

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

XXV. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ
2-БРОМ-1,3-БУТАДИЕНА

Э. Е. КАПЛАНЯН, Р. Х. АЙРАПЕТЯН и Э. С. ВОСКАНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 18 VII 1987

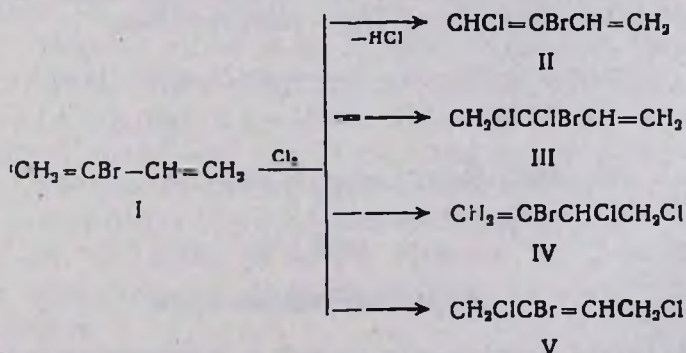
Низкотемпературным ($-20 \div 0^\circ$) хлорированием 2-бром-1,3-бутадиена как в присутствии, так и в отсутствие ингибитора радикальной реакции (трет.-бутилпирокатехина) получены продукты замещения—*цис*- и *транс*-1-хлор-2-бром-1,3-бутадиены, 1,2-присоединения—3-бром-3,4-дихлор-1-бутен, 3,4-присоединения—2-бром-3,4-дихлор-1-бутен, 1,4-присоединения—1,4-дихлор-2-бром-2-бутен.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

Известно [1], что неполное хлорирование 2-хлор-1,3-бутадиена при $-5 \div 0^\circ$ в CCl_4 в присутствии ингибитора радикальной реакции трет.-бутилпирокатехина приводит к продуктам замещения водорода хлором у C^1 , 1,2-, 3,4- и 1,4-присоединения в процентном соотношении 20,4:6,7:3,4:69,5, соответственно.

В настоящей работе изучено хлорирование 2-бром-1,3-бутадиена (I) с целью определения влияния атома брома на степень образования продуктов аддитивного и заместительного хлорирования. Хлорирование бромбутадиена I не изучено. Хлорирование осуществляли пропуская хлор в бромбутадиен I в отсутствие или в присутствии трет.-бутилпирокатехина (ТБПК) при температурах от -20 до 0° в четыреххлористом углероде или без него.

Показано, что во всех случаях хлорирования (табл.) образуются продукты замещения у C^1 —1-хлор-2-бром-1,3-бутадиен (II) в виде *цис*- и *транс*-изомеров, 1,2-присоединения—3-бром-3,4-дихлор-1-бутен (III), 3,4-присоединения—2-бром-3,4-дихлор-1-бутен (IV) и 1,4-присоединения—1,4-дихлор-2-бром-2-бутен (V).



Как видно из таблицы, при неполном хлорировании бромбутадиена I при $-5 \div 0^\circ$ как в отсутствие, так и в присутствии CCl_4 , взятом по

отношению к бромбутadiену I до 4-кратного избытка, соединения II—V образуются почти в одинаковых соотношениях. При соотношении бромбутadiена I к CCl_4 1:10 количество продуктов заместительного хлорирования уменьшается; это наблюдается также при проведении хлорирования в отсутствие трет.-бутилпирокатехина. Снижение температуры приводит к некоторому увеличению степени реакции замещения.

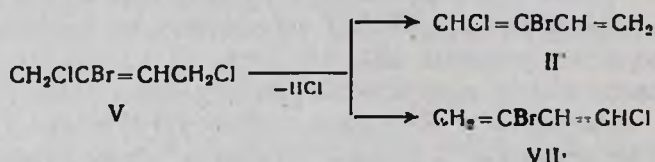
При сравнении результатов хлорирования бромбутadiена I с результатами хлорирования 2-хлор-1,3-бутadiена (VI) как в CCl_4 , согласно работе [1], так и в его присутствии (опыт № 9), наблюдается некоторое увеличение количества продукта заместительного хлорирования и соответственно уменьшение количества продуктов присоединения.

