

EXTRACTIVE-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF SULPHAZINE AND METHAZINE

Ye. N. HOVSEPIAN, L. G. MUSHEGHIAN, L. H. GRIGORIAN
and M. A. BABAYAN

An extractive-fluorimetric method for sulphazine and methazine determination with eosine has been worked out. The optimal conditions of determination are: water phase pH values of 9-11.3, lower detection limits of 0.9 *mcg/ml* (sulphazine) and 0.7 *mcg/ml* (methazine). The calibration diagram is linear up to 150 *mcg/ml* and 120 *mcg/ml* for sulphazine and methazine respectively.

The method has been applied to sulphazine determination in water and methazine determination potatoes.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа пестицидов, пер. с англ. под ред. Н. Н. Мельникова. М., Химия, 1967.
2. Овсепян Е. Н., Мушегян Л. Г., Бабалян М. А. — Химия и хим. технология, 1983, т. 2, с. 70.
3. Овсепян Е. Н., Мушегян Л. Г. — Химия и хим. технология, 1985, с. 3.
4. Щербов Д. П., Плотнокова Р. В., Капительный М. А. — Зав. лаб., 1965, т. 32, № 4, с. 485.
5. Матвеев М. А., Щербов Д. П., Ахметова С. Д. — ЖАХ, 1979, т. 34, № 6, с. 1049.
6. Мчедлов-Петросян И. О., Адамович Л. П., Никитина П. Е. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 8, с. 1495.
7. Блюм И. А. — Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М., Наука, 1970, стр. 34.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 413—431 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.413.15 : 66.094.46

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРОПРЕНА

Г. С. ГРИГОРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 17 V 1985

Важная роль хлоропрена в химической промышленности стимулирует многочисленные исследования в области его синтеза и совершенствования технологии. В настоящем обзоре проведен анализ литературного материала по получению хлоропрена и создания малоотходной технологии.

Благодаря способности полимеризоваться с образованием эластомеров, обладающих рядом ценных свойств [1], хлоропрен является одним из важнейших мономеров тяжелого органического синтеза. Из двух промышленных способов получения хлоропрена (из ацетилена или бутадиена) в настоящее время более 90% от общего объема мирового выпуска приходится на долю бутадиенового способа [2], который интенсивно изучается с целью усовершенствования отдельных стадий технологического процесса—хлорирования бутадиена с образованием смеси 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) и 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1), изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 и дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен. В числе этих исследований особое место занимает изучение реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен. Это объясняется тем, что на долю заключительной стадии приходится значительное количество хлорорганических отходов и сточных вод из-за низкой селективности реакции. Исходя из этого проблемы интенсификации этого процесса и уменьшения доли побочных реакций весьма актуальны.

В настоящем обзоре проведен анализ литературных данных по изучению реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен—завершающей стадии синтеза хлоропрена из бутадиена. Для сравнения вкратце рассматриваются также другие способы получения хлоропрена.

1. Дегидрохлорирование водной щелочью

Получение хлоропрена дегидрохлорированием 3,4-ДХБ-1 впервые описано Нортрупом и Мускатом в 1930 г. [3]. Впоследствии реакция была изучена более глубоко (Мускат [4], Карозерс [5], Клебанский и сотр. [6], Пудовик [7]) и на ее основе был разработан препаративный способ получения хлоропрена из бутадиена.

Патент Беллингера [8] по получению хлоропрена из бутадиена был первым сообщением о создании промышленного процесса по новой технологии без применения взрывоопасных ацетилена и моновинилацетилена. Стадию дегидрохлорирования предлагалось осуществлять водным раствором гидроокиси натрия при 60—130°. Было показано, что в этих условиях дихлорбутен легко дегидрохлорируется с образованием хлоропрена, который непрерывно удаляется. Впоследствии было предложено проводить реакцию при конверсии исходного 3,4-ДХБ-1 ~80% и из реакционной зоны отгонять смесь хлоропрена, водяного пара и 3,4-ДХБ-1, что будет способствовать уменьшению количества полимерных веществ и загрязнения водных стоков органическими примесями, главным образом, димерами хлоропрена [9]. После стадии дегидрохлорирования полученный хлоропрен предусматривается промывать щелочью, ректификацией отделять присутствующие в хлоропрене 2—3% α -хлоропрена и до 2% ацетальдегида. В рассматриваемом способе отмечаются следующие недостатки: невысокая селективность (до 94%), коррозия оборудования и невозможность полностью

ингибировать полимеризацию хлоропрена. Было установлено, что коррозия в основном происходит по причине гидролиза 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 в газовой фазе с выделением газообразного хлористого водорода. Пары хлористого водорода и воды катализируют полимеризацию хлоропрена и приводят к осаждению полимеров на стенках реактора и ректификационных колонн. Слой осевших полимеров затрудняет доступ реакционной щелочи к стенкам реактора, под ним коррозия металла соляной кислотой значительно ускоряется и происходит даже в нижней части реактора, покрытой слоем щелочи.

Поскольку коррозия оборудования является одним из наиболее трудноразрешаемых вопросов в производстве хлоропрена, для изготовления оборудования был разработан специальный сплав, не содержащий железа [10]. Исключение железа из конструкционных материалов, значительно уменьшает вред, наносимый кислотной коррозией, а также предотвращает катализируемые ионами железа полимеризацию хлоропрена [11] и обратную изомеризацию 3,4-ДХБ-1 в 1,4-ДХБ-2 [12] с последующим образованием α -хлоропрена и продуктов гидролиза 1,4-ДХБ-2.

Другим способом уменьшения полимеризации хлоропрена (следовательно, и коррозии аппаратуры) является тщательное удаление кислорода из водного раствора щелочи (кипячением) и из газовой фазы, осуществлением процесса в атмосфере инертных газов [8—10].

Для предотвращения описанного автокатализируемого коррозионно-полимеризационного процесса при водно-щелочном дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 предложено осуществлять реакцию под давлением 1,4—2 атм [13].

Учитывая затруднения, возникающие при совмещении процесса дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 с одновременной ректификацией полученного хлоропрена, предлагается разделить операции получения хлоропрена и его ректификации [14—16].

Описанные примеры усовершенствования процесса дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1, ограничивающиеся технологическими приемами, оказываются или недостаточно эффективными [8—10], или увеличивают число стадий достаточно сложного процесса получения хлоропрена [13—16].

С целью предотвращения полимеризации и коррозии при водно-щелочном дегидрохлорировании предложено проводить реакцию в присутствии несмешивающегося с водой и не вызывающего полимеризацию хлоропрена растворителя, с температурой кипения выше, чем у α -хлоропрена [17—19]. Для процесса удобны высококипящие растворители—октан, толуол, ксилол, 2,3-дихлорбутан, хлорбензол и дихлорбензол. Особый интерес представляет использование в качестве растворителя 2,3-дихлорбутана, образующегося при хлорировании 2-бутена, основной примеси в бутадиене; тем самым обосновывается возможность получения хлоропрена из смеси бутадиена и 2-бутена без их предварительного разделения. Однако дегидрохлорирование 2,3-дихлорбутана приводит к 2-хлор-2-бутену, который невозможно отделить от хлоропрена ректификацией, что, по нашему мнению, является ос-



новным препятствием для промышленного получения хлоропрена из смеси бутадиена и 2-бутена.

