

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА

Л. А. ХАЧАТРЯН, С. К. АКОПЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН,
 С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 4 IV 1979

Изучено влияние различных добавок на хлорирование бутадиена в четыреххлористом углеводе при -10° , в результате которого получают 1,4-дихлорбутен-2, 3,4-дихлорбутен-1 и 1,2,3,4-тетрахлорбутан. Найдено, что каталитические добавки ингибиторов радикальных реакций и полярных веществ увеличивают долю 3,4-дихлорбутена-1 по сравнению с 1,4-дихлорбутеном-2. К идентичному результату приводят проведение реакции в атмосфере кислорода. На основании полученных результатов обсуждаются возможные механизмы реакций.

Табл. 1, библиографические ссылки 5.

Известно, что хлорирование олефинов в газовой фазе происходит по радикально-цепному механизму [1]. Низкотемпературное жидкофазное хлорирование олефинов и 1,3-диенов имеет более сложный механизм. Путсма показал [2], что хлорирование бутадиена в неполярных средах протекает одновременно по гетеролитическому и радикальному механизмам. По данным [2], при глубине конверсии до 10% и мольном соотношении бутадиена и хлора 3 : 1 (в темноте и в атмосфере радикального ингибитора—кислорода) соотношение 1,4-дихлорбутена-2 (I) и 3,4-дихлорбутена-1 (II) составляет 1:1,2, а в среде азота—1:0,3, т. е. радикальное хлорирование приводит преимущественно к I, а ионное—к II (табл.).

Учитывая практический интерес низкотемпературного хлорирования бутадиена и с целью повышения селективности процесса мы изучили влияние различных добавок на низкотемпературное хлорирование.

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что взаимодействие эквимольных количеств бутадиена и хлора в четыреххлористом углеводе (ЧХУ) при -10° в течение 30 мин. в атмосфере воздуха приводит к образованию I, II и 1,2,3,4-тетрахлорбутана (III). По данным ГЖХ, выход дихлорбутенов составляет 74, а III—4% при мольном соотношении I и II 1 : 1,1. При использовании 3-кратного мольного избытка бутадиена, вопреки ожиданию, выход дихлорбутенов снижается до 50%, а III повышается до 20%. В этом случае соотношение I и II составляет 1 : 1, т. е.

наблюдается небольшое увеличение доли I, что согласуется с данными [2]. Аналогично происходит реакция в атмосфере азота.

Таблица

Хлорирование бутадиена в четыреххлористом углероде (-10° , 30 мин.)

Мольное соотношение бутадиена и хлора	Атмосфера взаимодействия	Добавка, вес. % по бутадиену	Выход дихлорбутенов, %	Соотношение I и II	Выход III, %
1:1	Воздух	—	74	1:1,1	4
3:1	•	—	50	1:1	15
1:1	Азот	—	64	1:1,1	9
3:1	•	—	46	1:1	15
1:1	Кислород	—	55	1:1,3	4
3:1	•	—	47	1:1,2	14
1:1	Воздух	Тиодифениламин, 2	78	1:1,4	1
1:1	•	Неозон „Д“, 2	76	1:1,6	4
1:1*	•	—	74	1:0,9	16
1:1	•	Пиридин, 2	73	1:1,5	5
1:1	•	ДМФА, 2	83	1:1,5	4
1:1	•	ДМСО, 2	75	1:1,6	6
1:1	•	МП, 2	70	1:1,8	4
1:1	•	ТФУК, 2	80	1:1,8	9
1:1	•	ДМФА, 20	73	1:2	5
1:1	•	ДМФА**	59	1:1	8

* Опыт проводили при освещении электрической нагревательной лампой (150 вт).

** Опыт проводили в ДМФА.

Взаимодействие в среде радикального ингибитора—кислорода, уменьшает выход дихлорбутенов и увеличивает долю II. Последний результат подтверждает вывод Путсма о том, что I является продуктом радикального хлорирования. Еще более ингибирующее влияние на образование I оказывает применение 2 вес. % тиодифениламина и неозона «Д», при этом мольные соотношения I и II составляют 1:1,4 и 1:1,6, соответственно. Как и следовало ожидать, освещение процесса хлорирования электрической лампой увеличивает долю I.

