

ԴԻՀԱԼՈԳԵՆԵՔԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ

Ա. Մ. ԱԶԻԶՈՎ, Պ. Ա. ԳՈՒՐԲԱՆՈՎ Լ Մ. Մ. ՄՈՎՍՈՒՄԶԱԴԵ

Ուսումնասիրվել է բենզիլամինի և դիհալոգենեթերների փոխազդեցությունը:

1,8-Դիհալոգեն-3,6-դիօքսաօքտանների և բենզիլամինի փոխազդեցությունից առաջանում է 7-բենզիլպերհիդրո-1,4,7-դիօքսազոնին: Մետաղական նատրիումի առկայությանը հաջող պայմաններ է ստեղծում ռեակցիաների շրջանառության համար:

INTERACTION OF DIHALOGEN ETHERS WITH BENZYLAMINE

A. M. AZIZOV, P. A. GURBANOV and M. M. MOVSUMZADE

The interaction of several dihalogens with benzylamine has been investigated. 1,8-Dihalo-gen-3,6-dioxaoctanes yielded 7-benzylperhydro-1,4,7-dioxazonines when treated with benzylamine. The presence of metallic sodium in the reaction mixture favours the cyclisation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Clarke, J. Chem. Soc., 101, 1808 (1912).
2. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, С. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, ЖОрХ, 7, 412 (1971).
3. М. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, А. Л. Шабанов, Ш. С. Мурадова, ЖОрХ, 8, 2031 (1972).
4. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, Ш. С. Мурадова, ЖОрХ, 8, 2028 (1972).

Армянский химический журнал, 35, № 11, стр. 721—726 (1982 г.)

УДК 547.412.731.4+542.944+547.413.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Х. ПРОДУКТЫ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ 1,2,2,3,3-ПЕНТАХЛОРБУТАНА И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Р. А. КАЗАРЯН и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирят», Ереван

Поступило 15 VI 1981

Хлорированием 1,2,3-трихлор-2-бутена получен 1,2,2,3,3-пентахлорбутан и изучено его дегидрохлорирование.

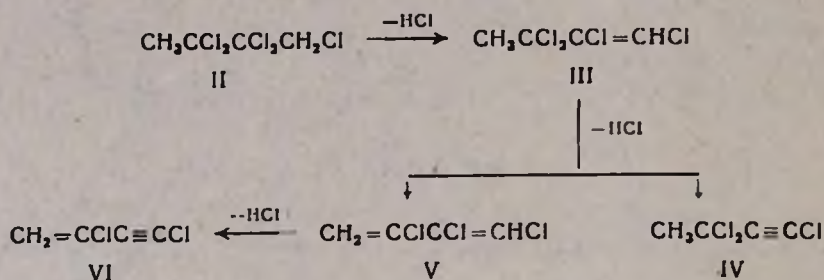
Библ. ссылок 2.

Нами сообщалось [1] о разработке доступного способа получения 1,2,3-трихлор-2-бутена.

В настоящей работе получен продукт хлорирования 1,2,3-трихлор-2-бутена (I) и изучено его дегидрохлорирование.

Трихлорбутен I легко хлорируется с образованием почти с количественным выходом (93, 1%) 1,2,2,3,3-пентахлорбутана II. Последний получен с аналогичным выходом также хлорированием 2,3,3-трихлор-1-бутена, который получается одновременно с трихлорбутеном I при дегидрохлорировании 1,2,3,3-тетрахлорбутана [1].

При избирательном дегидрохлорировании пентахлорбутана II при 30—35° действием 40% спиртового раствора едкого натра в молярном соотношении пентахлорбутана и едкого натра 1:1,5 получен 1,2,3,3-тетрахлор-1-бутен (III) с выходом 81,6%. Реакция сопровождается образованием некоторого количества побочных продуктов—1,3,3-трихлор-1-бутина (IV), 1,2,3-трихлор-1,3-бутадиена (V) и 1,3-дихлор-3-бутен-1-ина (VI). Продукт 4,1-отщепления хлористого водорода—2,3,3,4-тетрахлор-1-бутен—не обнаружен.



При дегидрохлорировании тетрахлорбутена III в более жестких условиях (80—85°) действием спиртовой щелочи наряду с соединениями IV и V получается значительное количество ближе не изученных высококипящих продуктов.

Дегидрохлорированием тетрахлорбутена III действием едкого кали в дioxане при 85—90° удалось получить трихлорбутин IV с выходом 62,6%. Лучшие результаты (выход IV 60,9%) получили при дегидрохлорировании тетрахлорбутена III действием водного раствора едкого натра в присутствии катамина AB [1] при 105° с одновременной отгонкой продуктов реакции.

