

ХИМИЯ ДИЕНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

XIV. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОХЛОРПРОИЗВОДНЫХ
 ИЗОПРЕНА

Г. М. МКРЯН, Э. Е. КАПЛЯНЯН, Н. Ц. ТАТЕВОСЯН и
 Г. Г. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Найрят», Ереван

Поступило I VII 1980

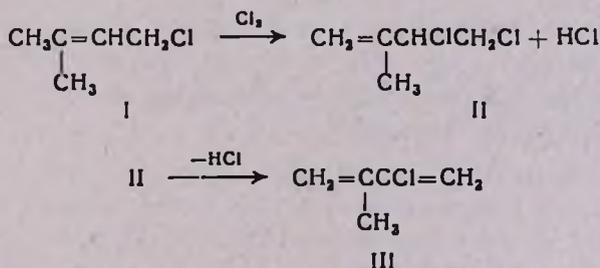
Разработаны способы получения монохлорпроизводных изопрена (1-хлор-3-метил-, 2-хлор-3-метил-, 1-хлор-2-метил-, 2-хлорметил-1,3-бутадиенов), исходя из 3,4-дихлор-2-метил-1-бутена.

Установлено, что нагревание 3,4-дихлор-2-метил-1-бутена с гидрохлоридами третичных аминов приводит к 1-хлор-3-метил-1,3-бутадиену (α -хлоризопрену), в отличие от действия водных растворов щелочей в присутствии межфазного катализатора катамина АБ, приводящего к β -хлоризопрену.

Осуществлена изомеризация 3,4-дихлор-2-метил-1-бутена в 1,4-дихлор-2-метил-2-бутен под действием солянокислых растворов CuCl и NH_4Cl .

Библ. ссылок 8.

Ранее было показано, что гидрохлорид изопрена [1-хлор-3-метил-2-бутен (I)] [1] путем жидкофазного низкотемпературного хлорирования можно превратить с 94% выходом в продукт аномального хлорирования—3,4-дихлор-2-метил-1-бутен (II) [2], а далее—в 3-хлор-2-метил-1,3-бутадиен.



Отщепление хлористого водорода проводилось раствором едких щелочей в гидроксилсодержащих органических растворителях. Выход β -хлоризопрена достигал 95%.

Настоящая работа посвящена как изменению способа получения β -хлоризопрена, так и разработке новых способов получения других

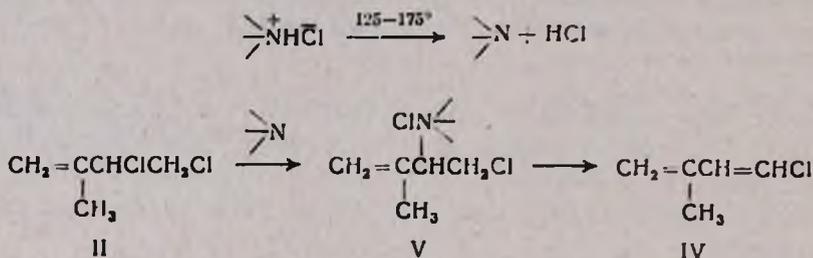
труднотупных монохлорпроизводных изопрена— α - и δ -хлоризопренов и 2-хлорметил-1,3-бутадиена.

Осуществлено дегидрохлорирование дихлорида II под действием водных растворов едкого натра или кали в присутствии межфазного катализатора—хлористого диметилалкилбензиламмония (где алкильные группы—прямоцепные алкильные остатки C_{10} — C_{18})—катамина АБ [3]. Наилучшие выходы (87—92%) β -хлоризопрена получены при 95—100° с одновременной отгонкой продуктов реакции из реакционной среды действием 30—40% водного раствора едкого кали или натра (1,25—1,5 моля на моль дихлорида II) в присутствии 0,4—0,5% катамина АБ.

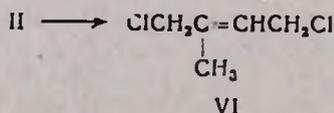
Реакция в присутствии катамина АБ протекает при более низких температурах (ниже 20°) и под действием более разбавленных растворов щелочей (3—5%). Однако проведение реакции в этих условиях сравнительно мало эффективно и поэтому нецелесообразно.

Таким образом, действие щелочных агентов на дихлорид II приводит к дегидрохлорированию за счет водородного атома в положении 3 и хлора в положении 4 с образованием β -хлоризопрена с хорошими выходами.

