

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.94.459.547.22

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ
 СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ
 МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

1. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ ПРОПАНА,
 ЭТИЛБЕНЗОЛА, ЦИКЛОГЕКСАНА И ГЕКСЕНА

К. А. КУРГИНЯН, И. М. РОСТОМЯН, А. Е. КАЛАИДЖЯН
 и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 24 VII 1979

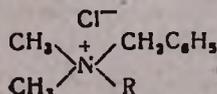
Проведено дегидрогалогенирование ряда хлор- и броморганических соединений водными растворами гидроксида натрия с использованием катализатора межфазного переноса—смеси диметилалкилбензиламмонийхлорида (катамин АБ).

Рис. 1, библи. ссылок 10.

Дегидрогалогенирование галоидорганических соединений является основным методом синтеза олефинов, диолефинов, ацетиленов и их галоидпроизводных. Среди применяемых дегидрогалогенирующих агентов весьма удобными с практической точки зрения являются водные растворы щелочных агентов. Однако применение этого способа часто ограничено из-за низкой скорости и избирательности реакции.

В последнее время появилось несколько патентов, где сообщалось, что некоторые аммониевые [1] и фосфониевые [2] соли, окиси аминов [3] в водных растворах катализируют реакцию дегидрохлорирования. Однако это перспективное направление не нашло дальнейшего развития.

Целью настоящей работы является исследование реакции дегидрогалогенирования различных галоидорганических соединений водными растворами щелочей с применением в качестве катализаторов смеси диметилалкилбензиламмонийхлорида (катамин АБ)

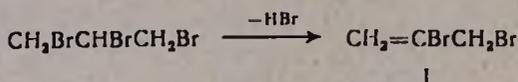


где R=C₁₀—C₁₈

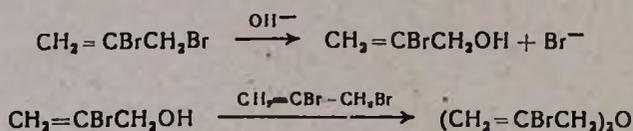
и выявление пределов применимости этого способа. Выбор катализатора был обусловлен тем, что он выпускается промышленностью в больших масштабах и является весьма доступным.

В настоящем сообщении приводятся данные по дегидрогалогенированию ряда насыщенных галоидорганических соединений.

Показано, что 1,2,3-трибромпропан в водных растворах гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств катамина АБ в течение 4 мин. избирательно дегидробромируется с образованием 2,3-дибром-1-пропена. Ход реакции контролировался хроматографически.

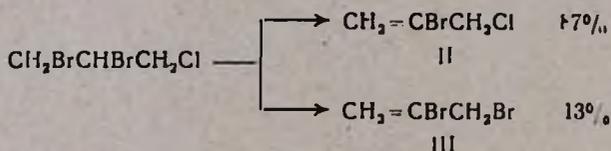


Когда реакционная смесь перемешивается более 4 мин., выход дибромпропена снижается в результате его дальнейшего превращения по схеме



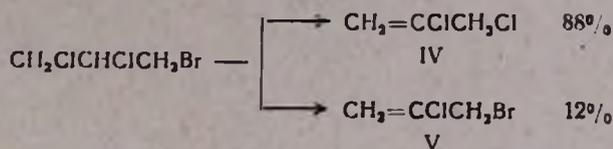
Дегидрохлорирование 1,2,3-трихлорпропана протекает аналогично, но со значительно более низкой скоростью.

Нам было изучено также дегидрогалогенирование смешанных хлор-бромпроизводных пропана. Показано, что дегидрогалогенирование 1,2-дибром-3-хлорпропана приводит в основном к 2-бром-3-хлор-1-пропену (87%) наряду с небольшими количествами 2,3-дибром-1-пропена (13%). Реакция заканчивается в течение 18—20 мин.



Несколько неожиданной явилась значительно более низкая скорость дегидрогалогенирования 1,2-дибром-3-хлорпропана по сравнению с 1,2,3-трибромпропаном. Казалось бы, замена в молекуле трибромпропана группы CH_2Br на более электроноакцепторную группу CH_2Cl должна была привести к снижению электронной плотности на втором углеродном атоме и облегчить отщепление от него водородного атома. Однако, как видно из приведенных на рисунке данных, скорость дегидрогалогенирования 1,2,3-трибромпропана приблизительно в 4 раза превышает скорость дегидрогалогенирования 1,2-дибром-3-хлорпропана. При дегидрогалогенировании 1-бром-2,3-дихлорпропана получают в основном 2,3-дихлорпропен и 2-хлор-3-бромпропен; соотношение же выходов продуктов дегидрохлорирования и дегидробромирования составляет 1 : 7 и

совпадает с полученным при дегидрогалогенировании 1,2-дибром-3-хлорпропана.



