

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

ХИМ. О ПОЛУЧЕНИИ 1,1- И 1,3-ДИГАЛОГЕН-1,3-БУТАДИЕНОВ ИЗ ПРОДУКТОВ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ 1-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНА

Г. М. МКРЯН, Р. Х. АЙРАПЕТЯН, А. А. ПОГОСЯН И Э. М. АЙВАЗЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 14 V 1980

Галогенированием α -хлорбутадиена в CCl_4 при $-10 \div -15^\circ$ небольшим избытком галогена получены смеси продуктов 3,4- и 1,4-присоединения хлора и брома. При нагревании этой смеси с нафтенатом меди или полухлористой медью продукты 1,4-присоединения полностью изомеризуются в продукты 3,4-присоединения. Взаимодействием с водно-спиртовым или разбавленным водным раствором едкого натра в присутствии катамина АБ из продуктов 3,4-присоединения получены 1,3-дихлор- и 1-хлор-3-бром-1,3-бутадиены, а из 1, 1,1,4-трихлор-2-бутена—1,1-дихлор-1,3-бутадиен.

Библ. ссылок 5.

Согласно работе [1], хлорирование α -хлорбутадиена (I) при 0° приводит к смеси 1,3,4-трихлор-1-(IIa) и 1,1,4-трихлор-2-бутенов (IIIa) с общим выходом, не превышающим 48,5%. С целью увеличения количества IIa реакционную смесь перегоняют в вакууме в присутствии нафтената меди, при этом хлорид IIIa изомеризуется в IIa. При дегидрохлорировании полученного после перегонки продукта водно-метанольным раствором едкого кали получают продукт, содержащий (по ГЖХ) 72,7% 1,3-дихлор-1,3-бутадиена (IVa) (выход 20%, считая на взятое количество α -хлорбутадиена). Полученные продукты (хлорирования и дегидрохлорирования) в индивидуальном виде не выделены. Указывается также [2], что при бромировании α -хлорбутадиена образуется 1-хлор-3,4-дибром-1-бутен (IIб).

Нами показано, что при хлорировании α -хлорбутадиена (I) в растворе CCl_4 небольшим избытком (4—5%) хлора при $-10 \div -15^\circ$ выделенный путем ректификации продукт (ГЖХ) содержит только трихлориды IIa и IIIa в процентном отношении 59:41. Общий выход трихлорбутенов 74,1%. Фракционированием на эффективной лабораторной колонке удалось выделить в чистом виде 1,3,4-трихлор-1-бутен (IIa) (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) и 1,1,4-трихлор-2-бутен (IIIa). Из смеси изомеров IIa выделен в индивидуальном виде *транс*-1,3,4-трихлор-1-бутен (*транс*-IIa).

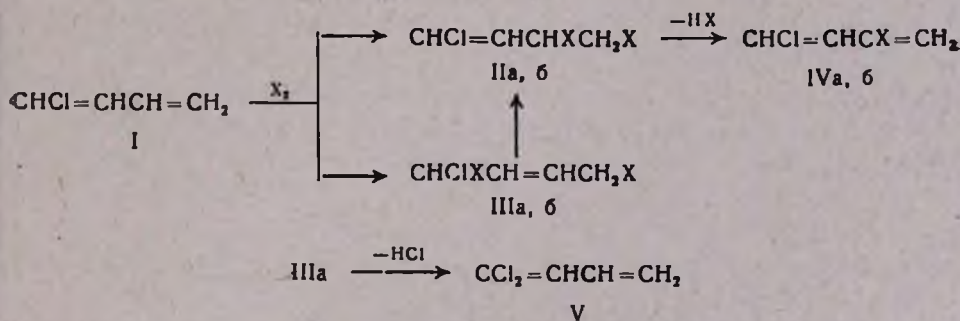
При нагревании (125—130°) смеси трихлорбутенов IIa и IIIa с нафтенатом меди или полухлористой медью в течение нескольких часов IIIa полностью изомеризуется в IIa.

Дегидрохлорирование трихлорида IIa (смесь *цис*- и *транс*-изомеров) водно-спиртовым или разбавленным водным раствором NaOH в присутствии катамина AB [3] (хлористого диметилалкилбензиламмония, где алкил = C₁₀—C₁₈) приводит к смеси *цис*- и *транс*-изомеров 1,3-дихлор-1,3-бутадиена (IVa) с выходом 79,5—83,5%.

При дегидрохлорировании *транс*-IIa получен *транс*-1,3-дихлор-1,3-бутадиен [4]. Аналогично в результате 1,4-отщепления хлористого водорода от IIIa образуется 1,1-дихлор-1,3-бутадиен с выходом 77,6—81,2%.

При бромировании α-хлорбутадиена (I) при —10÷—15° в CCl₄ по ГЖХ также получается смесь продуктов 1,4- и 3,4-присоединения—1-хлор-1,4-дибром-2-бутена (IIIб) и 1-хлор-3,4-дибром-1-бутена (IIб) (оба *цис*- и *транс*-формах). Процентное отношение IIб к IIIб установить не удалось, т. к. при нагревании и хроматографировании бромиды IIIб частично изомеризуются в IIб. По той же причине IIIб не удалось выделить в чистом виде. После перегонки продуктов бромирования над нафтенатом меди в результате изомеризации IIIб получается чистый IIб с выходом 96,5%.

