

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.315.2+546.13.121

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА НА СРАВНИТЕЛЬНУЮ
 РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ДИЕНОВЫХ
 УГЛЕВОДОРОДОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ
 ХЛОРИРОВАНИИ

Л. А. ХАЧАТРЯН, С. К. АКОПЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН, С. М. МИРАКЯН
 и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

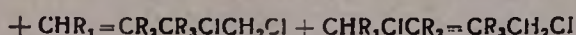
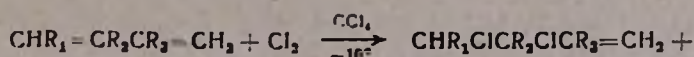
Поступило 12 XI 1979

Изучено хлорирование изопрена, 1- и 2-хлор-1,3-бутадиенов, 2,3-дихлор-1,3-бутадиена в среде четыреххлористого углерода при -10° . Исследовано влияние функциональных заместителей 1,3-диенов и каталитических добавок диметилформамида на выходы целевых продуктов. Методом конкурирующих реакций выведен ряд реакционной способности изученных диенов.

Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Показано [1], что низкотемпературное хлорирование 1,3-бутадиена протекает параллельно по радикальному и ионному механизмам, причем радикальное хлорирование приводит преимущественно к образованию продукта 1,4-присоединения, а ионное—1,2-присоединения. С этими данными согласуются результаты нашей работы [2] по изучению влияния различных добавок на указанный процесс. При переходе к другим 1,3-диенам (изопрен, 2-хлор-1,3-бутадиен, 2,3-дихлор-1,3-бутадиен) установлено [3—5], что применение каталитических добавок диметилформамида (ДМФА) позволяет повысить долю 1,2-и 3,4-присоединений и выход конечных продуктов. Однако эти работы осуществлены в разных экспериментальных условиях (температура и продолжительность взаимодействия, молярные соотношения реагентов), что затрудняет анализ сравнительной реакционной способности изученных 1,3-диенов.

С целью решения этой задачи в настоящей работе изучено хлорирование изопрена, 1- и 2-хлор-1,3-бутадиенов, 2,3-дихлор-1,3-бутадиена в среде четыреххлористого углерода (ЧХУ) при -10° и полученные данные сравнены с данными [2]. Исследовано также влияние каталитических (2 вес. %) добавок ДМФА на процесс.



I. $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$; II. $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$; III. $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{Cl}$;

IV. $\text{R}_1=\text{Cl}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$; V. $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{Cl}$.

Таблица

Хлорирование 1,3-диенов в ЧХУ при -16°

1,3-Диен	Добавка ДМФА, %	Выход продуктов реакции по диену, %					
		продукт 1,2-при- соедине- ния	продукт 3,4-при- соедине- ния	сумма продуктов 1,2- и 3,4- присоедине- ния	продукт 1,4-при- соедине- ния	замещен- ные хлор- продукты	высшие хлорпро- дукты
I*	—		38	38	49	2	11
	2		50	50	46	1	3
II	—	7	3	10	42	41	7
	2	7	5	12	35	41	12
III	—	4	3	7	67	8	18
	2	18	15	33	59	2	6
IV	—	5	41	46	36	—	18
	2	6	60	66	32	—	2
V	—	—	—	—	89	—	11
	2	—	37	37	63	—	—

* Данные [2].

Из данных таблицы следует, что для всех изученных 1,3-диенов приращение каталитических добавок ДМФА увеличивает долю 1,2- и 3,4-присоединения, причем каталитическому действию ДМФА в большей степени подвергаются хлорсодержащие 1,3-диены. Так, в случае V в отсутствие добавок образования продукта 1,2-присоединения вообще не наблюдается, а в присутствии катализатора его выход составляет 37%. Учитывая данные [3—5] о том, что катализируемое ДМФА низкотемпературное хлорирование преимущественно протекает по ионному механизму, можно предположить, что хлорсодержащие диены обладают большей полярностью по сравнению с бутадиеном и изопреном и поэтому в большей степени подвергаются каталитическому влиянию ДМФА.

