

ХЛОРИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

С. К. АКОПЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

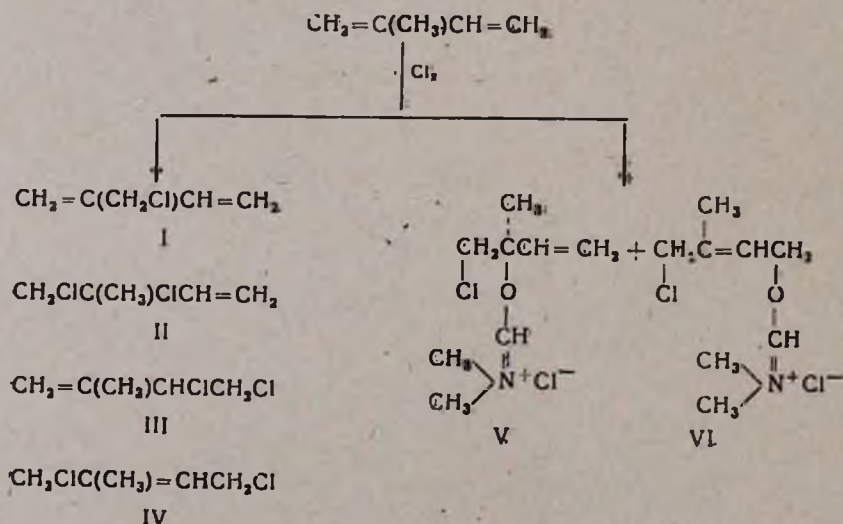
Поступило 12 XI 1979

Изучено хлорирование изопрена в диметилформамиде при $-55 \div +15^\circ$. Показано, что наряду с аддитивным и заместительным хлорированием имеет место сопряженное присоединение хлора с участием растворителя.

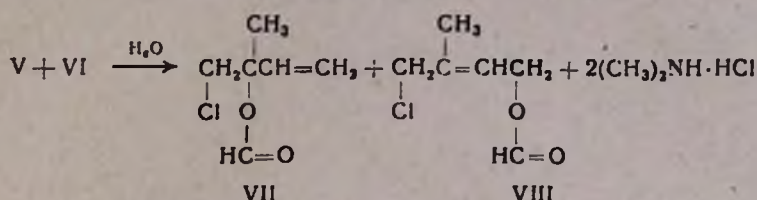
Табл. 2, библи. ссылок 7.

Ранее нами было показано, что при хлорировании 1,3-диенов в диметилформамиде (ДМФА) наряду с аддитивным хлорированием имеет место реакция сопряженного присоединения с участием растворителя [1, 2].

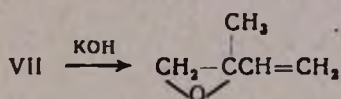
В продолжение этих исследований изучено хлорирование изопрена в ДМФА при $-55 \div +15^\circ$. Показано, что в этом случае, наряду с продуктами аддитивного и заместительного хлорирования I—IV (табл. 1) [3], получают и продукты сопряженного хлорирования изопрена—соли N,N-диметил-3-(4-хлор-3-метил-1-бутеноксиметилен)иммония (V) и N,N-диметил-1-(4-хлор-3-метил-2-бутеноксиметилен)иммония (VI).



Установлено, что со снижением температуры реакции выход смеси V и VI увеличивается, максимальный выход 26,4% достигается при $-55 \div -50^\circ$ и мольном соотношении хлор:изопрен:ДМФА=1:1:4 (табл. 1). Строение V и VI доказано по продуктам их гидролиза и термического расщепления. Так, при взаимодействии с водой V и VI количественно переходят соответственно в 3-формокси-3-метил-4-хлор-1-бутен (VII) и 4-формокси-2-метил-1-хлор-2-бутен (VIII).



Структура VII доказана переводом в окись изопрена действием едкого кали (92%).



Исследования показали, что VI уже при $-18 \div -15^\circ$ разлагается с образованием IV и ДМФА. Термическое разложение V протекает при $-7 \div -5^\circ$, приводя к смеси I и IV в мольном соотношении 1:1, т. е. при этом образуется также продукт реакции Львова [4].