Предложено использовать в качестве растворителя избыток 3,4-ДХБ-1 [17], что, по-видимому, упрощает проблемы регенерации растворителя и ректификации хлоропрена, однако в этом случае следует предусмотреть выделение 3,4-ДХБ-1 из сточных вод и возврат в процесс.

Уменьшение полимерообразования при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 может быть достигнуто применением различных радикальных ингибиторов. Для ингибирования полимеризации хлоропрена в водной фазе целесообразно использовать гидросульфиды и сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов [20, 21], нитрит натрия [18], сульфит натрия [22], различные меркаптаны и меркаптиды [23]. Для органической фазы применяются фенолтиазин, 2,5-дитретбутил-*p*-крезол [22, 24], тиомочевина, сероуглерод [23], пикриновая кислота [8, 9], тиоцианаты, тиосалицилаты и алкилксантогенаты щелочных металлов [25, 26], муравьиный альдегид [27], третбутилпирокатехин [16], *N*-нитрозо-*N*-метиламин [28].

В работах Беллингера [8, 9] полимеризация хлоропрена в газовой фазе и на стенках ректификационных колонн предотвращается подачей 20% раствора едкого натра и использованием окиси азота в смеси с инертным газом.

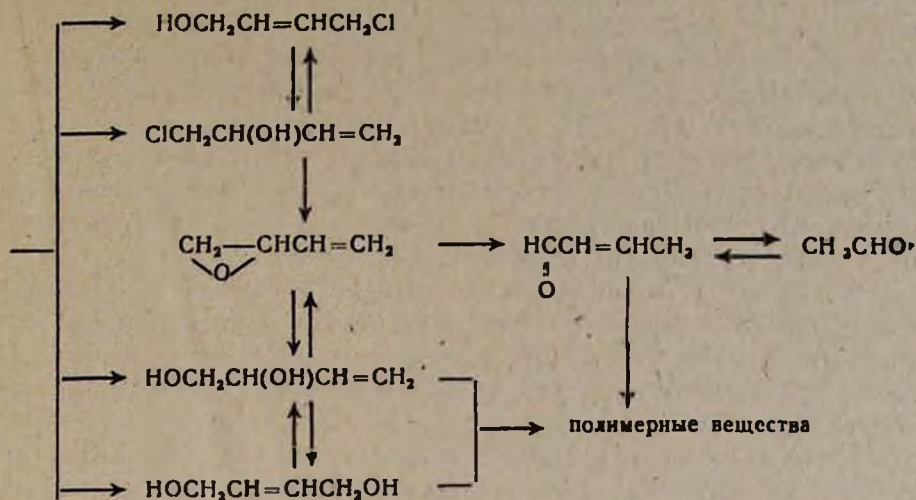
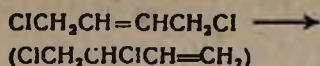
Наряду с коррозией и полимеризацией очень важным для промышленного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 оказался вопрос ингибирования образования или удаления примеси ацетальдегида.

В наиболее раннем сообщении о создании промышленного процесса получения хлоропрена из бутадиена [8] примесь ацетальдегида в целевом продукте удаляется ректификацией и орошением хлоропрена водным раствором щелочи. В более поздних патентах [29, 30] для уменьшения количества ацетальдегида предусматривается в реакционную смесь подавать аммиак с последующей экстракцией хлоропрена растворами солей аммония.

После промывки количество ацетальдегида уменьшается до 2 мг/л и не мешает впоследствии при полимеризации хлоропрена [12]. Тщательно изучен состав продуктов побочной реакции гидролиза 3,4-ДХБ-1 и его примеси—1,4-ДХБ-2 [31]. Предложена следующая схема образования и дальнейших превращений продуктов гидролиза дихлорбутенов.

Найдено, что наибольший вклад в образование ацетальдегида при гидролизе дихлорбутенов вносит маршрут: дихлорбутен→хлоргидрин→1,2-эпокси-3-бутен→кротоновый альдегид→ацетальдегид. Показано, что осуществлением дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 при низких температурах концентрированными растворами щелочи в условиях межфазного катализа ингибируется побочная реакция гидролиза дихлорбутенов, увеличиваются скорость и селективность образования хлоропрена [32].

Имеется сообщение [33] и по дегидрохлорированию 3,4-ДХБ-1 электрощелочами без отделения едкого натра от поваренной соли.



2. Дегидрохлорирование спиртовыми растворами щелочи и алкоголятами щелочных металлов

Для увеличения скорости и селективности дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 эффективным оказалось проведение реакции в среде спиртов. Применение спиртовых растворов щелочи позволяет осуществлять реакцию при сравнительно низких температурах, уменьшает выход продуктов гидролиза и значительно облегчает борьбу с коррозией. Однако введение в процесс растворителя существенно усложняет технологию: возникают вопросы регенерации растворителя и его удаления из целевого продукта и сточных вод.

Очень важным является выбор подходящего растворителя: используемый спирт должен хорошо растворять щелочь, легко отделяться ректификацией от целевого продукта, полностью удаляться из сточных вод для возвращения в производственный цикл.

В первых сообщениях по алкогольному дегидрохлорированию предлагалось использование метилового и этилового спиртов [34—37]. Метанол и этанол удобны тем, что сравнительно хорошо растворяют гидроокись натрия и позволяют проводить реакцию в гомогенных условиях. Существенным недостатком являются их близкие к хлоропрену температуры кипения, что усложняет отделение от целевого продукта. Так, Ямахара и сотр. [34] осуществляют дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 едким натром в водно-метанольном растворе при 30—50°. Отношение воды к метанолу 1—6:1. Присутствие спирта существенно ускоряет реакцию, позволяет снизить температуру, а вода необходима для того, чтобы увеличить растворимость щелочи в реакционной среде и предотвратить осаждение хлористого натрия в конце реакции.

Отличием работы [35] является то, что дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 осуществляется 10% раствором гидроокиси натрия в этиловом:

спирте, с меньшим количеством воды. Выход хлоропрена 90%, а содержание α -хлоропрена 0,34%. Для уменьшения образования полимерных веществ в реакционную смесь добавляют ~0,2% фенойтиазина. Снижение выхода α -хлоропрена, по-видимому, связано с температурой реакции. Недостатком работы является использование растворителя в большом избытке из-за ограниченной растворимости щелочи в безводном спирте.

Работы [36—38] характеризуются тем, что дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 осуществляется при температурах выше точки кипения хлоропрена (59,4°) в присутствии C_2 — C_4 спирта, с отделением азеотропной смеси, содержащей хлоропрен, при 70—90°.

В отличие от водно-щелочного дегидрохлорирования, в котором совмещение реакционного и ректификационного процессов позволяет получать очищенный хлоропрен, дегидрохлорирование спиртовой щелочью существенно усложняется последующими стадиями разделения спирта и целевого продукта.

Предложено осуществлять дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 при 75—125° раствором щелочи в двухфазной системе, состоящей из спирта и воды [39]. Количество спирта в смеси составляет 40—90%. При использовании пропилового, изопропилового, бутилового и изобутилового спиртов хлоропрен получают с выходом 98%, а конверсия 3,4-ДХБ-1 составляет 100% вследствие использования щелочи в избытке к дихлорбутену. Ацетальдегид в продуктах реакции отсутствует несмотря на высокую температуру и наличие воды. Очевидно, из небольшого объема водной фазы, насыщенной хлоридом натрия и щелочью, 3,4-ДХБ-1 высаливается в органическую фазу, где гидролиз дихлорбутена исключается. Значительный выход α -хлоропрена (1,2%) объясняется сравнительно высокой температурой реакции, что ограничивает применение способа.

