

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВXIX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,2,3,4-ТЕТРАХЛОРБУТАНОВ
СО ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

Ж. Г. ГЕГЕЛЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 13 IV 1973

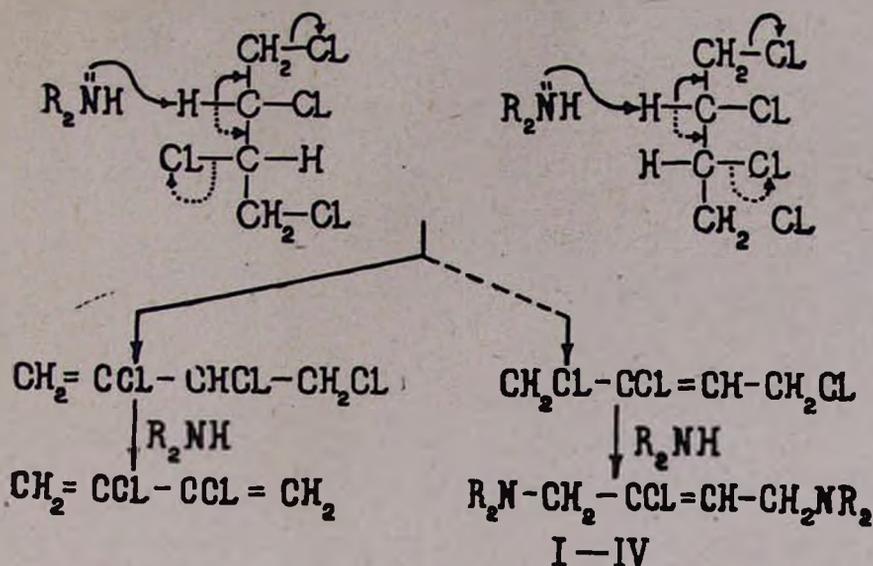
Изучено взаимодействие мезо- и *dl*-1,2,3,4-тетрахлорбутанов со вторичными аминами (диметил-, диэтил-, дибутиламины, пиперидин). Показано, что в зависимости от строения 1,2,3,4-тетрахлорбутана и температуры взаимодействия в качестве основного продукта реакции получают 2,3-дихлорбутадиеи или соответствующий 1,4-дитретичный диамин.

Табл. 2, библиографические ссылки 11.

Имеется ряд патентов по дегидрохлорированию многотоннажного отхода производства хлоропрена из бутадиена—1,2,3,4-тетрахлорбутана в 2,3-дихлорбутадиеи [1—6] под действием спиртовых растворов щелочей, растворов аммиака и аминов в полярных растворителях, с выходом 5—50%.

Нас заинтересовали патенты по дегидрохлорированию 1,2,3,4-тетрахлорбутана вторичными аминами [2,6], в которых указывается лишь, что с выходом 8,0 [2] и 50,0% [6] получается 2,3-дихлорбутадиеи.

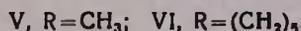
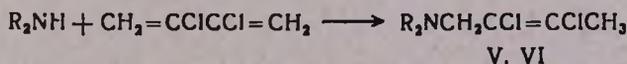
При взаимодействии вторичных аминов с 1,2,3,4-тетрахлорбутаном следовало ожидать промежуточное образование 1,2,4-трихлорбутена-2, дальнейшее превращение которого привело бы к 1,4-диаминам, которые, по всей вероятности, не были обнаружены авторами. Причем, образования диаминов в большей степени следовало ожидать из мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутана (жидкий изомер), благодаря трансoidному расположению атомов водорода и хлора в положениях 2,3, в котором становится более вероятным образование 1,2,4-трихлорбутена-2. Из *dl*-формы (кристаллический изомер) по тем же соображениям следовало ожидать образования 1,2,3-трихлорбутена-3, который далее мог легко дегидрохлорироваться в 2,3-дихлорбутадиеи:



Эксперимент полностью оправдал наши предположения. Так, при взаимодействии мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутана со вторичными аминами (диметил-, диэтил-, дибутиламины, пиперидин) при 90° и при соотношении 1:5 с выходами 45—60% выделены ожидаемые амины (табл. 1). В случае диэтиламина выделен также полимер 2,3-дихлорбутадиена с выходом 16,2%. В случае dl-1,2,3,4-тетрахлорбутана в этих условиях выходы диаминов ниже—26—45%. В соответствии с этим выход полимера 2,3-дихлорбутадиена увеличивается, максимальный—в случае диэтиламина. С целью выделения мономерного 2,3-дихлорбутадиена реакция осуществлена и при комнатной температуре. При этом наибольший выход 2,3-дихлорбутадиена (74%) получается при взаимодействии dl-тетрахлорбутана с диэтиламином (табл. 2).

