

вают из смеси эфир-гексан. 1 : 3. Т. пл. 133—134°. Выход изомера А 8,5 г (44,2%). Найдено %: С 61,60; Н 5,32. $C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: С 61,88; Н 5,15. R_f 0,74. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3440 (ОН ассоц.), 1710 (C=O), 1600, 1470 (C=C аром.).

Осадок, промытый 20 мл ацетона, растворяют в воде, подкисляют разбавленной соляной кислотой (1 : 3) и экстрагируют эфиром. Эфирный раствор сушат сернистым натрием. Отгоняют растворитель, остаток кристаллизуют и перекристаллизовывают, как описано для изомера А. Т. пл. 115—116°. Выход изомера Б 8,1 г (42,1%). Найдено %: С 61,72; Н 5,28. $C_{10}H_{10}O_4$. Вычислено %: С 61,88; Н 5,15. R_f 0,73. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3380 (ОН ассоц.), 1720 (C=O кетона), 1600, 1465 (C=C аром.).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. О. Виргинян, А. С. Авакян, Э. А. Маркарян, А. В. Погосян, Р. М. Вартамян. Арм. хим. ж., 34, 148 (1981).
2. R. E. McMahon, J. Am. Chem. Soc., 81, 5199 (1959).
3. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсбергера. Изд. «Химия», М., 1967, кн. 1, стр. 175.
4. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. ИЛ, М., 1957, стр. 120.

Армянский химический журнал, т. 37, № 4, стр. 267—268 (1984 г.)

РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНИТИ

УДК 547.412+542.944.9

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ, ИНИЦИИРОВАННОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1,2,2,3,4-ПЕНТАХЛОРБУТАНА

Э. М. АЙВАЗЯН, Н. А. ПАПАЗЯН, Н. Ц. ТАТЕВОСЯН и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Разработан способ получения 1,2,2,3,4-пентахлорбутана с 93,5% выходом путем хлорирования хлоропрена (2-хлор-1,3-бутадиена) при 50—85° в инертном растворителе в присутствии избытка хлора. При этом в отличие от обычного хлорирования (хлорирование при низких температурах с постепенной подачей хлора) осмоления хлоропрена практически не происходит.

Предполагается, что при постоянной подаче хлора при низких температурах (—70÷—5°) образующиеся в малом количестве радикалы хлора инициируют полимеризацию хлоропрена, тогда как при сравнительно высокой температуре и избытке хлора из-за образования большого количества радикалов доминирует присоединение хлора.

Указанная выше возможность полного хлорирования хлоропрена в определенный продукт—пентахлорбутан—позволила осуществить одностадийное хлорирование хлоропрена в гексахлорбутаны (с выходом ~ 90%), при котором стадия хлорирования пентахлорбутана в гексахлорбутаны инициируется реакцией хлорирования самого хлоропрена.

Показано, что хлорирование 1,2,2,3,4-пентахлорбутана в гексахлорбутаны происходит избирательно и в вышеуказанных условиях приводит к 1,1,2,2,3,4-, 1,1,2,3,3,4- и 1,2,2,3,3,4-гексахлорбутанам в соотношениях 80 : 18 : 2. Незначительный выход 1,2,2,3,3,4-гексахлорбутана объясняется наличием пространственных затруднений в пентахлорбутане у C_3 . В связи с этим представляет интерес поведение 1,2,3,3-тетрахлорбутана, у которого в отличие от 1,2,2,3,4-пентахлорбутана отсутствует хлор у C_1 . Хлорированием этого соединения при 100° получены ожидаемые 1,2,2,3,4-1,2,2,3,3-, 1,1,2,3,3-пентахлорбутаны в процентных соотношениях 17,5 : 54 : 29,5 (по ГЖХ). Таким образом, в тетрахлорбутане в значительной степени замещается водород у C_2 , что является результатом отсутствия пространственных затруднений.

Все полученные пента- и гексахлорбутаны идентифицированы методом ГЖХ. Эталонные 1,1,2,3,3-пента- и 1,1,2,3,3,4-гексахлорбутаны получены встречным синтезом из 1,3-дихлор-1,3-бутадиена.

Гидрохлорированием 1,3-дихлор-1,3-бутадиена конц. соляной кислотой в присутствии полухлористой меди и хлористого аммония получена смесь 1,1,3-трихлор-2-бутена и 1,3,3-трихлор-1-бутена, хлорированием которой в свою очередь получен 1,1,2,3,3-пентахлорбутан.

1,1,2,3,3,4-Гексахлорбутан получен непосредственным хлорированием 1,3-дихлор-1,3-бутадиена.

На основании полученных данных предложен непрерывный способ получения вышеуказанной смеси гексахлорбутанов, пригодных для получения мономера 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена.

При непрерывной подаче в реактор колонного типа (содержащий заранее насыщенный хлором пентахлорбутан) хлора и смеси хлоропрена с пентахлорбутаном (в весовых соотношениях 1 : 5) при 100° с учетом времени пребывания подаваемой смеси в реакторе 4 ч конверсия пентахлорбутана достигает 30%. При этом расход пентахлорбутана на образование гексахлорбутанов компенсируется количеством пентахлорбутана, образующимся из подаваемого количества хлоропрена.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Поступило 15 I 1982

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.

Регистрационный № 130—84 Деп.

от 3 января 1984 г.