

Результаты статистической обработки полученных данных приведены в табл. 3.

**ԱՆՏԻՄՈՆԻ ՕԳՏԱԿՈՐԾՈՒՄԸ ՈՐՊԵՍ ՍՆԴԻԿԻ ԿԼԱՆԻԶ ԱԾԽԱՄՆԻ,
ՋՐԱՄՆԻ ԵՎ ՍՆԴԻԿԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՄԻԿՐՈՐՈՇԴՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ**

Հ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ Ե Ա. Ա. ԳՈՋԱՐՅԱՆ

Մշակված է օրգանական միացություններում ածխածնի, ջրածնի և սնդիկի համատեղ միկրոորոշման նոր եղանակ: Որպես սնդիկի կլանիչ օգտագործվել է մետաղական մանր հատիկավորված անտիմոնը:

Ածխածնի, ջրածնի և սնդիկի որոշման բացարձակ ճշտությունը կազմում է $\pm 0,1-0,25\%$:

**A SIMULTANEOUS MIKRODETERMINATION OF CARBON,
HYDROGEN AND MERCURY USING ANTIMONY
AS THE MERCURY ABSORBENT**

R. A. MEGROYAN and A. A. KOCHARIAN

A new method for the microdetermination of carbon, hydrogen and mercury in organic compounds using microgranular metallic antimony as the absorbent of mercury has been elaborated. The absolute precision of the determination of carbon, hydrogen and mercury lies in the range of $\pm 0,1-0,25\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. О. Коршун, Е. В. Лавровская, ЖАХ, 3, 322 (1948).
2. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 15, 99 (1960).
3. А. И. Лебедева, К. Ш. Крамер, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1305.
4. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 21, 115 (1968).
5. А. А. Абрамян, Р. А. Мегроян, А. А. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
6. Г. Реми, Учебник неорг. химии, 1934, т. 2, стр. 422.
7. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 7, 109 (1952).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 95—101 (1984 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.322

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

**XXI. СИНТЕЗ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ БУТАДИЕНА
НА ОСНОВЕ 1,3-ДИХЛОР-1-БУТЕНА**

**Э. Е. КАПЛЯНЯН, А. П. АДАМЯН, Н. Ц. ТАТЕВОСЯН,
А. М. МКРТЧЯН И Г. М. МКРЯН**

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 16 II 1983

Осуществлен синтез 1,1-, 1,2-дихлор-, 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиенов через продукт хлорирования 1,3-дихлор-1-бутена—1,1,2,3-тетрахлорбутан.

Библ. ссылок 6.

1,3-Дихлор-1-бутен мало изучен. Он использован только для получения некоторых замещенных в положении 3 производных 1-хлор-1-бутена [1-3] и 1-бутена [3].

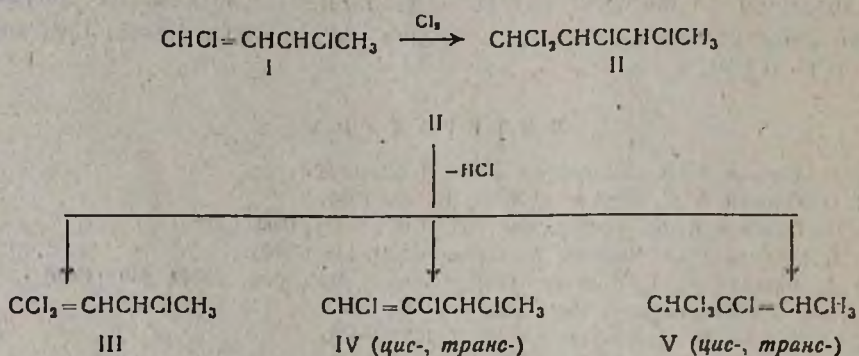
Получение 1,3-дихлор-1-бутена (73%) путем гидрохлорирования α -хлорбутадиена [3], являющегося неизбежным крупнотоннажным отходом производства хлоропрена из бутадиена, открывает возможности широкого использования этого соединения в органическом синтезе.