Таким образом, полученные данные дают нам право считать, что в случае мезо-формы отщепление первой молекулы хлористого водорода происходит преимущественно, за счет водорода и хлора из положений 2 и 3, а в случае dl-формы—из положений 1 и 2 или 3 и 4.

При взаимодействии аминов с 1,2,3,4-тетрахлорбутаном наряду с диаминами в некоторых случаях выделены небольшие количества (10%) более низкокипящих аминов, как нами было установлено, являющихся продуктами присоединения аминов к образовавшемуся в условиях реакции 2,3-дихлорбутадиену [7,8].



Экспериментальная часть

1,2,3,4-Тетрахлорбутан получен хлорированием бутадиена. Многократным вымораживанием и фильтрованием кристаллическая форма отделена от жидкой. Т. пл. кристаллов 73° [9]. Фильтрат фракционирован, собрана фракция 110—111°/40 мм [9]. По данным ГЖХ, dl-форма является индивидуальной, а мезо-форма содержит 10—15% dl-формы.

ГЖХ анализ хлоридов и полученных аминов проводился на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор-катарометр, стальные колонки с ПДЭГС-10% по весу хроматона-Н, газ-носитель—гелий, длина колонки 2 м, давление 3 ат).

Взаимодействие мезо- и dl-1,2,3,4-тетрахлорбутанов с аминами. К 0,1 моля 1,2,3,4-тетрахлорбутана при перемешивании по каплям прибавлено 0,5 моля амина. Смесь перемешана и нагрета на кипящей водяной бане 6 час. К смеси добавлено немного воды и она подкислена соляной кислотой. Полимер 2,3-дихлорбутадиена отфильтрован, высушен. Из солянокислого слоя подщелачиванием, экстрагированием эфиром и перегонкой выделены аминные продукты реакции (табл. 1).

Таблица 1
Результаты взаимодействия мезо- и dl-1,2,3,4-тетрахлорбутанов с аминами (при нагревании)

Исходный амин	1,2,3,4-Тетрахлорбутан	Продукты реакции	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Т. пл. пикратов, °С	Выход полимера 2,3-дихлорбутадиена, %
(CH ₃) ₂ NH	мезо	I	53,0	78—80 (10)	1,4665	198—199	—
		V	9,0	52—53 (10)	1,4740		
	dl	I	45,8	78—80 (10)	1,4665	198—199	17,0
		V	10,0	52—53 (10)	1,4740		
(C ₂ H ₅) ₂ NH	мезо	II	52,5	120—121 (10)	1,4680	—	16,2
	dl	II	10,0	120—121 (10)	1,4680		76,5
(C ₄ H ₉) ₂ NH	мезо	III	45,3	164—165 (4)	1,4660	152	—
	dl	III	26,0	164—165 (4)	1,4660	152	10,0
(CH ₃) ₃ NH	мезо	IV	60,0	135—136 (2)	1,5095	175	—
		IV	35,5	135—136 (2)	1,5095	175	
	dl	VI	7,2	100—101 (10)	1,5030	—	38,2

С диметил- и диэтиламиноом реакция проводилась в ампуле; с первым амином при комнатной температуре, со вторым—при 6-часовом нагревании на кипящей водяной бане.

Для идентификации полученных моно- и диаминов осуществлен их синтез известным способом [7,8,10]. Идентичность аминов показана при помощи ГЖХ и отсутствием депрессии температуры плавления смеси пикратов заведомо синтезированных образцов с пикратами, полученными из 1,2,3,4-тетрахлорбутана.

