

**REGIOSELEKTIVNÍ SYNTÉZA
2,3-DICHLORPROP-1-ENU
Z 1,2,3-TRICHLORPROPANU
A JEHO SYNTETICKÉ PŘEMĚNY**

**JANA ŠAULIOVÁ, BRONISLAVA HIKLOVÁ
a PETRA ZUŠŤÁKOVÁ**

*Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita J. E. Purkyně,
České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem
e-mail: sauliova@pf.ujep.cz*

Došlo dne 29.III.2001

Klíčová slova: 2,3-dichlorprop-1-en, 1,2,3-trichlorpropan

Úvod

1,2,3-Trichlorpropan (dále TCP) je nežádoucím vedlejším produktem při výrobě epichlorhydrinu, který se vyrábí ve velkém měřítku, protože je základní surovinou pro výrobu epoxidových pryskyřic. TCP je značně toxický a v současné době u nás nemá prakticky žádné využití; většinou se likviduje spalováním. Znalezení vhodného způsobu přeměny TCP na produkty využitelné v praxi není zřejmě příliš snadným cílem. Svědčí o tom řada prací, vesměs patentů (např. zaměřených na využití v oblasti polymerů¹⁻⁶), a skutečnost, že využití TCP v praxi je stále problematickou otázkou.

V minulých letech jsme se na katedře chemie PF UJEP zabývali studiem hydrolytických a dehydrochloračních reakcí TCP. Při sledovaných reakcích TCP s vodnými roztoky alkalických uhličitů nebo hydroxidů byl selektivně získán 2,3-dichlorprop-1-en a jeho další přeměnou 2-chlorprop-2-en-1-ol, případně bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)ether nebo v nízkém výtěžku prop-2-yn-1-ol. Tyto látky byly připraveny níže uvedenými způsoby již v minulosti a my jsme se pokusili o jejich získání z TCP s vyšší selektivitou, v co nejvyšších výtěžcích a jednodušším způsobem.

TCP byl připraven již v polovině 19. století⁷ a 2,3-dichlorprop-1-en z něho získali v roce 1872 A. Claus⁸ a ve stejné době i L. Henry⁹ zahříváním s koncentrovanými roztoky hydroxidu draselného na pískové lázni. Autoři v práci neuvádějí výtěžky ani podrobnější podmínky reakcí. Později byl 2,3-dichlorprop-1-en připraven z TCP reakcí s 40% ethanolickým nebo 30% vodným roztokem hydroxidu sodného¹⁰.

Příprava 2-chlorprop-2-en-1-olu byla v minulosti patentována postupem, při kterém reagoval TCP s hydrogenuhličitánem sodným za zvýšeného tlaku při 150 °C (cit.¹¹). Dále byl popsán ještě dvoustupňový postup, při kterém byl reakcí TCP s octanem sodným nejprve připraven 2-chlorallyl-acetát a jeho následnou hydrolyzou byl pak získán 2-chlorprop-2-en-1-ol (cit.¹²).

Třetí sloučeninou, kterou jsme při studiu reakcí TCP zachytili, byl prop-2-yn-1-ol. V literatuře jsme nenalezli přípravu prop-2-yn-1-olu vycházející přímo z TCP. Působením ethanolického roztoku hydroxidu draselného na TCP byl připraven pouze jeho derivát ethyl(propargyl)ether¹³.

Se vznikem prop-2-yn-1-olu z TCP pak úzce souvisí jeho příprava dehydrochlorací 2-chlorprop-2-en-1-olu působením různě koncentrovaných roztoků (10–40 %) hydroxidu sodného¹⁴, protože 2-chlorprop-2-en-1-ol je zřejmým meziproduktem při vzniku prop-2-yn-1-olu. Výtěžek prop-2-yn-1-olu uvedený v experimentální části citované práce byl 30 %.