В настоящей работе описывается синтез некоторых хлорпроизводных бутадиена на его основе.

С этой целью 1,3-дихлор-1-бутен (I) сперва подвергался хлорированию в 1,1,2,3-тетрахлорбутан (II), затем последний дегидрохлорировался.

Хлорирование смеси *цис*- и *транс*-дихлорбутенов I проводили при 50—60°. Выход тетрахлорбутана II 82,4%. Последний получается в виде смеси двух стереоизомеров (вероятно, *dl*- и *мезо*-форм), образующихся по ГЖХ в процентном соотношении 53,8 : 46,2.

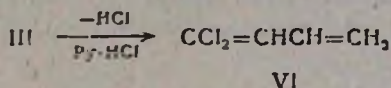
Отщепление одного моля хлористого водорода от тетрахлорбутана II привело к образованию смеси 1,1,3-трихлор-1-бутена (III), *цис*-1,2,3-трихлор-1-бутена, *транс*-1,2,3-трихлор-1-бутена, *цис*-1,1,2-трихлор-2-бутена и *транс*-1,1,2-трихлор-2-бутена.



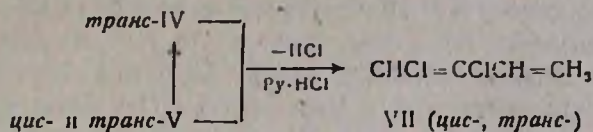
Дегидрохлорирование II осуществляли при 20—25° как под действием 25% водного раствора едкого натра в присутствии катамина АБ, так и 11—12% раствором едкого натра в 50% водном спирте. В первом случае вышеуказанные соединения образуются по ГЖХ в процентных соотношениях 58 : 5,6 : 10,7 : 18,8 : 6,9, соответственно. Общий выход 82,2%.

При дегидрохлорировании тетрахлорбутана II в водно-спиртовом растворе трихлорбутены III, *цис*-IV и смесь трихлорбутенов (*транс*-IV, *цис*-V, *транс*-V) образуются в процентном соотношении 27 : 8,3 : 60, наряду с 4,7% низкокипящих продуктов (смесь 1,1- и 1,2-дихлор-1,3-бутадиенов). Действие водно-спиртового раствора едкого натра приводит к образованию некоторого количества продуктов дальнейшего дегидрохлорирования образовавшихся трихлорбутенов (III—V) и значительно уменьшению количества продукта 1,2-отщепления—трихлорбутена III. Общий выход трихлорбутенов 76,3%.

При нагревании III с солянокислым пиридином при 170° с одновременной отгонкой продуктов реакции получен 1,1-дихлор-1,3-бутадиен (VI) с выходом 43,1%.

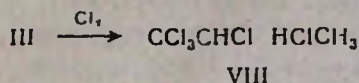


При нагревании с солянокислым пиридином в тех же условиях фракции, содержащей трихлорбутены (*транс*-V, *транс*-IV, *цис*-V) по ГЖХ в процентном соотношении 48,6 : 34 : 17,4, получен 1,2-дихлор-1,3-бутадиен (VII) с выходом 54,4%.

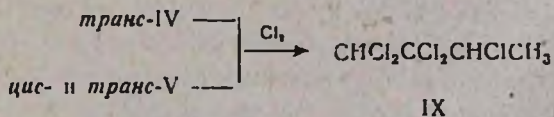


Отдельным опытом показано, что при нагревании при 150° в течение 45 мин значительная часть V превращается в *цис*- и *транс*-IV.

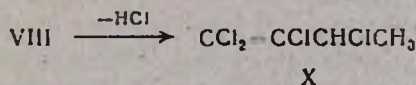
Хлорированием трихлорбутена III при 20—30° получен 1,1,1,2,3-пентахлорбутан (VIII) в виде двух стереоизомеров (вероятно, *dl*- и *мезо*-форм) в процентном соотношении 66,6 : 33,4. При конверсии трихлорбутена III 91,5% выход пентахлорбутана VIII составляет 83,3%.



