

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XI. ПРОДУКТЫ ДЕХЛОРИРОВАНИЯ 1,2,3-ТРИХЛОР-2-БУТЕНА

Р. А. КАЗАРЯН, Э. Е. КАПЛЯНЯН и Г. М. МКРЯН

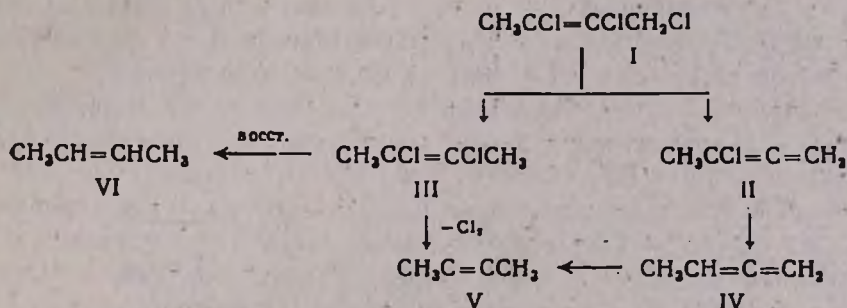
Научно-производственное объединение «Найрят», Ереван

Поступило 15 VI 1981

Как известно, одним из лучших методов получения алленов является дехлорирование соответствующих предельных и непредельных полигалогенидов действием цинковой пыли в этиловом спирте [1].

С целью получения 3-хлор-1,2-бутадиена (хлорметилаллена) (II) мы подвергли дехлорированию 1,2,3-трихлор-2-бутен (I) указанным реагентом в различных спиртах (метиловый, этиловый спирты и этиленгликоль). Оказалось, что действие цинковой пыли на трихлорбутен I даже при сравнительно низких температурах (в метаноле или этаноле) приводит к сложной смеси продуктов II—V и двум высококипящим неидентифицированным продуктам вследствие имеющей место одновременно реакции отщепления (дехлорирование) и замещения атомов хлора водородом (восстановление).

Показано, что при действии избытка цинка в метаноле при 30—35° в течение 4 ч, согласно ГЖХ, указанные соединения (II—VIII) получают в процентных соотношениях 50,5:18:11,2:11:1,5:2,3:5,5.



Фракционированием смеси удалось выделить в индивидуальном виде первичные продукты реакции: 3-хлор-1,2-бутадиен (II) и *транс*-2,3-дихлор-2-бутен (*транс*-III) с 42,1 и 8% выходами, соответственно. Смесь углеводородов IV—VI выделена с выходом 22%.

При проведении реакции с одновременной отгонкой продуктов реакции из реакционной среды при повышенных температурах (при 165—170° в этиленгликоле) выходы 3-хлор-1,2-бутадиена (II) и *транс*-2,3-дихлор-2-бутена (*транс*-III) резко снижаются, тогда как выход смеси углеводородов IV—VI повышается до 64%.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных смесей и идентификацию продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром, колонка 2,5 м×3 мм, карбовакс 20М (5%), апизон К (5%) на целите 545. Газ-носитель (гелий) 30—40 мл/мин, 50—70°.

3-Хлор-1,2-бутадиен (II) и транс-2,3-дихлор-2-бутен (III). В колбу, снабженную обратным холодильником, охлажденную смесью ацетона и твердой углекислоты, помещали 32 г (0,5 г-ат) цинковой пыли в 40 мл метанола и при перемешивании при 34—40° прикапывали (в течение 1 ч) 39,4 г (0,25 моля) транс-1,2,3-трихлор-2-бутена (транс-1), полученного по [2]. Перемешивание при этой температуре продолжали 4 ч, после чего добавили 100 мл холодного раствора 5% соляной кислоты. Выделенное масло (17,9 г), согласно ГЖХ, содержало 1,5% VI, 11,2% IV, 11% V, 50,5% II, 18% транс-III и два неидентифицированных вещества. Соединения II—VI в смеси идентифицированы по ГЖХ сравнением с эталонными соединениями, полученными по [3—7].

