

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+546.39

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 1,2,3,4-ТЕТРАХЛОРБУТАНА
 С ДИЭТИЛАМИНОМ
 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНА

С. М. МИРАКЯН, Ж. Г. ГЕГЕЛЯН, Л. В. АСРАТЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 24 XII 1973

Изучено дегидрохлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутана диэтиламином. Показано, что лучшие выходы (75—80%) 2,3-дихлорбутадиена получаются при соотношении 1,2,3,4-тетрахлорбутана к диэтилнину 1:3, температуре 25—40° и продолжительности реакции 48 час.

Установлено, что ДМФА и N-метилпирролидон ускоряют реакцию дегидрохлорирования.

Табл. 3. библ. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что при взаимодействии кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутана с диэтиламином при 90—95° получается ~77% полимера 2,3-дихлорбутадиена [1].

В настоящей работе эта реакция подробно изучена в присутствии неозона «Д» с целью разработки простого и удобного синтеза 2,3-дихлорбутадиена. Результаты опытов приведены в табл. 1—3. Как видно из табл. 1 и 2, при 30° и времени взаимодействия 48 час. лучшие выходы 2,3-дихлорбутадиена получаются при соотношении 1,2,3,4-тетрахлорбутана и диэтиламина 1:3.

С целью ускорения реакции нами проведены опыты с применением каталитических количеств диметилформамида и N-метилпирролидона. Результаты опытов приведены в табл. 3. Там же для сравнения приведены результаты взаимодействия 1,2,3,4-тетрахлорбутана с диэтиламином в отсутствие ДМФА и N-метилпирролидона. Добавка каталитических количеств ДМФА в 1,5 раза ускоряет реакцию. Менее эффективно действие N-метилпирролидона.

Из продуктов реакции наряду с 2,3-дихлорбутадиеном с 5—15% выходом выделен 1,4-бис-диэтиламино-2-хлорбутен-2. Выход последнего увеличивается с повышением температуры и увеличением продолжительности реакции.

Вопреки имеющимся в литературе данным [2], нами не обнаружено продуктов присоединения диэтиламина к образовавшемуся 2,3-дихлор-

бутадиену. Реакция аминирования не имеет места и при стоянии смеси диэтиламина и 2,3-дихлорбутадиена в присутствии 1% гидрохинона или неозона «Д» в течение 5 суток.

Экспериментальная часть

Дегидрохлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутана диэтиламинол. Раствор 19,6 г (0,1 моля) кристаллического 1,2,3,4-тетрахлорбутана и 0,5 г неозона «Д» в 0,25—0,5 молях диэтиламина термостатировался. По истечении определенного времени из смеси под вакуумом 70—80 мм отгонялись избыток диэтиламина и образовавшийся 2,3-дихлорбутадиен. При помощи ректификационной колонки с насадками из спиралей с общей высотой насадок, соответствующей 15 теоретическим тарелкам, 2,3-дихлорбутадиен отделялся от диэтиламина и подвергался перегонке. Собиралась фракция 39—42°/80 мм, n_D^{20} 1,4880. Индивидуальность 2,3-дихлорбутадиена подтверждена данными ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор-катарометр, стальные колонки с ПДЭГС—10% по весу хроматона—Н, газ-носитель—гелий, длина колонки—2 м, давление—3 атм).

Остаток в реакционной колбе тщательно промывался эфиром, осадок отфильтровывался, эфирный экстракт подкислялся соляной кислотой. После удаления эфира из экстракта выделялся неизрасходованный 1,2,3,4-тетрахлорбутан. Т. пл. кристаллов 72—73° [3]. Подщелочением солянокислого слоя и экстрагированием эфиром извлекался 1,4-бис-диэтиламино-2-хлорбутен-2. Т. кип. 120—121°/10 мм, n_D^{20} 1,4680 [4].

Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Результаты дегидрохлорирования 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена диэтиламинол при 30° в течение 48 час.

