

4. Взаимодействие IV с бензальдегидом проведено аналогично 1. Из 16,3 г (0,1 моля) IV и 10,6 г (0,1 моля) бензальдегида получено 21,3 г (85%) II с т. кип. 164—165°/3 мм, n_D^{20} 1,5672.

5. Взаимодействие I со стиролом. Смесь 12,55 г (0,05 моля) I, 5,2 г (0,05 моля) стирола, 0,05 г Na, 0,05 г неозона «Д» и 30 мл бензола кипятили 3 ч. Получено 14,9 г (84%) 2-(1,1-диметил-2-фенил)этил-3,5-дифенилпирролидина с т. кип. 242—244°/3 мм. Найдено %: С 87,72; Н 8,27; N 3,87. $C_{26}H_{29}N$. Вычислено %: С 87,7; Н 8,17; N 3,94. R_n 0,72 (эфир: бензол—1 : 3, проявитель—йод). ИК спектр: 3300 см⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартirosян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О. — ДАН АрмССР, 1976, т. 62, № 2, с. 112.
2. Григорян Э. А., Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 10, с. 793.
3. Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Григорян Э. А., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 8, с. 674.
4. Hans K. Dietl, Kent C., Brannok — Tetrah. Lett., 1973, № 15, S. 1273.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 652—654 (1986 г.)

УДК 542.944.5 : 661.723.8

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,1- и 1,2-ДИХЛОР-1,3-БУТАДИЕНОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

Н. Ц. ТАТЕВОСЯН, Э. Е. КАПЛАНЯН, Г. Г. МКРЯН, Г. М. КАРАПЕТЯН и
Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Найрит», Ереван

Поступило 22 III 1985

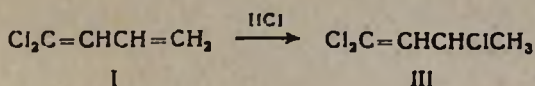
Ранее нами было показано, что при гидрохлорировании 1-хлор-1,3-бутадиена [1] соляной кислотой в присутствии или в отсутствие катализатора—полухлористой меди (CuCl)—образуется в основном продукт 4,3-присоединения—1,3-дихлор-1-бутен (73%), а также ~15% продуктов 1,4- и 4,1-присоединения. В отличие от этого 2,3-дихлор-1,3-бутадиен [2] присоединяет хлористый водород только в неполярной среде (CCl₄) в присутствии безводных хлоридов Fe, Al или Zn с образованием продукта 1,4-присоединения—1,2,3-трихлор-2-бутена.

В связи с тем, что о гидрохлорировании 1,1-дихлор(I)- и 1,2-дихлор(II)-1,3-бутадиенов в литературе указаний не имеется, в продолжение проведенных работ нами изучено гидрохлорирование этих соединений.

Реакцию проводили с концентрированной соляной кислотой в присутствии и в отсутствие катализатора—полухлористой меди (25% CuCl, 7% NH₄Cl в расчете на взятое количество диена) в температурном интервале 20÷70°, при пропускании в реакционную смесь избытка

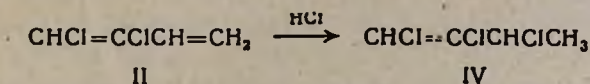
газообразного хлористого водорода (для поддержания постоянной концентрации соляной кислоты) в течение 12—18 ч.

Установлено, что присоединение хлористого водорода к I приводит к образованию только продукта 4,3-присоединения—1,1,3-трихлор-1-бутена (III).



При гидрохлорировании I в течение 12 ч в присутствии катализатора при 40÷45°, согласно ГЖХ, образуется 46% III (выделено 42,5%), а при 20÷25°—36% (выделено 34,8%). С повышением температуры реакции до 70° значительная часть I осмоляется. В отсутствие катализатора при 20÷25° после 14 ч гидрохлорирования образовалось 14,5% III (по ГЖХ).

Гидрохлорирование 1,2-дихлор-1,3-бутадиена (II) также приводит к продукту 4,3-присоединения—1,2,3-трихлор-1-бутену (IV).



Установлено, что в реакцию вступает преимущественно *транс*-изомер II. Так, при гидрохлорировании смеси изомеров *цис*, *транс*-II в соотношении 49 : 51 при 70° в течение 18 ч, согласно ГЖХ, образуется 28% *транс*- и 3% *цис*- IV, причем соотношение *цис*-, *транс*-изомеров в обратном диене II составляет 70 : 30 (*транс*-IV выделен с 25% выходом).

