

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128.13 : 457.313 : 547.212.113

ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЕ ДИХЛОРКАРБЕНА К 1-ХЛОРО-
1,3-БУТАДИЕНУ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО
КАТАЛИЗАЛ. А. ХАЧАТРЯН, Г. В. МИРЗОЯН, Р. А. КАЗАРЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Н. Г. МАРТИРОСЯН

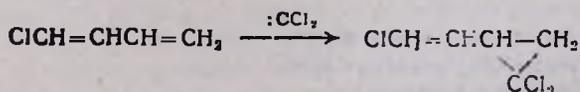
Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 9 VII 1986

Синтез производных циклопропана представляет как теоретический, так и практический интерес, прежде всего, вследствие их ценных медико-биологических свойств [1]. В этом аспекте особое значение приобретает синтез циклопропановых соединений на базе 1-хлор-1,3-бутадиена (α -хлоропрена)—многотоннажного отхода производства хлоропрена из бутадиена. Вместе с тем способ конденсации α -хлоропрена с карбенами [2, 3] не получил широкого распространения из-за сложностей генерирования карбенов и низких выходов продуктов реакции (выход производного циклопропана в реакции с дихлоркарбеном не превышает 43% [2], а с карбэтоксикарбеном—40% [3]).

В настоящей работе исследовано циклоприсоединение α -хлоропрена с дихлоркарбеном, генерированным при помощи наиболее эффективного метода—межфазного катализа [4]. Результаты взаимодействия α -хлоропрена с дихлоркарбеном (генерированным из хлороформа при 25—60° действием 50—100 вес.% NaOH в присутствии катализаторов межфазного переноса) приведены в таблице. Взаимодействие α -хлоропрена с дихлоркарбеном осуществляли в системе жидкость—жидкость в присутствии четвертичных аммониевых солей (диметилбензил (C_{10} — C_{18} алкил) аммонийхлорид—катамин АБ, и диэтанолбензил (C_{10} — C_{18} алкил) аммонийхлорид—катанол), а в системе твердая фаза—жидкость—в присутствии макроциклического полиэфира—дibenзо-18-крауна-6 (ДБ18К6) [5] и полиэтиленгликоля-3000 (ПЭГ).

Установлено, что присоединение дихлоркарбена к α -хлоропропу происходит избирательно и приводит к образованию 2,2-дихлор-1-(2'-хлорвинил)циклопропана (ДХЦ), идентифицированного по ГЖХ с известным образцом, синтезированным по [2].



Из данных таблицы видно, что в системе жидкость—жидкость наибольший выход ДХЦ (70%) достигается при использовании 5 вес.% катанола. Интересно отметить, что дробное добавление катамина АБ

в реакционную смесь несколько увеличивает выход целевого ДХЦ. Это объясняется тем, что катамин АБ в сильнощелочной среде подвергается частичному расщеплению и теряет свои каталитические свойства [6].

Таблица 2

Циклоприсоединение дихлоркарбена к α -хлоропрену в присутствии катализаторов межфазного переноса

Катализатор	Кол-во катализатора по α -хлоропрену, вес. %	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, ч	Концентрация едкого натра, вес. %	Соотношение α -хлоропрена и едкого натра, моли	Соотношение α -хлоропрена и хлороформа, моли	Выход ДХЦ, %
—	—	50	2	50	1:1	1:1	2
Катамин АБ	1	50	2	50	1:1	1:1	37
"	5	50	1	50	1:1	1:1	50
"	5	50	2	50	1:1	1:1	51
"	5	50	4	50	1:1	1:1	56
"	10	50	2	50	1:1	1:1	54
"	5	50	4	50	1:1	1:1	64 ^a
"	5	50	2	50	1:2	1:1	58
"	5	50	2	50	1:4	1:1	0 ^b
"	5	50	2	50	1:1	1:2	59
"	5	50	2	50	1:1	1:4	59
"	5	50	2	50	1:2	1:2	63
"	5	60	2	50	1:2	1:2	68
Катанол	5	60	2	50	1:2	1:2	70
—	—	60	2	100	1:2	1:2	26
ДБ18К6	1	60	2	100	1:2	1:2	49
"	1	60	4	100	1:2	1:2	60
"	1	60	8	100	1:2	1:2	60
"	5	60	4	100	1:2	1:2	81
"	10	60	4	100	1:2	1:2	84
"	5	25	4	100	1:2	1:2	55
"	5	60	4	100	1:2	1:2	76 ^b
"	5	60	4	100	1:2	1:2	82 ^г
"	5	60	4	100	1:2	1:2	83 ^d
"	5	60	4	100	1:2	1:2	0 ^e
ПЭГ	5	60	4	100	1:2	1:2	82

^a Дробное добавление катамина АБ (2,5 вес. % перед опытом и 2,5 вес. % через 2 ч),

^b Наблюдается осмоление реакционной смеси.

^в С применением третбутилата калия.

^г Опыт проводили в 1,4-диоксане.

^д Опыт проводили в бензоле.

^e Опыт проводили в диметилсульфоксиде.

Более высокие выходы получаются в системе твердая фаза—жидкость с применением ДБ18К6 в качестве катализатора межфазного переноса. Так, в присутствии 5 вес. % ДБ18К6 через 4 ч выход ДХЦ достигает 84%.

На основании полученных результатов по относительно низким выходам ДХЦ в системе жидкость—жидкость можно предположить, что в условиях реакции происходит частичный гидролиз дихлоркарбена [1], который значительно уменьшается в системе твердая фаза—жидкость.

Замена едкого натра третбутилатом калия снижает выход ДХЦ на 8%, что можно объяснить частичным разложением дихлоркарбена при взаимодействии с образовавшимся третбутиловым спиртом [1]. При изучении влияния растворителей на реакцию установлено, что в малополярных растворителях (1,4-диоксан, бензол) выход ДХЦ практически не меняется, а в диполярном растворителе—диметилсульфоксиде (ДМСО)—циклоприсоединение дихлоркарбена к α -хлоропрену не протекает, что, по-видимому, связано с побочным расходом дихлоркарбена на реакцию восстановления ДМСО [1].

Отметим, что в системе твердая фаза—жидкость по каталитической активности ПЭГ практически не уступает ДБ18К6 (выходы ДХЦ составляют 82 и 84%, соответственно).

Экспериментальная часть

α -Хлоропрен (чистота 99%, соотношение Z- и E-изомеров 49:51) получили дегидрохлорированием 1,4-дихлор-2-бутена по [7].

Смесь 17,7 г (0,2 моля) α -хлоропрена, соответствующих количеств едкого натра, хлороформа, 1—10 вес. % катализатора межфазного переноса перемешивали 1—8 ч при 25—60° в круглодонной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры (табл.).

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-80 с пламенно-ионизационным детектором, неподвижная фаза 15% полиэтиленгликольадицината на диатомитовом кирпиче, газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 2000×3мм, температура 70°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зефироз Н. С., Казимирчик П. В., Лукин К. А. — Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М., Наука, 1985, с. 3.
2. Дьяконов И. А., Корнилова Т. А. — ЖОрХ, 1969, т. 5, № 1, 178 с.
3. Дьяконов И. А., Корнилова Т. А., Данилкина Л. П., Пахомова Л. Ф. — ЖОрХ, 1972, т. 8, № 3, 480 с.
4. Макоша М., Федориньски М., — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, № 5, 467 с.
5. Вебер В., Гокель Г. — Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980, 26 с.
6. Ростомян И. М. — Дегидрогалогенирование галоидорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. Реферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1981, 39 с.
7. Асирян Э. М., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1963, т. 36, №8, 522 с.