Более избирательно дегидрогалогенируется 1,2-дибром-1,3-дихлорпропан, приводя к 1,3-дихлор-1-бром-1-пропену.

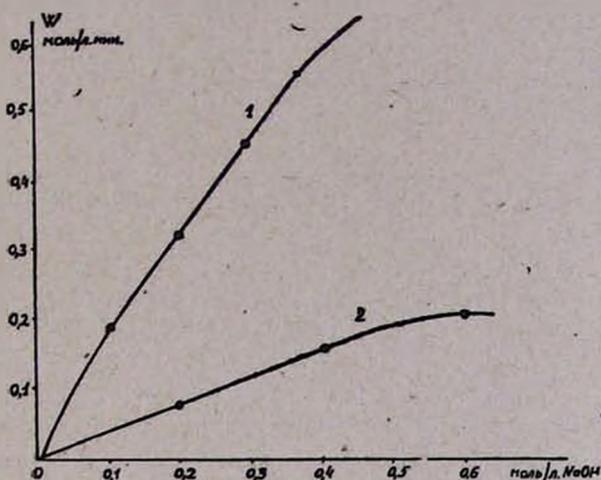
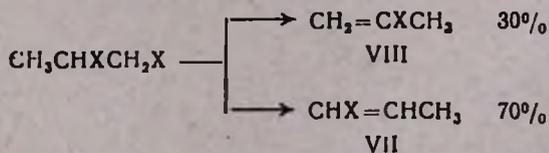


Рис. Зависимость скорости дегидрогалогенирования 1,2,3-трибромпропана (1) и 1,2-дибром-3-хлорпропана (2) от концентрации гидроокиси натрия.

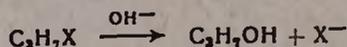
Галогидпроизводные пропана с меньшим числом галогенов дегидрогалогенируются сравнительно труднее и с низкой избирательностью. Так, при дегидрогалогенировании 1,2-дибром- или 1,2-дихлорпропанов получается смесь *цис-транс*-1-галогид-1-пропанов и 2-галогид-1-пропенов.



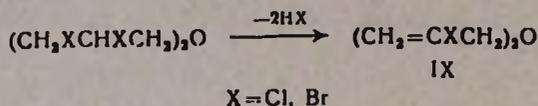
(50% *цис*, 50% *транс*) X = Cl, Br

Низкая избирательность реакции, по-видимому, обусловлена действием метильной группы, которая благодаря +I эффекту, с одной стороны, затрудняет протонизацию водорода у второго углеродного атома, а с другой, облегчает уход галогена от него же.

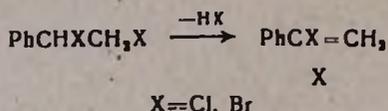
В выбранных нами условиях отщепления галогидводорода от моногалондпропанов не происходит—незначительная часть этих галогенидов гидролизуется в соответствующие спирты.



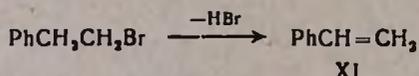
Дигалондпропиловые эфиры в основном также легко дегидрогалогенируются.



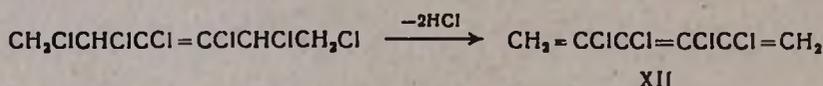
1,2-Дигалонд-1-фенилэтан избирательно дегидрогалогенируется в α -галондстирол по схеме



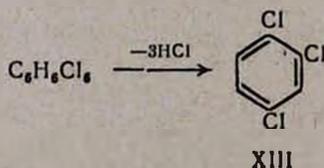
Неоколько труднее дегидробромируется β -бромэтилбензол с образованием стирола.



Определенный интерес представляет дегидрохлорирование водной щелочью 1,2,3,4,5,6-гексахлор-3-гексена, приводящее к 2,3,4,5-тетрахлор-1,3,5-гексатриену [4].



При дегидрогалогенировании циклических соединений существенное влияние оказывают структурные факторы. *транс*-1,2-Дибромциклогексан в выбранных нами условиях почти не дегидробромируется, тогда как гексахлорциклогексан, в котором имеется возможность *транс*-элиминирования, дегидрогалогенируется легко с образованием 1,2,4-трихлорбензола.