Дегидробромированием IIб 10% водным раствором едкого натра в присутствии катамина AB получен 1-хлор-3-бром-1,3-бутадиен (IVб) с выходом 66,8%. Строение последнего подтверждено данными ИК спектроскопии.



IIa, IIIa, IVa, X=Cl; IIб, IIIб, IVб, X=Br

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакции и анализ продуктов проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром. Разделительными колонками служили стальные капилляры диаметром 4 мм и длиной 2,5—3 м; носитель Reoplex (10%) на хромосорбе G. Температурный интервал 80—147°, газ-носитель—гелий, 20—50 мл/мин.

Хлорирование α-хлорбутадиена (I). К смеси 120 г (1,35 моля) I, 100 мл CCl₄ и 0,2 г гидрохинона при перемешивании —10÷—15° в те-

чение 4 ч прикапывали раствор 100 г (1,4 моля) хлора в 600 мл CCl_4 . После отгонки CCl_4 и фракционирования остатка выделили 160,2 г (74,1) смеси трихлоридов, перегнавшейся при 49—64°/9 мм, содержащей по ГЖХ 1,3,4-трихлор-1-бутен (IIa) и 1,1,4-трихлор-2-бутен (IIIa) в процентном отношении 59:41. Фракционированием смеси на эффективной лабораторной колонке выделили 78,4 г 1,3,4-трихлор-1-бутена (IIa) (26,5%, *цис*- и 73,5% *транс*-формы), т. кип. 49—57°/9 мм, d_4^{20} 1,3453, n_D^{20} 1,5031; и 54,7 г 1,1,4-трихлор-2-бутена (IIIa), т. кип. 64°/9 мм, d_4^{20} 1,3314, n_D^{20} 1,5071. Повторным фракционированием смеси изомеров IIa выделен в индивидуальном виде *транс*-1,3,4-трихлор-1-бутен (*транс*-IIa), т. кип. 49—50°/9 мм, d_4^{20} 1,3345, n_D^{20} 1,4986.

Изомеризация 1,1,4-трихлор-2-бутена (IIIa). а) 40 г смеси, содержащей изомерные трихлориды IIa и IIIa в соотношении 59:41, нагревали при 125—130° с 1 г нафтената меди 2 ч. Перегонкой выделено 37,6 г (94%) IIa, содержащего 47,2% *цис*- и 52,8% *транс*-изомеров, т. кип. 49—57°/9 мм.

б) Аналогично смесь трихлоридов IIa и IIIa нагревалась с 1 г полухлористой меди при 90° 3 ч. Выделено 36,3 г (90,7%) IIa, содержащего по ГЖХ 46,8% *цис*- и 53,2% *транс*-изомеров.

1,3-Дихлор-1,3-бутадиен (IVa). а) К 29 г (0,18 моля) IIa и 0,1 г неозона Д прикапывали раствор 14,4 г (0,36 моля) NaOH в 50 мл 70% этилового спирта. Перемешивали при 40—50° 3 ч. Отделяли масляный слой, сушили над CaCl_2 , фракционированием выделили 17,7 г (79,5%) IVa, т. кип. 55—58°/100 мм, d_4^{20} 1,1957, n_D^{20} 1,4984, являющегося по ГЖХ смесью *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 2:3.

б) Смесь 30 г IIa, 120 г 10% водного раствора NaOH и 1 г 50% раствора катамина AB перемешивали при 40° 3 ч. Получено 19,3 г (83,5%) смеси изомеров IVa, перегнавшейся при 55—58°/100 мм.

в) Аналогично при депидрохлорировании 30 г *транс*-IIa получено 19 г (82,2%) *транс* IVa, т. кип. 39—40°/50 мм, d_4^{20} 1,1985, n_D^{20} 1,4930 [4].

1,1-Дихлор-1,3-бутадиен (V). а) К 35,5 г (0,22 моля) IIIa и 0,1 г неозона Д постепенно добавляли раствор 17,6 г (0,44 моля) NaOH в 63 мл 70% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Перемешивали при 40—50° 3 ч. Выделили 21,2 г (77,6%) V, т. кип. 48,5—49°/105 мм, d_4^{20} 1,1788, n_D^{20} 1,5030 [5].

б) Смесь 31,9 г IIIa, 120 г 10% водного раствора NaOH, 0,1 г неозона Д и 1 г (50% раствор) катамина AB перемешивали при 40° 3 ч. Получено 19,9 г (81,2%) дихлорбутадиена V, т. кип. 48,5—49°/105 мм.