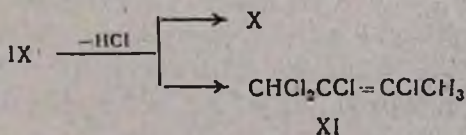
Хлорированием смеси трихлорбутиенов *транс*-V, *транс*-IV, *цис*-V в тех же условиях получен 1,1,2,2,3-пентахлорбутан (IX) с выходом 86,6%.



Отщепление одного моля хлористого водорода от пентахлорбутана VIII действием водного раствора едкого натра в присутствии катамина АБ при 20—25° привело в основном к 1,1,2,3-тетрахлор-1-бутену (X) (91%) с примесью близкипящего продукта (вероятно, 1,1,1,2-тетрахлор-2-бутена).



Из пентахлорбутана IX получен также тетрахлорбутен X (90,7%) с примесью 8% 1,1,2,3-тетрахлор-2-бутена (XI).



Дальнейшее дегидрохлорирование X действием спиртового раствора едкого натра при 75—80° привело в основном к 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиену (54—57%). При этом в продуктах дегидрохлорирования тетра-хлорбутена X, полученного из IX, обнаружено наличие некоторого количества 1,2,3-трихлор-1,3-бутадиена, получаемого из XI, находящегося в качестве примеси в X.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных смесей и идентификацию продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром. Разделительной колонкой служил стальной капилляр диаметром 3 мм и длиной 2,5 м, карбовакс 20 М, апиззон-α по 5% на целите 545. Газ-носитель (гелий)—20—60 мл/мин, температура 170°. В качестве внутреннего стандарта использовали 1,2,3,3-тетрахлорбутан.

1,1,2,3-Тетрахлорбутан (II). Через 187,5 г (1,5 моля) I (получен по [3], смесь *цис*- и *транс*- изомеров в процентном соотношении 59 : 41, т. перегонки 109—119°/680 мм) при перемешивании при 50—60° пропускали хлор до его почти полного реагирования (2,5 ч). Смесь продували азотом и фракционированием выделили 242,2 г (82,4%) II, т. кип. 57—63°/4 мм, d_4^{20} 1,4038, n_D^{20} 1,4930, являющегося смесью двух стереоизомеров (вероятно, *dl*- и *мезо*-форм), по ГЖХ в процентном соотношении 53,8 : 46,2. Получено также 48,5 г ближе не изученных вышекипящих продуктов (вероятно, смесь пентахлорбутанов).

Дегидрохлорирование 1,1,2,3-тетрахлорбутана (II). а. К смеси 392 г (2 моля) тетра-хлорбутана II и 4 г 50% водного раствора катамина АБ при перемешивании при 20—25° по каплям прибавляли 640 г 25% водного раствора едкого натра в течение 3 ч. Перемешивание при той же температуре продолжали еще 2 ч. Органический слой отделяли, высушивали CaCl_2 . Органический слой (308,6 г), по данным ГЖХ, содержит 54,5% III, 5,3% *цис*-IV, 17,6% *транс*-V, 10,1% *транс*-IV, 6,5% *цис*-V, 6% исходного II. В смеси трихлорбутены *цис*-IV и *транс*-IV идентифицированы по ГЖХ сравнением с эталонными соединениями [4], а соединения III и V—превращением в известные соединения (см. ниже). Фракционированием выделили 165,6 г (51,9%) III, содержащего по ГЖХ 3,5% *цис*-IV, т. кип. 60—62°/47 мм, n_D^{20} 1,4835, и 96,6 г (30,3%) смеси *транс*-V, *транс*-IV и *цис*-V в процентном соотношении 48,6 : 34 : 17,4, соответственно, перегнавшейся при 76—80°/47 мм, а также 28,6 г (7,3%) исходного II. Повторной ректификацией фракции, кипящей при 60—62°/47 мм, выделили чистый трихлорбутен III, т. кип. 60°/47 мм, n_D^{20} 1,4822 б. К 174 г (0,88 моля) тетра-хлорбутана II, содержащего 1 г неозона Д, при перемешивании при 20—25° в течение часа прибавляли раствор 46 г едкого натра в 354 мл 50% водного спирта. Перемешивание продолжали еще 4 ч. Смесь разбавляли водой. Отделенный органический слой (139 г), по данным ГЖХ, содержит 4,7% смеси 1,1- и 1,2-дихлор-1,3-бутадиенов, идентичных с эталонными соединениями [5] и [6], 27% трихлорбутена III, 8,3% трихлорбутена *цис*-IV, 60% смеси *транс*-V, *транс*-IV, *цис*-V. Фракционированием выделили 47 г (33,2%) III, содержащего 4% *цис*-IV, т. кип. 60—62°/47 мм, n_D^{20} 1,4870, 61 г (43,1%) смеси

