

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.413.14

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ

IX. ПОВЕДЕНИЕ 2,3-ДИХЛОР-1-БУТЕНА И 1,2-ДИХЛОР-2-БУТЕНА  
 В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ

Г. М. МКРЯН, А. М. МКРТЧЯН, С. П. АВАКЯН и Э. Е. КАПЛЯНЯН

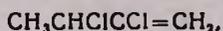
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 4 VIII 1980

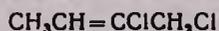
Показано, что 2,3-дихлор-1-бутен при взаимодействии со щелочами в бутиловом спирте образует хлоропрен (22%) и 1-бутоксид-2-хлор-2-бутен (41,8%). Действием спиртовых растворов едкого натра на 1,2-дихлор-2-бутен получены 1-алкоксид-2-хлор-2-бутены (71—80%). Реакцией 1,2-дихлор-2-бутена с реактивом Гриньяра в диэтиловом эфире получены продукты нормального и аномального замещения—3-хлор-2-алкены (50—64%) и 2-хлор-3-метил-1-алкены (5—17,5%). Посредством дегидрогалогенирования 1-алкоксид-2-хлор-2-бутены и 3-хлор-2-алкены превращены в производные соответствующих ацетиленовых соединений.

Табл. 4, библиографические ссылки 11.

В то время как 1,3-дихлор-2-бутен нашел широкое применение в органическом синтезе и в промышленности [1], изомерные дихлорбутены строения I и II, содержащие аллильный атом хлора, мало изучены [2, 3]. Основные усилия исследователей были направлены на получение хлоропрена [2] из этих соединений, однако они не увенчались успехом.



I

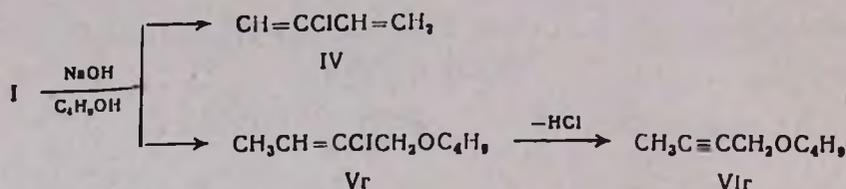


II

Обычно смесь 2,3-дихлор-1-бутена (I) с *цис*- и *транс*-1,2-дихлор-2-бутенами (II) получают дегидрохлорированием 1,2,3-трихлорбутана (III). Так, согласно [4], при действии 50% водно-спиртового раствора едкого кали III превращается в 50% I, 35% *цис*-II и 15% *транс*-II. Дихлорбутен II можно получить изомеризацией дихлорбутена I кипячением с каталитическими количествами полухлористой меди [5]. 2,3-Дихлор-1-бутен (I) получают с 70,6% выходом и при низкотемпературном хлорировании 2-хлор-2-бутена [6], изомеризацией которого

вышеуказанным способом [5] можно перейти к изомерному дихлорбутену II.

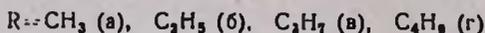
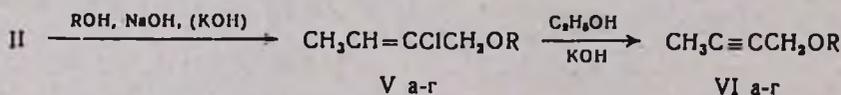
С целью расширения области применения дихлорбутенов I и II мы изучали поведение этих соединений в некоторых реакциях. При изучении взаимодействия дихлорбутена I со спиртовыми растворами едких щелочей выяснилось, что ниже 120° не имеет места образование продуктов дегидрохлорирования и замещения аллильного атома хлора. Реакция, протекающая при действии растворов щелочей в бутиловом спирте при 120—125°, приводит к хлоропрену (IV) с выходом 22% и 1-бутокси-2-хлор-2-бутену (Vг, 41,8%).