Таблица 1

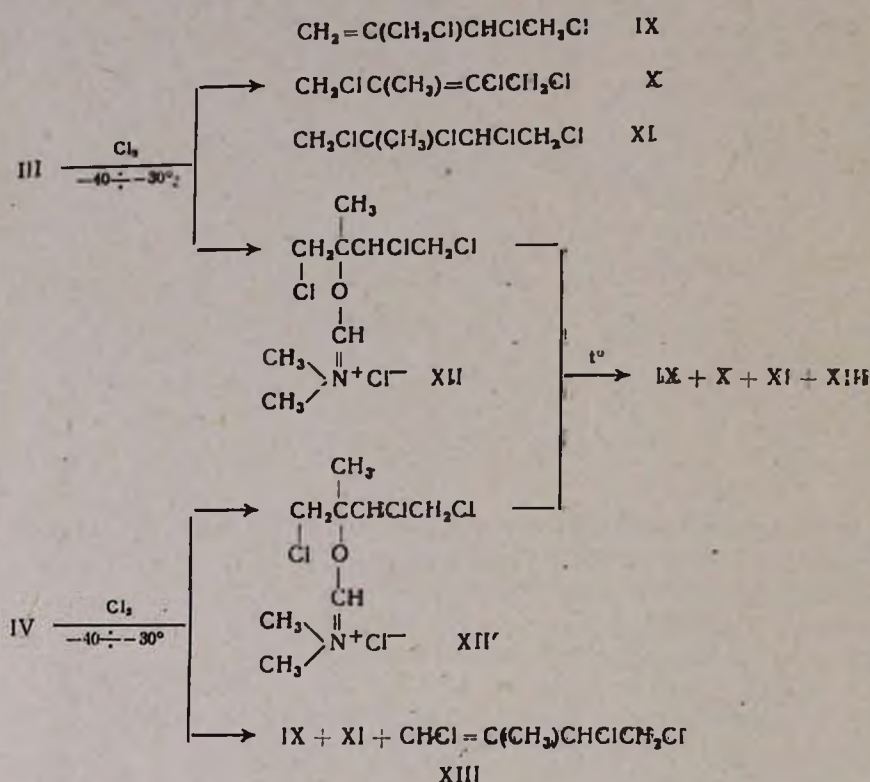
Хлорирование изопрена в ДМФА при мольном соотношении
хлор:изопрен:ДМФА, 1:1:4

Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Выход I, %	Выход смеси II, III, IV, %	Мольное соотношение II, III, IV	Выход V, %	Выход VI, %	Выход трихлор- пентенов, %	Выход 1,2,3,4-тет- рахлор-2- метилбу- тана, %
$-55 \div -50$	6	31	2,8:1:4,7	12	14	12	10
$-25 \div -20$	6	40	9,3:1:29,4	10	5	14	11
$-15 \div -10$	6	43	9,8:1:37	9	—	20	12
$-5 \div 0$	9	50	4,9:1:23	5	—	11	16
$-5 \div 0^*$	10	52	9,5:1:47	—	—	12	14
$+8 \div +15$	5	43	7,3:1:34,6	—	—	12	13

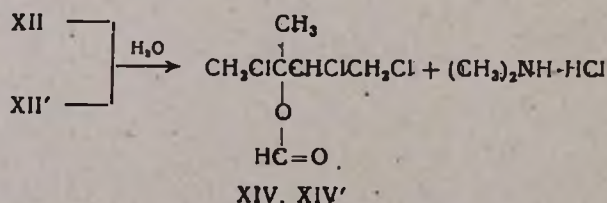
* После реакции при $-5 \div 0^\circ$ смесь выдерживали в течение 4 час.

По аналогии следовало ожидать образования продуктов реакции Львова и из иммониевых солей, полученных при хлорировании III и IV в ДМФА. Данные по хлорированию III и IV приведены в табл. 2, из которых видно, что III и IV при хлорировании, наряду с известными продук-

тами хлорирования IX, X, XI, XII [5], образуют продукты сопряженного присоединения, термическое разложение которых приводит в основном к продуктам реакции Львова. Однако количественное соотношение этих продуктов при переходе от III к IV резко меняется.



На основании полученных данных можно предположить, что иммониевые соли XII и XII' являются стереоизомерами и образуются при хлорировании как III, так и IV. В случае правильности такого предположения гидролиз смеси XII и XII' должен привести к смеси стереоизомеров 1,3,4-трихлор-2-метил-2-формоксибутанов (XIV, XIV'). И действительно, гидролиз XII, XII' приводит к одинаковым смесям двух стереоизомеров в разных соотношениях.



