

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.315.2.24 : 546.13—541 : 49 : 542.951.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БУТАДИЕНА С КОМПЛЕКСАМИ
 ДИМЕТИЛФОРМАМИД-ХЛОРИД И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД-ХЛОРИД

С. К. АКОПЯН, В. А. ПЕТРОСЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
 Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 21 III 1980

Изучено взаимодействие бутадиена с комплексами диметилформамид-хлорид и диметилацетамид-хлорид при $-5 \div -35^\circ$. Показано, что эти комплексы легко присоединяются к бутадиену с образованием смеси солей хлористых N,N-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиметилена)-, N,N-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиметилена)-, N,N-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиэтилидена)- и N,N-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиэтилидена)иммония.

Библ. ссылок 7.

Данные последних лет по хлорированию олефинов показывают, что в полярных растворителях наиболее вероятны тримолекулярные схемы реакции, включающие образование донорно-акцепторного комплекса галоген-олефин, который далее в результате согласованного процесса превращается в продукты реакции [1].

Установлено, что при увеличении полярности растворителя реакция протекает через δ -комплекс, минуя стадию образования π -комплекса. При этом образование продукта сопряженного присоединения представляется как следствие взаимодействия образовавшегося карбокатиона с молекулой растворителя [2].

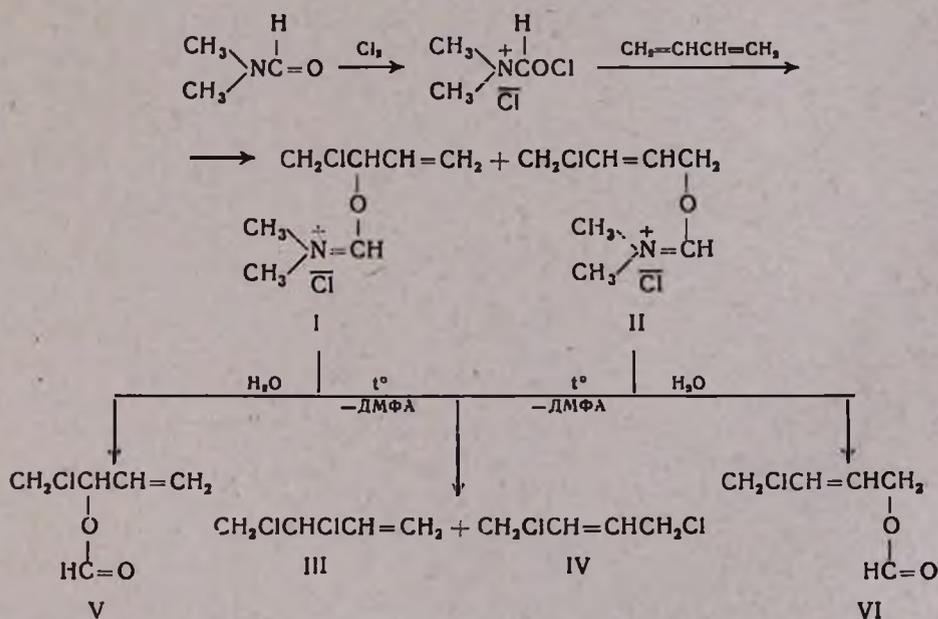
В случае растворителей, способных в мягких условиях реагировать с галогеном, эта схема не состоятельна, т. к. фактически первым актом реакции является образование комплекса галоген-растворитель [3, 4].

В серии работ по хлорированию сопряженных диенов в диметилформамиде (ДМФА) нами было установлено, что при этом, наряду с повышением селективности процесса в зависимости от температуры взаимодействия, имеет место и сопряженное присоединение с участием растворителя. Снижение температуры благоприятствует протеканию реакции в сторону образования продуктов сопряженного присоединения [5—7].

Нами было сделано предположение, что первоначально ДМФА с хлором образует весьма реакционноспособный комплекс, являющийся источником электрофильного хлора. В подтверждение сказанному было показано, что при взаимодействии хлора с ДМФА при $-40 \div -10^\circ$ и осаждении сухим эфиром получается белый кристаллический, весьма неустойчивый комплекс, выделяющий при разложении хлор (т. разл. $> -10^\circ$). О полной связанности хлора с ДМФА судили по отсутствию хлора при пропускании через реакционную смесь охлажденного азота, а о выходе аддукта и его составе—по количеству возвратившегося ДМФА.

