

АЛКИЛИРОВАНИЕ АММИАКА 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНОМ И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ N-ТРИ(3-ХЛОР-2-БУТЕНИЛ)АМИНА.

Г. П. МАЦОЯН, Ф. Х. СНГРЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван

Поступило 4 V 1990

Изучен процесс алкилирования аммиака 1,3-дихлор-2-бутеном в водной среде. Установлены кинетические закономерности реакции при изменении соотношения реагентов, температуры реакции и концентрации аммиака. Определены оптимальные условия получения N-три(3-хлор-2-бутенил)амин.

Рис. 4, библиографические ссылки 4.

Известно, что взаимодействие аммиака с галогеналкилами приводит к образованию смеси аминов.

В работе [1] описан способ синтеза первичного амина взаимодействием аммиака с 1,3-дихлор-2-бутеном (дихлорбутен) при 105°. В этом случае выход N-три(3-хлор-2-бутенил)амин (третичный амин) незначителен.

Известен также способ получения смеси аминов [2] при комнатной температуре алкилированием водного раствора аммиака дихлорбутеном. Реакция проведена 18% раствором аммиака за 5 ч. При этом выход третичного амина составил 50,6% при конверсии дихлорбутена 76,9%.

Целью настоящей работы является изучение реакции алкилирования аммиака дихлорбутеном и определение оптимальных условий получения третичного амина.

При выполнении данной задачи использован метод количественного хроматографического определения изменения концентраций компонентов химических реакций во времени.

Экспериментальная часть

В 0,5 л колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали расчетное количество водного раствора аммиака и при перемешивании постепенно добавляли дихлорбутен в течение 10 мин. После подачи дихлорбутена через каждые 30 мин из органической части реакционной смеси брали пробу, прибавляли едкий натр и подвергали ГЖХ анализу. Опыт заканчивали при конверсии дихлорбутена около 95%. После отделения органического слоя водный слой насыщали хлористым натрием, прибавляли едкий натр и отделяли органический слой. Затем прибавляли эфир и экстрагировали оставшиеся в воде амины, которые составляли около 0,8% от массы водного раствора. Результаты количественного хроматографического анализа подтверждены ректификацией органики.

На рис. 3 представлена зависимость выходов продуктов от начальной концентрации аммиака при температуре синтеза 60° и соотношении реагентов I к II, равном 5:1. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации I, как и следовало ожидать, увеличивается общая скорость реакции алкилирования I по сравнению со скоростью гидролиза II. Максимальное значение отношения скоростей реакций алкилирования и гидролиза, равное 13,2, достигается при концентрации аммиака 20% (равновесная концентрация аммиака при 60°). Дальнейшее увеличение концентрации аммиака до 25% приводит к снижению выхода VIII с 85,6 до 78,6%. При этом имели место большие потери аммиака при температуре 60°.

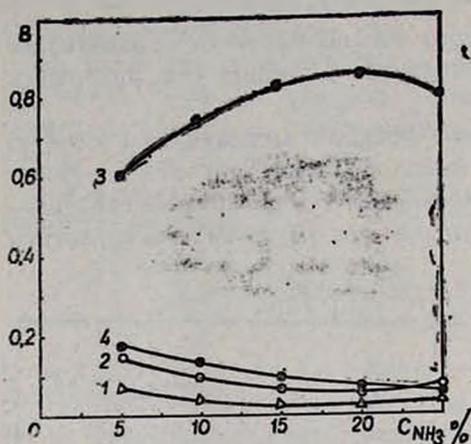


Рис. 3. Зависимость выходов продуктов от начальной концентрации аммиака при температуре реакции 60°, соотношении аммиака к дихлорбутену 5:1. 1 — перв. амин; 2 — втор. амин; 3 — трет. амин; 4 — хлорбутенол.

