

ԶՆԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ
ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

III. ՋՐԱՆՈՒԾ ՊԱՆԴՐԻՈՒՄԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԱՌԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ
ՍՏԻՐՈՒԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՋՐՈՒՄ

Գ. Ա. ԶՈՒԽԱՋՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈՒՆՎ, Ն. Ա. ԲԱՆՈՒՇԻՆԱ և Լ. Ն. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Հետազոտվել է ջրայուծ պալադիումի ֆոսֆինային կոմպլեքսի և տարբեր հավելույթների առկայությանը ստիրոլի կատալիտիկ օքսիդացումը ջրում: Ցույց է տրված, որ պրոցեսն ընթանում է ընտրողական և բերում է հիմնականում ացետոֆենոնի առաջացմանը:

CATALYTIC CONVERSIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS
IN AQUEOUS MEDIA

III. CATALYTIC OXIDATION OF STYRENE IN AQUEOUS SOLUTIONS
IN THE PRESENCE OF WATER-SOLUBLE PALLADIUM COMPLEXES

G. A. CHUKHAJIAN, V. P. KUKOLEV, N. A. BAILYSHINA
and L. N. MELKONIAN

The catalytic oxidation of styrene in water in the presence of a water-soluble phosphine complex of palladium and various additives has been studied.

The process has been shown to proceed selectively leading mainly to acetophenone formation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Hafner, R. Jilza, J. Seidmeyer, J. Smitt, Chem. Ber., 95, 1575 (1962).
2. РЖХ I (II) 1981 1Н110П.
3. Л. М. Захарова, М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, Л. А. Кацман, Изв. АН СССР, сер. хим., 3, 700 (1970).
4. Г. А. Чухаджян, Т. С. Элбакян, Л. И. Саградян, Арм. хим. ж., 34, 163 (1981).

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 369—375 (1982 г.).

УДК 547.513.4.322±542.944.1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ
НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

II. ПОВЕДЕНИЕ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ У ДВОЙНОЙ СВЯЗИ
2-БУТЕНОВ ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

Г. Г. МКРЯН, С. К. АКОПЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 28 VII 1981

Изучено жидкофазное низкотемпературное хлорирование 2-хлор-, 1,2-дихлор- и 2,3-дихлор-2-бутенов в диметилформамиде. Показано, что во всех случаях наряду с продуктами аномального и аддитивного присоединения хлора образуются продукты сопряженного хлорирования—иммониевые соли. Полученные соли гидролизуются в хлоркетоны и формоксипроизводные. Исследовано термическое расщепление солей.

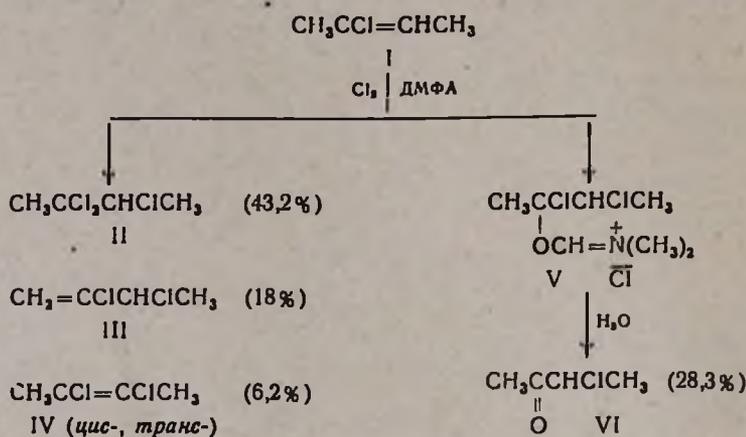
Библ. ссылок 13.

При хлорировании 1,3-дихлор-2-бутена в диметилформамиде (ДМФА) [1] нами было установлено, что наряду с продуктами аддитивного и аномального присоединения хлора образуется также продукт сопряженного хлорирования, гидролиз которого приводит к 3,4-дихлорбутан-2-ону.

В продолжение этих исследований нами изучено хлорирование 2-хлор-, 1,2-дихлор- и 2,3-дихлор-2-бутенов в ДМФА.

Известно [2], что при хлорировании 2-хлор-2-бутена (I) при 0° образуются 2,2,3-трихлорбутан (II) и 2,3-дихлор-1-бутен (III) в соотношении ~1:1.