Изучено также хлорирование II в ДМФА при $-40 \div -30^\circ$. Показано, что хлорирование II протекает труднее, чем III и IV, и приводит к образованию XI в виде двух модификаций и N,N-диметил-2-(1,3,4-трихлор-2-

метилбутеноксиметилена)иммония (XV), термическое расщепление которого приводит к смеси XI, а гидролиз—к XVI.

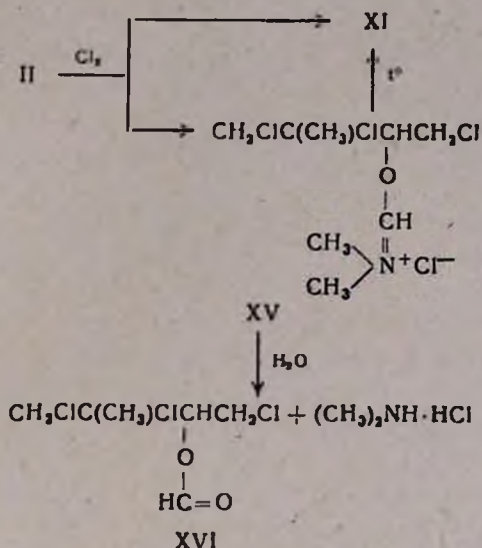


Таблица 2
Хлорирование II, III, IV в ДМФА при $-40 \div -30^\circ$

Хлорируемое вещество	Продукты хлорирования		Термическое расщепление продуктов сопряженного хлорирования		
	состав	выход, %	состав	содержание в смеси, %	температура расщепления, $^\circ\text{C}$
II	XI	32	XI	100	160—163
	XV	36	—	—	
	IX	13	IX	21	
	X	1	X	42	
III	XI	37	XI	19	155—160
	—	—	XIII	18	
	XII	32	—	—	
	IX	6	IX	22	
IV	—	—	X	2	150
	XI	27	XI	9	
	XIII	18	XIII	57	
	XII	36	—	—	

Разложение проводили в ампуле в течение 15—20 мин.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на приборе «Цвет-102» с детектором по теплопроводности, газ-носитель—гелий, скорость 60—65 мл/мин, $l=3000$ мм,

$d=3$ мм. Насадки: 4% апиезона и 4% карбовакса 20М на целите 545. ИК-спектры сняты на приборе «Хильгер».

Хлорирование изопрена в ДМФА. Через раствор 23 г (0,34 моля) изопрена в 100 г (1,35 моля) ДМФА при $-55 \div -50^\circ$ пропускали 24 г (0,34 моля) сухого хлора со скоростью 12,5 л/час. После этого реакционную смесь при перемешивании разбавляли охлажденным до -40° сухим эфиром до полного высаждения V и VI. Наряду с V и VI высаживались также гидрохлориды ДМФА [6] (хлористый водород образуется при получении I). Для определения выходов V и VI последние отделяли и подвергали гидролизу, переводя количественно в их формоксипроизводные следующим образом. Смесь солей растворяли в 36,5 г (0,5 моля) ДМФА, охлажденного до -40° и содержащего 4—5 г воды, затем при перемешивании доводили температуру смеси до комнатной и сливали в воду. Образовавшийся органический слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl_2 . После отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 10,0 г (26,4%) смеси VII и VIII в соотношении 1:1,1, кипящей при $61-91^\circ/20$ мм. Многократной перегонкой на колонке длиной 1200 мм и диаметром 20 мм выделили: VII с т. кип. $61-62^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 1,335. Найдено %: C 47,95; H 6,38; Cl 23,12. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: C 48,48; H 6,06; Cl 23,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O), 1180 (H—CO—OR); VIII с т. кип. $89-91^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,4750, d_4^{20} 1,1727. Найдено %: C 48,59; H 5,91; Cl 23,08. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: C 48,48; H 6,06; Cl 23,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O), 1180 (H—CO—OR).

Эфирный раствор, полученный после высаждения V и VI, дважды промывали водой, сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 2,1 г (6,0%) 2-хлорметилбутадиена-1,3 (I) с т. кип. $60-65^\circ/100$ мм [3], 14,4 г (30,6%) смеси 3,4-дихлор-3-метил-1-бутена (II), 3,4-дихлор-2-метил-1-бутена, 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена (IV) в соотношении 2,8:1:4,7, соответственно, кипящей при $50-93^\circ/50$ мм [3], 3,4 г (11,6%) смеси трихлоридов (IX, X, XII), кипящей при $65-85^\circ/10$ мм [5], и 3,0 г (10,0%) смеси трех изомеров (ГЖХ) 1,2,3,4-тетрахлор-2-метилбутана, кипящей при $95-105^\circ/10$ мм [3]. Изучить в отдельности эти изомеры не удалось из-за трудности их разделения.