Взаимодействие мезо- и *dl*-1,2,3,4-тетрахлорбутанов с диэтиламином и пиперидином. 0,1 моля 1,2,3,4-тетрахлорбутана и 0,5 г неозона «Д» растворено в 0,5 молях амина (при добавлении пиперидина к тетрачлорбутану необходимо охлаждение). Смесь выдержана при комнатной температуре 2 суток. От реакционной смеси в вакууме отогнаны избыток амина и 2,3-дихлорбутадиеи. В отгоне добавлением воды 2,3-дихлорбутадиеи отделен от амина, промыт водой высушен над CaCl_2 и подвергнут фракционированию. Собрана фракция с т. кип. 40—41°/80 мм, n_D^{20} 1,4880 [11]. Остаток в реакционной колбе растворен в воде, подкислен соляной кислотой, непрореагировавший 1,2,3,4-тетрахлорбутан экстрагирован эфиром. Из солянокислого слоя подщелачиванием и экстрагированием эфиром выделены аминные продукты реакции:

Таблица 2

Результаты взаимодействия мезо- и *dl*-1,2,3,4-тетрахлорбутанов с аминами (при комнатной температуре)

Исходный амин	1,2,3,4-Тетрахлорбутан	Выход в % на израсходованный тетрачлорбутан	
		2,3-дихлорбутадиеина	диамина
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	<i>dl</i>	23,5	46,0
	мезо	74,0	18,0
$(\text{CH}_2)_3\text{NH}$	<i>dl</i>	20,5	43,0
	мезо	30,0	27,0

β,γ -ՉՁԱԳԵՑԱՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XIX. 1,2,3,4—ՏԵՏՐԱՔԼՈՐՐՈՒՏԱՆԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՑ

Ժ. Գ. ԴԵԳԵԼԻԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿԻԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է մեզո- և *dl*-1,2,3,4-տետրաքլորբուտանների փոխազդումը երկրորդային ամինների հետ (դիմեթիլ-, դիէթիլ-, դիբուտիլամիններ և պիպերին)։

Ցույց է տրված, որ նայած 1,2,3,4-տետրաքլորբուտանի կառուցվածքին և ռեակցիայի ջերմաստիճանին, որպես հիմնական արգասիք ստացվում է 2,3-դիքլորբուտադիեն կամ 1,4-բիս (դիալկիլամինա-)2-քլորբուտեն-2։

THE SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF β,γ -UNSATURATED AMINES

XIX. THE REACTION OF 1,2,3,4-TETRACHLOROBUTANES WITH SECONDARY AMINES

I. G. GEGELIAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The reactions of meso- and *dl*-1,2,3,4-tetrachlorobutanes with secondary amines (diethyl-dimethyl-, dibutylamines and piperidine) have been

studied. It has been shown that depending upon the structure of 1,2,3,4-tetrachlorobutane and reaction temperature 2,3-dichlorobutadiene or 1,4-bis-(dialkylamine)-2-chlorobutenes-2 are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США, 2626964 (1953); [С. А. 48, 1407 (1954)].
2. Пат. ФР., 1,349647 (1964); [С. А. 60, 11895 (1964)].
3. Пат. Анг., 985070 (1965); [С. А. 62, 16406 (1965)].
4. Пат. Фр., 1389791 (1965); [С. А. 63, 493 (1965)].
5. Пат. Анг., 1084742 (1967); [С. А. 67, 108184 (1967)].
6. Пат. ЧССР, 137453 (1970); РЖХ, 15Н 26П, 1972.
7. В. О. Бабалян, О. А. Мартиросян, ЖОрХ, 111, 1188 (1967).
8. В. О. Бабалян, Ю. А. Кругляк, Л. Г. Григорян, Ф. А. Мартиросян, Сб. науч. тр. Арм. гос. пед. инс-та им Х. Абовяна, Химия, 1, Ереван 1970.
9. J. E. Muskat, H. E. Northrup, J. Chem. Soc., 52, 4043 (1930).
10. В. О. Бабалян, ЖОХ, 34, 3197 (1964).
11. А. Л. Клебанский, А. П. Беленькая, К. К. Чевычалова, ЖОХ, 19, 200 (1946).