

Нужно отметить отсутствие статистически надежной корреляции между  $\ln E$  и  $x$ , а также между  $\ln E$  и  $\frac{x}{T}$ , где  $x$  — мольная доля изопрена. Это указывает на незначительную разницу растворимости хлористого водорода в изопрене и его гидрохлоридах.

На основе полученных данных можно рассчитать приближенное значение теплового эффекта растворения хлористого водорода:

$$\Delta H = 8300 \text{ Дж/моль.}$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Савич Т., Дементьева В., Райло Г. Равновесная растворимость хлористого водорода в реагирующих с ним системах из пиперилена и его гидрохлоридов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1977, т. 26, № 2, с. 83—88.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
24/XI 1977

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 28. KÕIDE  
KEEMIA. 1979, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 28  
ХИМИЯ. 1979, № 1

Эльви МУКС, А. ЭРМ, Силья КАБРАЛ, К. ЛЭЭТС

УДК 547.32

### ПРОДУКТЫ ХЛОРИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-2-БУТЕНА

Eelvi MUKS, A. ERM, Silja KABRAL, K. LÄÄTS. 2-METÜÜL-2-BUTEENI KLOORIMISE PRODUKTID  
Eelvi MUKS, A. ERM, Silja KABRAL, K. LÄÄTS. PRODUCTS FROM THE CHLORINATION OF  
2-METHYL-2-BUTENE

Ранее установлено, что при хлорировании 2-метил-2-бутена (I) образуются 3-хлор-2-метил-1-бутен (II) и 1-хлор-2-метил-2-бутен (III), а также несколько побочных продуктов [1-4].

Нами изучен состав продукта хлорирования алкена (I) с газообразным хлором при температуре от  $-10$  до  $-15^\circ\text{C}$  в присутствии эквивалентного количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с превращением 70—80% алкена в хлорпроизводные. Состав продукта исследовался методом ГЖХ. Отдельные компоненты выделялись ректификацией и идентифицировались на основе спектров ПМР и реакции взаимной изомеризации. Единственным продуктом аллильного типа являлся хлорид (II). Непосредственного образования в изученных условиях *E*- и *Z*-1-хлор-2-метил-2-бутенов (IIIЕ и IIIZ) не установлено. Однако последние легко образовывались при нагревании хлорида (II) в результате аллильной перегруппировки. Поэтому

при ректификации продукта хлорирования даже при умеренной температуре были выделены также изомеры (IIIЕ) и (IIIЗ).

Взаимная изомеризация аллильных галогенопроизводных проводилась в присутствии  $ZnCl_2$  при  $22^\circ$  до установления равновесия между изомерами (II), (IIIЕ) и (IIIЗ), составляющего 1:1,2:0,1, соответственно.

Соотношение аллильного хлорида (II) и насыщенных продуктов присоединения  $HCl$  и  $Cl_2$  к двойной связи алкена зависит от условий проведения реакции [1, 2, 4]. В приведенных условиях получено 3—6% 2-хлор-2-метилбутана (IV) и 11—15% 2,3-дихлор-2-метилбутана (V) от продуктов хлорирования. Дальнейшее хлорирование первичных продуктов реакции было незначительным (до 2%).

### Экспериментальная часть

Хлорирование 2-метил-2-бутена (I) проводилось в колбе, снабженной термометром, мешалкой, барботером и соединенной с ловушкой. В 210 г алкена и 160 г  $Na_2CO_3$  при энергичном перемешивании и охлаждении в течение 12 ч вводилось 170 г газообразного хлора при температуре смеси  $-10^\circ$ — $-15^\circ$ . По окончании реакции продукт фильтровался. Состав продукта (190 г), определенный при помощи ГЖХ (%): 23 I; 62 II; 3 IV; 10 V и 2 неидентифицированных ди- и трихлоридов.

Продукт хлорирования подвергался ректификации на стеклянной колонке эффективностью около 20 ТТ. При атмосферном давлении выделялась фракция исходного алкена (I) (т. кип.  $38,5^\circ$ ), и далее в вакууме 130—55 мм рт. ст. отделялись фракции основных компонентов, для которых устанавливались физико-химические характеристики и содержание главного компонента по ГЖХ и снимались ПМР спектры на спектрометре TESLA BS 487 С (80 МГц, растворитель —  $CCl_4$ , внутренний стандарт — ТМС). На основе полученных данных выделенным хлоридам приписывалась следующая химическая структура:

1) 2-Хлор-2-метилбутан (IV) 98% (II 2%), т. кип.  $29,5$ — $30/100$ ,  $n_D^{20}$  1,4061,  $d_4^{20}$  0,8676, ПМР спектр ( $\delta$  м. д.): 1,03 т (3H,  $CH_3$ ), 1,52 с (6H,  $[CH_3]_2CCl$ ), 1,75 кв (2H,  $CH_2$ );