Из смеси отогнали легкокипящие соединения, которые собрали в змеевике. При этом получено 3 г (~22%) смеси углеводородов IV—VI. Фракционированием остатка выделили 9,3 г (42,1%) II, т. кип. 66—69°/680 мм, n_D^{20} 1,4562 (по [3], т. кип. 66,5—67,5°/680 мм, n_D^{20} 1,4568), ИК спектр, ν , см⁻¹: 1965 (>C=C=C<); 2,5 г (8%) транс-III, т. кип. 97—99°/680 мм, n_D^{20} 1,4555 (по [4], т. кип. 100—101°/750 мм, n_D^{25} 1,4550), ИК спектр, ν , см⁻¹: 1620 (>C=C<); и 1,04 г высококипящих продуктов.

Аналогично из 39,4 г (0,25 моля) трихлорбутена транс-1, 19,5 г (0,3 г-ат) цинковой пыли в 40 мл метанола получено 1,5 г (11,2%) смеси углеводородов IV—VI, 8 г (36,2%) хлорбутадиена II, 4,2 г (13,4%) дихлорбутена транс-III и 7,2 г (18,1%) исходного транс-1.

Получение смеси 1,2-бутадиена (IV) и 2-бутина (V). В колбе, снабженной обратным холодильником, соединенным со змеевиком, охлажденным до -5+—10°, к смеси 48 г (0,75 г-ат) цинковой пыли и 40 мм этиленгликоля при перемешивании при 165—170° по каплям прибавляли 47,8 г (0,3 моля) трихлорбутена транс-1. При этом в обратный холодильник подавали воду с температурой 20°, перемешивание и нагревание продолжали до прекращения выделения углеводородов, после чего обратный холодильник заменяли нисходящим и отгоняли высококипящие продукты. В результате в змеевике собрано 10,5 г смеси углеводородов IV—VI, содержащей (ГЖХ) 60,7% (6,4 г) IV, 36,7% (3,85 г) V, 2,4% (0,25 г) VI. Выходы IV—VI 39,5; 23,7; 1,5%; соответственно. Общий выход углеводородов ~64%. Фракционированием высококипящих продуктов (5,1 г) выделили 2,4 г (9,1%) II, т. кип. 66—69°/680 мм, n_D^{20} 1,4562; 2,2 г (5,6%) транс-III, т. кип. 97—99°/680 мм, n_D^{25} 1,4555.

Через 30 мм ССl₄ пропускали 7 г смеси углеводородов IV—VI из конденсата в змеевике и одновременно при температуре 0° прикапывали бром до прекращения обесцвечивания раствора. После удаления ССl₄ фракционировкой остатка выделили: 1,45 г транс-III, т. кип.

142—144°/680 мм, n_D^{20} 1,5260 (по [8], т. кип. 153—155°/760 мм, n_D^{20} 1,5252); 0,6 г 2,3-дибромбутана, т. кип. 76,5°/50 мм, n_D^{20} 1,5140 (по [9], т. кип. 75,5—76,5°/50 мм, n_D^{25} 1,5126); 5,42 г 2,3-дибром-1-бутена, т. кип. 72—74°/20 мм, n_D^{20} 1,5460 (по [5], т. кип. 75°/25 мм, n_D^{20} 1,5464); 2,5 г 1,2,2,3-тетрабромбутана, т. кип. 124—125°/14 мм, n_D^{20} 1,6070 (по [5], т. кип. 97,5°/7 мм, n_D^{20} 1,6070).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Густавсон, ЖРХО, 20, 615 (1888); Г. Г. Густавсон, Н. Я. Демьянов, ЖВХО, 20, 625 (1888).
2. Р. А. Казарян, Э. Е. Капелян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
3. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Г. Б. Арсенян, Э. А. Аветисян, В. Ф. Журба, А. А. Назарян, ЖОрХ, 7, 2466 (1971).
4. Д. В. Тищенко, А. Н. Чурбаков, ЖОХ, 6, 1553 (1936).
5. C. D. Hurd, R. N. Meinert, I. Am. Chem. Soc., 53, 289 (1931).
6. D. W. Yost, D. W. Osborne, C. S. Garner, J. Am. Chem. Soc., 63, 3492 (1941).
7. W. G. Young, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., 52, 1964 (1930).
8. K. Grtssbaum, J. Bruggemann, Chem. Ber., 105, 3633 (1972).
9. H. L. Georing, D. W. Larsen, J. Am. Chem. Soc., 81, 5937 (1959).