Оригинальный способ дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 спиртовой щелочью предложен японскими авторами [40]. Реакцию осуществляют в ректификационной колонне при 60—70°. В совмещенном процессе дегидрохлорирования и ректификации хлоропрен получают с верха колонны, а отработанный раствор щелочи и хлористого натрия выводится снизу. В зависимости от характера используемого растворителя предусматривается отделение спирта из кубовой части колонны (пропиловый, бутиловый, изобутиловый) или вместе с хлоропреном (метиловый, этиловый). Выход хлоропрена после ректификации 96 мол. %.

Синода при изучении скорости дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в водно-спиртовых смесях при 30° 0,1 н раствором гидроокиси натрия показал, что скорость реакции уменьшается в ряду [41]: *изо*- C_3H_7OH (0,529) > C_2H_5OH (1,164) > C_2H_5OH (1,165) > *втор*- C_4H_9OH (1,236) > C_4H_9OH (1,305) > *изо*- C_4H_9OH (1,320) > $C_5H_{11}OH$ (1,487) > $C_6H_{13}OH$ (1,72) > CH_3OH (2,039) (в скобках указаны логарифмы констант скоростей реакции),

Из этих данных сделан вывод, что скорость реакции уменьшается линейно с увеличением энергии ионизации спирта и проходит через максимум в зависимости от его диэлектрической постоянной.

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 бутилатом натрия в бутиловом спирте описывается также в патентах [42—46]. Использование бутилового спирта в реакции целесообразно вследствие его ограниченной растворимости в воде ($\sim 9\%$) и высокой (по сравнению с другими доступными спиртами) температуры кипения. Это облегчает последующее отделение растворителя как от целевого продукта, так и от сточных вод. Недостатком метода является ограниченная растворимость щелочи и хлористого натрия в бутиловом спирте, что связано с техническими трудностями при осуществлении процесса в промышленном масштабе. Для удаления осадка хлористого натрия реакцию смесь обрабатывают водой, слой бутанола отделяют и возвращают в процесс.

Высокие выходы хлоропрена ($\geq 98\%$) достигаются также применением в реакции тетрагидрофурурилового спирта, который хорошо растворяет едкий натр (используются 15—30 % растворы) и имеет низкую летучесть [47—50]. Конверсия дихлорбутена в процессе достигает 94 %, а количество побочных продуктов не превышает 0,4 %, что позволяет использовать хлоропрен для полимеризации без очистки.

Наряду с бутиловым и тетрагидрофуруриловым спиртами очень удобными при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 оказались алкокситанолы [51, 52]. Предотвращение осаждения хлористого натрия достигается проведением реакции смесью водной щелочи и спирта 1:1. Авторы подтверждают отсутствие побочных продуктов и возможность получения хлоропрена без дополнительной ректификации. Хотя образование полимерных веществ при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 спиртовыми растворами щелочи незначительно, некоторые авторы предусматривают специальные предосторожности (бескислородные условия [53] или ингибиторы [34, 54]) для предотвращения полимеризации хлоропрена.

Таким образом, дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен спиртовыми растворами щелочи или алкоголятов щелочных металлов позволяет увеличить скорость реакции и селективность по целевому продукту, уменьшить полимеризацию и исключить коррозию оборудования. Однако применение спиртов связано с появлением таких осложнений как: 1) ограниченная растворимость гидроокиси натрия в спиртах; 2) дополнительные операции отделения спирта от хлористого натрия и воды, выделяющейся во время реакции, регенерация и возвращение в производство; 3) очистка хлоропрена от примесей растворителей.

3. Дегидрохлорирование водной щелочью в присутствии катализаторов межфазного переноса

Катализаторы межфазного переноса для дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен использовались Кемпбеллом и сотр. [55, 56]. В качестве катализаторов были предложены четвертичные аммониевые соли общей формулы $RR_1R_2R_3N^+Cl^-$, где $R-R_3$ —алкильные группы C_1-C_{20} . Высокую каталитическую активность проявляют катализаторы, содержащие, по крайней мере, одну длинноцепочную алкильную груп-

пу C_6-C_{20} (лучше $C_{12}-C_{18}$). Положительный эффект на активность катализатора оказывает наличие в молекуле одной арилильной группы (бензил) и, по крайней мере, одной гидроксильной или эфирной группы в β -положении к атому азота в двух оставшихся короткоцепочных алкильных группах C_1-C_3 . Установлено, что природа аниона на реакцию дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 практически не влияет.

Из четвертичных аммониевых солей нашли широкое применение в органическом синтезе катализаторы диметилбензил- ($C_{10}-C_{18}$ алкил)- (катамин АБ), ди (β -оксэтил)бензил ($C_{10}-C_{18}$ -алкил)- и триэтилбензиламмонийхлориды. Показано, что при осуществлении реакции водным раствором гидроокиси натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса содержание α -хлоропрена в продуктах реакции уменьшается до 0,2—0,5% [55, 56]. Кроме того, в условиях межфазного катализа возрастание концентрации щелочи приводит к увеличению конверсии 3,4-ДХБ-1 в отличие от некатализируемой реакции. При этом особенно подчеркивается роль катализаторов как поверхностно-активных веществ. Очевидно, что высокий каталитический эффект четвертичных аммониевых солей заключается не только в межфазном переносе (по классической схеме Старкса [57]), но и включает так называемый мицеллярный катализ, характерный для растворов поверхностно-активных веществ [58].

В работе [59] также было исследовано влияние различных четвертичных аммониевых солей и некоторых диполярных органических соединений на процесс дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен. Показано, что в присутствии катализаторов межфазного переноса скорость реакции резко возрастает. Уменьшение количества α -хлоропрена, полимерных веществ и растворенных органических примесей, по-видимому, связано с возрастанием скорости и селективности основной реакции. Кроме того, с возрастанием длины цепи алкильного радикала от C_8 до C_{18} активность катализатора возрастает. Эти данные также подтверждают, что действие четвертичных аммониевых солей включает как межфазный катализ, так и мицеллярный эффект.

Закономерности, обнаруженные при каталитическом дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 в присутствии четвертичных аммониевых соединений, распространяются также на реакции с использованием третичных сульфониевых и четвертичных фосфониевых солей [60, 61]. Высокую активность проявляют катализаторы, имеющие одну длинноцепочную алкильную группу ($C_{10}-C_{18}$), а в двух (трех) короткоцепочных (C_2-C_3) гидроксильную группу в β -положении к атому азота. В обоих случаях характер аниона на реакцию не влияет. Эффективность сульфониевых и фосфониевых солей в качестве катализаторов межфазного переноса приближается к аналогичным по строению четвертичным аммониевым солям. В зависимости от строения катализатора конверсия 3,4-ДХБ-1 при комнатной температуре всего за 10 мин может достигать $\geq 99\%$. Селективность реакции при низких температурах ($< 50^\circ$) очень высока, и полученный хлоропрен, практически не содержащий

примесей, может без всякой очистки использоваться для полимеризации.

