

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.944.5 : (547.314.2,361.2+678.763.2)

О ПУТЯХ ОБРАЗОВАНИЯ 1,3-ДИХЛОРБУТЕНА-2

Н. Г. КАРАПЕТЯН, А. С. ТАРХАНЫН, Л. А. ГАСПАРЯН,
С. С. КАЗАЗЯН, Т. К. МАНУКЯН и М. Г. ГАЛОЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 19 II 1981

При купрокаталитическом гидрохлорировании винилацетилена наряду с хлоропреном образуется также 1,3-дихлорбутен-2 (ДХБ) [1]. Предполагается, что ДХБ образуется как гидрохлорированием хлоропрена в 1,4-положение, так и «присоединением двух молекул HCl к координационно-связанному винилацетилену» [2]. Хотя в соляной кислоте из винилацетилена образуется смесь хлоропрена и ДХБ, однако в [3] говорится о том, что HCl не присоединяется к хлоропрену в отсутствие CuCl.

Нами проведено исследование кинетики образования ДХБ и сравнительное гидрохлорирование винилацетилена и хлоропрена в соляной кислоте и каталитическом растворе. Как видно из табл. 1, при гидрохлорировании винилацетилена скорость образования ДХБ ($W_{\text{ДХБ}}$) по концентрации CuCl и HCl имеет переменный порядок (от 1 до 3)—особенно резко $W_{\text{ДХБ}}$ возрастает при повышении концентрации CuCl выше 4,8 и HCl выше 7 молей. Повышение же концентрации NH_4Cl приводит к понижению $W_{\text{ДХБ}}$, что представляет практический интерес, т. к. при этом скорость образования хлоропрена практически не изменяется [4].

При гидрохлорировании винилацетилена и хлоропрена в каталитическом растворе и соляной кислоте при одинаковых активностях (~ 4) HCl (11 и 17% HCl, соответственно) ДХБ в присутствии CuCl образуется в 8 раз больше. Надо отметить, что при гидрохлорировании хлоропрена и винилацетилена в катализаторе ДХБ образуется пропорционально содержанию хлоропрена (табл. 2).

По-видимому, ДХБ образуется только из хлоропрена каталитическим и некаталитическим путями, и указания [2, 3] нашими опытами не подтверждаются.

Опыты проведены в динамических условиях [4, 5]. Продукты реакции анализировались методом ГЖХ [4]. Активность HCl определялась измерением парциального давления над раствором.

Таблица 1

Зависимость $W_{\text{ДХБ}}$ (моль/л/л/ч) от концентраций CuCl, HCl и NH₄Cl (моль/1000 г воды) в каталитическом растворе при 40°

[CuCl]	$W_{\text{ДХБ}} \cdot 10^3$	[HCl]	$W_{\text{ДХБ}} \cdot 10^3$	[NH ₄ Cl]	$W_{\text{ДХБ}} \cdot 10^3$
0,8	10,70	2,2	35,6	2,43	70,00
1,6	16,08	4,0	62,3	3,36	30,40
3,2	17,10	6,0	89,0	4,86	10,02
4,8	48,20	7,8	97,9	—	—
5,4	62,20	10,4	240,0	—	—
6,0	101,80	—	—	—	—
[HCl] = 4,38 [NH ₄ Cl] = 2,99		[CuCl] = 4,04 [NH ₄ Cl] = 2,43		[CuCl] = 4,04 [HCl] = 4,38	

Таблица 2

Сравнение гидрохлорирования винилацетилена и хлоропрена в соляной кислоте и растворе катализатора при 40° и одинаковой активности HCl

Гидрохлорируемое соединение	Продукты реакции, %			Отношение хлоропрен/ДХБ
	в соляной кислоте	в катализаторе	в катализаторе	
	ДХБ	ДХБ	хлоропрен	
Хлоропрен*, 38%	0,026	0,20	—	190
Винилацетилен, 38%	—	0,006	1,14	190
Винилацетилен, 100%	—	0,014	3,00	214
Винилацетилен, 100%	0,0002	—	0,40	200
Хлоропрен*, 26%	0,016	0,13	—	200

* Хлоропрен подавался в реактор с помощью пропускаемого через него гелия. Скорость гидрохлорирования прямо пропорциональна парциальному давлению хлоропрена.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carothers, G. J. Berchet, A. M. Collins, J. Am. Chem. Soc., 54, 4066 (1932).
2. Ю. В. Тренке, Канд. дисс., ВНИИСК, Л., 1950.
3. L. F. Hatch, S. G. Ballin, J. Am. Chem. Soc., 71, 1039 (1949).
4. Л. А. Гаспарян, Канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1976.
5. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Тарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим., ж., 21, 669 (1968).