Понижение температуры реакции до 40÷45° приводит к замедлению процесса (выход *транс*-IV, по ГЖХ, составляет 18% при 20% конверсии II). В этих же условиях, но в отсутствие катализатора присоединение хлористого водорода к II происходит в незначительной степени (8% *транс*-IV, по ГЖХ).

Таким образом, показано, что 1,1- и 1,2-дихлор-1,3-бутадиены (I, II) присоединяют хлористый водород по незамещенной двойной связи. Реакция протекает удовлетворительно в присутствии катализатора CuCl .

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с колонкой: 3 м×4 мм, наполненной 4% карбовакса 20М и 4% апиезона α на целите 545, детектор—катарометр, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

а) *Гидрохлорирование 1,1-дихлор-1,3-бутадиена (I)*. Смесь 32 г (0,26 моля) I (т. кип. 48,5—49°/105 мм, n_D^{20} 1,5030, получен по [3]), стабилизированного 0,5 г гидрохинона, 8 г CuCl , 2,2 г NH_4Cl и 30 мл 36% соляной кислоты перемешивали при 40÷45° с одновременным пропуском в смесь избытка газообразного хлористого водорода со скоростью 8—10 л/ч (скорость подачи HCl регулировали реометром) в течение 12 ч. Реакционную смесь обрабатывали водой, отделяли орга-

нический слой и сушили CaCl_2 . Полученное масло (35,3 г), согласно ГЖХ, содержит 49% III и 51% исходного I. Соединение III в смеси идентифицировали методом ГЖХ, сравнением с эталоном, полученным по [4]. Фракционированием выделили 17,6 г (42%) III с т. кип. 60—62°/47 мм, n_D^{20} 1,4820 [4], 8 г I и 6,8 г смолистых продуктов.

Аналогично при 20÷25° получили 34,8 г масла, содержащего по ГЖХ 36% III и 64% I. Фракционированием выделили 14,4 г (35%) III, 16,7 г (52%) I и 3,6 г смолистых продуктов.

При 70° получили 12 г масла, содержащего по ГЖХ соединения I и III в процентном соотношении 53 : 47 и 20,7 г смолы.

Аналогично при 20÷25°, но в отсутствие катализатора, после 14 ч подачи HCl получили 31 г масла, содержащего по ГЖХ 14,5% III и 85,5% I.

б) *Гидрохлорирование 1,2-дихлор-1,3-бутадиена (II)*. Смесь 37 г (0,3 моля) II (смесь *цис*-, *транс*-изомеров в соотношении 49 : 51 (ГЖХ) с т. кип. 47—56°/100 мм, n_D^{20} 1,5080, получен по [5]), стабилизированного 1 г гидрохинона, 9,3 г CuCl , 2,7 г NH_4Cl и 35 мл конц. соляной кислоты перемешивали при 70° с одновременным пропусканием в смесь HCl (газ) в течение 18 ч. После обработки по а) получили 39,5 г масла, которое, согласно ГЖХ, содержит 69% II (соотношение *цис*-, *транс*-изомеров 70 : 30), 28% *транс*-IV и 3% *цис*-IV. Трихлорбутены *цис*- и *транс*-IV идентифицировали в смеси сравнением с эталоном, полученным по [6]. Фракционированием выделили 12 г (25%) *транс*-IV с т. кип. 68—71°/24 мм, n_D^{20} 1,4940 [6], 18,2 г (49%) II и 5,5 г смолистых продуктов.

Аналогично при 40÷45° получили 37,5 г масла, которое по ГЖХ содержит II, *транс*- и *цис*-IV в процентном соотношении 80,5 : 18 : 1,5 и 1,7 г смолы. При этой же температуре, но в отсутствие катализатора получили 33,4 г масла, которое по ГЖХ содержит II и *транс*-IV в процентном соотношении 92 : 8 и 3,5 г смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каплян Э. Е., Татевосян Н. Ц., Айвазян Э. М., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 7, с. 1364.
2. Казарян Р. А., Каплян Э. Е., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1976, т. 12, № 8, с. 1665.
3. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Погосян А. А., Айвазян Э. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 242.
4. Каплян Э. Е., Адамян А. П., Татевосян Н. Ц., Мкртчян А. М., Мкрян Г. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 6, с. 95.
5. Акопян А. Н., Сапкян А. М., Джавадян Э. М. — ЖОХ, 1963, т. 33, № 9, с. 2965.
6. Мкрян Г. Г., Каплян Э. Е., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1981, т. 17, № 8, с. 1575.