

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ
 НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

VIII. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1-АЦЕТО-3-ХЛОР-2-
 БУТЕНА В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРА РАДИКАЛЬНОЙ РЕАКЦИИ
 И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СО ЩЕЛОЧЬЮ ПОЛУЧЕННЫХ АЦЕТАТОВ

Э. Е. КАПЛЯНЯН, Г. Г. МКРЯН, А. А. КАЙЦУНИ и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 21 I 1979

Показано, что жидкофазное хлорирование 1-ацето-3-хлор-2-бутена приводит к продуктам аномальной реакции—1-ацето-2,3-дихлор-3-бутену, и нормального присоединения—1-ацето-2,3,3-трихлорбутану. Реакция сопровождается расщеплением 1-ацето-3-хлор-2-бутена выделяющимся хлористым водородом с образованием 1,3-дихлор-2-бутена и продуктов его дальнейшего хлорирования—1,2,3-трихлор-3-бутена и 1,2,3,3-тетрахлорбутана.

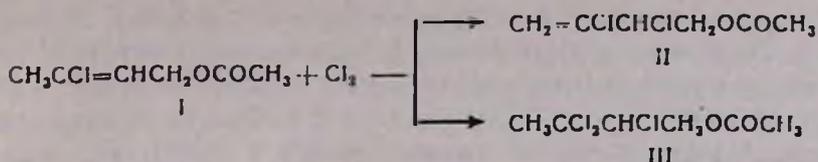
Действием водного раствора едкого кали на 1-ацето-2,3-дихлор-3-бутен получен 1,2-эпокси-3-хлор-3-бутен (63, 1%), а водного раствора двууглекислого натрия на 1-ацето-2,3,3-трихлорбутан—*транс*- и *цис*-2,3-дихлор-2-бутен-1-олы.

Библ. ссылок 7.

Известно [1], что при низкотемпературном хлорировании 1,3-дихлор-2-бутена получается в значительных количествах 1,2,2,3,4-пентахлорбутан.

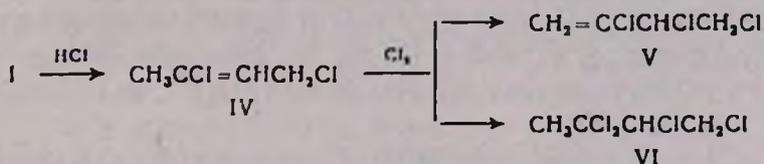
Нами было установлено [2], что при хлорировании дихлорбутена в присутствии ингибитора в неполярной среде пентахлорбутан практически не образуется даже при наличии избытка хлора, что указывает на радикальный характер этой реакции. Основным продуктом при этом является 1,2,3-трихлор-3-бутен (~92%).

В настоящей работе показано, что при хлорировании 1-ацето-3-хлор-2-бутена (I) избытком хлора при $-20 \div 0^\circ$ в присутствии *трет*-бутилпирокатехина образуются в основном продукты аномального хлорирования—1-ацето-2,3-дихлор-3-бутен (II), и нормального присоединения хлора—1-ацето-2,3,3-трихлорбутан (III). Установлено, что аналогично 1,2,3-трихлор-3-бутену [2] сложный эфир (II) в присутствии ингибитора дальнейшему хлорированию не подвергается.



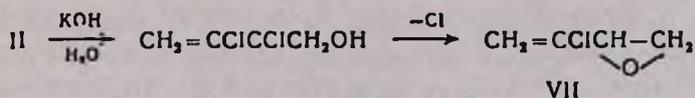
Можно предположить, что хлорирование соединения I в неполярной среде в присутствии ингибитора радикальной реакции протекает по молекулярному механизму, согласно приведенной ранее схеме [2].

Процесс хлорирования несколько осложняется взаимодействием I с выделяющимся хлористым водородом (расщепления II и III в условиях реакции не наблюдается). Образующийся при этом 1,3-дихлор-2-бутен (IV) взаимодействует с хлором, переходя в 1,2,3-трихлор-3-бутен (V) и 1,2,3,3-тетрахлорбутан (VI).

