

2. Rahman A., Medrano M. A., Mittal O. P. — Rec. trav. chim., 1960, vol. 79, № 2, p. 188 — 192.
3. Rahman A., Medrano M. A., Jeanneret B. E. — J. Org. Chem., 1962, vol. 27, № 9, p. 3315 — 3317.
4. Flesselmann H., Ehmann W. — Chem. Ber., 1958, Bd, 91, № 8, S 1713 — 1719.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 255—258 (1986 г.)

УДК 542.944.5 : 661.723.8

## СПОСОБ ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ 1- и 2-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕНОВ В НЕПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Н. Ц. ТАТЕВОСЯН, Г. Г. МКРЯН, Э. Е. КАПЛЯНЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

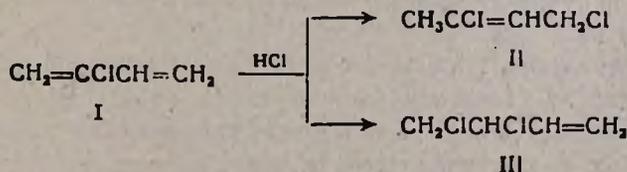
Поступило 4 III 1985

Известно, что присоединение хлористого водорода к 1- и 2-хлор-1,3-бутадиенам осуществляется под действием соляной кислоты в присутствии и в отсутствие катализатора — полухлористой меди [1, 2]. В литературе отмечается, что попытки осуществить гидрохлорирование 2-хлор-1,3-бутадиена в безводных условиях оказались безуспешными [3, 4]. Гидрохлорирование 1-хлор-1,3-бутадиена в безводных условиях не изучено.

В работе [5] сообщалось, что 2,3-дихлор-1,3-бутадиен в полярной среде (вода, уксусная кислота) не присоединяет хлористый водород. В то же время было показано, что в неполярной среде ( $\text{CCl}_4$ ) при  $-10^\circ$  и в присутствии хлоридов Fe или Al получается продукт 1,4-присоединения — 1,2,3-трихлор-2-бутен с хорошим выходом (до 63%).

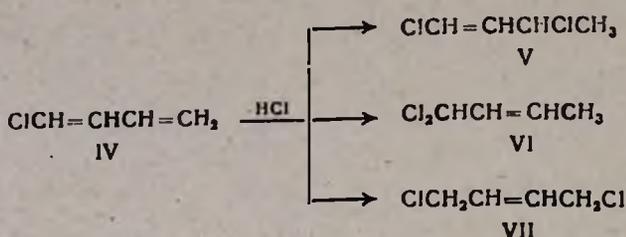
Такое поведение 2,3-дихлор-1,3-бутадиена, а также несомненная перспективность использования низких температур при гидрохлорировании, особенно с точки зрения возможности проведения высокоселективных синтезов за счет энергетического отбора, побудили нас пересмотреть имеющиеся в литературе данные для уточнения возможности осуществления гидрохлорирования монохлорпроизводных 1,3-диенов в неполярной среде.

Согласно работе [1], 2-хлор-1,3-бутадиен (I) при гидрохлорировании конц. соляной кислотой в присутствии полухлористой меди образует 1,3-дихлор-2-бутен (II) (91%) наряду с небольшим количеством (3,5%) 1,2-дихлор-3-бутена (III).



В аналогичных условиях гидрохлорирование 1-хлор-1,3-бутадиена (IV) наряду с 1,3-дихлор-1-бутеном (V) (73%) приводит к образованию

1,1-дихлор-2-бутена (VI) и 1,4-дихлор-2-бутена (VII) с общим выходом побочных продуктов ~ 15% [2].



Нами показано, что I и IV можно успешно гидрохлорировать в неполярной среде (CCl<sub>4</sub>, дихлорэтан) в присутствии 1—2% безводного хлорного железа в температурном интервале—40÷20°. При этом I образует исключительно II, а IV—V. С целью предотвращения полимеризации исходных диенов I и IV использовались добавки ингибитора полимеризации третбутилпирокатехина (2%).

При гидрохлорировании I сухим газообразным хлористым водородом в присутствии хлоридов Fe, Al или Zn при мольном соотношении диен: растворитель 1 : 1 были получены следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1  
Гидрохлорирование 2-хлор-1,3-бутадиена (I)  
хлористым водородом

Температура опыта, °С	Время подачи HCl, ч	Катализатор	Выход II, %
—40	8	FeCl <sub>3</sub>	31
—20	4	.	30
0	4	.	80
0	6,5	.	82
5÷10*	4	.	77
25÷30*	4	.	61
0	4	AlCl <sub>3</sub>	15
0	4	ZnCl <sub>2</sub>	6

\* При температуре выше 5° наблюдалось образование незначительных количеств близко не изученных высококипящих продуктов (ГЖХ). При 25÷30° имеет место значительное осмоление I.

В аналогичных условиях IV присоединяет хлористый водород несколько труднее (табл. 2).

Из данных табл. 1 и 2 видно, что по каталитической активности примененные хлориды металлов располагаются в ряд FeCl<sub>2</sub> ≫ AlCl<sub>3</sub> > ZnCl<sub>2</sub>.

Показано, что повышение температуры реакции выше 20° способствует присоединению хлористого водорода, однако при этом происходит осмоление диенов. Значительное осмоление наблюдается при проведении реакции в отсутствие растворителя и при гидрохлорировании I в присутствии AlCl<sub>3</sub>.

## Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с колонкой 3 м × 4 мм, наполненной 4% апиезона I и 4% карбовакса 20М на целите 546, детектор-катарометр, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин. Скорость подачи газообразного хлористого водорода регулировалась реометром и составляла 8—10 л/ч.

Таблица 2  
Гидрохлорирование 1-хлор-1,3-бутадиена (IV) хлористым водородом в течение 5 ч

Температура опыта, °С	Катализатор	Выход V, %
—40°	FeCl <sub>3</sub>	30
—20	.	37
0	.	51
5 ÷ 10	.	55
15 ÷ 20	.	59
0	AlCl <sub>3</sub>	9
0	ZnCl <sub>2</sub>	4

\* Время гидрохлорирования, 10 ч.

а) *Гидрохлорирование 2-хлор-1,3-бутадиена (I)*. Через смесь 44,2 г (0,5 моля) свежеперепнанного I (т. кип. 52—53°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4540), стабилизированного 1,6 г (2%) третбутилпирокатехина, 77 г (0,5 моля) CCl<sub>4</sub> и 0,5—0,9 г (1—2%) FeCl<sub>3</sub> при 0° пропускали сухой хлористый водород в течение 4 ч. Смесь отфильтровали, добавили 1—2 г третбутилпирокатехина и перепнали. После отгона растворителя выделили 3,3 г (7%) исходного I и 50,2 г (80%) 1,3-дихлор-2-бутена (II) с т. кип. 52—54°/50 мм,  $n_D^{20}$  1,1590 [4]. При 25 ÷ 30° получили 38 г (61%) II, 7 г близко не изученных высококипящих (38—73°/20 мм) и 10,2 г смолистых продуктов.

При гидрохлорировании I без растворителя при 0° после 4 ч подачи хлористого водорода выделили 10,4 г (17%) II и 35 г смолистых продуктов.

б) *Гидрохлорирование 1-хлор-1,3-бутадиена (IV)*. Аналогично 44,2 г (0,5 моля) свежеперепнанного IV (т. кип. 61—64°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4715) гидрохлорировали 5 ч. После обычной обработки фракционированием выделили 31,8 г (51%) 1,3-дихлор-1-бутена (V) с т. кип. 109—119°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4650 [6] и 20,7 г (47%) исходного IV. При 25 ÷ 30° получили 39 г (62%) V, 5,3 г (12%) IV и 10 г смолистых продуктов.

При 0° в отсутствие растворителя выделили 19,3 г (31%) V, 18,5 г (42%) IV и 11,8 г смолистых продуктов.

Аналогично «а» проводили гидрохлорирование I и IV при —40, —20,5 ÷ 10 и 15 ÷ 20° в присутствии добавок безводных хлоридов Al и Zn (табл. 1 и 2).

При гидрохлорировании I и IV в среде дихлорэтана вместо  $\text{CCl}_4$  получены аналогичные результаты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мкрян Г. М., Каплян Э. Е., Татевосян Н. Ц., Айвазян Э. М., Папазян Н. А. — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1823.
2. Каплян Э. Е., Татевосян Н. Ц., Айвазян Э. М., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 1364.
3. Де ла Мар П., Болтан Р. — Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М., Химия, 1958, с. 273.
4. Hatch L. F., Ballin S. C. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 1039.
5. Казарян Р. А., Каплян Э. Е., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 1665.
6. Andrews L. J. — J. Am. Chem. Soc., 1946, vol. 68, p. 2585; Каплян Э. Е., Адамян А. П., Татевосян Н. Ц., Мкртчян А. М., Мкрян Г. М. — Ари. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 95.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 258—259 (1986 г.)

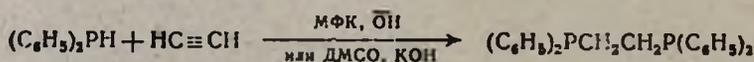
#### ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК

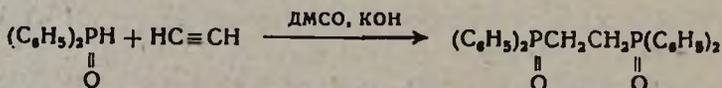
### СИНТЕЗ 1,2-бис-(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТАНА И 1,2-бис-(ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДО)ЭТАНА ИЗ АЦЕТИЛЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА ИЛИ СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЫ

В предыдущих сообщениях было описано алкилирование дифенилфосфина и дифенилфосфиноксида ненасыщенными галогенидами и 1,3-диенами как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде [1, 2].

В продолжение этих исследований найдено, что дифенилфосфин гладко реагирует с ацетиленом при комнатной температуре как в суперосновной среде (КОН + ДМСО), так и в двухфазной каталитической системе жидкость—жидкость в присутствии тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ), с образованием 1,2-бис(дифенилфосфино)этана с почти количественным выходом.



Аналогичные результаты получены при алкилировании дифенилфосфиноксида в суперосновной среде. Проведение реакции в условиях межфазного катализа в этом случае привело к образованию лишь 5% целевого продукта.



1,2-бис(Дифенилфосфино)этан. Через интенсивно перемешиваемую смесь 8 г (0,043 моля) дифенилфосфина в 15 мл ТГФ, 2,4 г (0,0043 моля)