При этом в результате отщепления хлористого водорода из Vг образуется и некоторое количество 1-бутокси-2-бутина (VI г).

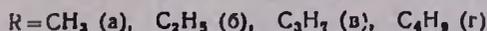
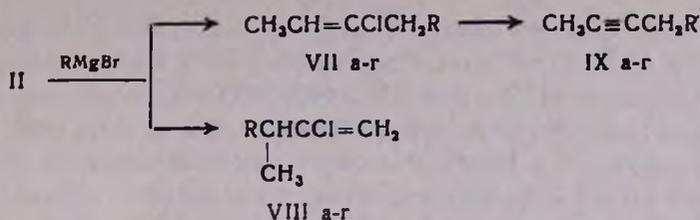
Таким образом, дихлорбутен I вступает в реакцию при более жестких условиях (120—126°), образуя хлоропрен и вследствие изомеризации в сравнительно реакционноспособный дихлорбутен II, который образует хлорэфир Vг. Действительно, изомеризация дихлорбутена I в дихлорбутен II происходит в значительной степени при нагревании его в высококипящем растворителе при 120—135° в отсутствие катализатора.

Сравнительные опыты по омылению дихлорбутенов 15% водным раствором углекислого натра при 80° показали, что 1,3-дихлор-2-бутен за 4-часовое перемешивание омылялся полностью, дихлорбутен II—на 37,7%, а дихлорбутен I практически не омылялся. Дихлорбутен II при нагревании на кипящей водяной бане вступает в реакцию со спиртовыми растворами едкого натра с образованием соответствующих 1-алкокси-2-хлор-2-бутенов (выходы 71—80%).



Дегидрохлорированием эфиров V (а-г) спиртовыми растворами едкого кали были получены соответствующие 1-алкокси-2-бутины (VI, а-г).

Дихлорбутен II легко вступает в реакцию с реактивом Гриньяра в диэтиловом эфире, образуя в основном продукты нормального замещения—3-хлор-2-алкены (VII а-г, выходы 50—64%) и аномального замещения—2-хлор-3-метил-1-алкены (VIII а-г, выходы 5—17,5%).



Отщепление хлористого водорода от VII (а-г) удалось осуществить только нагреванием с едким кали в этиленгликоле при 150—160° с отгонкой продуктов реакции из реакционной среды. Полученные ацетиленовые углеводороды по данным ГЖХ содержат 3—5% алкадиенов с кумулированными связями.

### Экспериментальная часть

Идентификацию и анализ продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром. Разделительной колонкой служил стальной капилляр ( $d=3$  мм,  $l=2,5$  м), 5% карбовакс 20 М, 5% апиезон К на целите 545. Температурный интервал 100—120°, газ-носитель—гелий, 20—60 мл/мин.

*Действие едкого натра на 2,3-дихлор-1-бутен (I) в бутиловом спирте.* В колбу с дефлегматором ( $l=40$  см), содержащую смесь 40 г (1 моль) едкого натра, 45 г бутилового спирта и 0,3 г нитрозодифениламина при 120—125° по каплям в течение 2 ч прибавляли 62,5 г (0,5 моля) дихлорбутена I (т. кип. 107—108°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4567, полученный по [4]). Отгоняющийся хлоропрен (53—55°/680 мм на дефлегматоре) через нисходящий холодильник собирается в приемнике, охлаждаемом льдом. В конце отгонки смесь нагревали до кипения (98° в дефлегматоре). Масляный слой отгона отделяли от воды, высушивали над сульфатом натрия и фракционированием выделяли 5,0 г (22%) хлоропрена, т. кип. 55—56°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4579 (в лит. [7] т. кип. 59,5°,  $n_D^{20}$  1,4583). Оставшуюся массу в реакционной колбе разбавляли водой, масло отделяли, высушивали над сульфатом натрия и фракционированием выделили 10,96 г (17,4%) 1-бутоксид-2-бутена (VIг), т. кип. 155—157°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4321 (в лит. [8] т. кип. 157—158°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4321), по ГЖХ, является индивидуальным соединением и идентичен с эталонным соединением [8]; 33,9 г (41,8%) 1-бутоксид-2-хлор-2-бутена (Vг, смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 20,5 : 79,5), т. кип. 179—181°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4439,  $d_4^{20}$  0,9484. Найдено %: Cl 21,63.  $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClO}$ . Вычислено %: Cl 21,88.