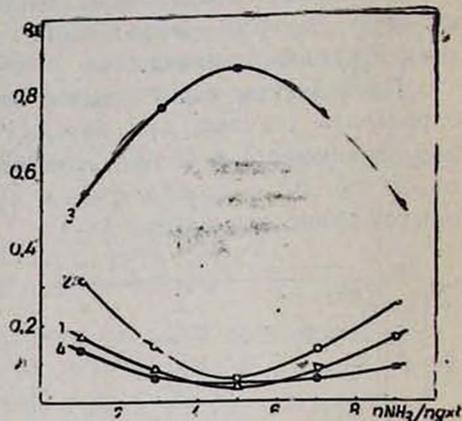


Рис. 4. Зависимость выходов продуктов от мольного соотношения аммиака к дихлорбутену при концентрации аммиака 20%, температуре реакции 60°. 1 — перв. амин; 2 — втор. амин; 3 — трет. амин; 4 — хлорбутенол.

Из рис. 4 видно, что максимального выхода (85,6%) VIII достигает при соотношении реагентов I к II, равном 5:1. При этом показано, что выходы VI и IV соответственно составляют 5,3 и 2,2%. Суммарный выход хлорбутенанола незначительно возрастает с увеличением отношения реагентов до 10.

Как видно из вышеприведенных данных, оптимальный выход и селективность целевого продукта достигаются при 5-кратном молярном избытке 20% аммиака, при температуре 60° и продолжительности процесса 3,5 ч.

1,3-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՔՈՒՏԵՆՈՎ ԱՄԻԱԿԻ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ
N-3 (3-ՔԼՈՐ-2-ՔՈՒՏԵՆՈՒ)-ԱՄԻՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՕԳՏԻՄԱԼ
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԸ.

Գ. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ, Յ. Խ. ՍԵԳՐՅԱՆ և Կ. Մ. ՔԱՂՄԱԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամիակի ալկիլման պրոցեսը ջրային միջավայրում և Բացահայտված են ռեակցիայի կինետիկ օրինաչափությունները ելանյութ-

ըի հարարբրուիթյան փոփոխման, ռեակցիայի տարբեր ջերմաստիճանների և ամիակի կոնցենտրացիաների դեպքում: Որոշված են N-3 (3-քլոր-2-բուենիլ)-ամինի ստացման օպտիմալ պայմանները:

KINETICS OF ALKYLATION OF AMMONIA BY 1,3-DICHLORO-2-BUTENE AND THE OPTIMUM CONDITIONS OF OBTAINMENT OF TRI (3-CHLORO-2-BUTENYL)AMINE

G. P. MATSOYAN, F. Kh. SNGRIAN and K. Ts. TAHMAZIAN

The alkylation of ammonia in water solutions has been studied. The dependence of reaction kinetics on the ratio of initial reagents concentration and temperature has been revealed. The optimum conditions of obtainment of tri (3-chloro-2-butenyl)amine have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Isada, Ioshida* — J. Pharm. Soc. Japan, 1948, p. 68, 99; C. A., 1953, p. 8008.
2. *Варданян Н. Г.*—Синтез и некоторые химические превращения аминаоцетяленовых соединений. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, ЕГУ, 1956, с. 66.
3. *Жуковский А. А.*—Руководство по газовой хроматографии. М., Мир, 1969, с. 292.
4. *Лебедев Н. Н.*—Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М., Химия, 1988, с. 260.

Химический журнал Армении, т. 46, № 1—2, стр. 23—28 (1993 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.9

ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМОВОЧНОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ПОЛУГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ α -МОДИФИКАЦИИ С НАЛИЧИЕМ ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТА И ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Л. А. ГЮЛАМИРЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 18 X 1991

Исследована формовочная смесь на основе полуводного гипса с наличием измельченного вспученного перлита (насыпного веса 180 кг/м^3) и лимонной кислоты. Установлено, что с применением измельченного вспученного перлита и лимонной кислоты в качестве добавок улучшаются требуемые качества формовочного гипса. Показано влияние процесса формования на регулирование сроков схватывания, увеличение количества водопоглощения, сокращение времени сушки гипсоперлитовых форм, а также сокращение расхода энергии.

Табл. 3, библи. ссылок 5.

На Ереванском фарфорово-фаянсовом заводе для приготовления формовочной смеси употребляется гипс α -модификации—быстротсхва-