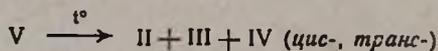
Нами установлено, что при хлорировании I (смесь изомеров) в ДМФА при -40÷-35° (молярное соотношение I:Cl₂:ДМФА 1:1:4) наряду с II и III образуются также 2,3-дихлор-2-бутен (IV) и хлористый N,N-диметил(1,2-дихлор-1-метилпропoxсиметил)ениммоний (V). О выходе V из-за его большой гигроскопичности судили по продукту гидролиза—3-хлорбутан-2-ону (VI).



В реакционной смеси обнаружены и следы продуктов дальнейшего хлорирования III.

Показано, что с повышением температуры реакции до 10—15° дальнейшее хлорирование III протекает в значительной степени, а использование комплекса ДМФА·Cl₂ [3] в качестве хлорирующего агента не приводит к существенному увеличению выхода V.

Термическое расщепление V при 90° привело к смеси II, III и IV (цис-, транс-) в соотношении 10,5:63:26,5 (цис-14; транс—12,5) (по ГЖХ).



Согласно [4, 5], хлорирование 1,2-(VII) и 2,3-(IV) дихлор-2-бутенов приводит только к продуктам аддитивного присоединения хлора—соответствующим тетрахлорбутанам (VIII и XV).

При хлорировании VII (смесь изомеров) в ДМФА при -40÷-35° (молярное соотношение VII:Cl₂:ДМФА 1:1:4), помимо VIII, образуются также 1,2,3-трихлор-1-бутен (цис-, транс-) (IX) и продукты сопряженного хлорирования—хлористый N,N-диметил-3-(1,2,2-трихлорбу-

хлорбутан (VIII), общий выход этих хлоридов, согласно ГЖХ, составляет 9,8%. VIII, IX и X идентифицировали в смеси методом ГЖХ, VIII получен по [4], IX по [7], а X по [8].

б. Получение 3-хлорбутан-2-она (VI). В раствор 40 г (0,44 моля) I в 124,1 г (1,7 моля) ДМФА при $-40 \div -35$ пропускали 31 г (0,44 моля) хлора со скоростью 12,5 л/ч, смесь перемешивали еще 1 ч, затем многократно обрабатывали охлажденным (до -10°) эфиром, при этом вместе с V высаждался и гидрохлорид ДМФА [9]. Смесь солей обрабатывали водой, отделяли органический слой, а водный экстрагировали эфиром. Объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl_2 . После отгонки эфира получили 11,8 г (24,3%, считая на исх. I) VI с т. кип. $111-112^\circ/680$ мм, n_D^{20} 1,4226 [6].

в. Термическое расщепление V. 18,6 г (0,08 моля) V (содержание соли определяли по количеству продукта гидролиза) нагревали при $85-90^\circ$ 40 мин. Реакционную смесь обрабатывали водой, отделяли органический слой, водный экстрагировали эфиром, объединенные экстракты сушили над CaCl_2 . После отгонки эфира получили 9,2 г смеси, которая по ГЖХ содержит 10,5% II, 63% III, 26,5% (цис-14, транс-12,5) IV.

г. Хлорирование 1,2-дихлор-2-бутена (VII) в ДМФА. В 12,5 г (0,1 моля) VII (смесь транс-, цис-, 3 : 7, т. кип. $128-131^\circ/680$ мм) и 29,2 г (0,4 моля) ДМФА при $-40 \div -35^\circ$ подавали 7,1 г (0,1 моля) хлора со скоростью 12,5 л/ч. Реакционную смесь перемешивали еще 1,5 ч и обрабатывали аналогично а. Получили 15,3 г смеси хлоридов, содержащей, согласно ГЖХ, помимо 29,6% исходного VII, также 1,2,2,3-тетрахлорбутан (VIII), 1,2,3-трихлор-1-бутен (цис-, транс-) (IX), 1,2,3-трихлор-2-бутен (X), 2-формокси-3,3,4-трихлорбутан (XIII) и 1,3-дихлор-2-бутан-2-он (XIV) в весовых процентных соотношениях 22 : 14,5 (цис-12,5, транс-2) : 0,5 : 14,5 : 12,7.

Все соединения, кроме XII (см. е), идентифицированы методом ГЖХ, сравнением с эталонными соединениями, полученными по известным методикам (VIII, IX и X см. а), а XIV—по [10].