Полученные данные позволили выявить некоторые общие закономерности каталитического дегидрохлорирования щелочью в водной среде. В выбранных нами условиях дегидрогалогенированию подвергаются

соединения, содержащие два и более галогидных атомов, расположенных по соседству. Соединения с одним галогеном дегидрогалогенируются при наличии активирующих групп.

Для краткости в статье не приведены литературные данные по дегидрогалогенированию рассмотренных нами галондорганических соединений. Отметим лишь, что во всех случаях дегидрогалогенирование приведенных соединений проведено в жестких условиях—расплавами или спиртовыми растворами щелочей, аминами или термически.

Экспериментальная часть

Все опыты проводили при интенсивном перемешивании. Продолжительность реакции, указанную в описании опытов, определяли ГЖХ по исчезновению исходного продукта.

2,3-Дибром-1-пропен. К смеси 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды и 0,5 г катамина АБ при 82—84° добавляли 28 г (0,1 моля) трибромпропана и интенсивно перемешивали 4 мин. Реакционную смесь охлаждали, отделили органический слой, сушили над CaCl₂. Перегонкой получили 14,2 г (88%) 2,3-дибромпропена-1 (I) с т. кип. 70—72°/75 мм, n_D^{20} 1,5440, d_4^{20} 2,0130 [5].

2,2-Дихлор-1-пропен. Аналогично из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 15,6 г (0,1 моля) 1,2,3-трихлорпропана после 20-минутного перемешивания при 80—82° получено 10,5 г (95,4%) 2,3-дихлорпропена-1 с т. кип. 92—93°/680 мм, n_D^{20} 1,4632, d_4^{20} 1,2040 [6].

2-Бром-3-хлор-1-пропен и 2,3-дибром-1-пропен. Аналогично из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 23,6 г (0,1 моля) 1,2-дибром-3-хлорпропена при 90—92° за 10—12 мин. перемешивания получено 13 г жидкости, содержащей по ГЖХ 87% 2,3-дибром-1-пропена (II) и 13% 2-бром-3-хлор-1-пропена (III).

2,3-Дихлор-1-пропен и 2-хлор-3-бром-1-пропен. В колбу с нисходящим холодильником загружали 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ. При температуре кипящей водяной бани добавляли 19,2 г (0,1 моля) 1,2-дихлор-3-бромпропана. В течение 30 мин. отгоняли 8 г жидкости, содержащей по ГЖХ 88% 2,3-дихлор-1-пропена (IV) и 12% 2-хлор-3-бром-1-пропена (V).

1-Бром-1,3-дихлор-1-пропен. Смесь из 13,6 г (0,34 моля) NaOH, 35 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 45,5 г (0,17 моля) 1,3-дихлор-1,2-дибромпропана при 55—60° перемешивали 2 часа. Органический слой отделили и сушили над CaCl₂. Перегонкой получили 22 г (70%) 1-бром-1,3-дихлорпропена-1 (VI) с т. кип. 155—160°/680 мм (42—44°/0 мм), n_D^{20} 1,5450 [7].

цис-транс-1-Бром-1-пропен и 2-бром-1-пропен. В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником загружали 40 г (1 моль) NaOH, 120 мл воды и 1 г катамина АБ. Нагревая на кипящей водяной бане, постепенно добавляли 105 г (0,5 моля) 1,2-дибромпропана. В течение

2 час. отгоняли 57 г жидкости, содержащей по ГЖХ 70% VII (X=Br) (50% смесь *цис*- и *транс*-изомеров) и 30% VIII (X=Br).

цис-транс-1-Хлор-1-пропен и *2-хлор-1-пропен*. Аналогично из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 12,3 г (0,1 моля) 1,2-дихлорпропана в течение 3 час. при 75—78° получено 7,2 г жидкости, содержащей по ГЖХ 70% *цис-транс-1-хлор-1-пропена* (VII) (1:1) и 30% 2-хлор-1-пропена (VIII).

2,2'-Дибромдипропениловый эфир. Аналогично первому смесь из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 20 г (0,05 моля)ди-(2,3-дибромдипропилового) эфира при 84—86° перемешивали один час. Перегонкой получено 10,5 г (88%) 2,2'-дибромдипропенилового эфира (IX) с т. кип. 95—98°/12 мм, n_D^{20} 1,5238; d_4^{20} 1,7124 [8].