Дегидрохлорирование пентахлорбутана II действием водных растворов едкого натра в присутствии катамина AB при низких температурах происходит значительно медленнее, а при высоких протекает неизбежно, поэтому остановить реакцию на первой стадии и получить тетрахлорбутен с хорошим выходом затруднительно.

Нам удалось получить трихлорбутин с 52% путем одностадийного дегидрохлорирования пентахлорбутана II действием водного раствора едкого натра, взятого в избытке при 105—110° в присутствии катамина AB.

Отдельными опытами показано, что дихлорбутенин VI образуется не в результате дегидрохлорирования трихлорбутина IV, а является продуктом отщепления хлористого водорода от трихлорбутадиена V. При действии водного раствора едкого кали при 105—110° на IV и V трихлорбутин остался практически без изменения, а трихлорбутадиен V образовал значительное количество дихлорбутенина VI. Несмотря на

сравнительную легкость образования VI из трихлорбутадиена V получить его с хорошими выходами затруднительно из-за его полимеризации.

Хлорированием тетрахлорбутена III получен 1,1,2,2,3,3-гексахлорбутан XI (93,8%), который действием спиртовой щелочи легко (при 35—40°) отщепляет хлористый водород, превращаясь в 1,1,2,3,3-пентахлор-1-бутен (XII) (выход 86,6%). При дегидрохлорировании последнего двойным молярным количеством спиртовой щелочи при 80—85° 1, 1, 2, 3-тетрахлор-1,3-бутадиена (XIII) получилось всего 8,8%.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных смесей и идентификацию продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром; разделительной колонкой служили стальной капилляр с диаметром 3 мм и длиной 2 м, полиэтиленгликольсебацатат 5% на хромосорбе G, газ-носитель—гелий, 40—60 мл/мин, 120—160°. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в вазелиновом масле.

1,2,2,3,3-Пентахлорбутан (II). а) Через 159,5 г (1 моль) I (по ГЖХ смесь 85% *транс*- и 15% *цис*-формы) при перемешивании и охлаждении пропускали газообразный хлор так, чтобы температура не поднималась выше 70°, до почти полного реагирования взятого трихлорбутена I (по ГЖХ). Фракционированием реакционной смеси выделили 214,6 г 93,1% пентахлорбутана II, т. кип. 85—86°/10 мм, d_4^{20} 1,5270, n_D^{20} 1,5108, т. пл. 31°. Найдено %: Cl 76,49. $C_4H_2C_3Cl_5$. Вычислено %: Cl 77,0.

б) Аналогично из 159,5 г (1 моль) 2,3,3-трихлор-1-бутена получили 209,8 г (91,02%) пентахлорбутана II, т. кип. 85—86°/10 мм, n_D^{20} 1,5106, т. пл. 31°.

1,2,3,3-Тетрахлор-1-бутен (III). К раствору 30 г (0,75 моля) едкого натра, 0,2 г нитрозодифениламина в 50 мл этанола медленно прибавляли 115,3 г (0,5 моля) пентахлорбутана II, поддерживая температуру путем охлаждения 30—35°, смесь перемешивали 4 ч. Реакционную смесь разбавили водой, масляный слой отделили, высушили над хлористым кальцием. Выделенное масло по ГЖХ содержало 85,2% III, 0,7% IV, 2,1% V, 10,4% исходного II, следы VI и 1,6% высококипящих продуктов.

Трихлорбутадиен V в смеси идентифицирован по ГЖХ сравнением с эталонным соединением [1]. Соединения IV и VI оказались идентичными с полученными в нижеописанных опытах трихлорбутином IV и дихлорбутенином VI.

Высококипящие продукты ближе не изучены, вероятно, являются продуктами присоединения спирта к IV и VI. Ректификацией смеси выделено 79,2 г (81,6%) III, т. кип. 81—83°/30 мм, d_4^{20} 1,4396, n_D^{20} 1,5120. Найдено %: Cl 72,9. $C_4H_4Cl_4$. Вычислено %: Cl 73,2. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1568 (-CCl=CHCl). Выделено также 9,7 г исходного пентахлорбутана II, т. кип. 85—86°/10 мм, n_D^{20} 1,5108.

1,3,3-Трихлор-1-бутин (IV). а) К раствору 22,8 г (0,4 моля) порошкообразного едкого кали, 0,1 г нитрозодифениламина в 24 г диоксиана прибавили 38,8 г (0,2 моля) тетрахлорбутена III. Смесь интенсивно перемешивали, нагревали при 85—90° 3 ч. Образовавшиеся полимеры

(2,8 г) отделили, после чего реакционную смесь разбавили водой, масло отделили, сушили над CaCl_2 . По ГЖХ, выделенное масло (24 г) содержало ~0,5% VI, 84,2% IV, 1% V и 14,3% исходного III. Фракционированием смеси выделили 19,3 г (62,3%) IV, т. кип. 55–56°/50 мм, d_4^{20} 1,3025, n_D^{20} 1,4865. Найдено %: Cl 67,62. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3$. Вычислено %: Cl 67,6. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2260 ($\text{C}\equiv\text{CCl}$). Выделено также 2,1 г исходного III, т. кип. 82–83°/30 мм, n_D^{20} 1,5120. Остаток в колбе (~1,5 г) содержал смолистые продукты.

