

ЛИТЕРАТУРА

1. Габриелян Г. Л., Бабаян Л. А., Бабаян А. Т.—Арм. хим. ж., т. 39, 1986, № 9, с. 596.
2. Бабаян А. Т., Габриелян Г. Л., Бабаян Л. А., Рило Р. П., Овчинников А. И., Саяпина Н. Н., Бальных В. Д.—Авт. свид. № 1143689. СССР.—Бюлл. изобр. № 9 (1985 г.).

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 168—171 (1988 г.)

УДК 542.944.6 : 547.313.4'113

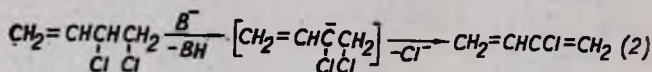
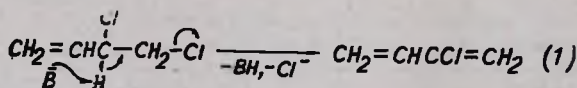
О РАДИКАЛЬНОМ НАПРАВЛЕНИИ РЕАКЦИИ ПРИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИИ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН

Г. С. ГРИГОРЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

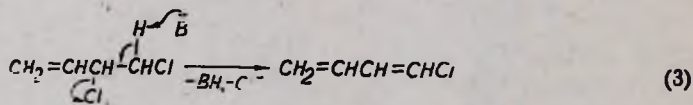
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 13 V 1986

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) основаниями хорошо известно и лежит в основе промышленного способа получения хлоропрена из бутадиена [1]. Реакции приписывается механизм E2 (1) с некоторым участием E1cB (2) [2, 3].



Основным побочным продуктом реакции является α-хлоропрен (до 5%), который образуется в результате отрыва протона от C₄(3) [4].



Механизм (3) подтверждается данными работы [5] об увеличении выхода α-хлоропрена при возрастании температуры реакции, т. к. при высоких температурах различие в подвижности аллильного протона у C₃ и алкильного у C₄ уменьшается. Образование α-хлоропрена через изомеризацию 3,4-ДХБ-1 в 1,4-дихлор-2-бутен (1,4-ДХБ-2) и дегидрохлорирование последнего незначительно, т. к. скорость изомеризации в отсутствие катализаторов и скорость дегидрохлорирования 1,4-ДХБ-2 очень малы [4, 6]. В целом образование β-хлоропрена при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 основаниями достаточно селективно (≥94%) [4], что обуславливает экономичность промышленного производства хлоропрена.

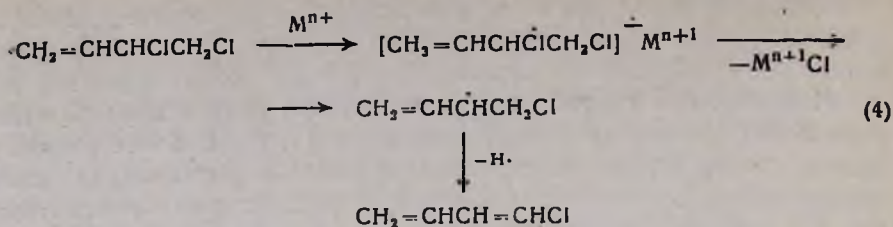
В настоящей работе рассматриваются факты, свидетельствующие, что при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 в определенных условиях существенная роль принадлежит радикальной реакции элиминирования HCl.

Известно, что пиролиз хлоруглеводородов сопровождается отщеплением HCl по радикальному механизму [7, 8]. В более мягких условиях дегидрохлорирование дихлорэтана в винилхлорид инициируется хлором, кислородом и другими радикальными инициаторами [9]. На примере дегидробромирования трибромпропана в бромаллен показано инициирующее влияние различных фенолов, спиртов, сульфид-иона и других соединений, активных в реакциях одноэлектронного переноса [10, 11], причем в отсутствие этих добавок реакция не идет [12]. По нашему мнению, этот факт указывает на существование радикальной промежуточной стадии в реакции дегидробромирования трибромпропана.

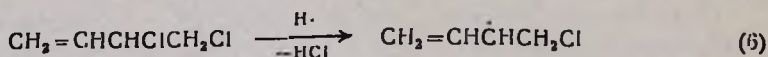
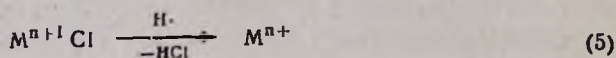
При каталитическом дегидрохлорировании на комплексах палладия и лантанидов выходы α и β -хлоропренов одного порядка [13, 14]. Облучение 3,4-ДХБ-1 УФ светом при комнатной температуре приводит к образованию смеси α и β -хлоропренов в соотношении 3:1, причем 1,4-ДХБ-2 отсутствует, что указывает на образование α -хлоропрена непосредственно из 3,4-ДХБ-1 [15]. При катализируемом Cu_2Cl_2 дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 выход α -хлоропрена в 10 раз превышает выход β -хлоропрена (15 и 1,5%), однако при этом отмечается образование до 60% 1,4-ДХБ-2 [16]. В то же время при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 на цеолитах (280—300°) наблюдается образование α -хлоропрена без примеси β -хлоропрена и 1,4-ДХБ-2 [17]. Ионные механизмы элиминирования HCl основаниями (1—3) не могут объяснить факт преимущественного образования α -хлоропрена при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1. Следовательно, на основании литературных данных можно допустить, что дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 может происходить по радикальному направлению. Изучение этого вопроса облегчено тем, что радикальное дегидрохлорирование происходит с преимущественным образованием α -хлоропрена.