Крари предлагает проводить реакцию в присутствии циклических полиэфиров, как например, дициклогексил-18-крауна-6 [62]. При сравнении с данными [55, 56, 59] можно отметить, что по каталитической активности для дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 краун-эфиры несколько уступают поверхностно-активным чегвертичным аммониевым солям.

Каталитическую активность в реакции водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 проявляют также окислы аминов, имеющие общую формулу RR_1R_2NO , где R, R_1 и R_2 —углеводородные остатки C_1 — C_{20} , возможно, замещенные гидроксильной, алкоксильной или другими группами [63].

Представляют интерес обобщения [64, 65] об использовании в реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 комплексных катализаторов, состоящих из онневых солей или оксида триалкиламмония и активаторов, например, эфиров ортофосфорной кислоты.

В рассмотренных работах [56, 57, 65] отмечалось, что оптимальная концентрация щелочи при каталитическом дегидрохлорировании $\geq 15\%$, однако при практическом осуществлении в ходе реакции ее концентрация убывает. В случае непрерывного процесса при 10% молярном избытке гидроокиси натрия реальная его концентрация в реакционной массе соответствует 1—2%, а эти условия выпадают из оптимального интервала для каталитического процесса. С учетом этого факта разработан усовершенствованный процесс получения хлоропрена взаимодействием 3,4-ДХБ-1 с водным раствором гидроокиси щелочного металла таким образом, чтобы начальная концентрация щелочи составляла 30—35%, а конечная—25% [66]. В этих условиях молярное отношение щелочи к 3,4-ДХБ-1 составляет $\sim 3:1$. Реакцию осуществляют в присутствии 0,01—5% катализаторов межфазного переноса.

Представляет определенный практический интерес способ селективного дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в присутствии 1,4-ДХБ-2 [67]. С этой целью разработаны условия дегидрохлорирования смеси 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 (10—20°, 0,5—1 вес.% катализатора—катамина АБ, 10—30 мин), в которых доля дегидрохлорирования 1,4-ДХБ-2 минимальная. При этом содержание α -хлоропрена в хлоропрене составляет 0,5%, что позволяет использовать мономер без дополнительной очистки.

Кинетические закономерности дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 водными растворами едкого натра изучены в [68—71]. Реакция имеет общий второй порядок и протекает в водной фазе, растворимость 3,4-ДХБ-1 в водной щелочи зависит от ее концентрации и температуры. Поэтому при увеличении концентрации $NaOH$ вследствие высаливания 3,4-ДХБ-1 наблюдаемые константы скорости реакции проходят через максимум в области 2—4 моль/л. При использовании катализаторов межфазного переноса, наоборот, реакция протекает в основном в органической фазе, поэтому высаливание 3,4-ДХБ-1 концентрированной щелочью способствует увеличению ее скорости. В катализируемой

реакции, по сравнению с некаталитической, энергия активации снижается от 72 до 13,5 кДж/моль, соответственно, при низких температурах скорость реакции выше на 3—4 порядка.

Установлено, что при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 20% водной щелочью при 90° выход хлоропрена зависит также от остаточной концентрации едкого натра [72]. При уменьшении остаточной щелочности от 2 до 1% выход хлоропрена меняется незначительно, а дальнейшее снижение до 0,5% приводит к резкому падению выхода хлоропрена.

4. Дегидрохлорирование водным раствором щелочи в присутствии добавок полярных соединений и поверхностно-активных веществ

В ряде публикаций [59, 66, 73—76] сообщается об использовании при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен добавок высших спиртов, диполярных апротонных растворителей, эфиров и полиэфиров, а также анионных поверхностно-активных веществ.

Для дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 предлагается использовать каталитические количества 2,3-бутандиола, диэтилового эфира, 2-этоксид- или 2-метоксиэтанола, 1-метокси-2-пропанола, а также замещенные полиэтилен- и полипропиленгликоли [66].

Японские исследователи [73] разработали способ получения хлоропрена в присутствии 0,01—10% многоатомного спирта—сорбита. По своему каталитическому действию сорбит уступает катализаторам межфазного переноса и поэтому предпочтительны более высокие температуры—от 60 до 110°. По данным авторов, добавки сорбита уменьшают выходы побочных продуктов и полимерных веществ.

В работе [74] приводятся данные по дегидрохлорированию 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен водными растворами щелочи при 90—95° с добавками каталитических количеств высших алифатических спиртов (C_8 — C_{10}). В присутствии 5% (от 3,4-ДХБ-1) децилового спирта конверсия дихлорбутена достигает 98%, а селективность по целевому продукту—99%.

Если действие высших спиртов и алкоксиэтанолов в двухфазной реакции можно в какой-то мере объяснить образованием алкоголятов щелочных металлов на поверхности раздела фаз или же мицеллярным ускорением реакции, то в случае полиэфиров и сорбита действие катализаторов, по-видимому, напоминает межфазный катализ циклическими полиэфирами. Можно было ожидать, что добавки апротонных растворителей также будут катализировать реакцию дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1.

Действительно, имеются данные по каталитическому влиянию диполярных добавок на дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 20% раствором едкого натра при 90—95° [57]. Показано, что в присутствии гексаметилфосфортриамида, диметилсульфоксида и N,N-диметилацетамида конверсия 3,4-ДХБ-1 возрастает от 80 до 98% по сравнению с водно-щелочным дегидрохлорированием, а образование полимерных веществ незначительно. Эффект катализатора увеличивается с возрастанием

его концентрации в реакционной смеси. В отличие от катализаторов межфазного переноса дипольные добавки практически не влияют на селективность реакции, которая остается в пределах 94%.

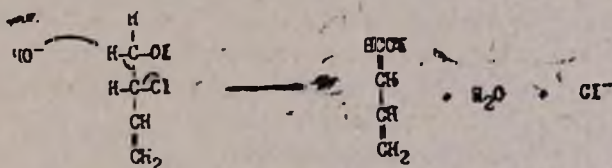
Известны работы по дегидрохлорированию 3,4-ДХБ-1 в присутствии анионоактивных ПАВ [75, 22]. Реакцию проводят при 80—120° водным раствором щелочи и до 5% (по 3,4-ДХБ-1) катализатора. В качестве катализатора используют щелочные или щелочноземельные соли высших жирных кислот. При этом выход хлоропрена достигает 98,7%.

Лаутербах и сотр. [76] предлагают в качестве эмульгатора использовать 0,05% олеилового эфира полигликоля; выход хлоропрена составляет 95%, а содержание побочных продуктов (в основном α -хлоропрена)—в среднем 2—3%.

Рассмотренные в этом разделе способы дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 занимают промежуточное положение между водно-щелочным и катализируемым органическими солями и триалкиламинооксидами процессами. Дипольные добавки и анионные ПАВ по эффективности значительно уступают межфазным катализаторам, поэтому реакции проводят при высоких температурах с одновременной отгонкой хлоропрена. Для такого процесса характерно большинство недостатков водно-щелочного некаталитического дегидрохлорирования.

5. Дегидрохлорирование слабыми основаниями

Основным побочным продуктом при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен является его изомер— α -хлоропрен. Образование α -хлоропрена в реакции возможно тремя путями: 1) дегидрохлорирование 1,4-ДХБ-2, присутствующего в виде примеси в 3,4-ДХБ-1; 2) изомеризация 3,4-ДХБ-1 в процессе реакции в 1,4-ДХБ-2 с последующим дегидрохлорированием и 3) атака гидроксил-ионом атома водорода у четвертого атома углерода молекулы 3,4-ДХБ-1.



