

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

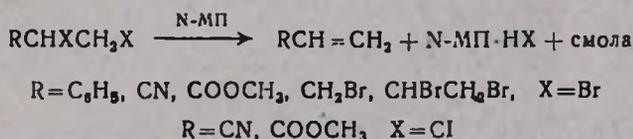
N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН КАК ДЕГАЛОГЕНИРУЮЩИЙ АГЕНТ

К. А. КУРГИНЯН и А. Е. КАЛАЙДЖЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

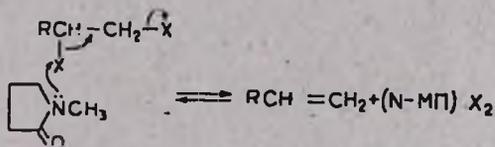
Поступило 6 XII 1982

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.

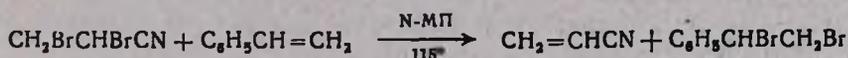


Найдено, что дебромирование идет намного легче, чем дехлорирование.

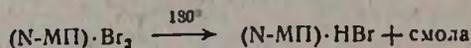
Дегалогенирование происходит, по-видимому, по схеме, включающей в себя атаку нуклеофила (N-МП) по одному из атомов галогена с одновременным выбросом второго атома галогена по типу реакций E-2. Сходное протекание реакции обсуждалось в работе [1].



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.

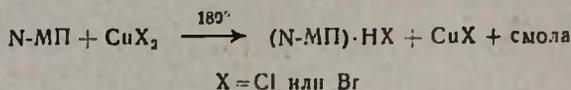


Нами также обнаружено, что аналогично бромным комплексам аминов, содержащих β -водородный атом [2], бромный комплекс N-МП расщепляется с образованием гидробромида N-МП и смолообразных продуктов.



Выведение бромного комплекса таким путем из реакционной среды, по-видимому, смещает равновесие в сторону образования олефина.

В ходе исследований оказалось, что N-МП довольно гладко дегалогенирует также галогениды двухвалентной меди.



Экспериментальная часть

а) *Стирол, акрилонитрил, метакрилат, метилметакрилат, аллилбромид* получают по следующей общей методике. Раствор 0,1 моля дигалогенида в 50 мл N-МП нагревают в колбе, снабженной мешалкой, термометром и нисходящим холодильником, до температуры реакционной среды 170—200°. При этом начинает отгоняться смесь N-МП с олефином. Нагревание продолжают до прекращения перегонки при этой температуре. Перегон промывают водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют. Выход и физико-химические константы приводятся в таблице.

Таблица

Дегалогенирование галогидроорганических соединений N-метилпирролидоном

Исходные вещества	Полученные вещества	Выход, %	Т. кип., °C/680 мм.в	n_D^{20}	d_4^{20}	Лит.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	70	140—141	1,5480	0,9064	[3]
$\text{CH}_2\text{BrCHBrCN}$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	72	71—74	1,3916	0,8063	[4]
$\text{CH}_2\text{ClCHClCN}$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	26				
$\text{CH}_2\text{BrCHBrCOOCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	41	75—76	1,4080	0,9570	[5]
$\text{CH}_2\text{ClCHClCOOCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	33				
$\text{CH}_2\text{BrCBrCOOCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_3$	70	95—96	1,4170	0,949	[6]
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{ClCClCOOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_3 \end{array}$	65				
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{BrCBrCHBrCH}_2\text{Br} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CBrCH}=\text{CH}_2$	16	151—153/10	1,5460	1,8750	[7]
	$\text{CH}_2=\text{CHCHBrCH}_2\text{Br}$	20	85—86	1,5000	1,4002	[8]
$\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	60	70—71	1,4651	1,4011	[9]

б) *Акрилонитрил*. Раствор 12,4 г (0,1 моля) α,β -дихлорпропионитрила в 40 мл N-МП нагревают в пирексовой стеклянной ампуле до 200—

210° 2 ч. После охлаждения ампулы содержимое промывают водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют.

в). *Взаимодействие 1,2,3,4-тетрабромбутана с N-метилпирролидоном.* Аналогично а), из 37,4 г (0,1 моля) 1,2,3,4-тетрабромбутана в 60 мл N-МП получают 2,7 г (20%) 2-бром-1,3-бутадиена с т. кип. 85—86°/680 мм, d_4^{20} 1,4011, n_D^{20} 1,5000 [7].

Остаток в реакционной колбе промывают водой, сушат над хлористым кальцием и перегоняют. Перегонкой получают 3,5 г (16,3%) 3,4-дибром-1-бутена с т. кип. 51—53°/10 мм, d_4^{20} 1,8750, n_D^{20} 1,5460 [8].

За время опыта в змеевиковом приемнике собирается 1,1 г (20%) бутадиена.

г) *Термическое расщепление бромного комплекса N-метилпирролидона.* Раствор комплекса, полученный из 50 мл N-МП и 16 г (0,1 моля) брома [10], нагревают при 170—175° 10 мин. При перегонке в вакууме при 90—110°/5 мм на стенках холодильника осаждается гидробромид N-МП, представляющий собой гигроскопичное вещество. Нейтрализацией его водным раствором едкого натра получают 5 г (50,5%) N-МП с т. кип. 200°/680 мм, n_D^{20} 1,4668, d_4^{20} 1,027.

д) *Дегалогенирование бромной и хлорной меди (восстановление).* Смесь 30 г (0,34 моля) N-МП и 22,5 г (0,1 моля) $CuBr_2$ при перемешивании нагревают 30 мин при температуре реакционной смеси 180—200° в условиях отгонки. После отгонки N-МП к оставшейся в реакционной колбе черной массе добавляют конц. раствор бромида калия, смесь фильтруют от смолы. После добавления к фильтрату 500 мл воды осаждается $CuBr$. Фильтрацией получают 12,5 г (87%) $CuBr$.

Аналогично из 12,5 г (0,1 моля) $CuCl_2$ получают 6 г (60%) $CuCl$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений, Лен. университет, под ред. Т. А. Фаворской и Т. М. Темниковой, 1971 г., стр. 127.
2. А. Т. Бабаян, А. Х. Гюльназарян, А. Т. Саакян, Дж. В. Григорян, Г. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 655 (1979).
3. Словарь орг. соед., т. 3, 1949, стр. 643.
4. А. П. Терентьев, Е. Виноградова, ЖОХ, 14, 1044 (1944).
5. Краткая хим. энциклопедия, т. I, 1961, стр. 88.
6. Краткая хим. энциклопедия, т. 3, 1964, стр. 188.
7. Словарь орг. соед., т. I, 1949, стр. 334.
8. Словарь орг. соед., т. I, 1949, стр. 684.
9. Словарь орг. соед., т. I, 1949, стр. 48.
10. W. E. Daniels, M. E. Cniddlx, S. A. Glickman, J. Org. Chem., 28, 573 (1963).