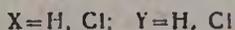
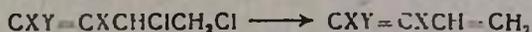


С практической и теоретической точек зрения определенный интерес представляет дегалогидирование нижеприведенных галогидпроизводных 1-бутена.



Практический интерес представляет разработанный нами способ дехлорирования 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена в 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиен, являющийся ценным мономером для приготовления клеев. Известен способ дехлорирования 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена цинком в этаноле [3]. Предлагаемый нами способ получения 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена по сравнению с существующим отличается простотой, экономичностью, позволяет выделить целевой продукт сразу после реакции без дополнительных операций. Поэтому данный процесс рекомендован для внедрения в производство. В реакции дехлорирования 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена межфазные катализаторы триэтилбензиламмонийхлорид и катионол LB-80 по своей активности не уступают катамину АБ. Однако следует отметить, что последние по сравнению с катамином АБ намного дороже.

Нами предложен также способ получения 2-хлор-1,3-бутадиена из 2,3,4-трихлор-1-бутена, который по сравнению с существующим [4] имеет ряд преимуществ: побочные продукты не образуются, выход высокий, способ экономичен, т. к. вместо цинковой пыли применяется цинковая стружка.

Известно, что при взаимодействии 1,4-дихлор-2-бутина с цинком в воде или спирте образуется в основном бутадиен, а также бутатриен, количество которого достигает всего 10% от веса общего продукта [5]. Нами показано, что если реакцию с цинком в воде проводить в присутствии каталитических количеств катамина АБ, то количество триена увеличивается до 50%.

Разработанные способы получения бутадиена и его хлорпроизводных успешно могут служить в качестве препаративных методов.

Экспериментальная часть

Чистота исходных и конечных продуктов реакции проверялась на хроматографе «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка 3 мм × 4 м, носитель 5% ПЭГА и 5% полиэтиленгликольсебацат на диатомитовом кирпиче.

Бутадиен (II). В колбу с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлажденным до -75°, помещалось 8 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 21,4 г (0,1 моля) I и 0,00025 моля катамина АБ. Смесь перемешивалась при 40° 10 мин. Получено 5,2 г (97%) II. Аналогично из 12,5 г (0,1 моля) 3,4-дихлор-1-бутена получено в течение часа 92% бутадиена.

Хлоропрен. В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником, соединенным с приемником, охлажденным до 5°, помещалось 8 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 0,00025 моля катамина АБ, 15,95 г (0,1 моля) 1,2,4-трихлор-2-бутена и 0,2 г неозона Д. Смесь перемешивалась 30 мин при 90°. Органический слой содержимого приемника отделялся, сушился над MgSO₄. Получено 7,5 г (85%) хлоропрена с т. кип. 54—56°/680 мм, n_D^{20} 1,4581. Аналогично из 24,8 г (0,1 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена получено 8,05 г (91%) хлоропрена и из 15,95 г (0,1 моля) 2,3,4-трихлор-1-бутена, стабилизированного 0,2 г гидрохинона—7,2 г (81%) хлоропрена.

2,3-Дихлор-1,3-бутадиен. В колбу с нисходящим холодильником, соединенным с приемником, охлажденным до 5°, помещалось 8 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 0,00025 моля катамина АБ, 0,5 г неозона Д и 19,4 г (0,1 моля) 1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена. Смесь перемешивалась 50 мин при 90°. Получено 11 г (89%) 2,3-дихлор-1,3-бутадиена с т. кип. 98°, n_D^{20} 1,4905. Аналогично из 28,3 г (0,1 моля) 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутена за 35 мин получено 10,5 г (85%) 2,3-дихлор-1,3-бутадиена.

