

ХЛОРИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА В СРЕДЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВС. К. АКОПЯН, Ю. А. КОТИКЯН, С. М. МИРАКЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 2 III 1979

Изучено хлорирование бутадиена в диметилформамиде при $-5 \div +5^\circ$ и в четыреххлористом углероде в присутствии каталитических количеств *n*-донорных растворителей при $-5 \div +5^\circ$.

Показано, что в диметилформамиде при $-5 \div +5^\circ$ получается смесь 3,4-дихлор-1-бутена и *транс*-1,4-дихлор-2-бутена с выходом 91%, а понижение температуры реакции приводит к продуктам сопряженного присоединения с участием растворителя.

В среде четыреххлористого углерода в присутствии каталитических количеств диметилформамида, *N,N*-диметилацетамида и др. наблюдается увеличение выхода дихлорбутенов до 97%.

Табл. 2, библиограф. ссылки 13.

Известно, что высокотемпературное хлорирование бутадиена (первая стадия промышленного синтеза хлоропрена) имеет ряд существенных недостатков: низкая конверсия бутадиена, смолообразование, большое количество отходов, низкая доля 3,4-дихлор-1-бутена (I) по сравнению с 1,4-дихлор-2-бутеном (II).

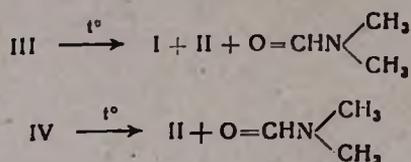
Низкотемпературное хлорирование бутадиена, хоть и лишено указанных недостатков, однако не нашло промышленного применения из-за низких выходов дихлорбутенов [1—5].

В настоящей работе с целью увеличения выхода дихлорбутенов исследовано хлорирование бутадиена в диполярном растворителе—диметилформамиде (ДМФА), при $-5 \div +5^\circ$.

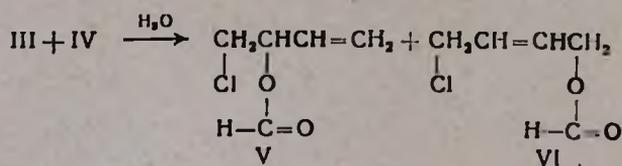
Показано, что при мольном соотношении хлор: бутадиен: ДМФА = 1 : 1 : 4 и температуре $-5 \div +5^\circ$ выход смеси I и II по бутадиену составляет 91%, а соотношение I : II равно 1 : 1 [6].

Исходя из данных [7—11] не исключалась возможность промежуточного образования продуктов сопряженного присоединения—*N,N*-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиметилен)иммония (III) и *N,N*-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиметилен)иммония (IV).

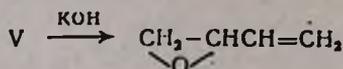
Так, IV уже при $-10 \div -8^\circ$ термически разлагается на *транс*-1,4-дихлор-2-бутен (II) и ДМФА. Термическое разложение III протекает медленнее при $-5 \div +5^\circ$, приводя к образованию эквимольной смеси I и II, причем II имеет исключительно *транс*-конфигурацию.



Взаимодействие III и IV с водой приводит к 3-формокси-4-хлор-1-бутену (V) и 1-хлор-4-формокси-2-бутену (VI), соответственно, практически с количественным выходом, что позволило определить соотношение III и IV в реакционной смеси.



V под действием щелочи легко превращается в 3,4-эпокси-1-бутен.



Учитывая факт образования III и IV в среде ДМФА и их легкий переход в I и II, представляло интерес изучение хлорирования бутадиена в неполярном растворителе—четырёххлористом углероде (ЧХУ), в присутствии каталитических количеств (2÷4% по бутадиену) ДМФА.

Показано, что в этом случае при $-5 \div +5^\circ$ и мольном соотношении хлор : бутадиен, 1 : 1 выход смеси I и II составляет 97% по бутадиену (табл. 2).

Таблица 2

Хлорирование бутадиена в ЧХУ при $-5 \div +5^\circ$ в присутствии л-донорных добавок

Катализатор	Кол-во бутадиена, г	Кол-во хлора, г	Кол-во смеси I и II, г	Кол-во смеси тетра-хлорбутанов, г	Выход смеси I и II, %	Соотношение I и II, %	
						I	II
ДМФА	30,5	35,0	58,0	2,4	97,5	65	35
	27,6	35,0	58,7	2,0	97,8	65	35
ДМАА	80,8	79,3	111,0	21,5	91,0	59	41
ДЭАА	79,0	105,9	96,2	32,0	88,0	69	31
N-метилпирролидон	33,2	44,0	51,0	14,5	85,0	71	29
	26,0	34,5	40,5	7,0	90,0	66	34
ДМА	52,0	37,8	41,0	5,6	92,0	61	39
Пиррдин	70,5	92,8	139,0	6,4	97,0	60	40

