

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.944.1+547.32+547.413+547.284

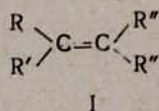
О ПРИМЕНЕНИИ ДВУУГЛЕКИСЛОГО НАТРИЯ ПРИ
 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ХЛОРИРОВАНИИ
 ЭТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ
 АТОМ ХЛОРА У ДВОЙНОЙ СВЯЗИ

Э. Е. КАПЛЯНЯН, Г. Г. МКРЯН и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

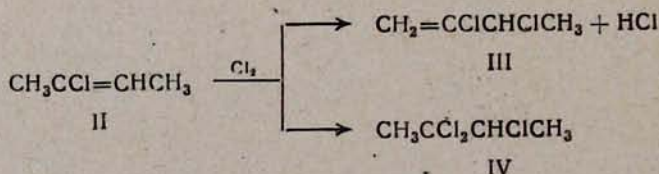
Поступило 25 IX 1979

Как известно, при низкотемпературном хлорировании замещенных у двойной связи этиленовых соединений (I)



где R=алкил, R'=алкил или галонд, R''=H, алкил или замещенная алкильная группа для предотвращения присоединения, выделяющегося в результате аномальной реакции хлористого водорода к исходному и полученному ненасыщенным продуктам, обычно применяются двууглекислый натрий или другие соли углекислоты [1, 2].

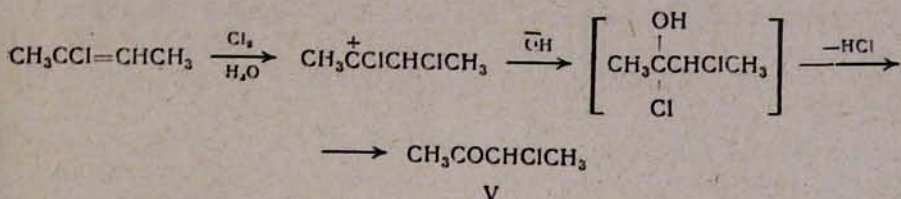
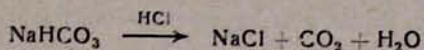
При хлорировании 2-хлор-2-бутена (II) по прописи [2] при 0° в присутствии двууглекислого натрия нами показано, что, наряду с основными продуктами аномального и нормального присоединения хлора—2,3-дихлор-1-бутеном (III) и 2, 2,3-трихлорбутаном (IV)



образуется также значительное количество 3-хлор-2-бутанона (V).

Установлено, что V является результатом не гидролиза IV под действием воды в присутствии двууглекислого натрия в условиях реак-

дии или при выделении, а сопряженного хлорирования II в присутствии воды согласно схеме



Из-за близости температур кипения кетона V (т. кип. 111—112°/680 мм) и дихлорбутена III (т. кип. 107—110°/680 мм) выделить V в индивидуальном виде не удалось. Он выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона и идентифицирован с эталонным соединением, полученным действием 20% водной хлорной извести на II.

Таким образом, применение двууглекислого натрия при низкотемпературном хлорировании этиленовых соединений, содержащих атом хлора у двойной связи, нецелесообразно, т. к. его присутствие приводит, наряду с основными продуктами хлорирования, к продуктам сопряженного хлорирования—соответствующим кетонам. Можно предположить, что хлорирование соединений I (R=алкил) в присутствии углекислых солей натрия или кальция аналогично приведет к соответствующим третичным спиртам.

Хлорирование 2-хлор-2-бутена (II) в присутствии двууглекислого натрия. а). Согласно [2], в смесь 50 г (0,55 моля) II, 28 г (0,33 моля) NaHCO₃ при 0° и перемешивании подавали 20 г (0,28 моля) хлора. Прибавили воду, отделили масло, содержащее, по данным ГЖХ, 43,5% II, 9,5% V (идентифицирован сравнением с эталонным соединением), 22,5% III, 24,5% IV. После отгонки 20,2 г (40,4%) исходного соединения (II) фракционированием выделили 10,2 г смеси III и V, содержащей 7,2 г (17,5%) хлорида III и 2,9 г (8,4%) кетона V в соотношении 71:29 (ГЖХ), и 5,7 г (21,5%, считая на израсходованное количество II) хлорбутана IV. Из смеси III и V получили 2,4-динитрофенилгидразон 3-хлор-2-бутанона (V), т. пл. 106—107°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

б). Опыт проводили аналогично предыдущему, затем без добавления воды полученное масло декантировали, осадок промывали эфиром и из последнего, соединив его с маслом, отогнали эфир. Полученный продукт содержит 43% хлорида II (смесь изомеров), 16% кетона V, 16,5% хлорида III и 24,5% хлорида IV (ГЖХ). Перегонкой выделили 20,4 г (40,4%) II, 14 г смеси III и V, содержащий 17% III и 20% V (ГЖХ), и 6 г IV (22,7%, считая на израсходованное количество II).

Смесь 32,2 г (0,2 моля) трихлорбутана IV, 50 г (0,6 моля) двууглекислого натрия и 200 мл воды перемешивали при 90° 6 час. Об-

ратно выделили 31,4 г исходного соединения IV. Наличие кетона V при действии 2,4-динитрофенилгидразина не обнаружено.

3-хлор-2-бутанон (V). В смесь 22,6 г (0,25 моля) хлорбутена II, 35 г CaOCl_2 и 105 мл воды при перемешивании и охлаждении до $0 \div 3^\circ$ пропускали ток CO_2 в течение 2,5 час. Осадок отфильтровали, фильтрат насыщали NaCl и многократно экстрагировали эфиром. Отогнали эфир и выделили 7 г (39,5%) кетона V, т. кип. $111\text{--}112^\circ/680 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4226 (93% чистоты по ГЖХ) [3]. Т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона $106\text{--}107^\circ$ [4].

Индивидуальность и идентичность продуктов контролировались на хроматографе ЛХМ-8 МД с детектором-катарометром, фаза карбовакс 20 М и апиезон-Л, 1:1, на целите 545. Колонка $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$, газ-носитель—гелий, 30 мл/мин, температура колонки $100\text{--}130^\circ$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. В. Тищенко, ЖОХ, 6, 1116 (1936).
2. Д. В. Тищенко, ЖОХ, 8, 1242 (1938).
3. A. Bruylants, J. Houssiau, Bul. Soc. chim. Belg., 61, 492, 496 (1952).
4. P. J. C. Fierens, Bul. Soc. chim. Belg., 64, 776 (1955).