Соотношение 1,2,3,4-тетрахлор- бутана и диэтил- амина	2,3-Дихлор- бутадиен, %	1,4-бис-Диэтил- амино-2-хлор- бутен-2, %	Неизрасходованный 1,2,3,4-тетрахлор- бутан, %
1:2,5	57*	12,9	15,3
1:3	70,7	10,7	22
1:4	57,7	10	28
1:5	41,4	8,6	40

* Выделено 4% полимера 2,3-дихлорбутадиена.

Дегидрохлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутана диэтиламинол в присутствии каталитических количеств ДМФА или N-метилпирролидона. Смесь 19,6 г (0,1 моля) 1,2,3,4-тетрахлорбутана, 0,5 г неозона «Д», 0,01 моля ДМФА или N-метилпирролидона и 21,9 г (0,3 моля) диэтиламина

термостатировалась при 30° 24 часа. Обработкой, аналогичной предыдущей, выделялись продукты реакции.

Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 2

Результаты дегидрохлорирования 1,2,3,4-тетрахлорбутана диэтиламино при соотношении 1:3

Условия опыта		2,3-Дихлор- бутадиеи, %	1,4-бис-Диэтил- амино-2-хлор- бутен-2, %	Неизрасходован- ный 1,2,3,4-тетра- хлорбутан, %
темпера- тура, °C	продолжи- тельность, час			
25	48	55,2	8,1	31,1
	72	73,1	10,7	17,3
30	48	70,7	9	21,9
	72	75,6	13	12,7
35	48	65,8	13,7	12,7
	72	80,0	14,1	7
40	48	70,2	13	13,2
	72	77,2	13,3	7

Таблица 3

Результаты дегидрохлорирования 1,2,3,4-тетрахлорбутана диэтиламино при соотношении 1:3, $t=30^\circ$, продолжительности 24 часа в присутствии каталитических количеств ДМФА или N-метилпирролидона

Катализатор (на 0,1 моля 1,2,3,4-тетрахлорбутана 0,01 моля)	2,3-Дихлор- бутадиена, %	1,4-бис-Диэтил- амино-2-хлор- бутен-2, %	Неизрасходован- ный 1,2,3,4-тетра- хлорбутан, %
ДМФА	52,8	6,4	24,5
N-метилпирролидон	45,5	9	30,6
—	35	5	54,5

1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԿԼՈՐՐՈՒՏԱՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ 2,3-ԴԻԷԼՈՐՐՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՆՂԱՆԱԿ

Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ, Ժ. Գ. ԳԵԳԵԼՅԱՆ, Լ. Վ. ՀԱՍՐԱՔՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,2,3,4-տետրաքլորբուտանի դեհիդրոքլորացումը դի-
էթիլամինի ազդեցությամբ: Գտնվել է, որ 2,3-դիքլորբուտադիենը լավ ելքե-
րով (75—80%) ստացվում է քլորիդ/ամին 1:3 հարաբերության դեպքում, երբ
ռեակցիան իրականացվում է 25—40°-ում 48—72 ժամ տևողությամբ: Ցույց
է տրվել նաև, որ դիմեթիլֆորմամիդը և N-մեթիլպիրրոլիդոնը արագացնում
են դեհիդրոքլորացումը:

THE INTERACTION OF 1,2,3,4-TETRACHLOROBUTANES
WITH DIETHYLAMINE
THE PREPARATION OF 2,3-DICHLOROBUTADIENE

S. M. MIRAKIAN, Zh. G. GEGELIAN, L. V. HASRATIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

The dehydrochlorination of 1,2,3,4-tetrachlorobutane by diethylamine has been studied.

It has been shown that the high yields of 2,3-dichlorobutadiene (about 75—80 per cent) are obtained at 25—40° for 47—72 hours of reaction time, for the molar ratio 1 : 3. Dimethylformamide and N-methyl-pyrrolidone are shown to accelerate the dehydrochlorination reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. Г. Гегелян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 314 (1974).
2. В. О. Бабаян, Ю. А. Кругляк, Л. Г. Григорян, Ф. А. Мартиросян, Сб. науч. тр. Ер. гос. пед. ин-та им. Х. Абовяна, 1, 5 (1970).
3. J. E. Muskat, H. E. Nortrup, J. Chem. Soc., 52, 4043 (1930).
4. В. О. Бабаян, ЖОХ, 34, 3197 (1964).