б) К раствору 16 г (0,4 моля) едкого натра, 0,25 г катамина АБ в 37 мл воды в присутствии 0,1 г нитрозодифениламина при перемешивании и нагревании при 105° прикапывали 38,8 г (0,2 моля) III, при этом продукты реакции одновременно отгоняли из реакционной среды (для полного удаления органики к концу опыта в реакционную колбу прибавили воду и отгонку продолжали). Из смеси отделили масло, сушили над CaCl_2 . Выделенное масло (28,8 г), по ГЖХ, содержало 72,9% IV, 27,1% исходного III, следы VI и V. Ректификацией выделили 19,2 г (60,9%) IV, т. кип. 55–56°/50 мм, n_D^{20} 1,4865, 7,5 г (19,3%) исходного III, т. кип. 82–83°/30 мм, n_D^{20} 1,5120. Из реакционной колбы выделили 5 г черного зернистого полимера.

в) Аналогично к раствору 32 г (0,8 моля) едкого натра, 0,4 г катамина АБ в 64 мл воды при перемешивании и нагревании при 105–110° прикапывали 46,1 г (0,2 моля) пентахлорбутана II. Полученное масло (25,2 г), по ГЖХ, содержало 69,2% IV, 13,7% III, 17,1% исходного II, следы VI и V. Ректификацией выделено 16,4 г (52,1%) IV, т. кип. 55–56°/50 мм, n_D^{20} 1,4862, 3,1 г (8%) III, т. кип. 82–83°/30 мм, n_D^{20} 1,5120; 4,4 г (т. кип. 85–86°/10 мм, n_D^{20} 1,5108) исходного II.

Из реакционной колбы после перегонки с водяным паром выделили 6,4 г полимерного продукта.

1,3-Дихлор-3-бутен-1-ин (VI). К 28,5 г (0,5 моля) едкого кали, 42,5 г воды, 0,5 г катамина АБ, 0,2 г нитрозодифениламина при перемешивании при 105–107° медленно (в течение 2,5 ч) прикапывали 31,5 г (0,2 моля) трихлорбутадиена V и одновременно через дефлегматор отгоняли продукты реакции. Отогнанное масло отделяли от воды, стабилизировали фентиазином и высушивали над CaCl_2 . Выделенное масло (22,8 г), по ГЖХ, содержало 28,8% VI и 71,2% исходного трихлорбутадиена V. Из реакционной колбы выделено 4,2 г смолистого продукта. Фракционировкой масла выделили 5,2 г (21,5%) VI, т. кип. 42–43°/85 мм, d_4^{20} 1,2366, n_D^{20} 1,5060. Найдено %: Cl 58,7. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 58,68. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (>C=C<), 2260 ($-\text{C}\equiv\text{CCl}$). Выделено также 15,1 г (47,9%) исходного V, т. кип. 52°/25 мм.

Дихлорбутенин—быстро полимеризующееся вещество, при стоянии без стабилизатора в течение нескольких минут полностью полимеризуется. Полимер при нагревании разлагается.

Действие водного раствора едкого кали на трихлорбутин IV в присутствии катамина АБ. Аналогично предыдущему к водному раствору (11,4 г) едкого кали в присутствии катамина АБ прибавляли 15,7 г

(0,1 моля) IV. В результате опыта выделено 14,2 г масла, которое, согласно ГЖХ, является практически неизменившимся исходным трихлорбутином IV.

1,1,2,2,3,3-Гексахлорбутан (XI). Через 58,2 г (0,3 моля) III пропустили газообразный хлор. После экзотермической реакции перемешивание при 60—70° продолжали почти до полного реагирования исходного III (по ГЖХ). Полученный продукт продували азотом и ректификацией выделили 74,6 г (93,8%) гексахлорбутана XI, т. кип. 105—107°/10 мм, d_4^{20} 1,6100, n_D^{20} 1,5320. Найдено %: Cl 80,10. $C_4H_4Cl_6$. Вычислено %: Cl 80,37.

1,1,2,3,3-Пентахлор-1-бутен (XII). К раствору 12 г (0,3 моля) едкого натра в 23 мл этилового спирта прикапывали 53 г (0,2 моля) гексахлорбутана XI и поддерживали температуру 40°, продолжали перемешивание в течение 5 ч. Реакционную смесь разбавили водой. Из масляного слоя после сушки над $CaCl_2$ и ректификацией выделили 39,6 г (86,6%) пентахлорбутена XII, т. кип. 80—81°/10 мм, d_4^{20} 1,5604, n_D^{20} 1,5330. Найдено %: Cl 77,45. $C_4H_3Cl_5$. Выделено %: Cl 77,68.