1-Хлор-3,4-дибром-1-бутен (IIб). К смеси 62 г (0,7 моля) I, 100 мл CCl_4 и 0,2 г гидрохинона при —10÷—15° и перемешивании по каплям (в течение 2 ч) прибавляли 117,6 г (0,74 моля) брома, растворенного в 500 мл CCl_4 . После отгонки CCl_4 и фракционирования остатка выделили 152,5 г (87,7%) смеси IIб (*цис*- и *транс*-) и IIIб (*цис*- и *транс*-), перегнавшейся при 111—119°/10 мм. Смесь перегоняли на колонке над 1 г нафтената меди при 3 мм. Получили 147,2 г (96,5%) смеси *цис*-(37,3%) и *транс*-(62,7%) изомеров IIб, т. кип. 68—74°/3 мм, n_D^{20} 1,5480. Найдено %: Cl 14,12; Br 63,53. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_2\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 14,28; Br 64,38.

1-Хлор-3-бром-1,3-бутадиен (IV6). Смесь 49,7 г (0,2 моля) дибромиди II6, 160 г 10% водного раствора NaOH, 3 г 50% раствора катамина AB и 0,5 г неозона D перемешивали при 40° 3 ч. После обычной обработки и фракционирования выделили 22,4 г (66,8%) IV6 (смесь 18% *цис*-, 82% *транс*-изомеров), т. кип. 45—47,5°/30 мм, d_4^{20} 1,6421, n_D^{20} 1,5420. Найдено %: Cl 20,78; Br 47,31. C₄H₄ClBr. Вычислено %: Cl 21,19; Br 47,76. ИК спектр, см⁻¹: 694 (CBr), 775 (CCl), 1615, 1596 (C=C).

ԴԻԵՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XIII. 1,1- եՎ 1,3-Դիհալոգեն-1,3-բութադիենների ստացումը 1-քլոր-1,3-բութադիենի քլորացման արգասիքներից

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Ռ. Խ. ԱՅՐԱՊԵՏԻԱՆ, Ա. Ա. ՊՈԳՈՍԻԱՆ և Է. Մ. ԱՅՎԱԶԻԱՆ

α -Քլորբութադիենը տետրաքլորածխածնում—10 միջև—15°-ում հալոգենի բիշ ավելցուկով հալոգենացման ժամանակ համապատասխան 3,4-և 1,4-միացման արգասիքների խառնուրդները ստացվել են 74,1—87,7% ելքերով: Այդ խառնուրդները պղնձի նաֆթենատի կամ միարժեք պղնձի քլորիդի հետ տաքացնելիս 1,4-միացման արգասիքները լրիվ իզոմերվում են 3,4-միացման արգասիքների:

3,4-Միացման արգասիքներից, փոխազդելով նրանց կծու նատրիումի հետ սպիրտի ջրային լուծույթում դիմեթիլալկիլբենզիլամոնիումի քլորիդի ներկայությամբ, ստացվել են 1,3-դիքլոր- և 1-քլոր-3-բրոմ-1,3 բութադիեններ, համապատասխանաբար 79,5—83,5 և 66,8% ելքերով: 1,1,4-Տրիքլոր-2-բրոտենից ստացվել է 1,1-դիքլոր-1,3-բութադիեն 77,6—81,2% ելքով:

Հալոգենացման և դեհիդրոհալոգենացման ժամանակ ստացված բոլոր հիմնական արգասիքները, բացառությամբ 1-քլոր-1,4-դիբրոմ-2-բրոտենից, անջատվել են մաքուր վիճակում և բնութագրվել:

THE CHEMISTRY OF DIENES AND THEIR DERIVATIVES

XIII. PREPARATION OF 1,1- AND 1,3-DIHALOGEN-1,3-BUTADIENES FROM THE HALOGENATION PRODUCTS OF 1-CHLORO-1,3-BUTADIENE

G. M. MKRIAN, R. Kh. AYRAPETIAN, A. A. POGOSSIAN
and E. M. AYVAZIAN

The halogenation of α -chlorobutadiene in CCl₄ at —10 + —15°C with a small excess of halogen gives corresponding mixtures of 3,4- and 1,4-addition products with yields of 74.1—87.7%. Heating these mixtures with cuprous naphthenate and cuprous chloride causes complete isomerization forming 3,4-addition products.

The reaction of the 3,4-addition products with an aqueous-alcoholic solution of sodium hydroxide or a diluted aqueous solution of sodium hydroxide in the presence of dimethylalkylbenzylammonium chloride led

to the formation of 1,3-dichloro and 1-chloro-3-bromo-1,3-butadienes with yields of 79.5—83.5% and 66.8% respectively, while 1,1-dichloro-1,3-butadiene has been obtained with a yield of 77.6—81.2% in the case of 1,1,4-trichloro-2-butene.

All main chlorination and dehydrochlorination products except 1-chloro-1,4-dibromo-2-butene are isolated in a pure form and identified.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Clifford, P. Broun, N. John, Фр. пат. 2148586 (1971); [С. А., 79, 67611 (1973)].
2. А. А. Петров, Н. П. Сопов, ЖОХ, 15, 981 (1945).
3. К. А. Кургиян, И. М. Ростомян, А. Е. Калалджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979); Р. А. Казарян, Э. Е. Капланян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
- А. К. С. Eberly, R. J. Reld, Пат. США 2849503 (1953).
- Б. Е. С. Қооыман, Rec. trav. chim., 70, 684 (1951).