

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

VII. ПОЛУЧЕНИЕ И ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 1,2,3- ТРИГАЛОГЕН-2-БУТЕНОВ

Р. А. КАЗАРЯН, Э. Е. КАПЛЯНЯН, Н. А. ПАПАЗЯН и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

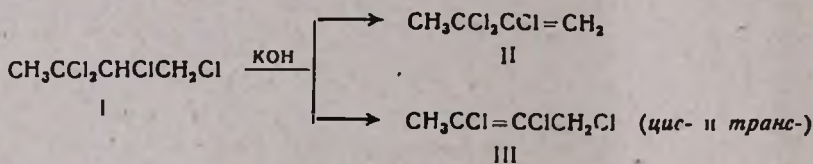
Поступило 28 XII 1979

Получены 1,2,3-тригалоген-2-бутены с высокими выходами дегидрогалогенированием 1,2,3,3-тетрагалогенбутанов под действием водных растворов едкого натра в присутствии хлористого диметилакилбензиламмония с дальнейшей изомеризацией образующегося при этом побочного 2,3,3-тригалоген-1-бутена в 1,2,3-тригалоген-2-бутен.

При дегидрогалогенировании 1,2,3-тригалоген-2-бутенов водной щелочью в присутствии указанного катализатора происходит только 1,4-отщепление галогеноводородов с образованием 2,3-дигалоген-1,3-бутадиенов.

Библ. ссылок 7.

Согласно работе [1], при дегидрохлорировании 1,2,3,3-тетрахлорбутана (I) едким кали в метаноле при 10—15° образуются 2,3,3-трихлор-1-бутен (II) (55,4%), *транс*- и *цис*-1,2,3-трихлор-2-бутены (III) с выходами 11,2 и 25,2%, соответственно*, по схеме



О дегидрогалогенировании 1,3-дихлор-2,3-дибромбутана (IV) в литературе нет указаний.

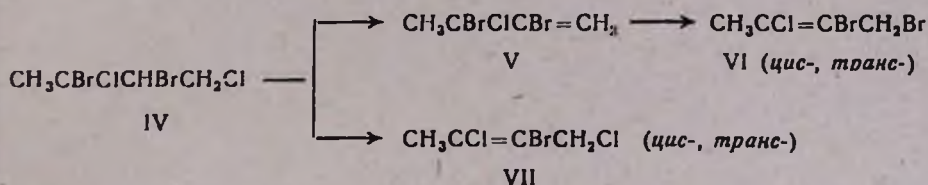
Нами показано, что 1,2,3-тригалоген-2-бутены можно получить с высокими выходами дегидрогалогенированием 1,2,3,3-тетрагалогенбутанов под действием 20—25% водного раствора едкого натра в присутствии каталитических количеств (0,5—1%) поверхностно-активного вещества с дальнейшей изомеризацией нежелательных 2,3,3-тригалоген-1-бутенов в 1,2,3-тригалоген-2-бутены. В качестве поверхностно-активно-

* Авторами ошибочно принята *транс*-форма за *цис*-форму и наоборот [2, 3].

по вещества применен хлористый диметилалкилбензиламмоний—катамин АБ (где алкильная группа—смесь алкильных радикалов с C_{10} — C_{18}), являющийся эффективным катализатором межфазового переноса [4].

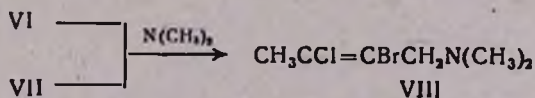
В результате дегидрохлорирования тетрахлорбутана I получают трихлориды II, *транс*- и *цис*-III с выходами 46,5, 34,6 и 13,3%, соответственно. Показано, что при нагревании при 135—140° в течение 7—8 час. трихлорид II как в чистом виде, так и в смеси почти полностью изомеризуется в *цис*- и *транс*-III, которые удается получить с выходами 31,1 и 63%, соответственно.

В отличие от тетрахлорбутана I, дегидрогалогенирование дихлордибромбутана IV, согласно данными ГЖХ анализа, приводит к 4 соединениям, по-видимому, из-за изомеризации 3-хлор-2,3-дибром-1-бутена (V) в 3-хлор-1,2-дибром-2-бутен (VI).