Poslední látka, jejíž přípravou jsme se zabývali, byl bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)ether. Ten byl dosud připraven ve směsi s 2,3-dichlorprop-1-enem a 2-chlorprop-2-en-1-olem reakcí TCP s roztoky hydroxidu sodného nebo draselného¹¹ (15–35 %) nebo reakcí TCP s roztoky hydroxidu sodného za přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu¹⁷. Dále byl bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)ether připraven z 2,3-dichlorprop-1-enu reakcí s roztoky alkalických hydroxidů¹¹ nebo reakcí s alkoholickým roztokem octanu sodného, kdy vznikl spolu s 2-chlorallyl-acetátem⁹.

Experimentální část

Při optimalizaci reakčních podmínek přípravy 2,3-dichlorprop-1-enu, 2-chlorprop-2-en-1-olu, prop-2-yn-1-olu a bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)etheru jsme systematicky měnili reakční podmínky a dále pak uvádíme pouze postupy, které poskytly nejvyšší výtěžky požadovaných produktů.

K analýze směsí získaných produktů byla použita plynová chromatografie (GC) s detekcí TCD nebo FID (pro směsi sledovaných látek byla provedena kalibrace, složení směsí je uvedeno v hm.%). Standardy byly získány z analytického oddělení Spolchemie v Ústí n. L., pouze v případě bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)etheru jsme připravili vlastní standard.

2,3-Dichlorprop-1-en

Směs 0,1 mol 1,2,3-trichlorpropanu (TCP) a vodného roztoku hydroxidu sodného ($c = 5$ hm.%, množství NaOH viz tabulka I) byla zahřívána při teplotě 50 °C za současného míchání na vodní lázni. Po ukončení reakce byla směs zneutralizována koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, vodná fáze byla nasycena chloridem sodným a z vysoleného roztoku byly produkty extrahovány chloroformem nebo etherem. Extrakt byl vysušen bezvodým chloridem vápenatým. Reakční doby a složení látek v extraktu u pokusů s nejvyššími podíly (86,5–88,6 %) 2,3-dichlorprop-1-enu jsou uvedeny v tabulce I. Produkt byl z roztoku oddělen rektifikací na kolonce s vpichy. Hlavní frakce o teplotě varu 94–96 °C obsahovala 99 % 2,3-dichlorprop-1-enu.

2-Chlorprop-2-en-1-ol

Směsi 0,2 mol TCP a vodného roztoku obsahujícího 0,5 mol uhličitany sodného ($c = 15$ hm.%) nebo uhličitany draselného ($c = 25$ hm.%) byly zahřívány za míchání při teplotě varu. V některých případech byla reakce provedena za přítomnosti katalyzátoru fázového přenosu – benzyl(triethyl)amoniumchloridu, nebo byl místo klasického ohřevu použit mikrovlnný ohřev (viz tabulka II).

V průběhu reakce byl sledován úbytek uhličitany titrací vzorku odebíraného z vodné fáze reakční směsi standardním roztokem kyseliny chlorovodíkové a reakce byla ukončena, když se koncentrace uhličitany již prakticky neměnila. Konec

Tabulka I

Množství NaOH, reakční doby (*t*) a složení směsi po reakci 0,1 mol TCP

NaOH [mol]	<i>t</i> [h]	Složení reakční směsi [hm.%] ^a		
		DCP	TCP	CP
0,15	10	88,1	10,7	1,2
0,20	6	86,5	10,1	3,4
0,24	6	88,6	4,8	6,6

