

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

<https://doi.org/10.3176/chem.1979.1.09>

УДК 547.32

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

ПРОДУКТЫ ХЛОРИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛ-2-БУТЕНА

Eivi MUKS, A. ERM, Silja KABRAL, K. LÄÄTS. 2-METÜÜL-2-BUTEENI KLOORIMISE PRODUKTID
Eivi 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°C в присутствии эквивалентного количества Na_2CO_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° 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° — -15° . 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 (δ 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° 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 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 γ -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