Следует отметить, что в случае изопрена картина осложняется параллельным протеканием (41%) заместительного хлорирования метильной группы [6]. Это приводит к уменьшению каталитического влияния ДМФА на изучаемый процесс.

Кроме того, немаловажное значение имеют и стерические факторы. Так, при хлорировании диенов с заместителями у второго углеродного атома (II, III, V) преобладает продукт 1,4-присоединения, в то время как в случае I и IV [7] — 1,2-или 3,4-присоединения.

Методом конкурирующих реакций найдены ряды уменьшения реакционной способности изученных 1,3-диенов, а также бутадиена в жидкофазном хлорировании без каталитических добавок и в присутствии ДМФА (ход реакции контролировали ГЖХ по образованию продуктов реакции).

	I	II	III	IV	V
Без добавки ДМФА	5,0	1,9	1,0	1,0	0
С добавкой ДМФА	9,0	2,6	1,0	1,0	0

Из приведенных данных видно, что добавка в реакционную смесь ДМФА приводит лишь к увеличению разницы между крайними членами этих рядов.

Экспериментальная часть

Хлорирование 1,3-диенов (эквимольное соотношение реагентов) проводили по методике [2].

При определении реакционной способности изученных диенов методом конкурирующих реакций в качестве эталона служил 2-хлор-1,3-бутадиен. В круглодонной колбе при -10° в 30 мл ЧХУ растворяли 0,2 моля 2-хлор-1,3-бутадиена, 0,2 моля испытуемого диена и при перемешивании в течение 10 мин. подавали 0,01 моля хлора. Анализ и идентификацию продуктов реакции проводили по данным ГЖХ [2].

ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԱՄՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՈՒՄ ՈՐՈՇ ԴԻԵՆԱՅԻՆ ԱՇԽԱԶՐԱՍԻՆՆԵՐԻ ՀԱՐԱՔԵՐԱԿԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՈՒՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ա. Ծ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ,
Տ. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Դ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է իզոպրենի, 1- և 2-քլոր-1,3-բուտադիենների, 2,3-դի-քլոր-1,3-բուտադիենի քլորացումը ածխածնի տետրաքլորիդի միջավայրում -10° -ում: Քննարկվել է 1,3-դիենների ֆունկցիոնալ տեղակալիչների և դիմեթիլֆորմամիդի կատալիտիկ հավելույթների ազդեցությունը նյութաակային արդասիքների ելքերի վրա:

Մրցակցող ռեակցիաների մեթոդով հայտնաբերվել է ուսումնասիրված դիենների հարաբերական ռեակցիոնունակության փոփոխման շարքը:

THE EFFECT OF DIMETHYLFORMAMIDE OF THE COMPARATIVE REACTIVITY OF SOME DIENE HYDROCARBONS IN LOW-TEMPERATURE CHLORINATION

L. A. KHACHATRIAN, S. K. AKOPIAN, A. Ts. MALKHASSIAN,
T. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The chlorination of isoprene, 1-chloro, 2-chloro-1,3-butadienes, and 2,3-dichloro-1,3-butadiene in a carbon tetrachloride medium at -10° has

been studied. The effects of functional substituents in 1,3-dienes and the catalytic additions of dimethylformamide on the yields of the final products have been investigated.

A comparative reactivity change series of the dienes under investigation was displayed by a competitive reaction method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. L. Poutsma, J. Org. Chem., 31, 4167 (1966).
2. Л. И. Хачатрян, С. К., Акопян, А. П. Малхасян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 797 (1979).
3. С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 395 (1977).
4. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, В. Дж. Тоноян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 734 (1977).
5. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 890 (1979).
6. М. Д. Львов, ЖРФХО, 15, 129 (1883).
7. Фр. пат. № 2148586 (1973).