

В смеси продуктов термического расщепления соли обнаружено небольшое количество V и 3-хлор-3-бутен-2-она (VII) (5 и 4,3%, соответственно), образование которых можно объяснить частичным гидролизом IV в V влагой воздуха и его дальнейшим превращением в VII.

Правильность этого предположения нами доказана экспериментально.

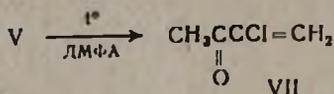


Таблица 1

Хлорирование 1,3-дихлор-2-бутена (I) в ДМФА  
(1 : хлор : ДМФА, 1 : 1 : 4)

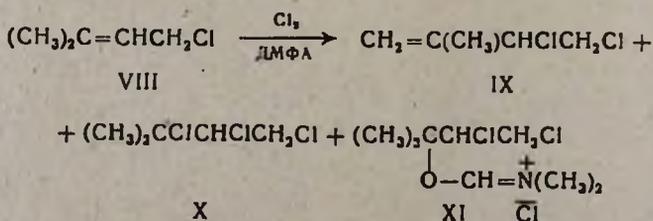
Температура реакции, С	Выход продуктов реакции, %		
	V*	II	III
+ 5 ÷ +10	19	21	51
- 5 ÷ 0	28	24	35
-20 ÷ -15	29	27	30
-30 ÷ -25	34	25	32
-40 ÷ -35	39	18	29
-40 ÷ -35**	51	24	18

\* Продукт гидролиза IV.

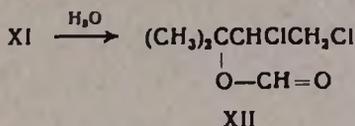
\*\* Хлорирующий агент—комплекс ДМФА с хлором.

Изучено также хлорирование 1-хлор-3-метил-2-бутена (VIII) (табл. 2). Показано, что в неполярной среде (CCl<sub>4</sub>) в интервале -30 ÷ +20° в присутствии свободнорадикальных ингибиторов имеет место только аномальное присоединение с образованием 3,4-дихлор-2-метил-1-бутена (IX), в присутствии же каталитических добавок ДМФА в CCl<sub>4</sub> в интервале ±20° продукт аддитивного присоединения—1,2,3-трихлор-3-метилбутан (X), получается лишь с выходом 10,5%.

При осуществлении хлорирования в растворе ДМФА установлено, что наряду с IX и X образуется продукт сопряженного хлорирования—хлористый N,N-диметил-3-(1,2-дихлор-3-метилбутаноксиметил)имоний (XI).



Выход и строение XI определяли по продукту его гидролиза—3-формокси-3-метил-1,2-дихлорбутану (XII).



При гидролизе иммониевой соли наряду с XII получается 5—9% 2-формокси-3-метил-1,3-дихлорбутана (XIII), образующегося в результате сопряженного хлорирования продукта перегруппировки VIII—3-хлор-3-метил-2-бутена (XIV), являющегося неизбежной примесью в исходном VIII (7—8%) [3].

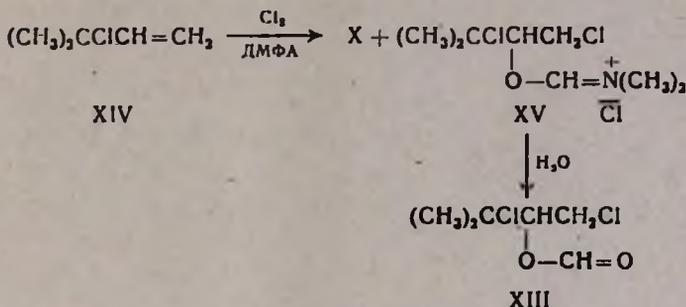


Таблица 2

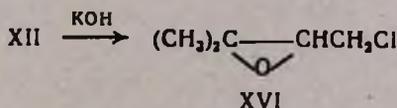
Хлорирование 1-хлор-3-метил-2-бутена (VIII) в ДМФА (VIII : хлор : ДМФА, 1 : 1 : 4)