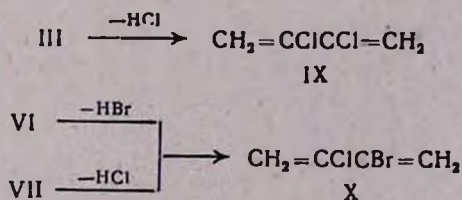
В результате получены соединения VI (*цис*- и *транс*-) и VII (*цис*- и *транс*-) с выходами 63,1 и 19,4%, соответственно.

Строение VI доказано получением из него диметил-2-бром-3-хлор-2-бутениламина (VIII) [5] в *цис*- и *транс*- формах, которые по ГЖХ совпали с *цис*- и *транс*-изомерами диметил-2-бром-3-хлор-2-бутениламина, синтезированного из VII [5].



Согласно [1], 2,3-дихлор-1,3-бутадиен (IX) получается с 28% выходом при кипячении трихлорбутена III с водным раствором едкого кали. При действии спиртовых растворов едкого кали на трихлорбутен III [3] происходит одновременно 1,4-отщепление хлористого водорода с образованием дихлорбутадиена IX и замещение атома хлора, приводящее к 1-алкокси-2,3-дихлор-2-бутену. Из *транс*-III получается 46—51% дихлорбутадиена IX, а из *цис*-III—всего 18%.

Показано, что 1,4-отщепление галогеноводородов от тригалогенбутенов III, VI и VII можно осуществить действием 5—10% водным раствором щелочей (едкого натра или кали), взятых в количестве



1,25—1,5 моля на 1 моль трипалоенбутена в присутствии 0,5—1% катамина АБ, при 85—95° с одновременной отгонкой продуктов реакции из реакционной среды. При этом IX получается из III с выходом до 94%, X—из VI с 60,2, из VII—с 51,6, а из смеси VI и VII—с 55,5% выходами.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных смесей и идентификацию продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром: разделительной колонкой служил стальной капилляр диаметром 3 мм и длиной 2,5 м, карбовакс 20М (5%), алиезон К (5%) на целите 545. Газ-носитель—гелий, 20—60 мл/мин, 100—120°.

1,2,3-Трихлор-2-бутены (III). а). К смеси 196 г I и 4 г 50% водного раствора катамина АБ при 35—40° и перемешивании прибавляли 400 г 20% водного раствора едкого натра. Перемешивание продолжали 2 часа. Отделяли масло, которое промывали водой, высушивали над хлористым кальцием и подвергали ректификации на эффективной лабораторной колонке (60 теорет. тарелок) с повторной ректификацией промежуточных фракций. Выделили 74,2 г (46,6%) II, т. кип. 134°/680 мм; n_D^{20} 1,4804 (по [2], т. кип. 47°/30 мм, n_D^{20} 1,4815); 55,1 г (34,6%) *транс*-III (с чистотой 97,5% по ГЖХ), т. кип. 66—67°/30 мм, n_D^{20} 1,4990; 21,1 г (13,3%) *цис*-III (с чистотой 97% по ГЖХ), т. кип. 80°/30 мм, n_D^{20} 1,5060 (по [3], *транс*-III, т. кип. 66—67°/30 мм, n_D^{20} 1,4990; *цис*-III, т. кип. 80°/30 мм, n_D^{20} 1,5080).

Выделенное количество трихлорбутена II нагревали при 135—140° 8 час. Ректификацией на эффективной лабораторной колонке выделяли 44,4 г (59,6%) *транс*-III и 27,7 г (37,3%) *цис*-III. Суммарные выходы *транс*- и *цис*-III составляют 99,5 г (62,5%) и 48,9 г (30,7%), соответственно. б). Аналогично смесь трихлорбутенов, полученных при дегидрохлорировании тетрахлорбутана I и содержащих по ГЖХ, трихлориды II, *цис*-III и *транс*-III в процентных отношениях 49,5 : 35,6 : 13,8, отделяли от воды и без ректификации нагревали при 135—140° 8 час. Ректификацией выделили 105,3 г (63%) *транс*-III и 49,6 г (31,1%) *цис*-III.

