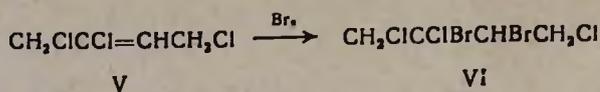
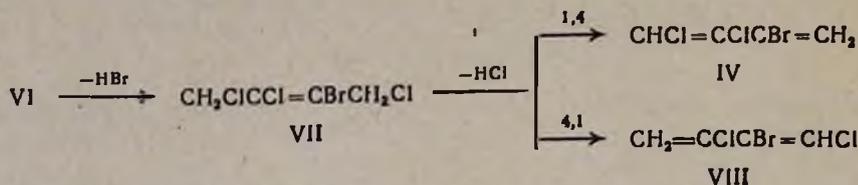


Нами разработан упрощенный способ получения IV из того же V путем его бромирования в дибромтрихлорбутан (VI)



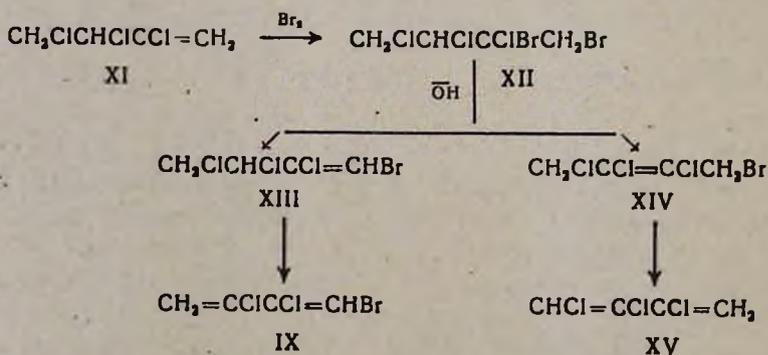
и последовательного дегидробромирования и дегидрохлорирования VI в бромдихлорбутадиев IV.

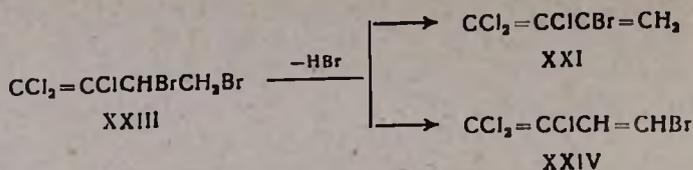


Бромирование V проводили при 50—60° в CCl₄. Выход VI почти количественный. Дегидробромирование-дегидрохлорирование VI осуществляли (как без предварительного выделения, так и с выделением VI) действием спиртового или спиртово-водного раствора едкого натра при 40—50°. Согласно ГЖХ, соотношение изомерных бромдихлорбутадиев IV и VIII не менее, чем 90 : 10. Оно зависит от условий реакции. При избирательном проведении реакции (использование спиртового или 80% спиртово-водного раствора) 4,1-отщепление хлористого водорода от VI сводится к минимуму (~5%), что позволяет получить IV в чистом виде с выходом 80%.

Впервые 1-бром-2,3-дихлор-1,3-бутадиев (IX) был получен бромированием 2,3-дихлор-1,3-бутадиев (X) и последующим дегидробромированием полученного 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутена с общим выходом 22% [5]. Так как X является ценным мономером и используется для получения каучуков и латексов, то нецелесообразно использовать его в качестве исходного продукта в синтезе IX.

Поэтому нами был разработан способ получения IX исходя из более доступного и стабильного 2,3,4-трихлор-1-бутена (XI) путем его бромирования в XII и последующего дегидробромирования-дегидрохлорирования последнего. Как показали исследования, дегидрогалогенирование XII протекает неоднозначно:





Из-за близости температур кипения XXI и XXIV получить XXI в индивидуальном виде не удалось.

Показано, что 3-бром-1,1,2-трихлор-1,3-бутадиен, аналогично 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиену, обычными методами не полимеризуется.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром. Разделительной колонкой служил стальной капилляр 2500×3 мм, карбовакс 20М (5%), апиезон К (5%) на целите 545. Газ-носитель—гелий, 20—60 мл/мин, 100—150°. Спектры ПМР сняты на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, эталон—ТМС, растворитель—CCl₄.

1-Бром-2-хлор-1,3-бутадиен (I). К раствору 40 г NaOH, 360 мл воды, 1 г катамина АБ прибавляли 124,2 г (0,5 моля) III [4], содержащего 0,5 г нитрозодифениламина. Смесь перемешивали при 95—100° и одновременно через дефлегматор отгоняли продукты реакции. Отогнанное масло отделяли от воды, стабилизировали нитрозодифениламином, высушивали над CaCl₂. Фракционированием выделили 60,6 г (72%) I, т. кип. 66—67°/85 мм, n_D^{20} 1,5400 [4], чистота по ГЖХ 98,5%.