^a DCP – 2,3-dichlorprop-1-en, TCP – 1,2,3-trichlorpropan, CP – 2-chlorprop-2-en-1-ol

reakce byl také ověřen pomocí GC (reakce nebyla ukončena, dokud obsah TCP nebo 2,3-dichlorprop-1-enu v etherickém extraktu vzorku reakční směsi byl vyšší než 1–2 % z celkového množství látek rozpuštěných v etheru). Reakční doby pro jednotlivé pokusy jsou uvedeny v tabulce II. Směs pak byla opatrně zneutralizována roztokem kyseliny chlorovodíkové, po vysolení chloridem sodným extrahována etherem a extrakt byl vysušen chloridem vápenatým. Obsah 2-chlorprop-2-en-1-olu u jednotlivých příprav byl v rozmezí 97,5–98,5 % (1–2 % tvořil nezreagovaný TCP a 2,3-dichlorprop-1-en, zbytek tvořila směs látek, jejichž obsah se pohyboval v desetinách procenta). Z extraktu byl oddestilován ether a surový 2-chlorprop-2-en-1-ol byl přečištěn destilací za sníženého tlaku. Byla jímána hlavní frakce při teplotě varu 47–48 °C/2,7 kPa. Destilací bylo obvykle získáno 16–17 g čistého 2-chlorprop-2-en-1-olu, což odpovídá teoretickému výtěžku 86–92 %.

Prop-2-yn-1-ol

Z 1,2,3-trichlorpanu byl nejprve výše uvedeným postupem připraven 2-chlorprop-2-en-1-ol, a ten byl podroben následující dehydrochloraci:

Směs 0,1 mol 2-chlorprop-2-en-1-olu a 94 g 12 % vodného roztoku hydroxidu draselného (obsah 0,2 mol KOH) byla zahřívána za refluxu a míchání na olejové lázni o teplotě 125 °C. Úbytek hydroxidu v průběhu reakce byl orientačně sledován titrací vzorku reakční směsi kyselinou chlorovodíkovou. Reakce byla ukončena po 7,5 hod, když se koncentrace hydroxidu již významně neměnila.

Reakční směs pak byla zneutralizována koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a kapalný podíl byl oddestilován. Z vodného roztoku byl produkt spolu s nezreagovaným 2-chlorprop-2-en-1-olem izolován vysolením (uhličitánem draselným nebo síranem amonným) a extrakcí do etheru. Vzhledem k vysoké rozpustnosti prop-2-yn-1-olu ve vodě je nutno použít při vysolování dostatečné množství soli. (Postup lze zjednodušit a provést vysolení reakční směsi přímo po neutralizaci a pak ji extrahovat etherem. Podíl prop-2-yn-1-olu ve směsi s nezreagovaným 2-chlorprop-2-en-1-olem byl v tomto případě o cca 3 % nižší.)

Vysušené etherické extrakty z opakovaných pokusů obsahovaly směs 52–54 % prop-2-yn-1-olu, a 45–47 % nezreagovaného 2-chlorprop-2-en-1-olu. Zbytek tvořila směs tří látek, z nichž byla pomocí hmotnostní spektrometrie identifikována nejvíce zastoupená látka (tj. cca 1 %) jako (2-chlorprop-2-

Tabulka II

Reakční doby *t* potřebné k dosažení 97,5–98,5 % konverze TCP na 2-chlorprop-2-en-1-ol

Činidlo ^a	Katalyzátor	Ohřev	<i>t</i> [h]
Na ₂ CO ₃	–	klasický	20
Na ₂ CO ₃	TEBA ^b (3 g)	klasický	12
Na ₂ CO ₃	–	mikrovlnný ^c	10
Na ₂ CO ₃	TEBA ^b (3 g)	mikrovlnný ^c	5
K ₂ CO ₃	–	klasický	14
K ₂ CO ₃	–	mikrovlnný ^b	7

^a Za varu nasycené vodné roztoky (15 hm.% Na₂CO₃ nebo 25 hm.% K₂CO₃), ^b benzyl(triethyl)amoniumchlorid, ^c v promíchávaném reaktoru získaném úpravou mikrovlnné pece Whirlpool s nastavením výkonu 900 W

-en-1-yl)prop-2-ynylether. Podíl prop-2-yn-1-olu odpovídá výtěžku 64–66 % (vztaženo na výchozí 2-chlorprop-2-en-1-ol).

Bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)ether

Bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)ether (dále BCE) byl získáván reakcí TCP (0,2 mol) s 8–10 hm.% roztoky hydroxidu sodného (obsahujícími 0,5 mol NaOH) při teplotách 80–100 °C. Doby potřebné na zreagování výchozího TCP a přechodně vzniklého 2,3-dichlorprop-1-enu byly stanoveny pomocí GC analýzy etherických extraktů vzorků odebíraných z reakční směsi a pohybovaly se v rozmezí 4–7 hodin (v závislosti na zvolené teplotě a koncentraci hydroxidu).

Po ukončení reakce byla směs zneutralizována koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou a extrahována do etheru. Obsah BCE u různých reakcí provedených v rozmezí uvedených podmínek byl vždy kolem 50 %, zbytek tvořil 2-chlorprop-2-en-1-ol (45–48 %) a prop-2-yn-1-ol, jehož podíl byl při uvedených horních hodnotách teplot a koncentrací NaOH až 4 % (případně byly přítomny další 1–3 neznámé látky, jejichž obsah byl v desetinách procent).

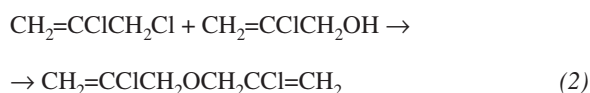
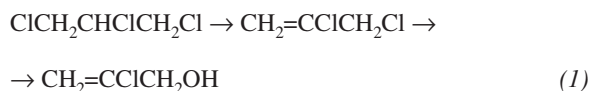
Po vysušení extraktu a oddělení etheru destilací byl BCE ze získané směsi izolován rektifikací za sníženého tlaku. Pro malá množství směsi bylo použito také dělení extrakcí – v tom případě byla směs emulgována ve 20 násobném hmotnostním nadbytku vody a BCE byl extrahován do cyklohexanu. Následnou destilací, v konečné fázi za sníženého tlaku, byl získán čistý BCE (teplota varu 85 °C/4 kPa) s výtěžkem 40 % (vztaženo na výchozí TCP).

Diskuse výsledků

Při reakcích 1,2,3-trichlorpropanu (TCP) s bazickými roztoky alkalických uhličitánů a hydroxidů probíhá nejprve eliminační reakce – dehydrochlorace, za vzniku 2,3-dichlorprop-1-enu. Přednostní průběh eliminační reakce je zřejmě způsoben polárními vlivy dvou chlormethylových skupin a atomu chloru, které usnadňují eliminaci vodíku na sekundárním uhlíku TCP působením báze. Obtížnějším přístupem nukleofilu k sekundárnímu atomu uhlíku je naopak spíše potlačena substituční reakce.

Pro přípravu 2,3-dichlorprop-1-enu považujeme (na základě sledování vlivu teploty, koncentrace a množství činidla) za nejvhodnější reakci TCP s nadbytkem roztoku hydroxidu sodného (1,5–2,5 mol NaOH/1 mol TCP) o koncentraci do 5 hm.% při teplotách do 50 °C. 2,3-Dichlorprop-1-en se tak podařilo získat z TCP s téměř 90 % konverzí za podstatně mírnějších podmínek než v minulosti^{8–10}.

Při vyšších teplotách (60–100 °C) se již uplatňuje ve významnější míře následná hydrolyza 2,3-dichlorprop-1-enu na 2-chlorprop-2-en-1-ol (1) a dále i jejich vzájemná reakce za vzniku bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)etheru (2).



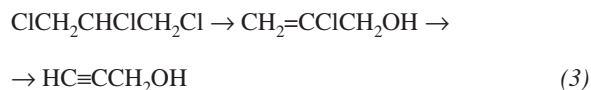
Pro přípravu 2-chlorprop-2-en-1-olu je proto výhodnější reakce TCP s vodnými roztoky uhličitánů. Při reakci jsme použili za varu nasycené roztoky uhličitanu sodného nebo draselného a 2-chlorprop-2-en-1-ol byl tímto způsobem získán opět za mírnějších podmínek a s vyšší selektivitou ve srovnání s dříve popsaným patentovaným postupem¹¹.