Установлено, что избыток ДМФА полностью возвращается, а его количество, вошедшее в реакцию, соответствует составу 1 : 1. Из-за неустойчивости продукта взаимодействия ДМФА и хлора реакция с бутадиеном была изучена без его выделения. Через ДМФА при -40° пропускали хлор из расчета образования 30—50% раствора аддукта в ДМФА с прикапыванием его в раствор бутадиена в ДМФА при $-55 \div -50^\circ$. Разложением водой образовавшихся продуктов присоединения—иммониевых солей, с выходом до 78% были выделены ожидаемые формоксипроизводные, а нагреванием реакционной смеси до $20\text{—}25^\circ$ —дихлорбутены с почти количественным выходом [7].

На основании полученных данных нами предлагается следующая схема реакции:



Аналогично протекает хлорирование в среде N,N-диметилацетамида (ДМАА). В отличие от ДМФА, в случае ДМАА нами выделен сравнительно устойчивый аддукт (т. разл. $> +5^\circ$), который при стоянии также отщепляет хлор, превращаясь в другое солеобразное соединение, не способное в дальнейшем реагировать с бутадиеном. По данным элемент-

10—12 л/ч; на выходе не обнаружили растворенного хлора. Реакционную смесь разбавляли охлажденным до -40° сухим эфиром, осажденную соль отделяли. После отгонки эфира получено 28,9 г (98,3%) непрореагировавшего ДМФА.

Хлорирование бутадиена в ДМФА. а) В 84 г (1,15 моля) ДМФА пропускали при -40° 26 г (0,366 моля) сухого хлора в течение 45 мин. Полученный раствор с помощью охлаждаемой капельной воронки прикапывали в течение 30 мин при -55° — -50° в раствор 23 г (0,43 моля) бутадиена в 40 г (0,55 моля) ДМФА. Затем в реакционную смесь подавали раствор 18 г (1 моль) воды в 30 г (0,4 моля) ДМФА, перемешивали 30 мин и сливали в воду. Органический слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl_2 . После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 46,7 г (97,7%) смеси, содержащей (по ГЖХ) III (12,1%), IV (7,3%), V (54,8%) и VI (25,8%), кипящей при 45 — $98^{\circ}/40$ мм, а также 0,6 г (1,6%) высших хлоридов, кипящих при 100 — $153^{\circ}/40$ мм [7].

б) Аналогично предыдущему 10 г (0,18 моля) бутадиена хлорировали раствором 12,5 г (0,176 моля) хлора в 40 г (0,54 моля) ДМФА при -55° — -50° . Реакционную смесь выдерживали при 20 — 25° 3 ч и сливали в воду. Органический и водный слой обрабатывали аналогично предыдущему. Получено 21,7 г (98,6%) смеси III и IV в соотношении 1 : 1,7, кипящей при 45 — $78^{\circ}/40$ мм. Выход по бутадиену 100%.

Взаимодействие ДМАА с хлором. В 56 г (0,64 моля) ДМАА барботировали 16,3 г (0,23 моля) сухого хлора в течение 25 мин. Убедившись в отсутствии несвязанного хлора (как и в случае ДМФА), реакционную смесь разбавляли эфиром и выдерживали при -5° — 0° 45 мин, отделяли соль, сушили в вакууме и отгоняли эфир. Получено 35,4 г (97,5%) аддукта и 35,1 г непрореагировавшего ДМАА.

Хлорирование бутадиена в ДМАА. а) Через раствор 30 г (0,55 моля) бутадиена в 165 г (1,9 моля) ДМАА в течение 1 ч при -40° — -38° пропускали 36,5 г (0,514 моля) сухого хлора. Реакционную смесь разбавляли охлажденным до -30° сухим эфиром до полного высаждения смеси иммониевых солей, которую промывали эфиром и сушили в вакууме. Смесь солей хлористых N,N-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиэтилиден)иммония (VII) и N,N-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиэтилиден)иммония (VIII) растворяли в холодной воде, затем постепенно при перемешивании доводили температуру до 80° . Образовавшийся органический слой отделяли, водный после охлаждения экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой, сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 18,7 г (24,5%) 3-ацетокси-4-хлор-1-бутена (IX) с т. кип. 64 — $67^{\circ}/40$ мм, n_D^{20} 1,4450, d_4^{20} 1,0859. Найдено %: С 48,09; Н 5,95; Cl 24,30. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 48,48; Н 6,06; Cl 23,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740 (C=O), а также 7,8 г (10,2%) 1-ацетокси-4-хлор-2-бутена (X) с т. кип. 76 — $78^{\circ}/15$ мм, n_D^{20} 1,4625, d_4^{20} 1,1263. Найдено %: С 48,10; Н 5,83; Cl 24,06. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 48,48; Н 6,06; Cl 23,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740.

(C=O). Эфирный слой, образовавшийся при высаждении солей, промывали водой, высушивали над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 24 г (37,4%) смеси III и IV в соотношении 1:0,8, кипящей при 45—78°/40 мм, а также 17,3 г (18,7%) смеси тетрагидрбутанов и трихлорацетатов, кипящей при 105—160°/40 мм.