Неожиданным образом оказалось, что при нагревании II с 5—15% гидрохлоридов пиридина или диметилбензиламина получается обратная картина. При этом почти исключительно образуется 1-хлор-3-метил-1,3-бутадиен (α -хлоризопрен) (IV) с выходом 80—87%. Такой результат, вероятно, является следствием промежуточного образования и разложения четвертичной соли V согласно схеме:



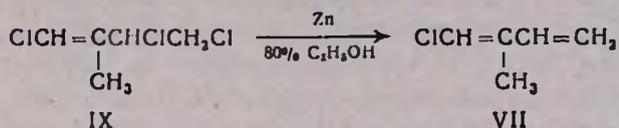
Нам удалось изомеризовать сравнительно стойкий к нагреванию 3,4-дихлор-2-метил-1-бутен (II) в 1,4-дихлор-2-метил-2-бутен (VI) с выходом 76% нагреванием его с солянокислым раствором полухлористой меди и хлористого аммония.



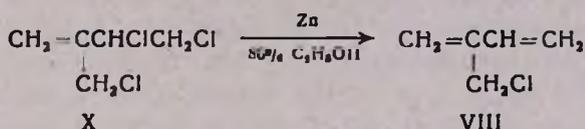
Как известно [4], дихлорметилбутен VI можно получить непосредственно и хлорированием изопрена, однако получение соединения VI с хорошим выходом и в чистом виде таким способом затруднено, т. к. процесс протекает неоднозначно.

Осуществление реакции низкотемпературного хлорирования 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена (VI) [5] открыло возможность получения и остальных монохлорпроизводных изопрена—1-хлор-2-метил-1,3-бутадиена (VII) и 2-хлорметил-1,3-бутадиена (VIII) в индивидуальном виде.

Согласно указанной работе в результате реакции дихлорметилбутена (VI) с хлором образуются два продукта аномального хлорирования—1,3,4-трихлор-2-метил-1-бутен (IX), 3,4-дихлор-2-хлорметил-1-бутен (X) и продукт нормального присоединения—1,2,3,4-тетрахлор-2-метилбутан (XI) в процентном соотношении 5 : 4 : 1. Действием цинковых стружек в 80% этиловом спирте на IX нами получен 1-хлор-2-метил-1,3-бутадиен (VII) (δ -хлоризопрен) с выходом 76%.



а из 3,4-дихлор-2-хлорметил-1-бутена (X)—2-хлорметил-1,3-бутадиен (VIII) с выходом 63%



Экспериментальная часть

Для оценки чистоты исходных и конечных продуктов и определения состава реакционных смесей применяли ГЖХ анализ. Хроматограф ЛХМ-8МД с катарометром. Разделительная колонка—стальной капилляр 3 м×2,5 м, карбовакс 20 М (5%), апиезон К (5%) на целите 545, газ-носитель—гелий, 40—50 мл/мин, 120—140°.

3,4-Дихлор-2-метил-1-бутен (II) получили по [2], т. кип. 63,5—64,5°/50 мм, d_4^{20} 1,1256, n_D^{20} 1,4712 [2].

1,4-Дихлор-2-метил-2-бутен (VI). К раствору 50 г полухлористой меди, 14 г хлористого аммония в 200 мл 20% соляной кислоты при 40° прибавляли 139 г (1 моль) 3,4-дихлор-2-метил-1-бутена (II) и перемешивали при той температуре 6 ч. Масляные продукты реакции отделяли, промывали сначала подкисленной, а затем чистой водой и после высушивания над CaCl₂ фракционированием выделили 27,3 г (19,6%) II, т. кип. 63—64°/50 мм, n_D^{20} 1,4712 [2]; 106,1 г (76,3%) VI, т. кип. 92—95°/50 мм, n_D^{20} 1,4938 [4].

1,3,4-Трихлор-2-метил-1-бутен (IX) и 3,4-дихлор-2-хлорметил-1-бутен (X) получили по [5]. IX: т. кип. 65—67°/10 мм, d_4^{20} 1,2781, n_D^{20} 1,5015; X: т. кип. 77—80°/10 мм, d_4^{20} 1,3082, n_D^{20} 1,5064 [5].