Изучено также влияние полярных добавок на низкотемпературное хлорирование бутадиена [3—5]. Показано, что добавки 2 вес. % пиридина и диметилформамида (ДМФА) приводят к некоторому увеличению соотношения I и II (1:1,5). Еще большее влияние оказывают добавки диметилсульфоксида (ДМСО, 1:1,6), 1-метилпирролидона-2 (МП, 1:1,8) и трифторуксусной кислоты (ТФУК, 1:1,8). На примере ДМФА показано также, что увеличение количества добавки до 20 вес. % повышает мольное соотношение I и II до 1:2.

Таким образом, использование полярных добавок увеличивает долю ионного присоединения хлора к бутадиену. Однако следует отметить, что замена ЧХУ ДМФА оказывает уже обратное влияние на выход и соотношение дихлорбутенов.

Экспериментальная часть

В круглодонной колбе при -10° растворяли 0,1—0,3 моля бутадиена (высушенный над CaCl_2 и молекулярными ситами 4А) в 30 мл ЧХУ и в течение 30 мин. при перемешивании подавали 0,1 моля хлора (высушенный пропуская через конц. раствор серной кислоты).

Анализ продуктов реакции проводили по данным ГЖХ. Метод внутренней нормализации на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 120° , наполнители—апиезон-Л 5% и твин-80 5% на целите-545).

Следует отметить, что наряду с I—III, являющимися основными продуктами реакции, в ряде опытов наблюдалось также образование небольших количеств β -хлоропрена, изомерных трихлорбутенов и высших хлоридов, из-за чего общий выход I—III в некоторой степени снижается. Однако суммарный выход указанных продуктов не превышает 5—10%, и поэтому количественный анализ этих продуктов нами не проводился.

ՏԱՐԲԵՐ ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՑԱԾՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ԽԱԿՏՐԻԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱԿԻԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր հավելույթների ազդեցությունը -10° -ում տետրաքլորածխածնում բուտադիենի քլորացման վրա: Ցույց է տրված, որ արդյունքում ստացվում են 1,4-դիքլորբուտեն-2, 3,4-դիքլորբուտեն-1 և 1,2,3,4-տետրաքլորբուտան: Հայտնաբերված է, որ ուղիղակային հավելույթները մեծացնում են 3,4-դիքլորբուտեն-1-ի բաժինը 1,4-դիքլորբուտեն-2-ի համեմատությամբ: Նույն արդյունքին է բերում փոխազդեցության իրականացումը թթվածնի միջավայրում: Ստացված արդյունքների հիման վրա քննարկվում են ռեակցիաների հնարավոր մեխանիզմները:

THE EFFECT OF VARIOUS ADDITIONS ON THE LOW-TEMPERATURE CHLORINATION OF BUTADIENE

L. A. KHACHATRIAN, S. K. HAKOPIAN, A. Ts. MALKHASSIAN,
S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The effect of various additions on the chlorination of butadiene in CCl_4 at -10° has been studied. The resulting products were shown to be 1,4-dichlorobutene-2, 3,4-dichlorobutene-1, and 1,2,3,4-tetrachlorobutane.

Additions of polar compounds and radical reaction inhibitors in catalytic amounts have been found to increase the proportion of 3,4-dichlorobutene-1 as compared with that of 1,4-dichlorobutene-2. Identical

results have been obtained when the reaction was carried out in an atmosphere of oxygen.

The possible reaction mechanisms have been discussed on the basis of the obtained results.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 331.
2. *М. L. Poutsma*, *J. Org. Chem.*, **31**, 4167 (1966).
3. *Н. Г. Карапетян, Г. Т. Мартиросян, С. М. Миракян, Ю. А. Котикян, С. К. Акопян, Л. М. Григорян*, Авт. свид. СССР № 5108887, 1975 г.
4. *С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян*, *Арм. хим. ж.*, **30**, 395 (1977).
5. *С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, В. Дж. Тоноян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян*, *Арм. хим. ж.*, **30**, 734 (1977).