Получение окиси изопрена. К раствору 16,8 г (0,3 моля) КОН в 70 мл воды в течение 15—20 мин. при $35-40^\circ$ и перемешивании прикладывали 19,3 г (0,13 моля) VII. Органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, объединенные экстракты сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 10 г (92,0%) 3,4-эпокси-3-метил-1-бутена с т. кип. $76-77^\circ/680$ мм, n_D^{20} 1,4200, d_4^{20} 0,8592 [7].

Термическое разложение V и VI. а) 33 г (0,155 моля) V выдерживали при $-5 \div 0^\circ$ в течение $4 \div 5$ час., затем смесь разбавляли водой и продукты выделяли аналогично VII и VIII. Получено 7,5 г (47%) I с т. кип. $60-65^\circ/100$ мм и 10,1 г (46,5) IV с т. кип. $65-73^\circ/15$ мм. б) 29 г (0,137 моля) смеси V и VI в соотношении 1:1,2 разлагали аналогично предыдущему. Получено 4,1 г (29,1%) I и 11,5 г (61,5%) IV.

Хлорирование II, III, IV в ДМФА. а) 14 г (0,1 моля) II аналогично изопрену хлорировали при $-30 \div -40^\circ$. Получено 6,8 г (32,5%) XI с т. кип. $95-105^\circ/10$ мм и 10,8 г (36,3%) XV, XV растворяли в воде и продукт гидролиза выделяли аналогично VII и VIII. Получено 7,9 г (98,5%) 1,2,4-трихлор-2-метил-3-формоксибутана (XVI) с т. кип. $88-89^\circ/2$ мм. n_D^{20} 1,4940, d_4^{20} 1,4459. Найдено %: С 33,35; Н 3,92; Cl 47,90. $C_6H_9O_2Cl_3$. Вычислено %: С 32,80; Н 4,10; Cl 48,51. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O), 1180 (H—CO—OR). б) Из 14 г (0,1 моля) IV, 7,1 г (0,1 моля) хлора в 29,2 г (0,4 моля) ДМФА получено 4,3 г (14,2%) смеси 1,3,4-трихлор-2-метил-1-бутена (XIII) и 3,4-дихлор-2-хлорметил-1-бутена (IX) в мольном соотношении 3:1, кипящей при $63-80^\circ/10$ мм [5], 5,6 г (27%) XI и 7,9 г (36,0%—выход по IV) смеси изомерных XIV и XIV' с т. кип. $100-102^\circ/5$ мм, n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 1,4310. Найдено %: С 32,35; Н 4,8; Cl 48,10. $C_6H_9O_2Cl_3$. Вычислено %: С 32,80; Н 4,10; Cl 48,51. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O), 1180 (H—CO—OR). Результаты хлорирования III и термического разложения XII, XII' и XV приведены в табл. 2.

ԻԶՈՊՐԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

Ծ. Կ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է իզոպրենի բլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում $-55 \div +15^\circ$, Ցույց է տրվել, որ ադիտիվ և տեղակալման բլորացման հետ տեղի է ունենում նաև լուծիչի մասնակցությամբ զուգորդված արգասիքների առաջացում:

CHLORINATION OF ISOPRENE IN DIMETHYLFORMAMIDE

S. K. AKOPIAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The chlorination of isoprene in dimethylformamide at $-55^\circ + +15^\circ$ has been studied. It has been shown that along with additive and substitutive chlorination a conjugative addition of chlorine takes place with the participation of the solvent in it.

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. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, В. Дж. Токоян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 734 (1977).
3. E. G. E. Hawkins, M. D. Philpot, J. Chem. Soc., 1962, 3204.
4. М. Д. Львов, ЖРФХО, 15, 129 (1883); М. Д. Львов, ЖРФХО, 16, 462, 469 (1884); 17, 300 (1885).
5. Э. Е. Капелян, Э. М. Айвазян, Г. Г. Мкрян, Н. Ц. Татевосян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 31, 660 (1978).
6. C. R. Redpath, J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc., 58, 462 (1962).
7. А. А. Петров, ЖОХ, 9, 481 (1943).