Температура, °C	Выход продуктов реакции, %			
	XII*	XIII*	IX	X
+ 5 ÷ +10	18	6	34	20
- 5 ÷ 0	19	5	33	20
-15 ÷ -10	20	4	40	22
-35 ÷ -30	20	5	49	17
-40 ÷ -35**	22	6	55	11

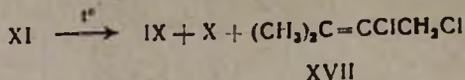
\* Продукты гидролиза XI и XV.

\*\* Хлорирующий агент—комплекс ДМФА с хлором.

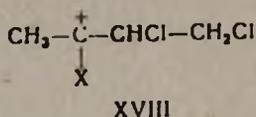
Действием едкого кали на XII получен 1-хлор-2,3-эпокси-3-метилбутан (XVI) с 84% выходом.



Термическое расщепление иммониевой соли XI приводит, согласно ГЖХ, к IX, X и 1,2-дихлор-3-метил-2-бутену (XVII) в соотношении 42 : 9 : 49.



Сравнение результатов хлорирования I, VIII и термического разложения IV, XII, приводящего во всех случаях к образованию смеси хлоридов с преобладанием продуктов аномального присоединения, даёт основание предположить, что обе реакции протекают через промежуточное образование карбкатионов (XVIII)



где X = Cl или CH<sub>3</sub>

которые, согласно механизму Ингольда---Тищенко [4], в конечном счете приводят к продуктам как аномального, так и аддитивного хлорирования. Различие составов полученных продуктов при хлорировании I, VIII и термическом расщеплении можно объяснить различными условиями стабилизации вышеуказанных карбкатионов.

### Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на хроматографе «Цвет-102» с детектором по теплопроводности, газ-носитель—гелий, скорость 60—65 мл/мин, l = 3000 мм, d = 3 мм. Насадка: 4% аллезон L и 4% карбовакс 20М на целите 545. ИК спектры сняты на приборе ИКС-22, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60».

а) Хлорирование 1,3-дихлор-2-бутена (I) в ДМФА. В раствор 62,5 г (0,5 моля) I и 146 г (2 моля) ДМФА при —40÷—35° пропускали 35,5 г (0,5 моля) хлора в течение 1,5 ч. Реакционную смесь разбавляли охлажденным до —10° сухим эфиром до полного высаждения иммониевой соли IV. Наряду с IV высаживался и гидрохлорид ДМФА [5] (хлористый водород образуется при получении II). Для определения выхода IV смесь солей растворяли в охлажденной воде, т. е. гидролизовали IV в соответствующий кетон, который затем отделяли от водного слоя. Водный слой экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl<sub>2</sub>. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 25,8 г (39,5%) V с т. кип. 53—55°/15 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4650 [6]. Эфирный раствор, полученный после высаждения иммониевой соли, дважды промывали водой, сушили над CaCl<sub>2</sub> и отгоняли эфир. Получено 12 г (18,4%) II с т. кип. 75—76°/42 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4913 [7]; 19,2 г (29,3%) III с т. кип. 92—95°/42 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4971 [7].

б) Хлорирование I комплексом ДМФА с хлором. В 73 г (1 моль) ДМФА при —40÷—35° подавали 17,6 г (0,25 моля) хлора в течение 45 мин, затем полученный раствор [2] при помощи охлаждаемой капельной воронки подавали при —40÷—35° в смесь 31,2 г (0,25 моля) I и 73 г (1 моль) ДМФА. Реакционную смесь обрабатывали аналогично

предыдущему. Получено 18,1 г (51,3%) V с т. кип. 53—55°/15 мм, 9,5 г (23,8%) II с т. кип. 75—76°/42 мм и 8,7 г (17,7%) III с т. кип. 92—95°/42 мм.