2,3-Дибром-1,2,4-трихлорбутан (VI). К раствору 159,5 г (1 моль) V (полученного хлорированием хлоропрена [10]) в 400 мл CCl₄ при перемешивании и нагревании при 50—60° в течение 3 ч прибавляли 176 г (1,1 моля) брома. CCl₄ с избытком брома удаляли под остаточным давлением 150—200 мм, перегонкой остатка выделили 298,4 г (93%) VI, т. кип. 115—116°/6 мм [11].

3-Бром-1,2-дихлор-1,3-бутадиен (IV). К смеси 100 г (2,5 моля) NaOH, 100 мл этилового спирта и 3 г неозона Д при перемешивании и нагревании при 40—50° в течение 2 ч прибавляли 319,3 г (1 моль) VI. Перемешивание продолжали при той же температуре еще 30 мин. Смесь разбавляли 200 мл воды, отделяли масляный слой, стабилизировали нитрозодифениламином, высушивали над CaCl₂. Выделенное масло, согласно ГЖХ, содержит IV (сравнение с эталонным соединением [5]) и VIII в процентном соотношении 94,5 : 5,5. ПМР спектр, δ , м. д.: 5,82—6,42 д. д. (=CH₂, $J=17$), 7,18 с (CHCl=CCl), 5,64—6,2 д. д. (=CH₂, $J=12$), 7,28 с (CHCl=CBr). Фракционированием смеси выделили 162,6 г (80%) IV, т. кип. 64—65°/15 мм, n_D^{20} 1,5540, d_4^{20} 1,7048 [5].

1-Бром-2,3-дихлор-1,3-бутадиен (IX). К 32 г (0,2 моля) XI при перемешивании постепенно прибавляли при 20—40° 33 г (0,26 моля) брома. После удаления продувкой азота излишка брома к полученному XII при 15—20° постепенно прибавляли 18 г (0,45 моля) NaOH, растворенного в 100 г 70% водного спирта. Смесь продолжали перемешивать

вать еще 2 ч при 30—35°. После обычной обработки выделенное масло содержало по ГЖХ (сравнение с известными образцами) XV и IX в процентном соотношении 33:67. Ректификацией выделили 10,4 г (33%) XV, т. кип. 55—57°/25 мм, n_D^{20} 1,5256, d_4^{20} 1,4000 [10] и 19 г (47%) IX, т. кип. 54—56°/10 мм, n_D^{20} 1,5587, d_4^{20} 1,7154 [6].

1,2,3,4-Тетрабром-2-хлорбутан (XVII). а) К раствору 88,5 г (1 моль) хлоропрена в 200 мл CCl_4 , 0,1 г гидрохинона постепенно при 50—60° прибавляли 360 г (2,25 моля) брома. После удаления растворителя остаток закристаллизовался, т. пл. 32—33° [8]. Выход 398,2 г (97%). б) Бромирование при 40° аналогично а) привело к образованию 269,5 г (66%) кристаллов и 110 г (27%) жидкой формы, т. кип. 142—143°,4 мм [8].

1,3-Дибром-2-хлор-1,3-бутадиен (XVI). К 204,2 г (0,5 моля) кристаллической формы XVII, 1 г неозона Д прибавляли при перемешивании при 35° в течение 1 ч 50 г (1,25 моля) NaOH в 250 мл 80% спиртово-водного раствора. Смесь продолжали перемешивать еще 3 ч при той же температуре. После обычной обработки фракционированием выделили 110,8 г (90%) XVI, т. кип. 73—74°/10 мм, n_D^{20} 1,5825, d_4^{20} 1,9353. ПМР спектр, δ , м. с.: 5,80—6,23 д. д (=CH₂, J=17), 7,24 с (=CH).

3-Бром-1,1,2-трихлор-1,3-бутадиен (XXI). К 271,6 г (0,85 моля) XXIII [9] постепенно прибавляли при 20—25° раствор 48 г (1,2 моля) NaOH в 250 мл 70% спиртово-водного раствора и перемешивали 3 ч при той же температуре. После обычной обработки фракционированием масла получили 188 г (93%) смеси XXI и XXIV, перегнавшейся при 51—52°/2 мм. ПМР спектр, δ , м. с.: 5,80—6,15 д. д (=CH₂, J=3), 6,85—7,15д (CH=CH, цис, J=13), соотношение XXI:XXIV=10:1.

ԳԻՆՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ԱԾԱՆՅՑԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXIV. ԲՈՒՏԱԳԻՆԵՆ ԿԱՌԸ ԲՐՈՄՔԼՈՐԱԾԱՆՅՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ն. Ա. ՓԱՓԱԶՅԱՆ, Ս. Պ. ԱՎԱԳՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Մշակված են բուտադիենի մի շարք խառը քլորբրոմածանցյալների (2-քլոր-1-բրոմ-, 1,2-դիքլոր-3-բրոմ-, 2,3-դիքլոր-1-բրոմ-, 2-քլոր-1,3-դիբրոմ-, 1,1,2-տրիքլոր-3-բրոմ-1,3-բուտադիենների) ստացման եղանակներ:

2-Քլոր-1,3-դիբրոմ- և 1,2-տրիքլոր-3-բրոմ-1,3-բուտադիենները ստացված են առաջին անգամ:

THE CHEMISTRY OF DIENES AND THEIR DERIVATIVES

XXIV. SYNTHESIS OF MIXED CHLOROBROMODERIVATIVES OF BUTADIENE

N. A. PAPAZIAN, S. P. AVAKIAN and G. M. MKRIAN

Methods of preparing a number of mixed chlorobromoderivatives of butadiene such as 2-chloro-1-bromo-, 1,2-dichloro-3-bromo, 2,3-dichloro-

-1-bromo- 2-chloro-1,3-dibromo and 1,2-trichloro-3-bromo-1,3-butadienes have been developed. The last two compounds have been obtained for the first time.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. W. Coleman, Jr., D. M. Alstadt, Пат. США № 2900292; [С. А., 53, 20884 (1959)]; E. W. Coleman, Jr. Wilmington, Del. and D. M. Alstadt, Пат. США № 3258388 (1966); [С. А., 65, 10759 (1966)].
2. Р. А. Казарян, Э. Е. Капалаян, Н. А. Палпзян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
3. И. И. Воинцова, А. П. Супрун, Р. Д. Мамедова, Г. М. Мкрян, Н. А. Палазян, Э. Е. Капалаян, Авт. свид. СССР № 647311 (1978); Бюлл. изобр. № 6 (1979).
4. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 108 (1943).
5. В. О. Бабаян, А. А. Петров, ЖОрХ, 1, 421, (1965).
6. И. С. Бошняков, С. Г. Атоян, Р. К. Демирчян, А. И. Бошнякова, Н. А. Палазян, Г. М. Мкрян, Авт. свид. СССР № 952909 (1982); Бюлл. изобр. № 31 (1982).
7. H. Hant, T. Tanaka, J. Chem. Eng. Data, 10 (4), 389 (1965) [С. А., 64, 4923 (1966)].
8. М. Уатамига, Н. Хант, Яп. пат., 20216 (1966); [С. А., 66, 46088a (1967)].
9. А. А. Геворкян, Ш. О. Бадамян, Арм. хим. ж., 27, 573 (1974).
10. Г. М. Мкрян, Н. А. Палазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН Арм.ССР, 13, 50 (1965).
11. I. Ryoichi, K. Takeshi, Пат. США, № 3652690 (1972); РЖХ 14Н26П (1973).

Армянский химический журнал, т. 38, № 7, стр. 438—442 (1985 г.)

УДК 547.841

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗОДИОКСАНА

XVI. ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСАЦИИ ПИРОКАТЕХИНА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ЭТИЛЕНДИБРОМИДАМИ

С. О. ВАРТАНЯН, А. С. АВАКЯН, А. П. ЕНГОЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 XII 1984

Изучена конденсация пирокатехина с дизамещенными этилендибромидами. Показано, что в зависимости от природы заместителя в молекуле этилендибромида могут быть получены производные либо 1,4-бензодиоксана, либо 1,3-бензодиоксиола.

Библ. ссылок 4.

Конденсация пирокатехина с замещенными этилендибромидами считается наиболее принятым способом синтеза разнообразных производных 1,4-бензодиоксана. При этом на основе монозамещенных дибромидов получен большой ряд соединений бензодиоксанового ряда с заместителями в положении 2. Естественно, что 2,3-дизамещенные производные 1,4-бензодиоксана могут быть синтезированы исходя из 1,2-дизамещенных этилендибромидов.

В литературе описан синтез диэтилового эфира 1,4-бензодиоксан-2,3-дикарбоновой кислоты взаимодействием динатриевой соли пирока-