Как видно из таблицы, при хлорировании бромбутadiена I образуется сравнительно меньше продукта 1,2-присоединения, чем при хлорировании хлорбутadiена VI.

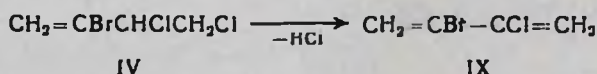
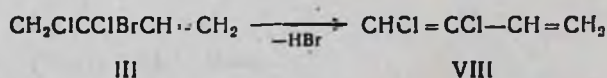
При хлорировании бромбутadiена I эквимольным количеством хлора (конверсия 97%) при $-20 \div -15^\circ$ наряду с соединениями II—V образуется около 13% других соединений, которые нами ближе не изучены. Вероятно, они образуются в результате дальнейшего хлорирования первоначально образующихся соединений II—V, аналогично данным работы [1].

Строение соединений III—V подтверждено путем их превращения в известные соединения, а соединения II — данными ПМР спектров.

При действии спиртового раствора едкого натра на дихлорбромбутен V при 40° получены хлорбромбутadiен II и 1-хлор-3-бром-1,3-бутadiен (VII) в процентном соотношении 74:26 (ГЖХ).



Дегидрогалогенирование дихлорбромбутенов III и IV аналогичным образом при $46\text{--}48^\circ$ привело к *транс*-1,2-дихлор-1,3-бутadiену (VIII) и 2-бром-3-хлор-1,3-бутadiену (IX), соответственно.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных смесей и идентификацию полученных соединений проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-кага-рометром. Разделительной колонкой служил стальной капилляр,

3000 × 3 мм, Carbowax 20 М (4%), Apiezon-L (4%) на целите 545. Газ-носитель—гелий, 40 мл/мин, температура 100—150°.

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Varian-60» с рабочей частотой 60 МГц. Эталон ТМС, растворитель CCl₄.

Хлорирование 2-бром-1,3-бутадиена (I). Через смесь 0,375 моля 2-бром-1,3-бутадиена (I) и CCl₄ (или в его отсутствие), содержащую 6% трет.-бутилпирокатехина, при перемешивании в интервале температур $-20 \div 0^\circ$ пропускали 0,263—0,375 моля газообразного хлора. После подачи хлора перемешивание продолжали еще 10—15 мин. Реакционную смесь продували азотом для удаления хлористого водорода. Результаты хлорирования приведены в таблице.

Результаты хлорирования 2-бром-1,3-бутадиена (I)

Таблица

№ опыта	Исходное соединение	Соотношение I и VI:Cl ₂ , моли	ТБПК, в %	Весовое соотношение I:CCl ₄	Температура реакции, °С	Продукты по ГЖХ, %				
						замещения (цис-, транс-изомеры)	присоединения			другие продукты
							1,2-	3,4-	1,4-	
1	I	1:0,7	6	—	$-5 \div 0$	41,5 (14,5, 27)	3	6	49,5	—
2	I	1:0,8	6	—	$-5 \div 0$	30 (10, 20)	1	4	61	4
3	I	1:0,7	6	—	$-20 \div -15$	45 (18, 27)	2	4	49	—
4	I	1:1	6	—	$-20 \div -15$	24,5 (3,5, 21)	2	5	55	13,5
5	I	1:0,7	6	1:2	$-5 \div 0$	41 (16, 25)	1,5	7,5	50	—
6	I	1:0,7	6	1:4	$-5 \div 0$	41 (18, 23)	2	9	48	—
7	I	1:0,7	6	1:10	$-5 \div 0$	25 (9,5, 15,5)	5	9	61	—
8	I	1:0,7	—	—	$-5 \div 0$	31,5 (10,5, 21)	3	7,5	58	—
9	VI	1:0,7	6	—	$-5 \div 0$	32 (10, 22)	11	2	55	—