в) Термическое расщепление IV. 88,7 г (0,33 моля) IV (содержание соли определяли по количеству продукта гидролиза) нагревали при 85—90° 1 ч. Реакционную смесь сливали в воду, органический слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl<sub>2</sub>. После удаления эфира получено 58,3 г смеси, которая по ГЖХ, содержит 38,4% II, 11% *цис*- и 0,7% *транс*-VI, 40,6% III, 5% V и 4,3% VII.

г) Получение VII. Смесь 8 г (0,056 моля) V и 29,2 г (0,2 моля) ДМФА нагревали при 85—90° 1 ч. После 2-кратной промывки водой и экстрагирования водного слоя эфиром получено 1,9 г (35%) VII с т. кип. 46—46,5°/50 мм;  $n_D^{20}$  1,4560;  $d_4^{20}$  1,1283 [8], а также 3,4 г (63%) непрореагировавшего V.

д) Хлорирование 1-хлор-3-метил-2-бутена (VIII) в присутствии свободнорадикального ингибитора (трет-бутилпирокатехина). В смесь 52,2 г (0,5 моля) VIII, 1,3 г (2%) трет-бутилпирокатехина и 154 г (1 моль) CCl<sub>4</sub> при +10° подавали 35,5 г (0,5 моля) хлора в течение 5 ч. После удаления растворителя получили 67,3 г (96,7%) IX с т. кип. 63—64°/50 мм;  $n_D^{20}$  1,4713;  $d_4^{20}$  1,1256 [9].

В интервале -30÷+20° выход IX также не ниже 90%, добавка ингибитора—гидрохинона, приводит к аналогичным результатам.

е) Хлорирование VIII в CCl<sub>4</sub> в присутствии каталитических количеств ДМФА. В раствор, содержащий 23 г (0,2 моля) VIII, 154 г (1 моль) CCl<sub>4</sub> и 0,5 г (3%) ДМФА, пропускали 16 г (0,2 моля) хлора в течение 30 мин. Смесь дважды обрабатывали водой и отгоняли CCl<sub>4</sub>. Получено 33,2 г сырца, который, согласно ГЖХ, содержит IX и X в соотношении 88:10,5

ж) Хлорирование VIII в растворе ДМФА. В 52,2 г (0,5 моля) VIII и 146 г (2 моля) ДМФА при -35÷-30° подавали 35,5 г (0,5 моля) хлора в течение 1,5 ч. Реакционную смесь обрабатывали аналогично (а), гидрохлорид ДМФА и соль XI растворяли в воде, отделяли XII, по которому определяли выход XI. Получено 32,5 г (49%) IX с т. кип. 63—64°/50 мм;  $n_D^{20}$  1,4712 [9], 11,6 г (17,5%) X с т. кип. 76,5°/20 мм;  $n_D^{20}$  1,4748 [9], а также 14,1 г (21,3%) XII с т. кип. 69,5—71°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,4700;  $d_4^{20}$  1,2648. Найдено %: С 38,52; Н 5,91; Cl 38,76. C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено %: С 38,9, Н 5,5; Cl 38,3. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1750 (C=O), 1160 (R—O—C).

з) Хлорирование VIII комплексом ДМФА с хлором. Аналогично (б) в 73 г (1 моль) ДМФА при -40÷-35° пропускали 17,6 г (0,25 моля) хлора. Полученный комплекс [2] при такой же температуре прикапывали в раствор 26,1 г (0,25 моля) VIII в 73 г (1 моль) ДМФА. Получено 15,9 г (55%) IX, 4,9 г (11,2%) X и 10,3 г (22,3%) XI.