1,3-Дихлор-2-бром-(VII) и 3-хлор-1,2-дибром-2-бутены (VI). К смеси 126 г IV и 1,25 г 50% водного раствора катамина АБ прибавляли 235 г 20% водного раствора едкого натра и перемешивали при 20—25° 1,5 часа. После обычной обработки получили 101 г смеси изомерных тригалогенбутенов (VII и VI). Ректификацией выделили 95 г (91,4%) трудно разделимой смеси *цис*- и *транс*-VII и *цис*- и *транс*-VI (по ГЖХ, процентное отношение VII к VI составляет 25:75). Ректификацией на эффективной лабораторной колонке выделили 21 г (19,4%) смеси *цис*- и *транс*-VII (в процентном отношении 5 : 95 по ГЖХ), т. кип. 54—56°/8 мм, 75—77°/24 мм, n_D^{20} 1,5305 (по [5], т. кип. 75—80°/24 мм, n_D^{20} 1,5380); 57 г (63,1%) смеси *цис*- и *транс*-VI (в соотношении 19 : 81 по ГЖХ), т. кип. 90—100°/24 мм, 72—79°/8 мм, n_D^{20} 1,5590. Найдено %: Cl 13,96; Br 63,82. $C_4H_5ClBr_2$. Вычислено %: Cl 14,28; Br 64,34.

Диметил-2-бром-3-хлор-2-бутениламин (VIII). а). Через раствор 20,4 г (0,1 моля) VII (по ГЖХ, смесь 5% *цис*- и 95% *транс*-изомеров) в 30 мл безводного эфира при 20° пропускали избыток диметиламина в течение 2 час. Реакционную смесь обрабатывали 20% раствором соляной кислоты. Водный слой обрабатывали K₂CO₃, многократно экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки сушили над КОН и фракционированием выделили 13,5 г (63,5%) VIII (смесь 3% *цис*- и 97% *транс*-изомеров), т. кип. 81—82°/20 мм, n_D^{20} 1,5005, т. пл. пикрата 150° (по [5], т. кип. 81—83°/20 мм, n_D^{20} 1,4994, т. пл. пикрата 153—154°). б). Аналогично из 24,8 г (0,1 моля) VI (смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 19:81) перегонкой выделили 13,3 г (63,1%) VIII (21% *цис*- и 79% *транс*-изомеров). Фракционированием выделили 10 г (47,5%) *транс*-VIII (с чистотой 97%), т. кип. 81—82°/20 мм, n_D^{20} 1,5005, т. пл. пикрата 150°; 0,8 г *цис*-VIII (с чистотой 96,5%), т. кип. 92°/20 мм, n_D^{20} 1,5070, d_4^{20} 1,3967, т. пл. пикрата 170°.

Полученные *цис*- и *транс*-изомеры VIII по ГЖХ оказались идентичными соответствующим изомерам VIII, полученным из VII (опыт а).

2,3-Дихлор-1,3-бутадиен (IX). а). К раствору 40 г едкого натра в 360 г воды, содержащему 1,6 г 50% водного раствора катамина АБ, прибавляли 80 г *транс*-III, содержащего 0,4 г нитрозодифениламина. Смесь перемешивали при 85—95° и одновременно через дефлагматор отгоняли продукты реакции. Отгонявшееся масло отделяли от воды, стабилизировали 0,5 г нитрозодифениламина, высушивали над CaCl₂. Фракционированием выделили 52,4 г (85,2%) IX, т. кип. 40—42°/80 мм, n_D^{20} 1,4880 (по [6], т. кип. 40—42°/80 мм, n_D^{20} 1,4881). Выделили также 1,8 г (2,2%) исходного *транс*-III. б). Аналогично при дегидрохлорировании 80 г *цис*-III получили 47,4 г (77,1%) IX и 9,2 г (11,5%) исходного *цис*-III. в). Аналогично при дегидрохлорировании 80 г смеси *цис*- и *транс*-III (по ГЖХ в процентном отношении 61,6:38,4, соответственно) получили 49,9 г (81,2%) IX и 5,8 г (7,3%) смеси *цис*- и *транс*-III, содержащей в основном (83,5%) *цис*-III. г) Аналогично при дегидрохлорировании 80 г *цис*- и *транс*-III действием 35 г едкого кали в 315 г воды получили 56,5 г (91,4%) IX.