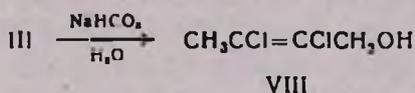


При хлорировании как дихлорбутена IV [2], так и ацетохлорбутена I не имеет места образования продуктов замещения водорода в положении 2.

Ацетат II при действии избытка 60% водного раствора едкого кали при 130° подвергается омылению и дегидрохлорированию с образованием 1,2-эпокси-3-хлор-3-бутена (VII) с 63,1% выходом.



При действии водного раствора двууглекислого натрия на ацетат III были получены *транс*- и *цис*-2,3-дихлор-2-бутен-1-олы (VIII).



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 20 М (5%), апиэзон К (5%) на целите 545. Газ-носитель—гелий, 20—60 мл/мин, 100—120°.

1-Ацето-3-хлор-2-бутен (I) был получен по [3], т. кип. 80—82°/25 мм, d_4^{20} 1,1039, n_D^{20} 1,4495.

Хлорирование 1-ацето-3-хлор-2-бутена (I). а). Через 148,5 г (1 моль) ацетата I, содержащего 3 г трет-бутилпирокатехина, при перемешива-

нии и охлаждении ($-20 \div -18^\circ$) пропускали хлор и азот в соотношении 1 : 1 до почти полного реагирования I. Фракционированием на эффективной лабораторной колонке выделили 13 г (21,6%) уксусной кислоты, 14,2 г (11,3%) IV, т. кип. $49-53^\circ/50$ мм, n_D^{20} 1,4720 [4]; 30 г фракции, перегнавшейся при $60-67^\circ/10$ мм, содержащей V (65%), VI (15%) и II (20%) (ГЖХ); 94,2 г (51,2%) II, т. кип. $85-89^\circ/10$ мм, d_4^{20} 1,1600, n_D^{20} 1,4650. Найдено %: Cl 38,82. $C_6H_8Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 38,79; 16 г (7,4%) III, т. кип. $98-100^\circ/10$ мм d_4^{20} 1,4025, n_D^{20} 1,4710. Найдено %: Cl 49,16. $C_6H_9Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 48,51. Соединения V и VI в смеси идентифицировали сравнением с соответствующими эталонными соединениями [1, 5].

б) В 148,5 г I содержащего 3 г трет-бутилпирокатехина, при перемешивании и охлаждении ($-5 \div 0^\circ$) пропускали хлор и азот до полного реагирования ацетата I и образовавшегося при реакции дихлорида IV. Реакционная смесь, по ГЖХ, кроме уксусной кислоты (7,5%), содержала 20,5% V, 0,5% VI, 65% II и 6,5% III. Фракционированием выделили 14,1 г (23,5%) уксусной кислоты, 36,6 г (23%) V, 90,1 г (49,2%) II и 17,8 г (8%) III.

1,2-Эпокси-3-хлор-3-бутен (VII). В смесь из 44,8 г (0,8 моля) едкого кали, 30 мл воды, 0,3 г нитрозодифениламина при перемешивании и нагревании до 130° по каплям прибавляли 36,6 г (0,2 моля) ацетата II с одновременной отгонкой продуктов реакции. Отгонявшееся масло после отделения от воды и высушивания над сульфатом натрия, по ГЖХ, содержит 70% VII и 30% II. Фракционированием выделили 13,2 г (63,1%) VII, индивидуального по ГЖХ, т. кип. $98-100^\circ/680$ мм, n_D^{20} 1,4680 [6]; 5,7 г (15,5%) II.

Транс- и цис-2,3-дихлор-2-бутен-1-олы (VIII). Смесь 21,9 г (0,1 моля) III, 170 г 20% водного раствора двууглекислого натрия перемешивали при $98-100^\circ$ 12 ч. Выделенное масло, по ГЖХ, содержит 68% транс-VIII и 32% цис-VIII, которые идентифицированы сравнением с соответствующими эталонными соединениями [7]. Фракционированием выделили 6,1 г (43,8%) транс-VIII, т. кип. $92-93^\circ/30$ мм, n_D^{20} 1,5000 [7], и 2,9 г (20,6%) цис-VIII, т. кип. $107-108^\circ/30$ мм, n_D^{20} 1,5060 [7].

