

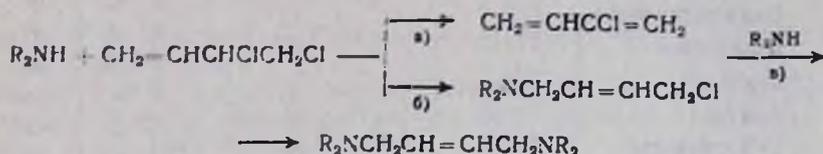
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА
В ХЛОРОПРЕН ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМИНОВ

Э. М. АСАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Нейрит», Ереван

Поступило 4 II 1988

3,4-Дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) под действием вторичных аминов подвергается как нуклеофильному отщеплению с образованием хлоропрена, так и нуклеофильному замещению с переносом реакционного центра [1].



Направления б) и в) подробно были рассмотрены в [1—3]. Учитывая важное практическое значение создания безотходной технологии синтеза хлоропрена [4], в настоящей работе изучено влияние строения аминов и условий проведения реакции на дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен (табл.). Отметим, что литературные данные в этой области [5—10] носят патентный характер, что затрудняет сравнительную оценку этого метода в ряду других каталитических способов дегидрохлорирования [11].

Данные таблицы показывают, что в отличие от третичных алифатических аминов в присутствии первичных и вторичных аминов 3,4-ДХБ-1 подвергается дегидрохлорированию. В этом ряду относительно высокое значение конверсии 3,4-ДХБ-1 (46%) получается при использовании этилендиамина. Наиболее эффективными дегидрохлорирующими агентами оказались вторичные циклические амины, содержащие один гетероатом—пирролидин и пиперидин. Наличие в молекуле амина второго гетероатома (пиперазин, морфолин) заметно понижает выход хлоропрена. Эффективность первичных аминов как дегидрохлорирующих агентов подтверждается также на примере использования циклогексил-амина. В отличие от последнего ароматические амины (анилин, N-метиланилин) в силу меньшей основности не обладают дегидрохлорирующими свойствами. В этом аспекте бензиламин также уступает алициклическим первичным аминам.

На примере доступного и умеренного токсичного морфолина изучено влияние мольного соотношения амина и дихлорбутена на ход реакции. Показано, что при мольном избытке субстрата образования хлоропрена не наблюдается и, наоборот, при использовании 9-кратного мольного избытка амина выход хлоропрена значительно увеличивается. Из таблицы видно, что дипольные растворители существенно способствуют протеканию реакции. Так, в среде гексаметилфосфортриами-

да (ГМФТА) или диметилсульфоксида (ДМСО) при использовании в качестве дегидрохлорирующих агентов пирролидина, этилендиамина, циклогексиламина и пиперидина 3,4-ДХБ-1 практически количественно конвертируется, вместе с этим увеличивается избирательность реакции и с учетом возможности регенерации аминов, несомненно, повышается практический интерес к указанной реакции.

Таблица
Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 аминами (50°, 1 ч)

Амины	Мольное соотношение 3,4-ДХБ-1 : амин	Растворитель	Мольное соотношение 3,4-ДХБ-1 : растворитель	Конверсия 3,4-ДХБ-1, %	Селективность по хлоропре-ну, %
n-Бутиламин	1:1,1	—	—	30	87
Циклогексиламин	1:1,1	—	—	42	62
Бензиламин	1:1,1	—	—	10	37
Гуанидин	1:1,1	—	—	13	90
Анилин	1:1,1	—	—	—	—
N-Метиланалин	1:1,1	—	—	—	—
Этилендиамин	1:1,1	—	—	46	55
Диэтиламин	1:1,1	—	—	30	31
Пирролидин	1:1,1	—	—	85	64
Пиперидин	1:1,1	—	—	44	44
Морфолин	1:1,1	—	—	36	8
Пиперазин	1:1,1	—	—	13	21
Триэтиламин	1:1,1	—	—	9	—
Пиридин	1:1,1	—	—	5	—
	2:1	—	—	31	—
	1:2	—	—	57	18
	1:5	—	—	68	24
	1:10	—	—	80	27
Морфолин	1:2	ГМФТА	1:0,35	60	50
	1:2	.	1:0,7	70	54
	1:1	.	1:1,5	70	64
	1:2	ДМСО	1:0,7	56	62
	1:2	ДМФА	1:0,7	49	45
	1:2	толуол	1:0,7	21	8
	1:2	ГМФТА	1:0,7	100	96
Циклогексиламин	1:2	ДМСО	1:0,7	100	95
	1:2	ГМФТА ^{а)}	1:0,7	100	94
	1:2	ГМФТА ^{б)}	1:0,7	95	91
	1:2	ГМФТА	1:0,7	100	93
Пирролидин	1:2	ГМФТА	1:0,7	100	93
Этилендиамин	1:2	.	1:0,7	100	79
Пиперидин	1:2	.	1:0,7	100	81

а) опыт проводили за 0,5 ч.

б) опыт проводили при 25°.

3,4-ДХБ-1 — продукт производства хлоропрена из бутадиена НПО «Наирит» — перегоняли в вакууме (степень чистоты 99,5%). В круглодонной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, обратным холодильником и мешалкой, смесь 6,0 г (0,048 моля) 3,4-ДХБ-1. амина и растворителя в мольных соотношениях, указанных в таблице, перемешивали в течение 0,5—1 ч при 25—50°. По завершении реакции реакционную смесь подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводили методом внутренней нормализации.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гегелян Ж. Г., Нонезян Н. Г., Бошнякова М. И., Мартиросян Г. Т.— Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 2, с. 107.
2. Аракелян Э. М.— Синтез и превращения аммониевых соединений на базе дигалогенидов 1,3-диенов. Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Ереван, ИОХ АН Арм.ССР, 1978.
3. Нонезян Н. Г.— О взаимодействии дигалогенидов сопряженных диенов с первичными аминами. Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1977.
4. Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.— Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 32.
5. Пат. 50—19527 (1975), Япон./Ивасаки Т., Мацумура Х., Абэ К., Ватанабэ С.— РЖХ, 1976, 19Н17П.
6. Пат. 51—42082 (1976), Япон./Ивасаки Т., Мацумура Х.— РЖХ, 1977, 19Н17П.
7. Пат. 51—42083 (1986), Япон./Ивасаки Т., Мацумура Х.— РЖХ, 1977, 19Н18П.
8. Пат. 13884 (1972), Япон./Ивасаки Т., Мацумура Х., Абэ К., Ватанабэ С.— РЖХ, 1973, 13Н20П.
9. Пат. 55—81822 (1980), Япон./Ито А., Ватанабэ С.— РЖХ, 1981, 20Н14П.
10. Пат. 52-33088 (1977), Япон./Косака Д.— РЖХ, 1978, 8Н25П.
11. Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.— Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 413.