1,1,2-Трихлор-1,3-бутадиен. В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником, соединенным с приемником, охлажденным до 5°, помещалось 16 г (0,24 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 120 мл воды, 0,00050 моля катамина АБ, 0,4 г гидрохинона и 45,7 г (0,2 моля) 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена. Смесь перемешивалась 30 мин при 86°/435 мм. Получено 29,1 г (92%) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с т. кип. 163°, n_D^{20} 1,5341.

II загрузка. В колбу помещалось 45,7 г (0,2 моля) 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена, 16 г (0,24 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек и водная фаза из приемника. Получено 29,9 г (95%) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена 99% чистоты.

III загрузка. В колбу помещалось 45,7 г (0,2 моля) 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена, 16 г (0,24 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек и водная фаза из приемника. Получено 25,6 г (81%) 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена.

В аналогичных условиях при применении в качестве межфазного катализатора катнола LB-80 получено 28,7 г жидкости, содержащей по ГЖХ 96% 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена; при применении в качестве межфазного катализатора триэтилбензиламмонийхлорида получено 28 г (89%) жидкости, содержащей по ГЖХ 95% 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена.

В отсутствие катализатора получено 25,2 г жидкости, содержащей по ГЖХ 85% 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена.

Бутатриен. В колбу с обратным холодильником, соединенным со эмеэвиковым приемником, охлажденным до—75°, помещалось 4 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 6,15 г (0,05 моля) 1,4-дихлор-2-бутена, 0,000125 моля катамина АБ и 0,1 г гидрохинона. Смесь перемешивалась в токе азота при 90° 2,5 ч. Получено 1,82 г жидкости, представляющей собой по ГЖХ смесь бутадиена и 1,2,3-бутатриена в соотношении 1:1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухайжян, Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 866 (1981).
2. Г. А. Чухайжян, Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 776 (1982).
3. Авт. свид. № 322041 (1970), Бюлл. изобр. № 35 (1971)
4. Брит. пат. № 967310 (1963), 61, С. А. 5516А (1964).
5. W. M. Schubert, H. Llodicoet, W, A. Lanka, J. Am. Chem. Soc., 76, 1929 (1954).

Армянский химический журнал, т. 37, № 2, стр. 119—121 (1984 г.)

УДК 542.944.7

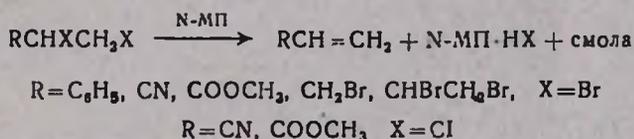
N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН КАК ДЕГАЛОГЕНИРУЮЩИЙ АГЕНТ

К. А. КУРГИНЯН и А. Е. КАЛАЙДЖЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

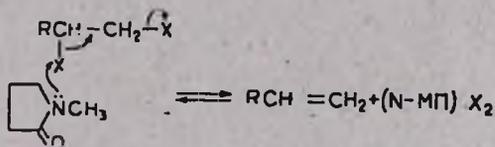
Поступило 6 XII 1982

Нами установлено, что при нагревании вицинальных галоидорганических соединений в N-метилпирролидоне (N-МП) при 170—200° происходит отщепление атомов галоида с образованием кратной связи. Показано, что дегалогенированию в этих условиях подвергаются вицинальные галоидорганические соединения, содержащие галоидалькильные, арильные, эфирные, нитрильные и другие группы. Результаты приводятся в таблице.



Найдено, что дебромирование идет намного легче, чем дехлорирование.

Дегалогенирование происходит, по-видимому, по схеме, включающей в себя атаку нуклеофила (N-МП) по одному из атомов галогена с одновременным выбросом второго атома галогена по типу реакций E-2. Сходное протекание реакции обсуждалось в работе [1].



По всей вероятности, это реакция равновесная, поскольку известно, что N-метилпирролидондибромид является бромирующим средством. Кроме того, нами пробромирован стирол дибромпропионитрилом в растворе N-МП, где перенос брома, по-видимому, осуществляется бромным комплексом.

