

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОЛИЗА 1,3-ДИХЛОРБУТ-2-ЕНА
В СИСТЕМЕ N-МЕТИЛМОРФОЛИН N-ОКСИД – ВОДА
В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ**

**А. Г. АСПАТЯН, С. Г. КОНЬКОВА, С. С. АЙОЦЯН, Г. В. ЗАКАРЯН,
А. ДЖ. МАРКОСЯН, Р. М. АКОПЯН и О. С. АТТАРЯН**

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: hovelenatt@mail.ru

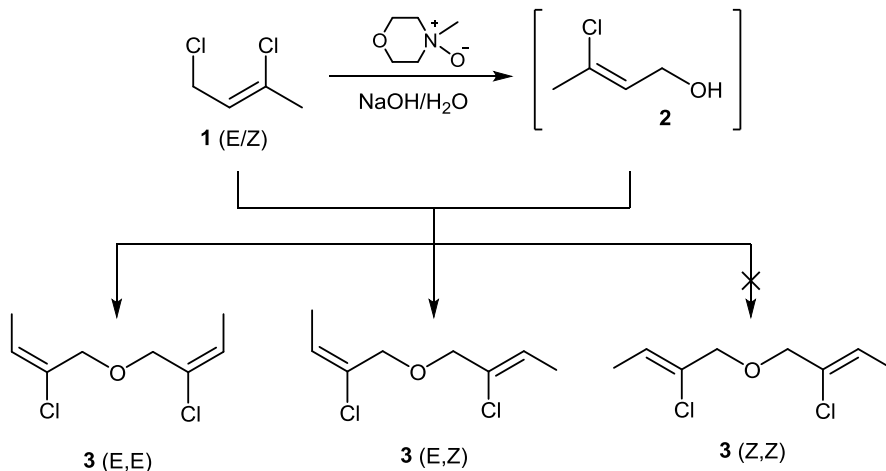
Поступило 29 VII 2019

Показано, что гидролиз 1,3-дихлорбут-2-ена (E/Z) в системе N-метилморфолин N-оксид – вода в присутствии гидроксида натрия не останавливается на процессе гидролиза, а реакция сопровождается с алкилированием *in situ* полученного хлор-2-бутен-2-он-4 с исходным 1,3-дихлорбут-2-еном.

Библ. ссылок 6.

Продолжая исследования реакций алкилирования и дегидрохлорирования органических соединений в системе N-метилморфолин N-оксид – вода (NMO/H₂O) [1-4], мы провели в указанной системе исследование гидролиза (E/Z)-1,3-дихлорбут-2-ена (1,3-ДХБ-2) (**1**). Выбор 1,3-ДХБ-2 был обоснован тем, что он в больших количествах образуется в виде отхода при производстве хлоропренового каучука и есть определенная потребность в изучении областей возможного применения этого вещества как с точки зрения экологии, так и с учетом того, что себестоимость 1,3-ДХБ-2 чрезвычайно низка [5].

Опыты по гидролизу 1,3-ДХБ-2 в системе NMO/H₂O в присутствии гидроксида натрия показали, что реакция не ограничивается процессом гидролиза. Гидролиз сопровождается алкилированием полученного спирта (**2**) исходным 1,3-ДХБ-2 с образованием труднодоступного дихлорбутенильного эфира (**3**) [6].



В результате реакции образуется смесь геометрических изомеров соединения **3**. Исследования состава смеси проводились методами ИК спектроскопии, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии и элементного анализа.

ИК-спектр соединения **3** характеризуется валентными и внеплоскостными колебаниями двойной связи при 1667 и $815\text{--}890\text{ см}^{-1}$, соответственно. В спектре отмечены также колебания в интервале $1059\text{--}1089\text{ см}^{-1}$, относящиеся к эфирной группе.

По данным спектроскопии ЯМР ^1H , в результате реакции образуется смесь (E,E) и (E,Z) изомеров дихлорбутенильного эфира (**3**) в соотношении 5:1, а данные по образованию **3** (Z,Z) изомера в спектре ЯМР ^1H отсутствуют.

Экспериментальная часть

3-(Хлор-1-[(3-хлорбут-2-ен-1-ил)окси]бут-2-ен (3). К смеси 8 г (0.2 моля) NaOH и 50 мл 50% водного раствора NMO при температуре 50°C по каплям в течение 2 ч добавляют 12.5 г (0.1 моля) 1,3-дихлорбут-2-ена и продолжают перемешивать в течение 3 ч при температуре 50°C . Реакционную смесь экстрагируют хлороформом. После удаления растворителя остаток перегоняют при пониженном давлении. Выход 6 г (61%) соединения **3** с т.кип. $55\text{--}57^\circ\text{C}$ (1 мм рт ст), n_D^{20} 1.4700 . Найдено, %: C 49.35 ; H 6.13 ; O 8.22 . $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 49.25 ; H 6.20 ; O 8.20 . ИК-спектр, ν , см^{-1} : 815 , 980 , 1667 (C=C), $1059\text{--}1084$ (COC). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: (E,E)-изомер: 2.14 к (6H , $=\text{CCH}_3$, $J=1.3$); 4.04 д.к (4H , OCH_2 , $J=5.9$ и 1.3); 5.64 т.к (2H , $=\text{CH}$, $J=5.9$ и 1.3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: (E,E)-изомер: 25.5 ; 95.2 ; 128.1 ; 131.4 . Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: (E,Z)-изомер: 2.10 д.к (6H , $=\text{CCH}_3$, $J=1.1$ и 0.7); 3.93 д.к (4H , OCH_2 , $J=7.1$ и 0.7); 5.70 т.к (2H , $=\text{CH}$, $J=7.1$ и 1.1). Спектр ЯМР ^{13}C , δ ,

м. д.: (E,Z)-изомер: 25.4; 85.2; 127.9; 131.4. Масс-спектр, m/z (Iотн, %): 195 [M]⁺ (100), 159 [C₈H₁₂ClO] (23).