*Нагревание 2,3-дихлор-1-бутена (I).* Смесь 50% раствора дихлорбутена I (т. кип. 107—108°/680 мм, полученного по [4]) в уайт-спирите кипятили при 120—135° с обратным холодильником 10 ч. При этом, согласно ГЖХ анализу, дихлорбутен I на 31,9% изомеризовался в 1,2-дихлор-2-бутен (II). 1,2-Дихлор-2-бутен и 2,3-дихлор-1-бутен очищали по методике [4].

*1-Аллокси-2-хлор-2-бутены (V, а-г).* К смеси 25 г (0,625 моля) едкого натра и 0,625 моля соответствующего спирта по каплям прибавляли 62,5 г (0,5 моля) II (т. кип. 128—130°/680 мм, полученного по [4]). После окончания экзотермической реакции смесь нагревали на кипящей водяной бане 5 ч. Прибавляли воду, отделяли масло, высушивали над сульфатом натрия и фракционированием выделяли V а-г (табл. 1). При замене едкого натра на едкий кали в аналогичных условиях наряду с 1-аллокси-2-хлор-2-бутином в реакционной смеси по ГЖХ обнаружено 3—5% 1-аллокси-2-бутина.

Таблица 1

1-Аллокси-2-хлор-2-бутены (V а-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/680 мм	Соотношение цис- и транс-изомеров по ГЖХ	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Cl, %	
							найденно	вычислено
Vа*	CН <sub>3</sub>	80	118—124	93,7:6,3	1,4428	1,0283	29,39	29,46
Vб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79	139—141	63,6:36,4	1,4410	1,0001	26,42	26,39
Vв	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	75	156—160	70:30	1,4427	0,9715	23,78	23,90
Vг	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71	179—181	71:29	1,4439	0,9484	21,63	21,88

\* Va содержит 3% II.

*1-Аллокси-2-бутин (VI, а-г).* Смесь 28 г (0,5 моля) едкого кали, 28 г абс. этилового спирта и 0,25 моля V а-г нагревали на кипящей водяной бане 8 ч. После обычной обработки фракционированием выделили VI а-г (табл. 2). Физические константы полученных эфиров VI а-г близки лит. данным [8].

Таблица 2

1-Аллокси-2-бутины (VI а-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/680 мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Литературные данные по [8]		
						т. кип., °С/680 мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
VIа	CН <sub>3</sub>	65	96—98	1,4220	0,8550	95,5—96	1,4224	0,8545
VIб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68	115—117	1,4250	0,8457	115—116	1,4249	0,8452
VIв	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69	135—137	1,4261	0,8420	136—137	1,4262	0,8448
VIг	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70	155—158	1,4321	0,8392	157—158	1,4311	0,8448

*3-Хлор-2-алкены (VII) и 2-хлор-3-метил-1-алкены (VIII).* К реактиву Гриньяра [полученному из 9,6 г (0,4 г-ат.) магния и 0,4 моля соответствующего бромистого алкила в 40 мл абс. диэтилового эфира] по каплям при 55—60° прибавляли 37,5 г (0,3 моля) II. Реакционную смесь при той же температуре перемешивали еще 5—6 ч. После обработки разбавленной соляной кислотой выделенное масло высушивали над хлорис-

тым кальцием. После удаления эфира фракционированием выделили соответствующие VII и VIII (табл. 3). Продукты удвоения алкильных радикалов реактива Гриньяра, а также 3-хлор-2-бутинил и изомерного 2-хлор-1-бутинил-радикалов, образовавшиеся в результате радикальной реакции [9], не выделены и не охарактеризованы.