б) 10,2 г (0,19 моля) бутадиена хлорировали раствором 7 г (0,098 моля) хлора в 40 г (0,46 моля) ДМАА аналогично хлорированию в ДМФА при —40÷—38°. Реакционную смесь обрабатывали аналогично предыдущему. Получено 9 г (61,6%) смеси IX и X в соотношении 2:1, кипящей при 67—112°/40 мм, 2,5 г (20,3%) смеси III и IV в соотношении 1:0,8, кипящей при 45—78°/40 мм, а также 1 г (9%) высших хлоридов.

в) 5,8 г (0,036 моля) аддукта растворяли в 20 г (0,23 моля) ДМАА при —15° и полученный раствор прикапывали при перемешивании и —55÷—50° к раствору 3,2 г (0,06 моля) бутадиена в 10 г (0,115 моля) ДМАА. Реакционную смесь обрабатывали аналогично предыдущему. Получено 2,8 г (45,3%) смеси IX и X в соотношении 2:1, кипящей при 67—112°/40 мм, а также 0,4 г (10%) смеси III и IV в соотношении 1:0,8, кипящей при 45—78°/40 мм.

Термическое разложение VII и VIII. а) 12 г (0,056 моля) VII выдерживали при 50° 2 ч. Реакционную смесь выливали в воду, органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой, сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 6,9 г (98,5%) смеси III и IV в соотношении 1:1, кипящей при 45—78°/40 мм. б) 17,5 г (0,08 моля) смеси VII и VIII в соотношении 2:1, определенной путем перевода смеси количественно в смесь ацетоксипроизводных, разложили аналогично предыдущему. Получено 9,7 г (97,1%) смеси III и IV в соотношении 1:2, кипящей при 45—78°/40 мм.

Термическое разложение аддукта ДМАА-хлор. 35,4 г (0,224 моля) аддукта ДМАА-хлор состава 1:1 выдерживали при 40° в течение 4 ч. Выделение хлора определяли пропусканием выделившегося газа через водный раствор КJ. Получено 27,4 г (99,8%) аддукта ДМАА-хлор состава 2:1 с т. пл. 78°. Найдено %: С 39,84; Н 8,10; N 11,68; Cl 28,32. $[2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 39,18; Н 7,34; N 11,42; Cl 28,97.

**ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻՂ-ՔԼՈՐ
ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼԱՑԵՏԱՄԻՂ-ՔԼՈՐ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Ս. Կ. ՀԱՎՈՐԱՆ, Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բուտադիենի փոխազդեցությունը դիմեթիլֆորմամիդ-քլոր և դիմեթիլացետամիդ-քլոր կոմպլեքսների հետ—55—35°-ում:

Ցույց է տրվել, որ այդ կոմպլեքսները հեշտությամբ միանում են բուտադիենին՝ N,N-դիմեթիլ-3-(4-քլոր-)-բուտենօքսիմեթիլեն), N,N-դիմեթիլ-1-(4-

3-2-բուտադիենի կոմպլեքսի - N, N-դիմեթիլ-3-(4-քլոր-1-բուտադիենի կոմպլեքսի) - և N, N-դիմեթիլ-1-(4-քլոր-2-բուտադիենի կոմպլեքսի) իմոնիումի խառնուրդների առաջացմամբ:

REACTION OF BUTADIENE WITH CHLORINE-DIMETHYL-FORMAMIDE AND -DIMETHYLACETAMIDE COMPLEXES

S. K. AKOPIAN, V. A. PETROSSIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The reaction between butadiene and chlorine-dimethylformamide and -dimethylacetamide complexes at -55 — -35° has been studied.

These complexes have been shown to be easily added to butadiene to form mixtures of immonium N,N-dimethyl-3-(4-chlor-1-butenoxymethylene), immonium N,N-dimethyl-1-(4-chloro-2-butenoxymethylene) immonium N,N-dimethyl-3-(4-chlor-1-butenoxyethylidene), immonium N,N-dimethyl-1-(4-chlor-2-butenoxyethylidene).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучов, В. В. Смирнов, Усп. хим., 42, 1545 (1973).
A. de Roocker, P. de Radzitzky, Bull. soc. chim, Belges, 79, 531 (1973).
В. А. Петросян, Э. С. Саркисян, Е. А. Горбулева, Л. А. Абрамян, Г. В. Акопян, Арм. хим. ж., 30, 527 (1977).
А. Т. Бабалян, А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакяч, Дж. В. Григорян, Г. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 655 (1979).
С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 395 (1977).
С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, В. Дж. Тоноян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30 734 (1977).
С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 890 (1979).