транс-V, транс-IV, цис-V, т. перегонки 76—80°/47 мм. Общий выход трихлорбутенов 76,3%.

1,1-Дихлор-1,3-бутадиен (VI). К нагретым до 170° 15 г сухого солянокислого пиридина и 0,5 г нитрозодифениламина при перемешивании постепенно прибавляли 63,6 г (0,4 моля) трихлорбутена III. Отгонявшиеся продукты реакции через нисходящий холодильник собирали в приемник, содержащий 0,1 г нитрозодифениламина. Отгон нейтрализовали разбавленным водным раствором едкого натра. Органический слой отделяли и высушивали CaCl₂. Сырец по ГЖХ содержит 85% дихлорбутадиена VI и 15% исходного III. Перегонкой выделили 21,2 г (43,1%) дихлорбутадиена VI, т. кип. 48—49°/105 мм, n_D^{20} 1,5030 [5], и 4,8 г исходного III. Из реакционной колбы выделили около 26 г смолистых продуктов.

1,2-Дихлор-1,3-бутадиен (VII). В аналогичных условиях из 63,6 г фракции, кипящей при 76—80°/47 мм и содержащей по ГЖХ 48,6% трихлорбутенов *транс-V*, 34% *транс-IV* и 17,4% *цис-V*, получили 38 г отгона, содержащего по ГЖХ 5,7% *транс-VII*, 65,2% *цис-VII*, 6,1% *цис-IV*, 4,7% *транс-V*, 18,3% *транс-IV*. Фракционированием выделили 26,8 г (54,4%) VII (смесь *цис*- и *транс*-изомеров в процентном соотношении 92 : 8, идентичных с эталонными [6]), т. кип. 50—56°/100 мм, n_D^{20} 1,5095, и 8 г (12,3%) смеси трихлорбутенов *цис-IV*, *транс-IV*, *транс-V* в процентном соотношении 20,5 : 61,8 : 17,9, соответственно, перегонявшейся при 64—80°/47 мм.

Изомеризация трихлорбутена V в трихлорбутен IV. Некоторое количество смеси, кипящей при 76—80°/47 мм, содержащей по ГЖХ 48,6% трихлорбутенов *транс-V*, 34% *транс-IV*, 17,4% *цис-V* нагревали при 150° 45 мин. Полученная смесь по ГЖХ содержала трихлорбутены *транс-V*, *транс-IV* и *цис-IV* в процентном соотношении 12,1 : 67,9 : 20.

1,1,1,2,3-Пентахлорбутан (VIII). Через 111,7 г (0,7 моля) III при перемешивании при 20—30° в течение 3 ч пропускали хлор до содержания III в смеси 7%. Фракционированием выделили 9,7 г исходного III и 134,3 г (83,3%) VIII в виде смеси двух стереоизомеров (вероятно, *dl*- и *мезо*-форм) в процентном соотношении 66,6 : 33,4, т. кип. 72—84°/7 мм, и 3,8 г высококипящих продуктов. Повторным фракционированием на эффективной лабораторной колонке выделили низкокипящий стереоизомер (вероятно, *dl*-форма) с т. кип. 72—74°/7 мм, d_4^{20} 1,5344, n_D^{20} 1,5080, и высококипящий стереоизомер (вероятно, *мезо*-форма), т. кип. 82—85°/7 мм d_4^{10} 1,5431, n_D^{20} 1,5110.