Таблица 3  
3-Хлор-2-алкены (VII а-г) и 2-хлор-3-метил-1-алкены (VIII а-г)

R	Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Cl, %		Соотношение цис- и транс-изомеров
						найдепо	вычислено	
CH <sub>3</sub>	VIIa	60	86—89/680	1,4288	0,9656	33,58	33,96	65:35
	VIIIa*	5	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	VIIб	50	68—70/185	1,4340	0,9224	29,13	29,54	64:36
	VIIIб	17	58—59/185	1,4282	0,8837	28,98	29,54	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	VIIв	64	131—34/680	1,4400	0,9065	27,01	26,79	60:40
	VIIIв	11	110—111/680	1,4495	0,9295	26,46	26,79	60:40
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	VIIг	57	69—71,20	1,4435	0,8883	24,36	24,23	60:40
	VIIIг*	—	—	—	—	—	—	—

\* VIIa и VIIIг в чистом виде не выделены.

2-Алкины (IX). В колбу с дефлагматором, содержащую смесь 11,2 г (0,2 моля) едкого кали и 22,5 г этиленгликоля при перемешивании и температуре 150—160° в течение 5—6 ч по каплям прибавляли 0,1 моля соответствующего 3-хлор-2-алкена (VII). Из отгона, содержащего некоторое количество исходного VII, после высушивания над сульфатом натрия фракционированием выделили соответствующие 2-алкины (табл. 4) и непрореагировавший VII. Полученные IX а-г, по данным ГЖХ, содержат 3—5% алкадиенов с кумулированными двойными связями, физические константы которых близки к данным, приведенным в [10, 11].

Таблица 4  
2-Алкины (IX а-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/680 мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Литературные данные			
						Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	ссылки
IXа	CH <sub>3</sub>	74	52—53	1,4040	0,7122	56/760	1,4037	0,7104	10
IXб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73	79—80	1,4145	0,7338	84,2/765	1,4134	0,7307	10
IXв	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	108—109	1,4200	0,7479	110—110,6/747	1,4194	0,7440*	11
IXг	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68	132—133	1,4300	0,7594	137,7/760	—	0,7592	10

\* Определено при 25°.

В ИК спектрах (сняты на приборе ИК-20) IX г обнаружены сильно выраженная двузамещенная ацетиленовая ( $C\equiv C$ ) при 2260 и слабо выраженная алленовая группировки ( $>C=C=C<$ ) при 1980  $cm^{-1}$ .

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IX. 2,3-ԴԻԲՐՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ և 1,2-ԴԻԲՐՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՎԱՐՔԸ  
ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՄԿՐՅԶՅԱՆ, Ս. Պ. ԱՎԱԳՅԱՆ և Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2,3-դիբրո-1-բուտենը կծու ալկալիների հետ ցածր սպիրտներում չի ռեակցում: Բուտիլ սպիրտում հիմքերի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջացնում է քլորոպրեն (22%) և 1-բուտօքսի-2-քլոր-2-բուտեն (42%), որը առաջանում է 2,3-դիբրո-1-բուտենի իզոմերումից առաջացած 1,2-դիբրո-2-բուտենի հետագա էթերացմամբ: 1,2-Դիբրո-2-բուտենից և կծու նատրիումի սպիրտային լուծույթից առաջանում են 1-ալկօքսի-2-քլոր-2-բուտեններ (71—80%): 1,2-Դիբրո-2-բուտենը Գրինյարի ռեակտիվի հետ դիէթիլեթերում առաջացնում է նորմալ և անոմալ տեղակալման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող միացություններ՝ 3-քլոր-2-ալկեններ (50—64%) և 2-քլոր-3-մեթիլ-1-ալկեններ (5—17,5%): 1-Ալկօքսի-2-քլոր-2-բուտենների էթիլ սպիրտում կծու կալիումի հետ փոխազդելիս առաջացնում են 1-ալկօքսի-2-բուտեններ (64,8—70,6%): 3-Քլոր-2-ալկենները էթիլենգլիկոլում կծու կալիումի հետ փոխազդելիս 150—160°-ում առաջացնում են 2-ալկիներ (68,3—74,6%):