и) Получение 1-хлор-2,3-эпокси-3-метилбутана (XVI). К 12,3 г (0,22 моля) 20% водного раствора КОН прикапывали 37 г (0,2 моля) XII. Смесь перемешивали при -40—45° 1 ч. Органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром и сушили над CaCl<sub>2</sub>. После отгонки

эфира остаток перегоняли. Получено 20,2 г (84%) XVI с т. кип. 118—120°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,4340;  $d_4^{20}$  1,0447. Найдено %: С 51,17; Н 7,75; Cl 28,86.  $C_6H_9ClO$ . Вычислено %: С 49,7; Н 7,4; Cl 29,4. Эпоксидному молекулу в ИК спектре соответствуют поглощения в области 1150 и 1280  $cm^{-1}$ , в ПМР спектре XVI наблюдаются дублет от  $-CH_3$  в области 1,28 м. д. и сигналы от  $-CH-$  и  $-CH_2-$  в области 2,9—3,45 м. д.

к) Термическое расщепление XI. 51,8 г (0,28 моля) XI нагревали при 110—115° 40—45 мин, реакционную смесь обрабатывали аналогично (в). Получили 40,2 г сырья, который, согласно ГЖХ, содержит хлориды IX, X и XVIII в соотношении 42 : 9 : 49. XVIII получен по [10].

## ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ ԶԱՌԳԵՆԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

I. 1,3-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ԵՎ 1-ՔԼՈՐ-3-ՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Գ. Գ. ՄԱՐՅԱՆ, Ս. Կ. ԱԿՈՊՅԱՆ ԵՎ Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,3դիքլոր-2-բուտենի քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում (ԴՄՖԱ) և 1-քլոր-3-մեթիլ-2-բուտենինը՝ ԴՄՖԱ-ում և  $CCl_4$ -ում (կատալիտիկ քանակությամբ ազատ ռադիկալային ինհիբիտորի կամ ԴՄՖԱ-ի առկայությամբ): Ցույց է տրված, որ ԴՄՖԱ-ում քլորացման ժամանակ քլորի ադիտիվ և անոմալ միացման արգասիքների հետ միասին առաջանում են նաև զուգորդված քլորացման արգասիքներ: Ուսումնասիրված են ստացված զուգորդված քլորացման արգասիքների որոշ փոխարկումները:

## INVESTIGATION OF LIQUID-PHASE HALOGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS

I. LIQUID-PHASE CHLORINATION OF 1,3-DICHLORO-2-BUTENE AND 1-CHLORO-3-METHYL-2-BUTENE

G. G. MKRIAN, S. K. AKOPIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The chlorination of 1,3-dichloro-2-butene in dimethylformamide (DMFA) and 1-chloro-3-methyl-2-butene in DMFA and  $CCl_4$  (in the presence of catalytic amounts of free-radical inhibitor or DMFA) has been studied. It has been shown that on chlorination in DMFA conjugated chlorination products are formed together with chlorine abnormal and additive addition products. Some conversions of the conjugated chlorination products have been investigated.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Գ. Մկրյան, Յ. Ե. Կալանյան, Գ. Մ. Մկրյան, *ЖОрХ*, 17, 1975 (1981).
2. Ս. Կ. Ակոպյան, Վ. Ա. Ստրոսյան, Ս. Մ. Միրակյան, Գ. Գ. Մարտիրոսյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 34, 28 (1981).
3. Կ. Redecker, W. Vogt, *Пат.* ФРГ № 2538636 (1978).
4. Ի. Վ. Բոдриков, Յ. Ս. Տյոպան, *Усп. քիմ.*, 35, 853 (1966).
5. Paul Ram Chand, B. R. Streenathan, *Ind. J. Chem.*, 9, 382 (1966).
6. J. G. Farber, *Ind.* Пат. США № 2173066 (1938).
7. W. H. Carothers, C. J. Berchet, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1628 (1933).
8. Ա. Ա. Ստրոսյան, *ЖОХ*, 10, 824 (1940).
9. A. J. Ultee, *Rec. Trav. Chim.*, 68, 125 (1949).
10. Ք. Ա. Կազարյան, Յ. Ե. Կալանյան, Գ. Մ. Մկրյան, *ЖОрХ*, 12, 1665 (1976).