

ния III и 8,3 г соединения V при комнатной температуре титрованием найдено 62%, спустя 43 ч—37% V. Перегонкой реакционной смеси после 67-часового стояния при комнатной температуре получено 3,0 г вещества, перегнавшегося при 55—68°/110—120 мм, состоящего, по данным ПМР, из смеси 1-бром-2-хлорэтана—5,1 г (71,6%) и β-хлорэтилформиата—3,9 г (71,6%). Спектр ПМР (CCl₄), δ, м. д.: 3,4—4,0 м (6H, OCH₂CH₂Cl, ClCH₂CH₂Br), 4,4 τ (2H, OCH₂,

$J_{H,H} = 6,0$ Гц), 8,1 с $\left(1H, HC \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}\right)$. Выделено также 6,4 г (76,8%)

бутил(β-хлорэтил)формаль с т. кип. 87—91°/20 мм, n_D^{20} 1,4240. Спектр ПМР (CCl₄), δ, м. д.: 0,8—1,15 м (3H, CH₂CH₃), 1,7—1,8 м (4H. CH₂CH₂CH₂CH₃), 3,4—4,0 м (6H, OCH₂, OCH₂CH₂Cl), 4,7 с

$\left(2H, H_2C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}\right)$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Бадалян К. С., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 1, с. 69.
2. Авт. свид. 717030 (1979), СССР/Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г. — Бюлл. изобр., 1980, № 7.

Армянский химический журнал, т. 43, № 7, стр. 475—477 (1990 г.)

УДК 542.952.1:547.313.2

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ d, l-1,2,3,4-ТЕТРАХЛОРБУТАНА В МЕЗО-1,2,3,4-ТЕТРАХЛОРБУТАН

Н. М. ТОРГОВИЦКАЯ, С. А. МХИТАРЯН, С. К. АКОПЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 16 XI 1989

При хлорировании 1,3-бутадиена наряду с основными продуктами—3,4-дихлор-1-бутеном и 1,4-дихлор-2-бутеном—образуются также продукты более глубокого хлорирования—изомерные d, l- и мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутаны (I и II). Последний является более дешевым сырьем в промышленном синтезе 2,3-дихлорбутадиена [1, 2], чем используемый в настоящее время β-хлоропрен. Имеются патенты США [3, 4], согласно которым, соединения I и II могут переходить друг в друга в присутствии каталитических количеств галогенидов металлов.

Целью настоящей работы являлось изучение взаимной изомеризации тетрахлорбутанов в присутствии солей различных металлов.

В табл. 1 представлены результаты изомеризации соединения I в II в присутствии каталитических количеств солей различных металлов. Как показывают опыты 1—7, более селективно протекает про-

цесс с участием хлористого алюминия, а активность указанных катализаторов уменьшается в ряду: $\text{AlCl}_3 \gg \text{TiCl}_4 > \text{CuCl}_2 > \text{CuNФ} > \text{SnCl}_4 = \text{FeCl}_3 > \text{CuCl}$, в котором не наблюдается никакой зависимости между силой кислоты по Льюису и активностью катализатора.

Таблица 1

Влияние солей различных металлов на выход мезо-1,2,3,4-тетра-
хлорбутана ($\tau = 5 \text{ ч}$)

№ пп	Катализатор	[кат.] вес. % по I	T, K	Выход II, вес. % по I	Осадок, вес. % по I
1	AlCl_3	10	353	25	4,2
2	TiCl_4	10	353	1,35	6
3	CuCl_2	10	353	0,8	3,8
4	Нафтенат меди	10	353	0,6	3
5	SnCl_4	10	353	0,4	4,2
6	FeCl_3	10	353	0,4	4
7	CuCl	10	353	0,3	1
8	AlCl_3	5	353	15,1	3,25
9	"	3	353	12	2,75
10	"	15	353	15	8
11	"	5	373	21	10,4
12	"	5	393	27,3	15
13	"	10	373	29	14
14	"	10	393	32	20

Как видно из табл. 1, с повышением концентрации AlCl_3 до 10% (вес. по I) выход соединения II возрастает, при более высоких концентрациях катализатора наблюдается некоторое понижение выхода II. Показано, что увеличению выхода соединения II способствует также и повышение температуры реакции. Так, при повышении температуры процесса на 40° выход II возрастает на 10—14 вес. % по I (оп. 8, 11—14), однако при этом наблюдается увеличение побочных процессов смолообразования. По-видимому, AlCl_3 наряду с катализом основной реакции ускоряет и смолообразование. С этим явлением может быть связано понижение выхода соединения II при повышении концентрации катализатора. Таким образом, для процесса смолообразования имеет место корреляция между количеством осадка и силой кислот Льюиса. Не исключается такая возможность и для основной реакции, если считать, что остальные явления, наблюдаемые для изомеризации соединения I в II, связаны с преимущественным смолообразованием за счет продукта II. Исходя из этого нами была изучена и обратная реакция (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что скорость изомеризации соединения II в I намного выше. Как и в случае прямой реакции, повышение концентрации катализатора и температуры реакции способствует увеличению выхода продукта изомеризации. В то же время по сравнению с прямой реакцией повышения количества осадка не наблюдается.

Таким образом, можно утверждать, что процесс смолообразования не является причиной отсутствия корреляции между силой кислоты Льюиса и скоростью реакции.

Таблица 2

Влияние $AlCl_3$ на изомеризацию мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутана в *d,l*-1,2,3,4-тетрахлорбутан ($\tau=5$ ч)

$AlCl_3$, вес. % по II	Т. К	Выход I, вес. % по II	Количество осадка, вес. % по II
10	373	71	4,7
6	373	68	4,2
5	373	86	4,0
3	373	13,5	1
5	313	4	--
5	353	0	3,9
5	393	70,3	4,4

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на лабораторной термостатируемой установке, снабженной мешалкой. В реактор загружали навеску тетрахлорбутана. При достижении необходимой температуры вводили предварительно рассчитанные количества катализатора. Изомеризацию проводили в течение 5 ч. Анализ продуктов реакции проводили хроматографическим методом. Хроматограф «ЛХМ-80», газ-носитель—гелий, насадка—5% апиезон и 5% твин-80, размеры колонок 2000—3000 × 3 мм. Количественный анализ осуществляли методом внутренней нормализации площадей пиков. Поправочные коэффициенты определялись методом внутреннего стандарта [5]. После анализа основных компонентов реакции осадок выделяли из раствора фильтрованием. Полученный фильтрат сушили и взвешивали.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 2626964 (1953), США/*Kenneth C. Eberly, Robert J. Reid* — С. А., 1954, в. 48, 1407e
2. Пат. 3514496 (1967), США/*Mallan, Jean M., Kay, Edward L.* — С. А., 1970, в. 73, 24890y.
3. Пат. 2560019 (1951), США/*Kennet C. Eberly* — С. А., 1952, в. 46, 1022de.
4. Пат. 1381033 (1975), Англия/*Brown P., John N.* — РЖХ, 1975, 22Н22П.
5. *Коган Л. А.* — Количественная газовая хроматография. М., Химия, 1975, с. 119.