2-Хлор-3-бром-1,3-бутадиен (X). а). К раствору 40 г едкого натра в 780 г воды, содержащему 1,2 г 50% водного раствора катамина АБ, прибавляли 118,7 г (0,5 моля) смеси VI и VII (по ГЖХ в процентном отношении 75:25) и 0,5 г нитрозодифениламина. Смесь перемешивали 1,5 часа при 85—90° и одновременно через дефлегматор отгоняли продукты реакции. Выделили 46,4 г (55,4%) X, т. кип. 50—52°/50 мм, n_D^{20} 1,5265 (по [7], т. кип. 50—52°/50 мм, n_D^{20} 1,5290). б). Аналогично при дегидробромировании 59,7 г (0,2 моль) VI действием 16 г едкого натра в 310 г воды получили 20,1 г (60,2%) X, а при дегидрохлорировании 40,8 г (0,02 моль) VII—17,2 г (51,6%) X.

1,2,3,3-Տետրահալոգենբուտանները կծու նատրիումի ջրային լուծույթում դիմեթիլալկիլբենզիլամոնիումի քլորիդի կատալիտիկ ազդեցությամբ դեհիդրոհալոգենացմամբ, և ռեակցիայի ընթացքում առաջացած կազմնակի արգասիքի՝ 2,3,3-եռհալոգեն-1-բուտենի հետագա իզոմերումով ստացվել են 1,2,3-եռհալոգեն-2-բուտենները:

Հիմքի ջրային լուծույթում նշված կատալիզատորի ներկայությամբ 1,2,3-եռհալոգեն-2-բուտենների դեհիդրոհալոգենացման ժամանակ տեղի ունի միայն հալոգենաջրածնի պոկում, որի ընթացքում 55—94% ելքով առաջանում են 2,3-դիհալոգեն-1,3-բուտադիենները:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

VII. PREPARATION AND DEHYDROHALOGENATION OF 1,2,3-TRIHALOGEN-2-BUTENES

R. A. KAZARIAN, E. Ye. KAPLANIAN, N. A. PAPAZIAN
and G. M. MKRIAN

1,2,3-Trihalogen-2-butenes have been obtained in high yields by the dehydrohalogenation of 1,2,3,3-tetrahalogenobutanes with aqueous solutions of sodium hydroxide in the presence of dimethylalkylbenzylammonium chloride and further isomerization of the formed by-product 2,3,3-trihalogen-1-butene.

The dehydrohalogenation of 1,2,3-trihalogen-2-butenes by aqueous alkaline solutions and in the presence of the mentioned catalyst brings to the elimination of hydrogen halide with the formation of 2,3-dihalo-gen-1,3-butadienes in 55—94% yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. M. Thomas, C. A., 47, 4894 (1953)].
2. L. F. Hatch, J. J. Amico, J. Am. Chem. Soc., 73, 4393 (1951); Դ. Մ. Մկրյան, Դ. Գ. Րաֆաելյան, Լ. Կ. Արուստյան, Ն. Ա. Փափազյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 129 (1972).
3. Ր. Ա. Կազարյան, Է. Ե. Կափլանյան, Դ. Մ. Մկրյան, ԶՕՐԽ, 12, 1665 (1976).
4. Կ. Ա. Կուրցինյան, Ն. Մ. Րոստոմյան, Ա. Ե. Կալայձյան, Դ. Ա. Կուրցինյան, Արմ. քիմ. ժ., 32, 945 (1979).
5. Մ. Ե. Խորանյան, Վ. Ն. Կոստ, ԺԱՆ ՍՍՏՐ, 137, 1133 (1961).
6. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2004 (1933); пат. США 1965369 (1932); [Zbl, 1935, 1, 3724].
7. Ա. Ա. Փետրով, Վ. Օ. Բաբայան, ԶՕՐԽ, 34, 2633 (1964).