4 часа. Наблюдалось выделение хлористого водорода. Реакционную смесь обрабатывали бензолом, не растворимые в бензоле кристаллы (5,5 г) отфильтровали и многократно промыли бензолом. Полученные кристаллы, представляющие диангидрид тетракарбоновой кислоты (VIII), без плавления при 250° сублимируются. Найдено %: С 51,61; Н 3,03; Cl 12,00. $C_{13}H_9O_6Cl$. Вычислено %: С 51,39; Н 3,73; Cl 11,97. Остаток 6 г смолистого продукта.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IV. 1,4-ԴԻԲԼՈՐ-2-ՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՑԱՄՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ
ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԻՋՈՊՐԵՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ, Է. Մ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ,
Ն. Կ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 1,4-դիբլոր-2-մեթիլ-2-բուտենի ցածրջերմաստիճանային քլորացման ժամանակ (-15° , -20°) նորմալ միացման արգասիքի՝ 1,2,3,4-տետրաքլոր-2-մեթիլբուտանի (11,5%) հետ, ստացվում են քլորացման 2 անոմալ արգասիքներ՝ 3,4-դիբլոր-2-մեթիլ-1-բուտեն (47,5%) և 1,3,4-տրիբլոր-2-մեթիլ-1-բուտեն (41%), որոնց դեհիդրոքլորացումները բերում են համապատասխանաբար 3-քլոր-2-քլորմեթիլ-1,3-բուտադիենի և 1,3-դիբլոր-2-մեթիլ-1,3-բուտադիենի: 3-Քլոր-2-քլորմեթիլ-1,3-բուտադիենի վրա նատրիումի էթիլատով ազդելով սինթեզվել է 3-քլոր-2-էթօքսիմեթիլ-1,3-բուտադիեն:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

IV. LOW-TEMPERATURE CHLORINATION PRODUCTS OF 1,4-DICHLORO- 2-METHYLBUTENE-2 AND PREPARATION OF ISOPRENE DERIVATIVES ON THEIR BASIS

E. Ye. KAPLANIAN, E. M. AYVAZIAN, G. G. MKRIAN,
N. Ts. TATEVOSSIAN and G. M. MKRIAN

It has been shown that in low-temperature (-15° — -20°) chlorination of 1,4-dichloro-2-methylbutene-2 together with the usual addition product 1,2,3,4-tetrachloro-2-methylbutene two products of abnormal chlorination, namely 3,4-dichloro-2-chloromethylbutene-1 (47,5%) and 1,3,4-trichloro-2-methylbutene-1 (41%) are formed. Dehydrochlorination of the latter leads to 3-chloro-2-chloromethylbutadiene-1,3 and 1,3-dichloro-2-methylbutadiene-1,3 respectively. 3-Chloro-2-ethoxymethylbutadiene-1,3 has been synthesized by the action of sodium ethylate on 3-chloro-2-chloromethylbutadiene-1,3.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Львов, ЖРФХО, 15, 129 (1883); М. Шешуков, ЖРФХО, 15, 355 (1883); М. Д. Львов, ЖРФХО, 16, 462, 469 (1884); 17, 300 (1885); Н. Кондаков, ЖРФХО, 17, 290 (1885).
2. Методы элементоорганической химии. Хлоралифатические соединения, под ред. А. Н. Несмеянова, Изд. «Наука», М., 1973, стр. 281.
3. А. Е. Favorsky, Т. А. Favorskaja, Cont. rend., 200, 840 (1935); Д. В. Тищенко, ЖОХ, 6, 1131 (1936).
4. G. Jones, Williams, J. Chem. Soc., 1934, 829.
5. A. J. Ultee, Rec. Trav. chim., 68, 131 (1949).