INVESTIGATION IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

IX. THE BEHAVIOUR OF 2,3-DICHLORO-1-BUTENE  
and 1,2-DICHLORO-2-BUTENE IN CERTAIN REACTIONS

G. M. MKRIAN, A. M. MKRTCHIAN, S. P. AVAKIAN  
and E. Ye. KAPLANIAN

It has been shown that 2,3-dichloro-1-butene does not react with alkalis in solutions of lower alcohols. In butyl alcohol chloroprene (22%) and 1-butoxy-2-chloro-2-butane (41,8%) are formed. The latter is produced as a result of the isomerization of 2,3-dichloro-1-butene into 1,2-dichloro-2-butene under the reaction conditions.

1-Alkoxy-2-chloro-2-butenes are formed in 71—80% yields under the action of sodium hydroxide alcoholic solutions. Two normal and abnormal substitution reaction products, i. e., 3-chloro-2-alkenes (50—64%) and 2-chloro-3-methyl-1-alkenes (5—17,5%) are formed in the reaction between 1,2-dichloro-2-butene with the Grignard reagent in ether. 1-Al-

koxy-2-chloro-2-butenes produce 1-alkoxy-2-butenes in 64.8—70.6% yields when acted with sodium hydroxide in ethyl alcohol, while 3-chloro-2-alkenes form 2-alkynes in 68—74% yields when acted with sodium hydroxide in ethylene glycol at 150—160°C.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Исгулянци, Г. Т. Татевосян, Г. Т. Есаян, Усп. хим., 19, 744 (1950); В. И. Исгулянци, Г. Т. Есаян, Усп. хим., 33, 52 (1964).
2. J. H. Dunn, P. W. Troffer, Пат. США, 2635122 (1953); [С. А.; 47, 7812 (1953)]; G. E. Edwin Hawkins, Англ. пат., 805816 (1958); J. H. Blumbergs, Бельг. пат., 617557 (1962); [С. А., 59, 1485 (1963)]; W. Hearne, M. L. Adams, пат. США, 2391827 (1945); [С. А., 40, 1347 (1946)].
3. Д. В. Тищенко, А. Чурбаков, ЖОХ, 6, 1553 (1936); Д. В. Тищенко, ЖОХ, 7, 658 (1937); ЖОХ, 8, 1232 (1938); E. Kenneth, пат. США, 3567794 (1971); G. W. Hearne, пат. США, 2296614 (1939); [С. А., 37, 1129 (1943)].
4. D. F. Ewing, K. A. W. Perry, J. Chem. Soc., (B), 1970, 970.
5. G. M. Hearne, D. S. La France, пат. США, 244675 (1948); [С. А., 43, 663 (1949)].
6. Г. Г. Мкрян, Э. Е. Капанян, Г. М. Мкрян, Тезисы докл. III Всесоюзн. научной конференции «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов», Баку, 1981, стр. 86.
7. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931).
8. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, физ-мат., естеств. и тех. науки, 1, 259 (1948).
9. Г. М. Мкрян, А. М. Мкртчян, С. М. Гаспарян, Э. С. Восканян, А. А. Назарян, ЖОРХ, 10, 1878 (1974); Г. М. Мкрян, А. М. Мкртчян, С. М. Гаспарян, ЖОРХ, 12, 2066 (1976).
10. H. N. Miller, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boed, J. Org. Chem., 19, 1882 (1954).
11. G. K. Helmkamp, F. L. Carter, H. J. Lugas, J. Am. Chem. Soc., 79, 1306 (1957).