2-Хлор-3-метил-1,3-бутадиен (III). а). К 85 г 35% водного раст-

вора едкого натра, содержащего 0,35 г катамина АБ, при перемешивании, поддерживая температуру 95—100°, в течение 40 мин прибавляли 69,5 г (0,5 моля) 3,4-дихлор-2-метил-1-бутена (II), содержащего 0,3 г нитрозодифениламина, и одновременно через низкий (30 см) дефлегматор отгоняли продукты реакции. Отогнанные масляные продукты отделяли от воды и после добавления 0,1 г нитрозодифениламина и сушки над CaCl₂ фракционированием выделяли 44,5 г (86,8%) 2-хлор-3-метил-1,3-бутадиена (III), т. кип. 89—90°/680 мм или 41°/113 мм, n_D^{20} 1,4696 [6] (по ГЖХ 98,5% чистоты) и 3,5 г II.

б) Аналогично при прибавлении 69,5 г дихлорида II к 117 г 30% водного раствора едкого кали получили 46,9 г (91,6%) III.

1-Хлор-3-метил-1,3-бутадиен (IV). а). В колбу, снабженную дефлегматором (35 см) и содержащую 10 г солянокислого пиридина, 2 г гидрохинона, при перемешивании по каплям, в течение 8 ч при 170—175° добавляли 208,5 г (1,5 моля) дихлорида II. Отогнанные из реакционной среды продукты через нисходящий холодильник собирали в охлаждаемый льдом приемник с 0,2 г гидрохинона, отгон нейтрализовали разбавленным водным раствором едкого натра. Масло отделили и сушили над CaCl₂. Выделенный сырец по ГЖХ (сравнение с известными образцами) содержал 0,6% изопропенилацетилена, 2,3% III, 67,1% IV и 30% II. Из сырца после стабилизации 0,1 г нитрозодифениламина фракционированием выделили 100,1 г (65,1%) α -хлоризопрена (IV), т. кип. 55—56°/150 мм, n_D^{20} 1,4760 [7] (по ГЖХ 99,1% чистоты), и 52,1 г (24,9%) II, т. кип. 75°/69 мм. Выход IV, рассчитанный на израсходованное количество дихлорида II, составляет 86,7%.

б). Аналогично к 10 г солянокислого диметилбензиламина, 1 г гидрохинона в течение 3 ч при 125° прибавляли 69,5 г (0,5 моля) II. Выделенный сырец (54,2 г) по ГЖХ содержал 1,2% изопропенилацетилена, 2,3% III, 69,5% IV и 27% II. Фракционированием выделили 0,5 г (1,5%) изопропенилацетилена, т. кип. 31—32°/680 мм (с раствором Илосвая дал желтый осадок); 1,1 г (2,1%) III, т. кип. 89—92°/680 мм (по ГЖХ содержит IV); 27,4 г (53,4%) IV, т. кип. 55—56°/150 мм; 13,1 г (18,8%) II и 8 г смолистых продуктов. Выход IV, рассчитанный на израсходованное количество II, составляет 65,9%.

1-Хлор-2-метил-1,3-бутадиен (VII). К 35 г цинковых стружек, 75 мл 80% этилового спирта и 2 г гидрохинона при перемешивании при 75° по каплям в течение 1,5 ч прибавляли 86,7 г (0,5 моля) 1,3,4-трихлор-2-метил-1-бутена (IX). После окончания экзотермической реакции смесь перемешивали при той же температуре 1 ч. Прибавляли слабо подкисленную воду, отделяли масло и после сушки над CaCl₂ фракционированием выделили 38,8 г (75,8%) VII (по ГЖХ 99% чистоты, смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношениях 5:45), т. кип. 44—45°/100 мм, n_D^{20} 1,4522 (в лит. [8] т. кип. 36—38°/70 мм, n_D^{20} 1,4559), и 8,8 г (10,1%) IX.

2-Хлорметил-1,3-бутадиен (VIII). Аналогично вышеописанному опыту из 86,7 г (0,5 моля) 3,4-дихлор-2-хлорметил-1-бутена (X) полу-

чили 32,1 г (62,7%) 2-хлорметил-1,3-бутадиена (VIII), т. кип. 50—51°/100 мм, n_D^{20} 1,4753 (в лит. [4] т. кип. 50,4°/100 мм, n_D^{20} 1,4792; 18,5 г (21,4%) X и 2 г смолистых продуктов.

ԴԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XIV. ԻՋՈՊՐԵՆԻ ՄՈՆՈՔԼՈՐԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՎԱՆԱԿՆԵՐ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ, Ն. Ց. ՔԱԴԵՎՈՍՅԱՆ և Գ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ

Մշակվել են 3,4-դիքլոր-2-մեթիլ-1-բուտենից 1-քլոր-3-մեթիլ-, 2-քլոր-3-մեթիլ-, 1-քլոր-2-մեթիլ-, 2-քլորմեթիլ-1,3-բուտադիենների ստացման եղանակները: 2-Քլոր-3-մեթիլ-1,3-բուտադիենը 86,8—91,6% ելքերով ստացվել է 3,4-դիքլոր-2-մեթիլ-1-բուտենի վրա միջֆազային կատալիզատոր հանդիսացող դիմեթիլալկիլթենդիլամոնիոմի քլորիդի առկայությամբ հիմքերի ջրային լուծույթներով ազդելով: Ցույց է տրված, որ ի տարբերություն հիմքերի, երրորդային ամինների քլորհիդրատները նույն միացության հետ տաքացնելիս բերում են վերջինի 3,4-դեհիդրոքլորացման՝ առաջացնելով միայն 1-քլոր-3-մեթիլ-1,3-բուտադիեն:

Պղնձի մոնոքլորիդի և ամոնիոմի քլորիդի աղաթթվային լուծույթների ազդեցությամբ 3,4-դիքլոր-2-մեթիլ-1-բուտենի իզոմերումից ստացվել է 1,4-դիքլոր-2-մեթիլ-2 բուտեն: Վերջինիս անոմալ քլորացման պրոդուկտների 3,4-դիքլոր-2-քլորմեթիլ-1-բուտենի և 1,3,4-տրիքլոր-2-մեթիլ-1-բուտենի դեքլորացումով (ազդելով մետաղական ցինկով 80% սպիրտում) ստացվել են համապատասխանաբար 2-քլորմեթիլ- և 1-քլոր-2-մեթիլ-1,3 բուտադիեններ:

THE CHEMISTRY OF DIENES AND THEIR DERIVATIVES

XIV. METHODS OF PREPARATION OF ISOPRENE MONOCHLORODERIVATIVES

G. M. MKPIAN, E. Ye. KAPLANIAN, N. Ts. TATEVOSSIAN
and G. G. MKRIAN

Methods for preparing isoprene monochloroderivatives (1-chloro-3-methyl, 2-chloro-3-methyl, 1-chloro-2-methyl, and 2-chloromethyl, 1,3-butadienes) from 3,4-dichloro-2-methyl-1-butenes have been developed.

2-Chloro-3-methyl-1,3-butadiene (β -chloroisoprene) has been obtained by the reaction of 3,4-dichloro-2-methyl-1-butene with an aqueous alkali solution in the presence of a phase-transfer catalyst, such as Catamin AB, in 86.8—91.6% yields. It has been shown that unlike their bases, heating the hydrochlorides of tertiary amines with the same compound leads to its dehydrochlorination forming exclusively 1-chloro-3-methyl-1,3-butadiene (α -chloroisoprene).

1,4-Dichloro-2-methyl-2-butene has been obtained by the isomerization of 3,4-dichloro-2-methyl-1-butene under the action of a cuprous chloride and ammonium chloride hydrochloric acid solution. The dechlori-

nation of 3,4-dichloro-2-chloromethyl-1-butene and 1,3,4-trichloro-2-methyl-1-butene (the products of abnormal chlorination of 1,4-dichloro-2-methyl-2-butene) with metallic zinc in a 80% alcoholic solution gave 2-chloromethyl and 1-chloro-2-methyl-1,3-butadienes, respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. Х. Снегрян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 26, 563 (1973).
2. Г. М. Мкрян, Ф. Х. Снегрян, Н. А. Папазян, Г. А. Тарапелова, Н. Г. Карапетян, Авт. свид. СССР № 307646 (1971), Бюлл. изобр. № 20 (1971).
3. Р. А. Казарян, Э. Е. Капелян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
4. G. Jones, Williams, J. Chem. Soc., 1934, 829.
5. Э. Е. Капелян, Э. М. Айвазян, Г. Г. Мкрян, Н. Ц. Татевосян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 31, 660 (1978).
5. W. H. Carothers, D. D. Cofman, J. Am. Chem. Soc., 54, 4071 (1932).
6. E. D. Bergman, D. Herman, J. Am. Chem. Soc., 73, 4013 (1951).
8. В. И. Исгульянц, В. Р. Меликян, Нефтехим., 12, 84 (1972).