Действие хлористого водорода на ацетат (I). При перемешивании при $-5 \div 0^\circ$ через 10 г I пропускали сухой хлористый водород в течение 2 ч. По данным ГЖХ, реакционный сырец содержит дихлорид IV, уксусную кислоту и исходный I в процентном отношении 18 : 17 : 65.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

VIII. 1-ԱՅԵՏՈ-3-ՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՑԱԾՐ ԶԵՐՄԱՍԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ
ՌԱԴԻԿԱԼԱՑԻՆ ՌԵԱԿՏԻԱՑՈՒՄ ԿԻՐԱՌՎՈՂ ԻՆՆԻՐԻՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ
ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՅԵՏԱՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈՒԶ-ԴԵՀԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱՅՑՈՒՆԻ Լ. Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ հեղուկ ֆազում մոլեկուլյար մեխանիզմով ընթացող
1-ացետո-3-քլոր-2-բուտենի քլորացումը հիմնականում բերում է անոմալ

ռեակցիայի արդասիրի՝ 1-ացետո-2,3-դիքլոր-3-բուտենի, և նորմալ միացման արդասիրի՝ 1-ացետո-2, 3,3-տրիքլորբուտանի: Հաստատված է, որ քլորացման ընթացքում անոմալ ռեակցիայի ընթացքում անշատված քլորաչրածնի ազդեցության հետևանքով 1-ացետո-3-քլոր-2-բուտենի թթվային ճեղքումից առաջանում է նաև 1,3-դիքլոր-2-բուտեն և նրա հետագա քլորացման արդասիրեները՝ 1,2,3,4-տրիքլոր-3-բուտեն և 1,2,3,3-տետրաքլորբուտան:

1-Ացետո-2,3-դիքլոր-3-բուտենի վրա կծու կալիումի ջրային լուծույթով ազդելիս ստացվել է քլորվինիլէթիլենօքսիդ, իսկ 1-ացետո-2,3,3-տրիքլորբուտանի նատրիումի հիդրոկարբոնատի ջրային լուծույթով ազդելիս ստացվել են տրանս- ցիս-2,3-դիքլոր-2-բուտեն-1-օլ:

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

VIII. LOW TEMPERATURE CHLORINATION OF 1-ACETO-3-CHLORO-2-BUTENE IN THE LIQUID PHASE AND IN THE PRESENCE OF RADICAL REACTION INHIBITORS

E. E. KAPLANIAN, G. G. MKRIAN, A. A. KAYTSUNI
and G. M. MKRIAN

It has been shown that the liquid phase chlorination reaction of 1-aceto-3-chloro-2-butene proceeding through a molecular mechanism leads to the formation of abnormal 1-aceto-2,3-dichloro-3-butene and normal 1-aceto-2,3,4-trichlorobutane, addition reaction products.

In addition 1,3-dichloro-2-butene and its further chlorination products 1,2,3-trichloro-3-butene and 1,2,3,3-tetrachlorobutane are formed as a result of the acidic splitting of 1-aceto-3-chloro-2-butene by the action of hydrogen chloride evolved during the abnormal chlorination.

The saponification-dehydrochlorination of 1-aceto-2,3-dichloro-3-butene by the action of an aqueous solution of potassium hydroxide produced chlorovinylethylene oxide, while 1-aceto-2,3,3-trichlorobutane formed *trans* and *cis*-2,3-dichloro-2-buten-1-ols in an aqueous solution of sodium bicarbonate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carothers, G. J. Verchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1623 (1933).
2. Г. Г. Мкрян, Э. Е. Капелян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 17, 1975 (1981).
3. А. А. Петров, ЖОХ, 10, 1418 (1940).
4. W. H. Carothers, G. J. Verchet, J. Am. Chem. Soc., 54, 4065 (1932).
5. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 50 (1965).
6. А. А. Петров, ЖОХ, 9, 2232 (1939).
7. Р. А. Казарян, Э. Е. Капелян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 12, 1665 (1976).