2) 3-Хлор-2-метил-1-бутен (II) 98% (IV 2%), т. кип.  $42$ — $43/130$ ,  $n_D^{20}$  1,4308,  $d_4^{20}$  0,9089, ПМР спектр: 1,58 д (3H,  $CH_3CCl$ ), 1,81 с (3H,  $CH_3C=$ ), 4,48 кв (1H,  $HCClC=$ ), 4,80 и 4,97 два синглета равной интенсивности (2H, *цис* или *транс*  $H_2C=$ );

3) Смесь аллильных изомеров (IIIЕ), (IIIЗ) и (II), соответственно, 54, 45 и 1%, т. кип.  $38$ — $41/60$ . ПМР спектр: 1,5—1,8 м (6H,  $CH_3C=$ ), 3,92 с (IIIЕ) и 3,97 с (IIIЗ) (2H,  $CH_2ClC=$ ), 5,41 кв (IIIЗ) и 5,58 кв (IIIЕ) (1H,  $CH=$ ). Приведенная характеристика геометрических изомеров (IIIЕ) и (IIIЗ) соответствует литературным данным [5, 6];

4) E-1-Хлор-2-метил-2-бутен (IIIЕ) 96% (IIIЗ 4%), т. кип.  $41$ — $42/60$ ,  $n_D^{20}$  1,4480,  $d_4^{20}$  0,9361, ПМР спектр: 1,64 д (3H,  $CH_3CH=$ ), 1,70 с (3H,  $CH_3C=$ ), 3,92 с (2H,  $CH_2ClC=$ ), 5,58 кв (1H,  $HC=$ ). Химические сдвиги метильных протонов определены при помощи двойного резонанса (частота возмущающего поля  $5,58$  м. д.);

5) 2,3-Дихлор-2-метилбутан (V) 99,4% (IIIЕ 0,6%), т. кип.  $51/55$ ,  $n_D^{20}$  1,4440,  $d_4^{20}$  1,0718. Найдено Cl 49,9%. Вычислено Cl 50,2%. При температуре ниже  $4^\circ$  кристаллизуется. ПМР спектр: 1,59 с и 1,69 с (6H,  $[CH_3]_2CCl$ ), 1,63 д (3H,  $CH_3CCl$ ), 4,10 кв (1H,  $CHCl$ ). При помощи

двойного резонанса (частота возмущающего поля 4,10 м. д.) определены химические сдвиги для метильных протонов. Расщепление сигнала  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}$  на две равные линии происходит, по-видимому, из-за пространственных затруднений вращения, обусловленных наличием атомов хлора у соседних углеродных атомов.

По данным ГЖХ, изомеры (IIIЕ) и (IIIЗ) не присутствовали в исходном продукте хлорирования, а образовались при ректификации из-за изомеризации хлорида (II). При ректификации в течение 9 ч при температуре в кубе 60—70° около 20% хлорида (II) превращалось в изомеры (IIIЕ) и (IIIЗ). В контрольном опыте кипячения пробы хлорида (II) в течение 18 ч при 94—100° образовалось 47% (IIIЕ) и 5% (IIIЗ).

Для изомеризации к пробам хлоридов (98% II) и (96% IIIЕ) добавлялось 3% по весу твердого  $\text{ZnCl}_2$ . Через 5 сут при температуре 22° ГЖХ анализ показал почти одинаковый состав обеих проб: 43% (II), 52% (IIIЕ) и 4% (IIIЗ). За это время образовалось только незначительное количество продуктов гомотеломеризации использованных ненасыщенных хлоридов.

Газохроматографический анализ изученных соединений проводился на хроматографе Хром-3 с пламенно-ионизационным детектором. Условия хроматографирования: капиллярная колонка длиной 20 м, диаметром 0,37 мм с нанесенным три-β-цианэтиловым эфиром глицерола из 10%-ного раствора, температура анализа 25°, температура испарителя 80°, скорость газа-носителя (азота) 0,3 мл/мин. Относительные времена удерживания: (I) 0,41; (IV) 0,53; (II) 0,65; (IIIЗ) 0,83; (IIIЕ) 1,00; (V) 1,35.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко Д. В. Хлорирование триметилэтилена. — ЖОХ, 1936, т. 6, с. 1116—1132.
2. Тищенко Д. В. Аддитивная способность двойной связи при четвертичном углеводе. — ЖОХ, 1938, т. 8, с. 1232—1245.
3. Исагулянц В. И., Балашова В. В. Низкотемпературное хлорирование смеси третичных амиленов, выделенных из пентан-амиленовой фракции крекинга. — Изв. высш. учеб. зав. Мин. высш. образ. СССР. Нефть и газ, 1958, № 6, с. 67—72.
4. Burgin, J., Engs, W., Groll, H. P. A., Hearne, G. Chlorination of olefins containing an unsaturated tertiary carbon atom. — Ind. Eng. Chem., 1939, v. 31, N 11, p. 1413—1419.
5. Hatch, L. F., Noyes, P. R. The 1-chloro-2-methyl-2-butenes. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 345—348.
6. Goering, H. L., Trenbeath, S. L. On the stereochemistry of conversion of allylic halides to cyclopropanes via  $\gamma$ -haloalkylboranes. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, N 16, p. 5016—5017.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
12/IV 1978