Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 3

ХИМИЯ

А. Н. ПУДОВИК и Б. Е. ИВАНОВ

ГИПОХЛОРИРОВАНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ ПИПЕРИЛЕНА

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 10 I 1955)

Присоединение хлорноватистой кислоты и ее эфиров к дивинилу и изопрену, как показано А. А. Петровым (1), Б. А. Арбузовым и В. М. Зороастровой (2), Кадешем (3), Орошником и Меллори (4), протекает в 1,2- и 1,4-положении. Нами изучено гипохлорирование пиперилена.

Гипохлорирование велось в водной среде при помощи хлорной извести по методу Кадеша (3). Достоинство этого метода — незначительное количество продуктов замещения и присоединения хлора к диеновому углеводороду, образующихся в процессе реакции. Хлоргидрины пиперилена отделялись от дихлоридов и других продуктов хлорирования отмывкой реакционной смеси водой с последующим экстрагированием хлоргидринов из водного слоя эфиром.

В соответствии с поляризацией пиперилена и хлорноватистой кислоты, можно было предполагать, что реакция присоединения будет протекать по уравнению

$$CH_3-\underset{\text{I}}{CH=CH-CH=CH_2}+HO-\underset{\text{II}}{CCl}\rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CHOH-CHCl-CH=CH_2+\underset{\text{III}}{CH_3-CH=CH-CHOH-CH_2Cl}+$$

$$+CH_3CHOH-CH=CH-CH_2Cl$$

с образованием одного, двух и всех трех изомерных хлоргидринов. В результате проведения гипохлорирования пиперилена нами были выделены все три хлоргидрина. Разделение осуществлялось многократной разгонкой реакционной смеси и отдельных фракций на насадочной колонке эффективностью около 20 теоретических тарелок. Общий выход хлоргидринов составлял около 13% на взятый в реакцию пиперилен; бо́льшая его часть возвращается в неизмененном виде. Результаты анализов на содержание хлора и подсчет молекулярных рефракций показывают, что все три выделенных продукта являются хлоргидринами пиперилена. Наличие гидроксильной группы в хлоргидринах было подтверждено получением при действии на них уксусного ангидрида ацетатов хлоргидринов. При действии на хлоргидрины I и II водного раствора щелочи при 160° были получены окиси пиперилена, с III в аналогичных условиях окиси получено не было. Наличие двойной связи доказывалось бромированием; из I и III были получены и охарактеризованы дибромиды. Положение двойной связи в хлоргидринах доказывалось окислением их перманганатом калия и озонированием. При озонировании и окислении хлоргидрина I были выделены и идентифицированы, соответственно, формальдегид (продукт конденсации с β-нафтолом имел т. пл. 188°) и муравьиная кислота. В результате озонирования II был получен уксусный альдегид (2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 155—156°), а при окислении III перманганатом калия — хлоруксусная кислота.

Различно отношение трех хлоргидринов к гидролизу. Изучение кинетики гидролиза 0,1*М* водного раствора хлоргидридов при 50° показало, что через 8 час. I омыляется на 41%, а III на 47%, а II

всего на 7%. Легкость омыления I и III обусловлена наличием в них хлоров в аллильном положении; во II атом хлора изолирован от двойной связи. Полученные результаты доказывают, что хлоргидрин I является 3,4-продуктом присоединения хлорноватистой кислоты к пиперилену, 3-хлорпентен-1-олом-4; хлоргидрин II — 1,2-продуктом присоединения, 1-хлорпентен-3-олом-2, и хлоргидрин III — 1,4-продуктом присоединения, 1-хлорпентен-2-олом-4. Таким образом, хлорноватистая кислота присоединяется к пиперилену в 1,2-, 3,4- и 1,4-положениях. Константы всех полученных продуктов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Формула	Т. кип. в °С	P в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D выч.	Cl, % найд.	Cl, % выч.
$CH_3-CHOH-CHCl-CH=CH_2$	50—51	13	1,4570	1,0564	31,07	31,25	29,51	29,46
$CH_3-CHOCOCCH_3-CHCl-CH=CH_2$	66—67	13	1,4365	1,0604	40,11	40,61	21,73	21,85
$CH_3-CHOH-CHCl-CHBr-CH_2Br$	136—138	15	1,5470	—	—	—	70,15	69,70
$CH_3-CH=CH-CHOH-CH_2Cl$	66—67	15	1,4665	1,0720	31,16	31,25	29,63	29,46
$CH_3-CHOH-CH=CH-CH_2Cl$	82—82,5	13	1,4760	1,0835	31,63	31,25	29,43	29,46
$CH_3-CHOHOCH_3-CH=CH-CH_2Cl$	89—89,5	11	1,4555	1,0790	40,76	40,61	21,87	21,85
$CH_3-CHOH-CHBr-CHBr-CH_2Cl$	146—149	15	т. пл.	69—70	—	—	70,02	69,70

Таблица 2

Формула	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено % С	Найдено % Н	Вычислено % С	Вычислено % Н
$CH_3-CH-CH-CH=CH_2$ (O)	82—83	1,4135	0,8464	71,14	9,48	71,43	9,52
$CH_3-CH=CH-CH-CH_2$ (O)	103—104	1,4345	0,8750	71,50	9,63	71,43	9,52

В заключение нами было проведено окисление пиперилена гидроперекисью ацетила. Окисление проводилось 3% эфирным раствором гидроперекиси ацетила при комнатной температуре. В результате были получены две моноокиси пиперилена, примерно в равных количествах, с общим выходом около 60%:

$$CH_3CH=CH-CH=CH_2 + CH_3COOOH \rightarrow CH_3-CH-CH-CH=CH_2 + CH_3-CH=CH-CH-CH_2$$

(O) (O)

По константам обе окиси идентичны с полученным, соответственно, из 3-хлорпентен-1-ола-4 и 1-хлорпентен-1-3-ола-2 при действии на них калийной щелочи. Константы окисей даны в табл. 2.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
5 1 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Петров, ДАН, **56**, 937 (1947); ЖОХ, 19, 1046 (1949). [2] Б. А. Арбузов, В. М. Зороастрова, ДАН, **53**, 43 (1946); Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 115. [3] R. G. Kadesch, J. Am. Chem. Soc., **68**, 46 (1946). [4] M. Oroshnik, R. Mallory, Am. Chem. Soc., **72**, 4608 (1950).