Při reakcích TCP s roztoky uhličitánů vzniká opět nejprve 2,3-dichlorprop-1-en, který se pak dále hydrolyzuje na 2-chlorprop-2-en-1-ol, nedochází však k jejich vzájemné reakci. Hydrolyze podléhá přednostně halogen na primárním uhlíku u 2,3-dichlorprop-1-enu.

Reakce TCP s roztokem uhličitanu draselného probíhá výrazně rychleji než reakce s roztokem uhličitanu sodného. Hlavním důvodem bude zřejmě vyšší koncentrace roztoku vzhledem k vyšší rozpustnosti uhličitanu draselného. Heterogenní reakce TCP s roztoky uhličitánů vyžaduje účinné míchání a lze ji výrazně urychlit použitím katalyzátoru fázového přenosu (benzyl(triethyl)amonium-chloridu). Dalšího významného zkrácení reakční doby, jak u reakce bez katalyzátoru, tak i u reakce s katalyzátorem fázového přenosu, se podařilo dosáhnout použitím mikrovlnného ohřevu (viz tabulka II).

Pro přípravu bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)etheru z TCP jsou na základě našich zkušeností nejvhodnějším činidlem roztoky hydroxidu sodného (8–10 hm.%) a reakční teploty 80–100 °C. Uvedeným postupem vzniká bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)ether ve směsi s 2-chlorprop-2-en-1-olem, a z té ho lze oddělit rektifikací za sníženého tlaku nebo i extrakcí z vodné emulze směsi do cyklohexanu.

Při reakcích TCP s koncentrovanějšími roztoky hydroxidů (nad 10 %) za varu se ve větší míře uplatňuje dehydrochlorační reakce 2-chlorprop-2-en-1-olu za vzniku prop-2-yn-1-olu. Ten se však přímo z TCP nepodařilo připravit jako hlavní produkt. S rostoucí koncentrací hydroxidu (15–30 hm.%) zůstávaly stále hlavními produkty 2-chlorprop-2-en-1-ol a bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)ether a kromě prop-2-yn-1-olu vznikaly další 4 látky (identifikovány byly pomocí hmotnostní spektrometrie nebo GC pouze dvě – hydroxyaceton a (2-chlorprop-2-en-1-yl)prop-2-yn-1-ylether). Pro získání prop-2-yn-1-olu je proto vhodnější převést TCP nejprve na 2-chlor-2-propenol, a ten pak podrobit dehydrochloraci (3).



První reakce probíhá s vysokým výtěžkem (98 %), u druhé jsme dosáhli konverze maximálně 66 % při použití 12 % roztoků alkalických hydroxidů. Při koncentracích roztoku hydroxidu nad 12 % a případně delších reakčních dobách dochází k významnějším ztrátám produktu, a to v důsledku jeho nižší stability^{15,16}. Nižší stabilitu při zahřívání vykazují všechny uvedené produkty získané z TCP, které obsahují násobnou vazbu v molekule.

Závěr

Optimalizací reakčních podmínek byly připraveny z 1,2,3-trichlorpropanu (TCP) následující sloučeniny:

2,3-Dichlorprop-1-en byl získán z TCP s konverzí 88 % při reakcích TCP se zředěnými roztoky hydroxidu sodného při teplotách 50 °C.

2-Chlorprop-2-en-1-ol byl získán s konverzí 97–98 % reakcí TCP s nasycenými roztoky uhličitanu sodného nebo draselného za varu. Reakční doby se výrazně zkrátily použitím katalyzátoru fázového přenosu a využitím mikrovlnného ohřevu.

Následnou dehydrochlorací 2-chlorprop-2-en-1-olu působením roztoků hydroxidu draselného (s konverzí 64–66 %) byl získán prop-2-yn-1-ol.