Примесь 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1, используемом в технологическом процессе, составляет 0,1%, изомеризация 3,4-ДХБ-1 в 1,4-ДХБ-2 очень незначительна, а за короткий период реакции, особенно в каталитических условиях, при низких температурах (20—60°) пренебрежительно мала. Наиболее весомым фактором является третье из возможных направлений—конкурентная атака по водороду у четвертого С-атома. По-видимому, исходя из предположения, что уменьшение силы основания будет способствовать увеличению селективности образования целевого продукта, предложено осуществлять дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 карбонатами щелочных металлов [77]. Реакцию проводят при 85—100°, а применяемые углекислый калий или натрий используются

в виде 5—15% водных растворов. Для ингибирования полимеризации хлоропрена во время реакции в органическую фазу вводится трет-бутилкатехин, а в водную фазу добавляют нитрит натрия. Для увеличения скорости дегидрохлорирования реакцию можно проводить в среде спирта (пропиловый, бутиловый, амиловый, циклогексиловый и др.) или же использовать катализаторы межфазного переноса (третичные амины и четвертичные аммониевые соли) [78].

В ряде работ дегидрохлорирование проведено смесью гидроокиси кальция и сульфата натрия [79—80]. Побочно образующийся сульфат кальция предлагается использовать для получения гипса.

Специфично протекает дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен под действием аммиака. В работах [81—86] используется газообразный аммиак под избыточным давлением 0,5—25 кг/см² и при сравнительно низких температурах 30—80°. Во всех патентах без исключения реакцию проводят в среде высококипящих полярных апротонных растворителей: диметил-, диэтил-, дипропилсульфоксида, диметилформамида, ацето-, пропио- или бутиронитрила, нитробензола, ацетофенона и диметилацетамида. В патенте [80] сообщается о наличии примеси α -хлоропрена в хлоропрене 0,3—0,5%, а в остальных публикациях авторы указывают лишь на следы α -хлоропрена. В безводных условиях реакции исключаются также побочный гидролиз и образование ацетальдегида, уменьшается выход полимеров, поэтому полученный хлоропрен после удаления аммиака без дополнительной очистки можно использовать для полимеризации. Несмотря на перечисленные достоинства аммиачный способ получения хлоропрена в промышленность не внедрен из-за очевидных трудностей технологического оформления процесса: проведение реакции под давлением, необходимость особенно тщательной герметизации аппаратуры, неизбежные потери газообразного аммиака в атмосферу, трудность удаления твердого осадка хлористого аммония из реакционной среды.

В качестве оснований используются также другие амины. Так, Косака получил очень чистый хлоропрен обработкой 3,4-ДХБ-1 этилендиамином, диэтилентриамином или триэтилентетраамином, взятыми в 0,5—2-кратном молярном избытке [87]. Реакция происходит бурно, образование побочных продуктов ингибируется.

Несомненный препаративный интерес представляет сообщение по дегидрохлорированию 3,4-ДХБ-1 анионообменными смолами в гидроксильной форме, взятыми с 2—3-кратным молярным избытком четвертичных аммониевых групп относительно 3,4-ДХБ-1 при 35—45° [90]. При перемешивании в течение нескольких часов образуется очень чистый хлоропрен. Специфичность реакции настолько велика, что при дегидрохлорировании смеси, состоящей из равных количеств 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2, получается хлоропрен, не содержащий α -хлоропрена. Реакцию осуществляют в полярных растворителях—метаноле, этаноле, ацетоне, диоксане и др. Недостатками способа являются: медленное протекание реакции, применение органических растворителей, невозможность повышения температуры реакции выше 45° из-за термического разложения ионообменной смолы, дороговизна используемых анио-

нитных смол. Кроме того, невозможно непрерывное осуществление процесса из-за необходимости регенерации гидроксильной формы ионообменной смолы.

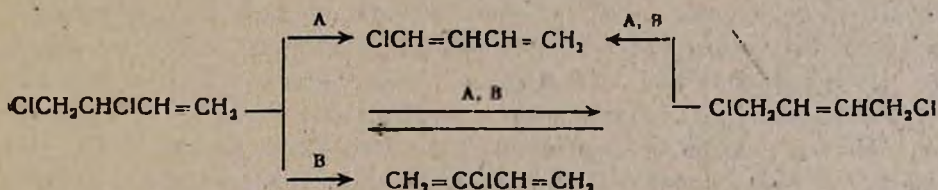
6. Каталитическое дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2 в хлоропрен

Известен ряд работ по получению хлоропрена каталитическим дегидрохлорированием 3,4-ДХБ-1 и 1,4-ДХБ-2. Разработка эффективного способа каталитического дегидрохлорирования представляет большой интерес, т. к. позволит создать более дешевый и экологически чистый процесс получения хлоропрена.

Французские исследователи показали, что во время взаимной изомеризации дихлорбутенов с использованием в качестве катализатора хлористой меди в среде хлороформа и нитрометана наблюдается побочная реакция отщепления хлористого водорода [89]. При 67° в присутствии 4% катализатора за 3 ч образуется 15% α-хлоропрена и 1,5% хлоропрена. Каталитически активны также соединения хрома, цинка, металлов IIIБ, IVБ, и VБ групп.

В патенте [90] предлагается способ получения смеси α- и β-хлоропренов дегидрохлорированием 3,4-ДХБ-1, 1,4-ДХБ-2 или смеси дихлорбутенов. С этой целью дихлорбутены нагревают вместе с арилфосфином или его гидрохлоридом, или четвертичным хлоридом фосфония при 50—200°. Как и в предыдущем случае, избирательность реакции невысока.

Томинага и сотр. [91] тщательно изучили каталитические превращения дихлорбутенов в паровой фазе при 150—250° и пришли к выводу, что направление реакции дегидрохлорирования зависит от характера используемого катализатора. Над кислотными катализаторами (А) образуется преимущественно α-хлоропрен (независимо от взятого изомера дихлорбутена), β-хлоропрен же образуется только на основных катализаторах из 3,4-ДХБ-1 (В).



По мнению авторов, образование α-хлоропрена происходит по E2, а β-хлоропрена—по E1cB механизму.

Как показал Синода [92—96], селективность реакции по хлоропрену возрастает при спирролизе 3,4-ДХБ-1 со спиртами или диэтиловым эфиром на активированной окиси алюминия. Выход хлоропрена возрастает при уменьшении времени контакта, увеличении температуры от 175 до 230° и увеличении количества диэтилового эфира или спирта.

По-видимому, аналогично предложенному в [91] пути происходит образование хлоропрена и в работе [97] при нагревании 1,4-ДХБ-2 в

среде диполярных апротонных растворителей с хлористым цинком, выход составляет 22%.

Исследования по получению хлоропрена каталитическим дегидрохлорированием проводились Чухаджяном и сотр. [98—100]. В качестве катализаторов испытаны цеолиты, модифицированные цеолиты, соли лития, натрия, калия и бария, нанесенные на пемзу, силикагель, диатомит, активированный уголь и другие пористые материалы. Была достигнута селективность по хлоропрену до 90%.