1,1,2,2,3-Пентахлорбутан (IX). Через 79,75 г (0,5 моля) смеси трихлорбутенов *транс-V*, *транс-IV*, *цис-V*, перегонявшейся при 76—80°/47 мм при перемешивании при 20—30° пропускали хлор в течение 3 ч до содержания трихлорбутенов в реакционной смеси до 10%. Фракционированием выделили 7 г смеси исходных трихлорбутенов и 89,5 г (86,6%) IX, т. кип. 80—82°/7 мм, d_4^{20} 1,5169, n_D^{20} 1,5100.

1,1,2,3-Тетрахлор-1-бутен (X). а. К смеси 40 г NaOH, 160 мл воды, 0,5 г катамина АБ при перемешивании при 20—25° по каплям (1 ч) прибавляли 115,3 г (0,5 моля) пентахлорбутана VIII (смесь стереоизомеров, перегонявшаяся при 72—84°/7 мм). При той же температуре перемешивали

вали еще 2 ч. Отделенный органический слой после тщательного промывания водой высушивали над CaCl_2 . Перегонкой выделили 88,7 г (91%) тетрахлорбутена X, содержащего 6,8% близкотиляющего продукта (вероятно, 1,1,1,2-тетрахлор-2-бутен), т. кип. $53-54^\circ/7$ мм, d_4^{20} 1,4529, n_D^{20} 1,5110. б. Аналогично из 115,3 г (0,5 моля) пентахлорбутана IX получили 88,2 г (90,7%) тетрахлорбутена X, содержащего 8% близкотиляющего 1,1,2,3-тетрахлор-2-бутена (XI), т. кип. $53-54^\circ/7$ мм, n_D^{20} 1,5120, по ГЖХ идентичного с тетрахлорбутиеном X, полученным из пентахлорбутана VIII.

1,1,2-Трихлор-1,3-бутадиен. а. К смеси 32 г NaOH, 50 мл этилового спирта и 0,8 г нитроэодифениламина при перемешивании при $75-80^\circ$ по каплям в течение получаса прибавляли 79 г (0,4 моля) тетрахлорбутена X, полученного из пентахлорбутана VIII. Нагревание при той же температуре продолжали еще 1,5 ч. Разбавляли водой, отделяли органический слой, который высушивали над CaCl_2 . Фракционированием выделили 35,9 г (57,1%) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена, т. кип. $52-53^\circ/25$ мм, n_D^{20} 1,5355, 18,7 г исходного тетрахлорбутена X, 6,7 г смолистых продуктов.

б. Аналогично при дегидрохлорировании тетрахлорбутена X, полученного дегидрохлорированием пентахлорбутана IX, после обычной обработки выделенный органический слой по ГЖХ содержал 57,4% 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена, 6% *цис*-1,2,3-трихлор-1,3-бутадиена, 36,6% исходного тетрахлорбутена X. Фракционированием выделили 34 г (54%) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена (98% чистоты), т. кип. $52-54^\circ/25$ мм, 17,9 г исходного тетрахлорбутена X и 12 г смолистых продуктов.

ԴԻԽԼՈՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ԱԾԱՆՑԱԿՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXI. ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՔԼՈՐԱԾԱՆՑԱԿՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 1,3-ԴԻԿԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԶԻՄԱՆ ՎՐԱ

Է. Ե. ԿԱՓԼԱՆԻԱՆ, Ա. Պ. ԱԴԱՄԻԱՆ, Ն. Տ. ԹԱԵՎՈՍՅԱՆ,
Ա. Մ. ՄԿՐՏՅԱՆ Լ Գ. Մ. ՄԿՐԻԱՆ

Իրականացված է 1,1-, 1,2-դիքլոր- 1,1,2-տրիքլոր-1,3-բուտադիենների սինթեզը ելնելով 1,3-դիքլոր-1-բուտենի քլորացման արգասիք՝ 1,1,2,3-տետրաքլորբուտանից:

THE CHEMISTRY OF DIENES AND THEIR DERIVATIVES

XXI. SYNTHESIS OF BUTADIENE CHLORO-DERIVATIVES ON THE BASIS OF 1,3-DICHLORO-1-BUTENE

E. E. KAPLANIAN, A. P. ADAMIAN, N. Ts. TATEVOSSIAN,
A. M. MKRTCHIAN and G. M. MKRIAN

A synthesis of 1,1-dichloro-, 1,2-dichloro- and 1,1,2-trichloro-1,3-butadienes has been realized on the basis of 1,3-dichloro-1-butene chlorination product 1,1,2,3-tetrachlorobutane.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Kirrman, Compt. rend., 199, 1228 (1934).
2. L. J. Andrews, J. Am. Chem. Soc., 68, 2587 (1946).

3. Э. Е. Каплян, Н. П. Титевоян, Э. М. Айвазян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 11, 1364 (1975).
4. Г. Г. Мкрян, Э. Е. Каплян, Г. М. Мкрян, ЖОрХ, 17, 1575 (1981).
5. Г. М. Мкрян, Р. Х. Айрапетян, А. А. Погосян, Э. М. Айвазян, Арм. хим. ж., 34, 242 (1981).
6. Г. М. Мкрян, Р. Х. Айрапетян, Г. Г. Мкрян, Э. Е. Каплян, ЖОрХ, 19, 1387 (1983).

Армянский химический журнал, т 37, № 2, стр. 101—104 (1984 г.)

УДК 547.431.4

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ГАЛОИДАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ

С. В. АРАКЕЛОВА, А. Е. КАЛАЙДЖЯН и К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 24 II 1983

Разработан способ получения 2-галоидаллиловых эфиров взаимодействием 1,2,3-тригалоидпропанов со спиртами в присутствии водного раствора гидроокиси натрия и катализатора фазового переноса.

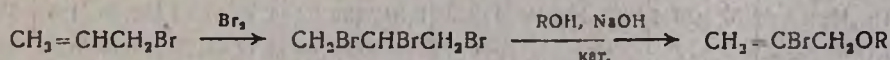
Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Работа посвящена методам получения 2-галоидаллиловых эфиров, нашедших применение в основном для получения пропаргиловых эфиров [1].

В литературе известен способ получения 2-галоидаллиловых эфиров дегидрогалогенированием 2,3-дигалоидпропилалкиловых эфиров [2]. Последние, в свою очередь, получают действием брома на эфиры глицерина в присутствии красного фосфора [3] или бромированием аллиловых эфиров [4, 5]. Указанные методы многостадийны, и их осуществление связано со значительными трудностями, обусловленными использованием натрия, фосфора и т. д.

Нами разработан метод получения 2-бромаллиловых эфиров из трибромпропана и соответствующего спирта в водных растворах гидроокиси натрия в условиях межфазного катализа. В качестве катализатора использован триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ).

Поскольку трибромпропан получают бромированием аллилбромидом, то этот процесс нам удалось осуществить одnoreакторным вариантом, непосредственно из аллилбромидом, без выделения и очистки промежуточных продуктов по схеме:



где $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2=\text{CBrCH}_2, \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}, \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_3$.

Реакция идет при умеренной температуре (40—50°). Выходы продуктов достигают 70—80%. Константы и выходы полученных продуктов приводятся в табл. 1.

Нами показано, что реакция идет также без катализатора, однако при этом требуются сухая щелочь и большой избыток спирта, затрудняющие работу с такими системами.