Bis(2-chlorprop-2-en-1-yl)ether byl získán reakcí TCP s roztoky hydroxidu sodného při teplotách 80–100 °C. Při reakci současně vznikal i 2-chlorprop-2-en-1-ol, který byl oddělen destilací nebo extrakcí.

Uvedená práce byla vykonána díky podpoře Fondu rozvoje vysokých škol. Za provedení GC analýz a identifikaci některých produktů pomocí hmotnostní spektrometrie bychom chtěli poděkovat pracovníkům analytického oddělení Spolku pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem, Mgr. J. Škodovi z PF UJEP a dále studentovi PF UJEP M. Černému za provedení kalibrací a další spolupráci.

LITERATURA

1. Michelotti F. W., Jordan J. M., Cook N. P. (Baker J. T., Chemical Co.): US 3728400; Chem. Abstr. 79, 54332 (1973).
2. Smaardijk A. A., Fennis P. J., Van Reijendam J. W. (Shell Internationale Research Maatschappij B. V.) EP 366205; Chem. Abstr. 113, 173439 (1990).
3. Hirosawa F. N., Lee M. H. (Furane Plastic, Inc.): US 3920617; Chem. Abstr. 84, 136996 (1976).
4. D'Alelio G. F.: US 3985835; Chem. Abstr. 86, 56146 (1977).
5. Szlezzyngier W. (Polytechnika Rzeszowska): PL 114854 B2; Chem. Abstr. 98, 127102 (1983).
6. Hirosawa F. N., Lee M. H. (Furane Plastic, Inc.): DE 2517804; Chem. Abstr. 84, 7540 (1976).
7. Bethelot M., Luca J.: Jahresber. Fortschr. Chem. 1857, 477.
8. Claus A.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 353 (1872).

9. Henry L.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 453 (1872).
10. Henne A. L., Haeckl F.: J. Am. Chem. Soc. 63, 2692 (1941).
11. Coleman G. H., Sapp R. W.: US 2 285 329; Chem. Abstr. 36, 6548 (1942).
12. Sharafutdinov V. M., Zalimova M. M., Morozov Y. D.: Izobreteniya 34, 104 (1992); Chem. Abstr. 119, 116790 (1993).
13. Baeyer A.: Justus Liebigs Ann. Chem. 138, 196 (1866).
14. Hatch L. F., Alexander H. E., Randolph J. D.: J. Org. Chem. 15, 654 (1950).
15. Hatch L. F., Moore A. C.: J. Am. Chem. Soc. 66, 285 (1944).
16. Thompson A. F., Jr., Margnetti C.: J. Am. Chem. Soc. 64, 573 (1942).
17. Kurginyan K. A., Rostomyan L. M., Kalaidzhyan A. E., Chukhadzhyan G. A.: Arm. Khim. Zh. 32, 945, 950 (1979); Chem. Abstr. 93, 132 000 (1980).

J. Šauliová, B. Hiklová, and P. Zušťáková (*Department of Chemistry, Pedagogical Faculty, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem*): **Regioselective Synthesis of 2,3-Dichloroprop-1-ene from 1,2,3-Trichloropropane and Its Synthetic Transformations**

From 1,2,3-trichloropropane (TCP), 2,3-dichloroprop-1-ene was obtained by the optimized reaction with dilute aqueous NaOH at 50 °C (yield 88 %) and 2-chloroprop-2-en-1-ol by the reaction with a boiling saturated solution of Na₂CO₃ or K₂CO₃ (yield 97–98 %). Reaction times markedly decreased using a phase-transfer catalyst or microwave heating. Prop-2-yn-1-ol was obtained from the 2-chloroprop-2-en-1-ol by dehydrochlorination with a KOH solution (yield 64–66 %). Bis(2-chloroprop-2-en-1-yl) ether, besides 2-chloroprop-2-en-1-ol, was a product of the reaction of TCP with a NaOH solution at 80–100 °C.