Действие спиртового раствора едкого кали на пентахлорбутен XII. Смесь 11,4 г (0,2 моля) едкого кали, 11,4 г этилового спирта, 22,85 г (0,1 моля) XII и 0,3 г нитрозодифениламина перемешивали при 80—85° 8 ч. Смесь разбавляли водой, отделившийся масляный слой, содержащий значительное количество смолистого продукта, отогнали с водяным паром. Из выделившегося масла (15,4 г) после сушки над $CaCl_2$ фракционировкой выделили 1,7 г (8,8%) XIII, т. кип. 64—66°/20 мм, n_D^{20} 1,5283 [2]; и 9,9 г (43,4%) исходного XII, т. кип. 80—81°/10 мм. После перегонки с водяным паром в колбе осталось 5,8 г смолистого продукта.

При попытке дегидрохлорировать тетрахлорбутадиен XIII в вышеуказанных условиях почти весь продукт осмолился.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Х. 1,2,2,3,3-ՊԵՆՏԱԽԼՈՐԲՈՒՏԱՆԻ ԴԵԶԻԴՐՈՐԵՐԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԸ
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ Ե Դ. Մ. ՄԻՐՅԱՆ

1,2,3,3-Տրիքլոր-2-բուտենի քլորացումից ստացված է 1,2,2,3,3-պենտաքլորբուտան և ուսումնասիրված է նրա դեհիդրոքլորացման կարգը: Ցույց է տրված, որ 1,2,2,3,3-պենտաքլորբուտանից հիմքերի ազդեցությամբ մեկ մոլեկուլ քլորաջրածնի պոկումը տեղի է ունենում բացառապես 1,2-դրոթյամբ, առաջացնելով 1,2,3,3-տետրաքլոր-1-բուտեն: Այս ռեակցիայի ժամանակ որպես կողմնակի արդյունքներ գոյանում են 1,3,3-տրիքլոր-1-բուտին, 1,2,3-տրիքլոր-1,3-բուտադիեն և 1,3-դիքլոր-2-բուտեն-1-ին, որոնք հանդիսանում են 1,2,3,3-տետրաքլոր-1-բուտենի հետագա դեհիդրոքլորացման արգասիք:

Հետորոշական դեհիդրոքլորացման ճանապարհով ստացված են՝ 1,2,3,3-տետրաքլոր-1-բուտեն, 1,3,3-տրիքլոր-1-բուտին և 1,3-դիքլոր-2-բուտեն-1-ին

(1,2,3-տրիքլոր-1,3-բուտադիենից) համապատասխանաբար 89, 62 և 41%
կլբերով:

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

X. THE DEHYDROCHLORINATION PRODUCTS OF 1,2,2,3,3-PENTACHLOROBUTANE AND SOME CONVERSIONS

R. A. KAZARIAN and G. M. MKRIAN

1,2,2,3,3-Pentachlorobutane is obtained by the chlorination of 1,2,3-trichloro-2-butene and the order of its dehydrochlorination has been studied.

It has been shown that the elimination of one molecule of hydrogen chloride from this compound by the action of alkalies takes place almost exclusively from 1,2-position yielding 1,2,3,3-trichloro-1-butene. 1,3,3-Trichloro-1-butyne, 1,2,3-trichloro-1,3-butadiene and 1,3-dichloro-2-buten-1-yne (from 1,2,3-trichloro-1,3-butadiene) are obtained as by products in the dehydrochlorination of 1,2,3,3-tetrachloro-1-butene. 1,2,3,3-Tetrachloro-1-butene, 1,3,3-trichloro-1-butyne and 1,3-dichloro-2-buten-1-yne are obtained as a result of a stepwise selective dehydrochlorination in yields of 89; 62 and 41% respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Казарян, Э. Е. Капланян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
2. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).

Армянский химический журнал, т. 35, № 1, стр. 727—732 (1982 г.)

УДК 547.1+547.37+547.320

р-ЭЛЕКТРОННЫЙ ЭФФЕКТ СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ В РЕАКЦИЯХ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

ВЫСОКАЯ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ НХ
В АЛЛИЛЬНЫХ СИСТЕМАХ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ р-ЭФФЕКТОМ
СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ

А. А. ГЕВОРКЯН, С. М. КОСЯН и А. С. АРАКЕЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 XI 1980

Показано, что аллильные соединения I при отщеплении НХ преимущественно образуют менее замещенные 1,3-диены. Для объяснения привлечен р-эффект соседней группы.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Согласно общепринятым представлениям, в реакциях элиминирования алкилгалогениды преимущественно образуют термодинамически,