Изучены каталитические свойства комплексов палладия и некоторых лантанидов в реакции дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 до хлоропрена и винилацетилена [101—106]. Показано, что состав продуктов зависит от донорно-акцепторных свойств лигандов. Реакцию осуществляют при 150—220°, катализаторы осаждают на поверхность окислов алюминия, магния и кремния. В составе продуктов реакции, кроме хлоропрена, обнаруживаются α -хлоропрен и винилацетилен. Авторам не удалось осуществить селективного дегидрохлорирования, и этот недостаток снижает промышленную ценность предложенного способа.

Японскими исследователями разработан способ одновременного получения эфиров карбаминовой кислоты и хлоропрена. С этой целью 3,4-ДХБ-1 [107] или его смесь с 1,4-ДХБ-2 [108], полученную хлорированием бутадиена, контактируют при 150—200° с оксисоединениями или солями изоциановой кислоты в ацетоне, эфире, бензоле и др. Выход хлоропрена 95,6%.

7. Другие способы получения хлоропрена

Гидрохлорирование винилацетилена долгое время было единственным промышленным процессом получения хлоропрена [11, 109]. После создания промышленного способа на основе бутадиена сообщения об исследованиях, относящихся к получению хлоропрена гидрохлорированием винилацетилена стали редки [110, 111].

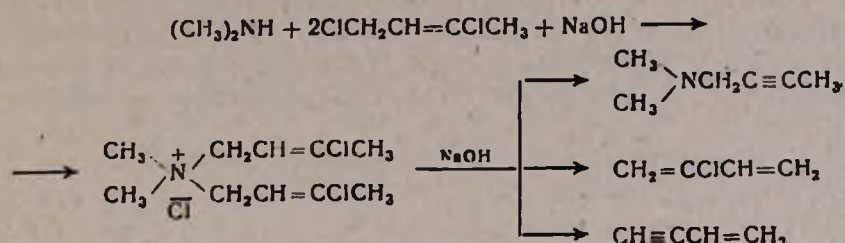
Несмотря на то, что промышленными являются только два метода получения хлоропрена, в литературе имеются многочисленные сообщения по другим способам. В первую очередь отметим дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена (1,3-ДХБ-2), являющегося многотоннажным отходом производства хлоропрена из ацетилена.

Известен ряд работ, относящихся к получению хлоропрена из 1,3-ДХБ-2 дегидрохлорированием основаниями. Дегидрохлорирование 1,3-ДХБ-2 происходит в жестких условиях, с трудом. Клебанский и сотр. [112] дегидрохлорированием дихлорбутена при 180—190° твердой гидроокисью калия получили хлоропрен с выходом 58%, а при пропускании 1,3-ДХБ-2 через расплавленную щелочь при 285—450° выход составляет 54%.

При осуществлении реакции в водной среде или спирте образуется большое количество побочных продуктов в результате нуклеофильного замещения или отщепления второй молекулы HCl с образованием винилацетилена [113].

Более эффективным является способ дегидрохлорирования водным раствором едкого натра при 85—90° в присутствии диметиламина, разработанный Бабаян и сотр. [114].

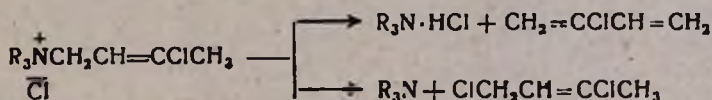
Реакция протекает по схеме:



Процесс был внедрен в промышленность, однако впоследствии сужение сырьевой базы сделало его неперспективным.

Известно много сообщений по разработке способов высокотемпературного дегидрохлорирования 1,3-ДХБ-2 [115—120]. Пиролиз осуществляют при 350—600°. времени контакта 0,01—10 с, с быстрым охлаждением реакционной смеси до 0—35°. Конверсия 1,3-ДХБ-2 низкая, а выход хлоропрена 83—95%.

Следует отметить также способ получения хлоропрена термическим расщеплением четвертичных или третичных аммониевых солей, полученных взаимодействием 1,3-ДХБ-2 с соответствующими третичными и вторичными аминами [121].



Каталитическое окислительное дегидрирование монохлорбутенов и дихлорбутанов [122—141] представляет большой практический интерес, т. к. позволяет в качестве сырья для получения хлоропрена использовать не бутadiен, а более дешевый 2-бутен. Синтез хлоропрена на базе 2-бутена состоит из следующих стадий: хлорирование 2-бутена до 2,3-дихлорбутена, дегидрохлорирование (каталитическое) до 2-хлор-2-бутена или 2-хлор-1-бутена и каталитическое дегидрирование полученных монохлорбутенов кислородом (воздухом) до хлоропрена. Возможно совмещение дегидрохлорирования 2,3-дихлорбутена и дегидрирования в одну стадию, однако подобный процесс, по-видимому, труднее осуществить технологически, и такие работы сравнительно малочисленны.

В приведенных работах выход хлоропрена не превышает 70%, кроме того, происходят осмоление и дезактивация катализатора, что является препятствием для внедрения этих способов в промышленность.

Получение хлоропрена из 1,2,3- и 2,2,3-трихлорбутанов представляет определенный интерес, поскольку также позволяет применять в качестве сырья 2-бутен [142, 143]. Процесс проводят при 150—650° с использованием катализаторов.

Известны способы получения хлоропрена на основе C_3 -хлоралкенов [144—146]. Так, в патенте [144] сообщается о возможности получения хлоропрена из 1-хлор-1-пропена. С этой целью последний конденсируют с формальдегидом в органическом растворителе в присутствии кислотных катализаторов. Полученный продукт обрабатывают водой и выделяют из водной фазы 2-хлорбутан-1,3-диол с выходом 80%. Хлоргидрин растворяют в бензоле и кипятят в присутствии *n*-толуолсульфокислоты и гидрохинона с одновременной отгонкой образующегося хлоропрена (55%).

Амагоса и др. [147] описали способ получения хлоропрена разложением 1-хлорциклогексена. Термодеструкцию предлагается проводить в среде инертного газа при пониженном давлении, что предотвращает полимеризацию образующегося хлоропрена. Выход хлоропрена незначителен, т. к. образуется большое количество побочных продуктов — этилена, бензола и др.