ИК-спектры сняты на спектрофотометре “Termo Nicoletion Nexus” в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C получены на приборе Varian “Mercury 300VX” с рабочими частотами 300.077 и 75 МГц при температуре 300 К в растворе ДМСО-d₆-CCl₄ (1:3), внутренний стандарт – ТМС. Хромато-масс-спектр (ЭУ, 70 эВ) записан на приборе “GC MS Bruker EM 640 S”. Элементный анализ выполнен на приборе “Eurovector EA 3000”. В исследованиях использован НМО производства фирмы “АРИАК” (Армения).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта 18Т-2Е151.

**1,3-ԴԻՔԼՈՐՈՒՏ-2-ԵՆԻ ՆԻԴՐՈՒԹԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՆԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ
N-ՄԵԹԻԼՄՈՐՓՈԼԻՆ N-ՕՔՍԻԴ–ՋՈՒՐ ԿՍՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ
ՆԻԴՐՈՒԹՅԱՆ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՆ**

**Ա. Ն. ՆԱՍՐԱԹՅԱՆ, Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ս. Ս. ՀԱՅՈՏՅԱՆ, Գ. Վ. ԶԱԿԱՐՅԱՆ,
Ա. Զ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Ռ. Մ. ԱԿՈՍՅԱՆ և Ն. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ 1,3-դիքլորբուտ-2-են (E/Z)-ի հիդրոլիզը N-մեթիլմորֆոլին N-օքսիդ-ջուր համակարգում նատրիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ չի ավարտվում հիդրոլիզով, այլ ուղեկցվում է in situ առաջացած քլոր-2-բուտ-2-ենոլ-4-ի ալկիլացմամբ 1,3-դիքլորբուտ-2-ենով:

**STUDY OF THE REACTION OF HYDROLYSIS
OF 1,3-DICHLOROBUT-2-ENE IN THE N-METHYLMORPHOLINE
N-OXIDE–WATER SYSTEM IN THE PRESENCE OF SODIUM HYDROXIDE**

**A. H. HASRATYAN, S. G. KONKOVA, S. S. HAYOTSYAN, G. V. ZAKARYAN,
A. J. MARKOSYAN, R. M. AKOPYAN and H. S. ATTARYAN**

The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: hovelenatt@mail.ru

It has been shown that hydrolysis of 1,3-dichlorobut-2-ene (E/Z) in the N-methylmorpholine N-oxide-water system in the presence of sodium hydroxide does not stop during the hydrolysis process, the reaction proceeds accompanied by alkylation of in situ obtained chloro-2-buten-2-one-4 with the initial 1,3-dichlorobut-2-ene.

As a result of the reaction, a mixture of geometric isomers of compound **3** was formed. The composition of the mixture was studied by IR, ¹H, ¹³C NMR, mass spectrometry and elemental analysis.

The IR spectrum of compound **3** is characterized by valence and out-of-plane vibrations of the double bond at 1667 and 815-890 cm⁻¹, respectively. Oscillations in the range of 1059-1089 cm⁻¹, belonging to the ether group, are also noted in the spectrum.

According to ^1H NMR spectroscopy data, the reaction mixture of (E, E) and (E, Z) isomers of dichlorobutenyl ether (**3**) was formed in a ratio of 5:1. Data on the formation of 3 (Z, Z) isomers in the ^1H NMR spectrum were absent.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Закарян Г.Б., Айоцян С.С., Аттарян О.С., Асратян Г.В. // ЖОХ, 2015, т. 85, с. 1212. [Zakaryan G.B., Hayotsyan S.S., Attaryan H.S., Hasratyan G.V. Russ. J. Gen. Chem., 2015, v. 85, №7, p. 1773.] doi 10.1134/S1070363215070348.
- [2] Закарян Г.Б., Айоцян С.С., Айвазян А.Г., Тамазян Р.А., Паносян Г.А., Данагулян Г.Г., Аттарян О.С. // ХГС, 2016, т. 52, №4, с. 253. [Zakaryan G.B., Hayotsyan S.S., Ayvazyan A.G., Tamazyan R.A., Panosyan H.A., Danagulyan G.G., Attaryan H.S. Chem. Heterocyclic Compd., 2016, 52, №4, 253.] doi 10.1007/S1059301618702.
- [3] Zakaryan G.B., Hayotsyan S.S., Mkrtchyan D.A., Attaryan H.S. / In 5th International conference of Young Scientists, Chemistry Today-2016. "Alternative reaction medium for alkylation of phenols". September, 2016, Tbilisi, Georgia, 84.
- [4] Закарян Г.Б., Айоцян С.С., Аттарян О.С., Асратян Г.В. // ЖОХ, 2016, т. 86, с. 337. [Zakaryan G.B., Hayotsyan S.S., Attaryan H.S., Hasratyan G.V. Russ. J. Gen. Chem., 2016, v. 86, №2, p. 414.] doi 10.1134/S1070363216020377.
- [5] Бадасян Е.Б., Рахманкова Т.Н. Основы технологии синтеза хлоропренового каучука. М., Мир, 1971, с.53.
- [6] Klebanski A.L., Zjurich L.Q., Dolgopolski I.M. // Chem. Zentralbe, 1935, v. 11, p. 3844.