Аналогично 12,5 г (0,1 моля) VII хлорировали при $0 \div 5^\circ$. Получили 15 г смеси, содержащей, помимо 31% VII, также VIII, IX, X, XIII и XIV в весовых процентных соотношениях 27 : 13,2 (цис-11,5 транс-1,7) : 0,5 : 10,2 : 10.

д. Хлорирование VII комплексом ДМФА- Cl_2 . В 27 г (0,4 моля) ДМФА при $-45 \div -40^\circ$ подавали 7,1 г (0,1 моля) хлора со скоростью 12,5 л/ч. Полученный раствор [3] с помощью охлаждаемой капельной воронки прикапывали при $-40 \div -35^\circ$ в смесь 12,5 г (0,1 моля) VII и 27 г (0,4 моля) ДМФА, затем перемешивали 1,5 ч и обрабатывали аналогично а. Получили 15,2 г смеси, содержащей, кроме 28% VII, также VIII, IX, X, XIII и XIV в весовых процентных соотношениях 11,4 : 16,3 (цис-14, транс-2,3) : 0,4 : 21 : 17,5.

е. Получение 2-формокси-3,3,4-трихлорбутана (XIV) и 1,3-дихлорбутан-2-она (XV). В раствор 50 г (0,4 моля) VII в 109 г (1,5 моля) ДМФА пропускали 28,4 г (0,4 моля) хлора при $-40 \div -35^\circ$ со скоростью 12,5 л/ч. Смесь перемешивали еще 1,5 ч и обрабатывали аналогично б. Получили 26,4 г смеси, из которой фракционированием выделили 10,5 г (18,6%) XIV

с т. кип. 57—59°/10 мм, n_D^{20} 1,4650 [9], и 15,8 г (19,3%) XIII с т. кип. 69—70°/8 мм, n_D^{20} 1,4790, d_4^{20} 1,3507. Найдено %: С 12,25; Н 7,37; Cl 18,4. $C_2H_2Cl_2O_2$. Вычислено %: С 12,09; Н 7,7; Cl 17,9. ИК спектр, cm^{-1} : 1170 (C=O), 1735 (C=O). ПМР спектр XIII, δ , м. д.: 1,5 (CH₂); 3,9—4,0 (CH₂), 7,8 (—CH=O) (растворитель CCl₄, эталон ТМС). Наличие стереоизомеров XIII нами пока не доказано.

ж. Хлорирование 2,3-дихлор-2-бутена (IV) в ДМФА. Транс-IV. В раствор 12,5 г (0,1 моля) транс-IV (т. кип. 97—99°/680 мм) и 29,2 г (0,4 моля) ДМФА при —5÷0° подавали 7,1 г (0,1 моля) хлора со скоростью 12,5 л/ч. Смесь перемешивали еще 2 ч и обрабатывали аналогично а. Получили 14,5 г смеси, которая, согласно ГЖХ, содержит, помимо 28% транс-IV, также 2,2,3,3-тетрахлорбутан (XV), 2,3,3-трихлор-1-бутен (XVI), 3,3-дихлорбутан-2-он (XIX), 1,2,2,3,3-пентахлорбутан (XVII) и 1,2,3-трихлор-2-бутен (цис-, транс-) в весовых процентных соотношениях 12,7 : 4,4 : 50,3 : 0,3 : 2,5 (цис-1, транс-1,5). XV, XVI и XIX идентифицированы в смеси методом ГЖХ, сравнением с эталонными соединениями, полученными по методикам [11—13], соответственно. XVII получен хлорированием X [8].

з. Цис-IV. Аналогично ж из 12,5 г (0,1 моля) цис IV (т. кип. 120—122°/680 мм) получили 13,8 г смеси, содержащей, кроме 36,7% цис-IV, также XV, XVI, XIX, XVII и X в весовых процентных соотношениях 16,8 : 2,5 : 29 : 2,2 : 1,2 (цис-0,5; транс-0,7).

и. Получение 3,3-дихлорбутан-2-она (XIX). В смесь 37,5 г (0,33 моля) IV (смесь цис-, транс-, 1 : 2 с т. кип. 96—122°/680 мм) и 87,6 г (1,2 моля) ДМФА пропускали 28,4 г (0,4 моля) хлора при —5÷0° со скоростью 12,5 л/ч. Смесь перемешивали еще 2 ч и обрабатывали аналогично б. Получили 14,6 г (34,5%) XIX с т. кип. 43—44°/100 мм, n_D^{20} 1,4352 [13].