Для проверки предположения о радикальном маршруте при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 осуществлены эксперименты в присутствии радикальных инициаторов: в токе воздуха или в присутствии 5 вес.% по 3,4-ДХБ-1 порошка железа, перекиси бензоила и гидроперекиси кумола. В результате наблюдается образование соответственно 0,4, 0,6, 1,4 и 2,0% α -хлоропрена, при этом β -хлоропрен и 1,4-ДХБ-2 в продуктах реакции не обнаруживаются, а в контрольном опыте 3,4-ДХБ-1 изменению не подвергается.

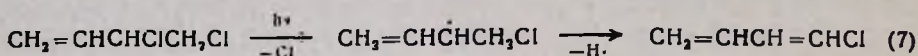
Радикальное дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 с преимущественным образованием α -хлоропрена [13, 14, 16, 17], по-видимому, происходит с первичным разрывом аллильной связи C—Cl. Однако в этом случае следует допустить образование комплекса с переносом заряда [7, 18] и последующий гетеролитический распад этого анион-радикального интермедизта (4).



Атом водорода, вероятно, восстанавливает катализатор (5), либо участвует в продолжении цепи аномального радикального дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 (6).



В соответствии с реакциями (4—6) преимущественное образование α -хлоропрена при УФ облучении 3,4-ДХБ-1 [15] представляется очевидным, т. к. первичным фотохимическим актом, по-видимому, является гомолитический разрыв связи C—Cl в аллильном положении с последующим отрывом H $\cdot$ в положении C₄ (7).



Менее вероятен первоначальный разрыв связи C—Cl в 4-положении с образованием β -хлоропрена, что и наблюдается в экспериментах [15].

Участие радикального маршрута при дегидрохлорировании 3,4-ДХБ-1 диктует необходимость использования в производственных условиях эффективных ингибиторов радикальных реакций, удаления кислорода и следов переходных металлов, а также целесообразность подбора инертного оборудования в процессах изомеризации и ректификации производства хлоропрена из бутадиена.

Экспериментальная часть

В круглодонной колбе с нисходящим холодильником, в среде азота перемешивали 3 и 0,4 моля 3,4-ДХБ-1 с чистотой не менее 99,9% при 110°. Опыты с радикальными инициаторами проводили в токе воздуха (скорость подачи 20 мл/мин) или в присутствии 5 вес.% (по 3,4-ДХБ-1) порошка железа, перекиси бензоил и гидроперекиси кумола. Анализ продуктов реакции проводили по ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры колонок 3000×3 мм, температура 100°, наполнитель—полиэтиленгликоль-адипинат 10% на диатомитовом кирпиче).

1. Мартirosян Г. Т., Малхасян А. Ц. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1985, т. 30, № 3, с. 263.
2. Tomioka S., Nakamura T., Aray C., Kunigiy T. — J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sec., 1971, vol. 74, № 2, p. 199.
3. Ревякин В. А., Леванова С. В., Родова Р. М., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартirosян Г. Т. — ЖПХ, 1984, т. 52, № 12, с. 2723.
4. Григорян Г. С. — Исследование реакции водно-щелочного дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена в хлоропрен. Автореферат дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ИОХ АН АрмССР, 1985.
5. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 404.
6. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 9, с. 595.
7. Параскевов В. Г., Пименов И. Ф., Трегер Ю. А., Дасаева Г. С., Логвинов А. С. — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 2, с. 528.
8. Трегер Ю. А. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1985, т. 30, № 3, с. 242.
9. Аветян М. Г., Сонин Э. В. — IV Всес. научн. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов» (Баку, 18—20 июня 1985 г.). Тез. докл., Баку, АЗИНЕФТЕХИМ, т. 1, с. 176.
10. Хидекель М. Л., Тодрес З. В. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 5, с. 486.
11. Анненкова В. З., Антоник Л. М., Вакульская Т. И., Воронков М. Г. — ЖОрХ, 1981, т. 21, № 10, с. 2219.
12. Кургиян К. А., Аракелова С. В., Калайджян А. Е. — ЖОрХ, 1985, т. 21, № 11, с. 2328.
13. Авт. свид. 775101 (1980), СССР/Усов Ю. Н., Хидекель М. Л., Пиркес С. Б., Вайстуб Т. Г., Болотов И. М., Лапицкая А. В., Медокс Л. С., Герасимова Л. А. — РЖХ, 1981, 14Н13П).
14. Авт. свид. 923587 (1982), СССР/Усов Ю. Н., Веденеева А. Г., Бучкина Т. Г., Пиркес С. Б., Макушова Г. Н., Богданова Н. А. — РЖХ, 1983, 7Л233П).
15. Гаспарян Л. А., Манукян Т. К., Малхасян А. Ц., Мартirosян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 7, с. 461.
16. Пат. 1445708 (1966); Фр./J. M. Gullhamon, P. Verrier — С. А., 1967, vol. 66 p. 55016.
17. Чухиджян Г. А., Куколев В. П., Балюшина Н. А., Матосян В. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 307.
18. Крылов О. В. — ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, № 5, с. 588.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 171—174 (1988 г.)

УДК 547.841

СИНТЕЗ НОВЫХ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ НА БАЗЕ α-АЛКИЛ-γ-ВАЛЕРОЛАКТОНОВ

С. М. АКОПЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

Институт народного хозяйства, Ереван

Поступило 30 IX 1986

Известно, что большинство соединений, содержащих лактонное и пирролидиновое кольца, проявляют повышенную бактерицидную, бактериоскопическую активность, пролонгирующие свойства, влияют на