Аналогичные результаты были получены также при использовании в качестве катализаторов других *n*-донорных растворителей: *N,N*-диметилацетамида (ДМАА), *N,N*-диэтилацетамида (ДЭАА), *N*-метилпирролидона, *N,N*-диметиланилина (ДМА) и пиридина (табл. 2) [12]. Применение в качестве катализаторов хлорирования из ряда *n*-донорных растворителей markedly повысило селективность процесса хлорирования бутадиена, приводя, тем самым, к увеличению доли 3,4-дихлор-1-бутена (I) в реакционной смеси до 60—70%.

Следует отметить, что основным побочным продуктом реакции является смесь мезо- и *d,l*-1,2,3,4-тетрахлорбутанов с соотношением 1 : 2, соответственно.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, газ-носитель—гелий. Насадки: 5% апиезон L и 5% твин 80 на целите 545; б) 5% эластомера Е-30 на хезасорбе АW. ИК спектры снимали на спектрометре ИКС-22.

Хлорирование бутадиена в ДМФА. а) Через раствор 73 г (1,35 моля) бутадиена в 390 г (5,3 моля) ДМФА при $-5 \div +5^\circ$ пропускали 96 г (1,35 моля) сухого хлора со скоростью 12,5 л/час. После этого реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 часа и выливали в воду. Органический слой отделяли, водный слой дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над $MgSO_4$. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 135 г (91,5% по бутадиену) смеси 3,4-дихлор-1-бутена (I) и *транс*-1,4-дихлор-2-бутена (II) в соотношении 1 : 1, кипящей при $45-78^\circ/40$ мм, а также 25,2 г (8,5%) смеси мезо- и *d,l*-1,2,3,4-тетрахлорбутанов в соотношении 2 : 1, кипящей при $105-132^\circ/40$ мм. б) Через раствор 81 г (1,5 моля) сухого бутадиена в 430 г (6 молей) сухого ДМФА при $-55 \div -50^\circ$ пропускали 107 г (1,5 моля) сухого хлора со скоростью 12,5 л/час. Реакционную смесь разбавляли охлажденным до -40° сухим эфиром до полного высаждения смеси иммониевых солей, которую отделяли, промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получено 180 г (61%) смеси *N,N*-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиметилен)- (III) и *N,N*-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиметилен)иммония (IV). Эфирный слой дважды промывали водой, высушивали над $CaCl_2$ и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 68 г (36%) смеси I и II в соотношении 2,4 : 1, кипящей при $45-78^\circ/40$ мм, а также 3,1 г (2%) смеси мезо- и *d,l*-1,2,3,4-тетрахлорбутана в соотношении 2 : 1, кипящей при $105-132^\circ/40$ мм.

Аналогично осуществлено хлорирование бутадиена в ДМФА при различных температурах и соотношениях реагирующих компонентов (табл. 1).

Взаимодействие III и IV с водой. а) 56 г (0,286 моля) смеси III и IV от предыдущего опыта растворяли в 150 г (2,06 моля) ДМФА, охлажденного до -40° и содержащего 18—20 г (1 моль) воды. Затем при перемешивании доводили температуру до комнатной и сливали в воду. Образовавшийся органический слой отделяли, водный слой дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой, высушивали над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 37,2 г (98%) смеси 3-формокси-4-хлор-1-бутена (V) и 1-хлор-4-формокси-2-бутена (VI) в соотношении 2:1, кипящей при $63\text{—}98^{\circ}/40$ мм. Многократной перегонкой на колонке длиной 1200 мм и диаметром 20 мм выделяли: V с т. кип. $63\text{—}65^{\circ}/40$ мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 1,1449. Найдено %: С 44,32; Н 5,61; Cl 26,41. $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 44,68; Н 5,20; Cl 26,39. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1745 (C=O).

VI с т. кип. $96\text{—}98^{\circ}/40$ мм, n_D^{20} 1,468, d_4^{20} 1,1917. Найдено %: С 44,51; Н 5,12; Cl 26,85. $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 44,68; Н 5,20; Cl 26,39. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1745 (C=O).

б) 31,6 г (0,16 моля) III аналогично разложили водой. Получено 21,0 г (99%) V, т. кип. $63\text{—}65^{\circ}/40$ мм.

Получение 3,4-эпоксид-1-бутена. К раствору 13,4 г (0,24 моля) KOH в 60 мл воды в течение 10—15 мин. при $35\text{—}40^{\circ}$ и перемешивании прикапывали 16,1 г (0,12 моля) V. Образовавшийся органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, объединенные экстракты сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 7,6 г (88%) 3,4-эпоксид-1-бутена, т. кип. $63\text{—}64^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4200; d_4^{20} 0,8782 [13].