к. Хлорирование смеси изомеров IV. В 12,5 г (0,1 моля) смеси изомеров IV и 29,4 г (0,4 моля) ДМФА при —5÷0° пропускали 10,6 г (0,15 моля) хлора со скоростью 12,5 л/ч. Смесь перемешивали еще 2 ч и обрабатывали по а. Получили 15,2 г смеси, содержащей, кроме 2,4% IV, также XV, XVI, XIX, XVII и X в весовых процентных соотношениях 19,4 : 8,5 : 36,8 : 17,4 : 3,2 (цис-1,2, транс-2).

л. Термическое расщепление XVIII. 28,5 г (0,11 моля) XVIII (содержание соли определяли по количеству XIX) нагревали при 95—100° 40 мин. Обрабатывали аналогично в. Получили 17,8 г смеси, содержащей по ГЖХ, 46% XV, 36% XVI, 10,5% цис- и 8,5% транс- X.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ ՀԱՆՈԳՆԱՑՄԱՆ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

II. ԿՐԿԱԿԻ ԿԱԳԻ ՄՈՏ ՔՆՐՈՎ ՏԵՂԱՎԱՎԱԾ ԲՈՏԵՆՆԵՐԻ ՎԱՐՔԸ
ԴԻՏԵԹԻՆՈՐՄԱՄԻՈՒՄ ՔՆՐԱՑՆԵՒՄ

Գ. Գ. ՄԿՐՑԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՐՑԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2-քլոր-1,2-դիքլոր-2,3-դիքլոր-2-բուտենների հեղուկաֆազ, ցածրջերմաստիճանային քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում: Ցույց է տրվել, որ բոլոր դեպքերում, քլորի միացման անոմալ և ադիտիվ արդյունք-

ների հետ մեկտեղ առաջանում են նաև զուգորդված քլորացման արդյունքներ՝
իմոնիումային աղեր:

Ստացված աղերը հիդրոլիզվել են համապատասխան քլորկետոնների
և ֆորմօքսիածանցյալների: Ուսումնասիրված է նաև այդ աղերի թերմիկ ճեղ-
քումը:

INVESTIGATION OF THE LIQUID-PHASE HALOGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS

II. THE BEHAVIOUR IN THE CHLORINATION OF BUTENES CHLOROSUBSTITUTED AT THE DOUBLE BONDS IN DIMETHYLFORMAMIDE

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

The low-temperature liquid-phase chlorination of 2-chloro, 1,2-di-chloro and 2,3-dichloro-2-butenes in dimethylformamide has been studied. It has been shown that conjugated chlorination products (immonium salts) are formed together with chlorine addition abnormal and additive products. The salts obtained were then hydrolyzed into the corresponding chloroketones and formoxy derivatives. The thermal splitting of the salts has been also investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Мкрян, С. К. Акопян, Г. Т. Мартиросян. Арм. хим. ж., 35, 241 (1982).
2. Д. В. Тищенко, А. Н. Чурбаков, ЖОХ, 6, 1558 (1936).
3. С. К. Акопян, В. А. Петросян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 34, 28 (1981).
4. Пат. США № 2446475 (1948), С. А., 43, 668 (1949).
5. Д. В. Тищенко, ЖОХ, 8, 1232 (1938).
6. A. Bruylants, J. Houssian, Bull. Soc. chim. Belg., 61, 492, 496 (1952).
7. Г. Г. Мкрян, Э. Е. Капланян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 17, 1575 (1981).
8. Р. А. Казарян, Э. Е. Капланян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 12, 1665 (1976).
9. P. R. Shand, B. R. Streenathan, Ind. J. Chem., 9, 382 (1966).
10. А. А. Петров, ЖОХ, 11, 720 (1941).
11. А. Т. Норсе, L. C. Lettch, Canad. J. Chem., 6, 33 (1955).
12. Р. А. Казарян, Э. Е. Капланян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
13. Пат. США № 2260262 (1940), С. А. 36, 779 (1942).

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 376—383 (1982 г.).

УДК 547.31+547.322+547.384

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXIV. СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ транс-АЦЕТИЛХЛОРИРОВАНИЕ ИЗОПРОПЕНИЛ- И ЦИКЛОГЕКСЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

Г. Г. МЕЛИКЯН, Э. В. БАБАЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VII 1981

Изучена регио- и стереохимия ацетилхлорирования изопропенил- и циклогексенил-ацетиленов в присутствии треххлористого алюминия при -70° . Показана высокая регио-