Представляют интерес сообщения [148, 149] относительно возможности хлорирования бутадиена при 460—520° в токе азота, с получением хлоропрена. Выход достигает 73%, однако примесь ~15% α -хлоропрена делает невозможным промышленное использование способа.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник. Под ред. Л. А. Ошина. М., Химия, 1978, с. 302.
2. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц. — ЖВХО, 1985, т. 30, № 3, с. 263.
3. Muskat I. E., Nortrup H. E. — J. Am. Chem. Soc., 1930, vol. 52, p. 4043.
4. Пат. 2038593 (1936), США — С. А., 1936, vol. 30, 3838.
5. Пат. 2038538 (1936), США — С. А., 1936, vol. 30, 3838.
6. Клебанский А. А., Сорокина Р. М., Хавин Э. Я. — ЖОХ, 1947, т. 17, вып. 2, с. 235.
7. Пудовик А. Н. — ЖОХ, 1949, т. 19, вып. 6, с. 1179.
8. Пат. 798205 (1958), Великобрит. — С. А., 1959, vol. 53, 4130.
9. Пат. 848598 (1960), Великобрит. — С. А., 1961, vol. 55, 6008.
10. Пат. 985289 (1965), Великобрит. — С. А., 1965, vol. 62, 16050.
11. Бадасян Е. Б., Рахмандькова Т. Н. — Основы технологии синтеза хлоропренового каучука, М., Химия, 1971, с. 113.
12. Пат. 2242084 (1937), США — С. А., 1941, vol. 35, 5134.
13. Пат. 2999888 (1961), США — РЖХ, 1962, 21Л26П.
14. Пат. 48—42612 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н32П.
15. Пат. 52—2884 (1976), Яп. — РЖХ, 1978, 8Н26П.
16. Пат. 1942637 (1970), ФРГ — С. А., 1970, vol. 72, 110759.
17. Пат. 955495 (1964), Великобрит. — РЖХ, 1965, 16Н15П.
18. Пат. 3026360 (1959), США — С. А., 1962, vol. 52, 12317.
19. Пат. 52—142006 (1977), Яп. — РЖХ, 1979, 9Н20П.
20. Пат. 2942037 (1959), США — С. А., 1960, vol. 54, 20874.
21. Пат. 836686 (1960), Великобрит. — РЖХ, 1961, 9Л55П.
22. Пат. 56—20527 (1981), Яп. — РЖХ, 1982, 5Н12П.
23. Пат. 2942038 (1959), США — С. А., 1960, vol. 54, 20875.
24. Пат. 52—142007 (1977), Яп. — РЖХ, 1979, 9Н19П.
25. Пат. 838914 (1960), Великобрит. — РЖХ, 1961, 15Л71П.
26. Пат. 2948761 (1960), США — С. А., 1961, vol. 55, 378.
27. Пат. 3898294 (1975), США — РЖХ, 1976, 10Н21П.
28. Пат. 52—925 (1977), Яп. — РЖХ, 1978, 2Н31П.
29. Пат. 47—21085 (1972), Яп. — РЖХ, 1973, 5Н34П.
30. Пат. 4130596 (1978), США — РЖХ, 1979, 13Н15П.

31. Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Акопян С. К., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 441.
32. Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 447.
33. Пат. 4215078 (1980), США — РЖХ, 1981, 6Н14П.
34. Пат. 57—21971 (1972), Яп. — РЖХ, 1973, 8Н21П.
35. Пат. 57—11406 (1972), Яп. — РЖХ, 1973, 7Н24П.
36. Пат. 512694 (1972), СССР/А. Охородник, У. Диттмейер, К. Германн, Х. Бернс — Бюлл. изобр., 1976, № 6, с. 168.
37. Пат. 2139729 (1973), ФРГ — С. А., 1973, vol. 78, 137640.
38. Пат. 2310744 (1977), ФРГ — РЖХ, 1978, 16Н12П.
39. Пат. 1582830 (1981), Великобрит. — Изобр. в СССР и за руб., 1981, т. 56, № 23, с. 77.
40. Пат. 42—25054 (1967), Яп. — РЖХ, 1969, 3Н30П.
41. Synoda K. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. And Ind. Chem., 1979, vol. 11, p. 1612.
42. Пат. 2460912 (1976), ФРГ — РЖХ, 1977, 15Н29П.
43. Пат. 2310744 (1977), ФРГ — РЖХ, 1978, 16Н12П.
44. Пат. 2707073 (1977), ФРГ — Изобр. в СССР и за руб., 1977, № 24, с. 133.
45. Пат. 2204599 (1973), Фр. — Изобр. в СССР и за руб., 1974, № 12, с. 6.
46. Пат. 2533429 (1977), США — РЖХ, 1978, 1Н20П.
47. Пат.—116306 (1978). Яп. — РЖХ, 1979, 13Н14П.
48. Пат. 56—34640 (1981), Яп. — РЖХ, 1982, 6Н15П.
49. Пат. 55—81821 (1980), Яп. — РЖХ, 1982, 19Н15П.
50. Пат. 55—162724 (1980), Яп. — РЖХ, 1982, 6Н14П.
51. Пат. 1487484 (1977), Великобрит.—Изобр. за руб., 1978, 55, № 4, с. 30.
52. Пат. 3965203 (1976), США — РЖХ, 1977, 8Н14П.
53. Пат. 2533429 (1977), ФРГ — РЖХ, 1978, 1Н20П.
54. Пат. 1440567 (1976), Великобрит.—РЖХ, 1977, 6Н23П.
55. Пат. 1525661 (1969), Фр. — С. А., 1969, vol. 71, 80648.
56. Пат. 3981937 (1976), США — РЖХ, 1977, 13Н19П.
57. Starks C. M. — J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, № 1, p. 195.
58. Thomas J. K., Grieser F., Wong M. — Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1978, vol. 82, № 9, p. 937.
59. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 404.
60. Пат. 3639492 (1972), США — РЖХ, 1972, 22Н22П.
61. Пат. 3639493 (1972), США — РЖХ, 1972, 23Н18П.
62. Пат. 3622641 (1971), США — РЖХ, 1972, 21Н16П.
63. Пат. 3376716 (1975), США — РЖХ, 1972, 7Н12П.
64. Пат. 1909952 (1979), ФРГ — Изобр. в СССР и за руб., 1980, т. 55, № 17, с. 24.
65. Пат. 3754044 (1973), США — РЖХ, 1974, 15Н34П.
66. Пат. 3755476 (1973), США — РЖХ, 1974, 13Н16П.
67. Асатрян Э. М., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 644.
68. Ревякин В. А., Леванова С. В., Родова Р. М., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — ЖПХ, 1984, т. 57, № 12, с. 2723.
69. Ревякин В. А., Леванова С. В., Родова Р. М., Мартиросян Г. Т., Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц. — Хим. пром., (1985, № 10, с. 590).
70. Ревякин В. А., Родова Р. М., Асатрян Э. М. — Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов». Баку, 1985, т. 2, с. 13.
71. Леванова С. В., Ревякин В. А., Сировский Ф. С., Родова Р. М., Асатрян Э. М., Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц. — ЖВХО, 1986, № 2, с. 237.
72. Асатрян Э. М., Леванова С. В., Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Ревякин В. А., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 520.
73. Пат. 56—156223 (1981), Яп. — РЖХ, 1983, 10Н22П.

74. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 9, с. 622.
75. Пат. 4132741 (1979), США—РЖХ, 1979, 17Н19П.
76. Пат. 1212513 (1966), ФРГ—РЖХ, 1968, 1Н47П.
77. Пат. 3992461 (1976), США—РЖХ, 1977, 14Н24П.
78. Пат. 46—6610 (1971), Яп.—РЖХ, 1971, 20Н40П.
79. Пат. 51—43705 (1976), Яп.—РЖХ, 1978, 4Н20П.
80. Пат. 52—33087 (1977), Яп.—РЖХ, 1978, 8 Н27П.
81. Пат. 47—13884 (1972), Яп.—РЖХ, 1973, 13Н28П.
82. Пат. 2007452 (1969), ФРГ—С. А., 1970, vol. 73, 88857.
83. Пат. 50—19527 (1975), Яп.—РЖХ, 1976, 19Н17П.
84. Пат. 51—42082 (1976), Яп.—РЖХ, 1977, 19Н17П.
85. Пат. 51—42083 (1976), Яп.—РЖХ, 1977, 19Н18П.
86. Пат. 55—81822 (1980), Яп.—РЖХ, 1981, 20Н14П.
87. Пат. 52—33088 (1977), Яп.—РЖХ, 1978, 8Н25П.
88. Пат. 42—19812 (1967), Яп.—РЖХ, 1968, 14Н31П.
89. Пат. 1445708 (1966), Фр—С. А., 1967, vol. 66, 55016.
90. Пат. 1272916 (1968), ФРГ—С. А., 1968, vol. 69, 58821.
91. Tomlinaga H., Nakamura T., Arai H., Kunugi T. — J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Soc., 1971, vol. 74, A12, p. 199.
92. Synoda K. — Bull. Tolano Techn. Coll., 1979, № 12, p. 67.
93. Synoda K. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1977, № 5, p. 629.
94. Synoda K. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1977, № 12, p. 1785.
95. Synoda K. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1977, № 12, p. 1789.
96. Synoda K. — Chem. Lett., 1976, № 12, p. 1417.
97. Пат. 3481994 (1969), США—РЖХ, 1970, 24Н24П.
98. Чухаджян Г. А., Куколев В. П., Балюшина Н. А., Матосян В. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 307.
99. Чухаджян Г. А., Кургиян К. А., Куколев В. П., Эвоян З. К., Мелконян Л. Н. Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 11, с. 758—761.
100. Авт. свид. 691186 (1979) СССР/Чухаджян Г. А., Элбакян Т. С. — Бюлл. изобр. 1979, № 38, с. 19.
101. Вайстуб Т. Г., Усов Ю. Н., Хидекаль М. Л., Чекуровская Э. Д. — Сб. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск, 1980, с. 13.
102. Чекуровская Э. Д., Усов Ю. Н., Хидекаль М. Л., Вайстуб Т. Г., Акимов А. П., Быстренина В. Н., Рыженко Л. М., Сафронова С. А., Медокс Л. С. — Тез. докл. 14-го Всес. Чупаевского совещ. по химии комплекс. Соедин., 1981, ч. 2, Иваново, 1981, с. 450.
103. Усов Ю. Н., Чекуровская Э. Д., Вайстуб Т. Г., Акимов А. Н. — Механизм каталит. реакций. Материалы 3 Всес. конф., ч. 2. Новосибирск, 1982, с. 194.
104. Авт. свид. 775101 (1980), СССР/Усов Ю. Н., Хидекаль М. Л., Пяркес С. Б., Вайстуб Т. Г., Болотов М. М., Лапицкая А. В., Медокс Л. С., Герасимова Л. Н. — Бюлл. изобр. 182, № 4, с. 122.
105. Авт. свид. 923587 (1982), СССР/Усов Ю. Н., Веденеева А. Г., Бучкина Т. Г., Пяркес С. Б., Макушова Г. Н., Богданова Н. А. — Бюлл. изобр. 1982, № 16, с. 38.
106. Усов Ю. Н., Вайстуб Т. Г., Чекуровская Э. Д. — Тезисы докладов IV Международного симпозиума по гомогенному катализу, ч. 1, Л., 1984, с. 190.
107. Пат. 42—3614 (1967), Яп.—РЖХ, 1968, 14Н37П.
108. Пат. 57—20202 (1972), Яп.—РЖХ, 1973, 5Н84П.
109. Вартамян С. А. — Химия винилацетилена и его производных. Ереван, АН Арм.ССР, 1966, с. 86.
110. Май Льен, Воробьев Л. Н., Петров А. А. — ЖОрХ, 1970, т. 6, № 3, с. 639.
111. Пат. 41—25411 (1966), Яп.—РЖХ, 1967, 22Н37П.
112. Клебанский А. Л., Чевычалова К. К., Белевская А. Н. — ЖПХ, 1936, т. 9, № 11, с. 1985.
113. Мкрян Г. М., Мнджоян Ш. Л., Папазян Н. А., Гаспарян С. М. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 5, с. 355.

114. Бабалян А. Т., Вартамян Н. Г., Зурабов И. Я. — ЖОХ, 1955, т. 25, 1610.
115. Пат. 1219472 (1966), ФРГ—РЖХ, 1975, 11Н32П.
116. Ogawa M., Kusunoki M., Kitabatake M. — Yuki Gosei Kagaku Kioakai Shi., 1985, vol. 23, № 2, p. 165.
117. Пат. 40—25412 (1965), Яп. — РЖХ, 1967, 22Н38П.
118. Пат. 40—25413 (1965), Яп. — РЖХ, 1967, 22Н35П.
119. Пат. 46—7923 (1971), Яп. — РЖХ, 1971, 22Н36П.
120. Пат. 1244158 (1968), ФРГ — РЖХ, 1969, 7Н42П.
121. Мартиросян Г. Т. — Расщепление аммониевых солей содержащих β , γ -непредельные группы. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, М. ИНЭОС, 1961, 15с.
122. Пат. 3149171 (1964), США—РЖХ, 1966, 16Н27П.
123. Пат. 47—38906 (1972), Яп. — С. А., 1973, vol. 78, 137639.
124. Пат. 49—807 (1974), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н40П.
125. Пат. 48—42617 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н35П.
126. Пат. 50—24644 (1975), Яп. — РЖХ, 1976, 7Н18П.
127. Пат. 49—805 (1974), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н39П.
128. Пат. 48—42619 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н37П.
129. Пат. 48—42616 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н34П.
130. Пат. 50—17447 (1975), Яп. — РЖХ, 1976, 19Н18П.
131. Пат. 50—22013 (1975), Яп. — РЖХ, 1976, 18Н25П.
132. Пат. 53—43483 (1978), Яп. — РЖХ, 1979, 20Н18П.
133. Пат. 3887626 (1975), США — РЖХ, 1976, 6Н25П.
134. Пат. 54—12443 (1979), Яп. — РЖХ, 1980, 3Н12П.
135. Пат. 47—13253 (1973), Яп. — РЖХ, 1973, 4Н26П.
136. Пат. 3079445 (1963), США — РЖХ, 1965, 5Н23П.
137. Пат. 48—42618 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н30П.
138. Пат. 49—165 (1974), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н41П.
139. Пат. 48—804 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н38П.
140. Пат. 52—13644 (1977), Яп. — РЖХ, 1978, 6Н36П.
141. Пат. 50—17447 (1975), Яп. — РЖХ, 1979, 20Н18П.
142. Пат. 48—42614 (1973), Яп. — РЖХ, 1974, 16Н33П.
143. Николински А., Андопова Л. — Годнши. Вист. хим. — техн. ин-та, Бургас, 1972, т. 73, № 9, С. 271.
144. Пат. 41—13252 (1966), Яп. — РЖХ, 1975, 11Н34П.
145. Пат. 1144261 (1963), ФРГ — С. А., 1963, vol. 59, 6275.
146. Пат. 986060 (1965), Великобрит. — С. А., 1965, vol. 62, 161116.
147. Пат. 47—13252 (1972), Яп. — РЖХ, 1973, 4Н25П.
148. Пат. 1115236 (1960), ФРГ — С. А., 1962, vol. 56, 8560.
149. Пат. 56—38573 (1981), Яп. — РЖХ, 1982, 17Н24П.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 431—437 (1986 г.)

УДК 547.811+547.222

СОПРЯЖЕННОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАНА И 4-МЕТИЛЕНТЕТРАГИДРОПИРАНА

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и А. И. ДВОРЯНЧИКОВ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1985

Показано, что 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиран (МДГП) и 4-метилентетрагидропиран (МТГП) легко дифункционируются путем сопряженного галогенирования. При