При ректификации на эффективной лабораторной колонке реакционной смеси, полученной при пропускании 18,7 г хлора в 50 г бромбутадиена I при $-20 \div -15^\circ$ выделили 14,7 г исходного бромбутадиена I с т. кип. $42^\circ/165$ мм, 12,6 г 1-хлор-2-бром-1,3-бутадиена (II) (смесь цис- и транс-изомеров в соотношении по данным ГЖХ 39:61), перегнавшегося при $25-30^\circ/10$ мм, d_4^{20} 1,5475, n_D^{20} 1,5360 (лит. данные [2] для цис-II: т. кип. $29,5-30^\circ/10$ мм, d_4^{20} 1,5943, n_D^{20} 1,5440). Найдено %: Cl 21,45, Br 47,36. C₄H₄ClBr. Вычислено %: Cl 21,19, Br 47,76. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,85 с (=CH), 6,5 д (=CHCl), в [2] 6,35 с (=CH), 6,65 д (=CHCl). Выделено также 17 г фракции, перегнавшейся при $62-66^\circ$ при 10 мм, содержащей, по данным ГЖХ, 0,34 г (20%) 3-бром-3,4-дихлор-1-бутена (III), 1,36 г (80%) 2-бром-3,4-дихлор-1-бутена (IV) и 17,4 г 1,4-дихлор-2-бром-2-бутена (V) с т. кип. $82-85^\circ/10$ мм, d_4^{20} 1,6950, n_D^{20} 1,5450. Найдено %: Cl 35,10, Br 39,15. C₄H₂Cl₂Br. Вычислено %: Cl 34,80, Br 39,21. Получено 10,3 г смолистых продуктов.

Дегидрогалогенирование смеси дихлорбромбутенов III и IV. К смеси 1,2 г едкого натра, 3,2 мл этилового спирта, 0,1 г нитрозодифениламина при перемешивании и $46-48^\circ$ прикапывали 5 г фракции,

кипящей при 62—66°/10 мм, содержащей дихлорбромбутены III и IV в процентном соотношении 20:80. Перемешивание при той же температуре продолжали еще 0,5 ч. В реакционную смесь добавили воду. Выделенное масло после высушивания над Na_2SO_4 , по данным ГЖХ, содержало 11% *транс*-1,2-дихлор-1,3-бутадиена (VIII) и 89% 2-бром-3-хлор-1,3-бутадиена (IX), идентичных соответствующим эталонным соединениям, полученным по методикам [1] и [3], соответственно.

Дегидрохлорирование дихлорбромбутена V. К смеси 14 г едкого натра, 53 мл этилового спирта, 0,1 г нитрозодифениламина при перемешивании при 40° прибавляли 30,6 г дихлорбромбутена V. Перемешивание при той же температуре продолжали 2 ч. После обычной обработки реакционная смесь, по данным ГЖХ, содержала 26% 1-хлор-3-бром-1,3-бутадиена (VII), идентичного полученному по методике [4], 72% *транс*- и 2% *цис*-хлорбромбутадиенов II, идентичных *транс*- и *цис*-II, полученным при хлорировании бромбутадиена I.

ԳԻՆԵՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXV. 2-ԲՐՈՄ-1, 3-ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՑԱՄԻ ԶԵՐՄԱՍՑԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ, Ռ. Խ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Է. Ս. ՎՍԿԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2-բրոմ-1,3-բուտադիենի ցածր ջերմաստիճանային ($-20 \div 0^\circ$) քլորացման ժամանակ ինչպես ռադիկալային ռեակցիայի ինհիբիտոր երրորդային բուտիլպիրոկատեխինի ներկայությամբ, այնպես էլ բացակայության պայմաններում առաջանում են տեղակալման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող ցիս- և տրանս-1-քլոր-2-բրոմ-1,3-բուտադիեններ, 1,2-միացման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող 3-բրոմ-3,4-դիքլոր-1-բուտեն, 3,4-միացման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող 2-բրոմ-3,4-դիքլոր-1-բուտեն, 3,4-միացման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող 2-բրոմ-3,4-դիքլոր-1-բուտեն, 1,4-միացման ռեակցիայի արդյունք՝ 1,4-դիքլոր-2-բրոմ-2-բուտեն: Երրորդային բուտիլպիրոկատեխինի բացակայությունը, ինչպես նաև CCl_4 -ի բանակի զգալի ավելացումը զգալիորեն իջեցնում են տեղակալման ռեակցիայի արգասիքների ելքը:

CHEMISTRY OF DIENES AND THEIR DERIVATIVES

XXV. LOW TEMPERATURE CHLORINATION OF 2-BROMO-1,3-BUTADIENE

E. Ye. GhAPLANIAN, P. Kh. HAYRAPETIAN and E. S. VOSKANIAN

It has been shown that at low temperature ($-20-0^\circ$) chlorination of 2-brom-1,3-butadiene both in the presence in the absence of radical reaction inhibitor tret-butylpyrocatechol, the substitution products; *cis*- and *trans*-1-chloro-2-bromo-1,3-butadienes, 1,2-addition products—3-bromo-3,4-dichloro-1-butene, 3,4-addition product—2-bromo-3,4-dichloro-1-butene, 1,4-addition product—1,4-dichloro-2-bromo-2-butene are formed

1. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Мкрян Г. Г., Каплян Э. Е. — ЖОрХ, 1983, т. 19, № 7, с. 1387.
2. Шматов Ю. Н., Порфирьева Ю. И., Петров А. А. — ЖОрХ, 1976, т. 12, № 2, с. 305.
3. Казарян Р. А., Каплян Э. Е., Папазян Н. А., Мкрян Г. М. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 11, с. 922.
4. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Погосян А. А., Айвазян Э. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 242.

Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 389—392 (1989 г.)

УДК 641.64.182.4/6

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЛАТЕКСНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ВОДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Г. А. МАНУКЯН, В. Г. БОЯДЖЯН и А. А. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 XII 1987

Исследовано влияние концентрации персульфата калия на кинетику зарождения полимерной фазы в процессе полимеризации винилацетата в водном растворе. Установлено, что индукционный период фазообразования, помимо скорости полимеризации, обусловлен также электростатическим влиянием персульфата на процесс агрегации макромолекул.

Рис. 2, библиографических ссылок 3.

В работе [1] было установлено, что при полимеризации винилацетата в водном растворе персульфата калия (ПК) для зарождения дисперсной полимерной фазы система преодолевает потенциальный барьер, обусловленный наличием заряда на поверхности частиц (концевые SO_4^- -группы) и деформацией полимерных глобул при их столкновениях.

Речь идет о переходе полимерных молекул из молекулярно-дисперсного состояния в состояние дисперсных частиц диаметром порядка 100 нм. Этот процесс сопровождается резким падением пропускания света средой (рис. 1). Индукционный период процесса представляет из себя время, за которое молярная концентрация полимерных молекул в воде достигает своего максимального значения, после чего система преодолевает потенциальный барьер.

Для выявления механизма образования дисперсных частиц и поисков путей регулирования их размеров в настоящей работе исследовано влияние концентрации ПК на кинетику этого физико-химического процесса.

На рис. 2 (кр. 1) приведена зависимость индукционного периода (τ) образования дисперсных частиц от концентрации ПК (I).

Зависимость напоминает кривую пороговой коагуляции коллоидных систем под действием электролита [2]. Об электростатическом влиянии ПК на стабильность системы говорит и тот факт, что при