Термическое разложение III и IV. а) 43 г (0,218 моля) III выдерживали при комнатной температуре 3,5 часа. Затем реакционную смесь выливали в воду, органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 26,8 г (98,7%) смеси I и II в соотношении 1:1, кипящей при $45\text{—}78^{\circ}/40$ мм. б) 58 г (0,29 моля) смеси III и IV в соотношении 3:1 разложили аналогично предыдущему. Получено 35,7 г (97,6%) смеси I и II в соотношении 1,5:2,5, кипящей при $45\text{—}78^{\circ}/40$ мм.

Хлорирование бутадиена в среде ЧХУ в присутствии каталитических количеств ДМФА. В раствор 30,5 г (0,565 моля) бутадиена и 0,6 г (2 вес. % по бутадиену) ДМФА в 50 мл ЧХУ прикапывали 65 мл раствора хлора в ЧХУ, содержащего 35 г (0,5 моля) сухого хлора. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 15—20 мин. и после удаления ЧХУ остаток перегоняли в вакууме. Получено 58 г (97,5%) по бутадиену смеси I и II в соотношении 1,85:1, кипящей при $45\text{—}78^{\circ}/40$ мм.

Аналогично осуществлено хлорирование бутадиена в присутствии ДМАА, ДЭАА, ДМА, N-метилпирролидона и пиридина (табл. 2).

ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԼՈՒՍԻՉՆԵՐՈՒՄ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱՌԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Կ. ՉԱԿՈՔՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ
Լ. Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բուտադիենի քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում—55 ÷ —5° և տետրաքլորածխածնում—5 ÷ +5° ռ-դոնորային լուծիչների կատալիտիկ քանակությունների առկայությամբ:

Ցույց է տրվել, որ դիմեթիլֆորմամիդում—5 ÷ +5° ստացվում է 3,4-դիքլոր-1-բուտենի և տրանս-1,4-դիքլոր-2-բուտենի խառնուրդ 91% ելքով, իսկ ջերմաստիճանի ցածրացումը բերում է լուծիչի մասնակցությամբ զուգորդված միացման արդասիրների առաջացմանը:

Դիմեթիլֆորմամիդի, N,N-դիմեթիլացետամիդի և այլ հալիչների կատալիտիկ քանակությունների առկայությամբ տետրաքլորածխածնի միջավայրում նկատվում է դիքլորբուտենների ելքի աճ մինչև 97%:

BUTADIEN CHLORINATION IN THE SOLVENTS MEDIUM
IN THE PRESENCE OF CATALYSTS

S. K. HAKOPIAN, Yu. A. KOTIKIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The chlorination of butadiene in dimethylformamide in a temperature range of $-55 + +5^{\circ}$ and in carbon tetrachloride in the presence of catalytic amounts of *p*-donor solvents at $-5 + +5^{\circ}$ has been investigated.

It has been shown that a mixture of 3,4-dichloro-1-butene and trans-1,4-dichloro-2-butene is obtained in an overall yield of 91% at $-5 + +5^{\circ}$, while a lowering in the reaction temperature leads to the formation of conjugated addition products with the participation of the solvent in them. An increase in the yield of dichlorobutenes up to 97% was observed in carbon tetrachloride medium in the presence of catalytic amounts of dimethylformamide or N,N-dimethylacetamide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. E. Muskat, H. E. Nortreep, J. Am. Chem. Soc., 54, 4043 (1930).
2. K. Mislou, H. M. Hellman, J. Am. Chem. Soc., 75, 244 (1951).
3. А. А. Петров, Н. П. Сонов, ЖОХ, 15, 981 (1945).
4. А. Л. Клебанский, Р. М. Сорокина, Э. Я. Хавкин, ЖОХ, 17, 235 (1947).
5. А. И. Пудовик, ЖОХ, 19, 1179 (1949).
6. Г. Т. Маргироян С. М. Миракян, Ю. А. Котикян, С. К. Акопян, Авт. свид. СССР № 536667.
7. А. Rookher, P. Radzitzky, Bull. Soc. Chim. Belges, 79, 531 (1970).
8. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 689 (1976).
9. С. К. Акопян, А. А. Галстян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 391 (1977).
10. С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 395 (1977).
11. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, В. Дж. Тоноян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 734 (1977).
12. Н. Г. Карапетян, Г. Т. Мартиросян, С. М. Миракян, Ю. А. Котикян, С. К. Акопян, Л. М. Григорян, Авт. свид. СССР № 510887.
13. А. А. Петров, ЖОХ, 9, 2232 (1939).