2,2'-Дихлордипропениловый эфир. Аналогично предыдущему смесь 16 г (0,4 моля) NaOH, 50 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 24 г (0,1 моля)ди-(2,3-дихлордипропилового)эфира перемешивали 2,5 часа при 84—86°. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, сушили над MgSO₄, перегонкой получили 8 г (50%) 2,2'-дихлордипропенилового эфира (IX) с т. кип. 70—72°/15 мм, n_D^{20} 1,4781 [9].

α-Бромстирол. Смесь из 8 г (0,2 моля) NaOH, 25 мл воды, 1 г катамина АБ и 24,6 г (0,1 моля) α,β-дибромэтилбензола при 85° перемешивали 30 мин. Органический слой промывали водой, экстрагировали хлороформом, стабилизировали НГ-22—46, сушили над CaCl₂. Перегонкой получили 15,7 г (86%) α-бромстирола (X) с т. кип. 71—75°/6 мм, n_D^{20} 1,5910.

α-Хлористирол. Аналогично смесь из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 17,5 г (0,1 моля) α,β-дихлорэтилбензола получили 12 г (87,5%) α-хлорстирола (X) с т. кип. 87°/20 мм, n_D^{20} 1,5615.

Стирол. Аналогично смесь из 10 г (0,25 моля) NaOH, 50 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 18,5 г (0,1 моля) β-бромэтилбензола перемешивали 3 часа при 90°. Перегонкой получили 7,2 г (70%) стирола (XI) с т. кип. 48°/20 мм, n_D^{20} 1,5460.

2,3,4,5-Тетрахлор-1,3,5-гексатриен. Смесь 12 г (0,3 моля) NaOH, 70 мл воды, 1 г катамина АБ и 29,1 г (0,1 моля) гексахлоргексена-3 при 50° перемешивали 2 часа. Экстрагировали эфиром, промывали водой, сушили над MgSO₄. Перегонкой получили 18 г (81%) 2,3,4,5-тетрахлоргексатриена-1,3,5 (XII) с т. кип. 52°/2 мм, n_D^{20} 1,5390 [4].

1,2,4-Трихлорбензол. Смесь 14 г (0,35 моля) NaOH, 70 мл воды, 2 г катамина АБ и 29,1 г (0,1 моля) гексахлорциклогексана (с т. пл. 157—158°, α-изомер) при 50° перемешивали 30 мин. Экстрагировали эфиром, промывали водой, сушили над MgSO₄. Перегонкой получили 13,5 г (75%) 1,2,4-трихлорбензола (XIII) с т. кип. 63—65°/5 мм, n_D^{20} 1,5700 [10].

ՀԱՆՐԱՅԻՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԳՐՈՂԱԿՆԵՆԱՑՈՒՄԸ
ՀԻՄՔԵՐԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ, ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ
ԿԱՏԱԼԻՉԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. ՊՐՈՔԱՆԻ, ԷԹԻՔՆԵՂՈՒԻ, ՑԻԿՈՂԵՐՍՈՒՆԻ ԵՎ ՀԵՔՍԵՆԻ ՀԱՆՐԱՅԻՆ-
ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ԴԵԶԻԳՐՈՂԱԿՆԵՆԱՑՈՒՄԸ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Ա. Ե. ԿԱԼԱՅՋՅԱՆ Ե Պ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են մի շարք հալոգենածանցյալների դեհիդրոհալոգենացումը, որպես կատալիզատոր օգտագործելով դիմեթիլալկիլբենզիլամոնիումի ըլորիդը (կատամին):

Ցույց է տրվել, որ դեհիդրոհալոգենացման են ենթարկվում հարևան անջատի մոտ երկու և ավելի հալոգենի ատոմները պարունակող միացությունները: Հալոգենի մեկ ատոմ պարունակող միացությունները դեհիդրոհալոգենացման են ենթարկվում ակտիվացնող խմբերի ներկայությամբ:

DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING
INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

I. DEHYDROHALOGENATION OF HALOGEN DERIVATIVES OF
PROPANE, ETHYLBENZENE, CYCLOHEXANE AND HEXANE

K. A. KURHGINIAN, I. M. ROSTOMIAN, A. E. KALAJIAN
and G. A. CHUKHAJIAN

The dehydrohalogenation of a number of organic compounds containing chlorine and bromine atoms has been realized with aqueous solutions of sodium hydroxide using dimethyl alkylbenzylammonium chloride (catamine-AB) as interphase transfer catalysts. Compounds containing two or more halogen atoms at neighbouring carbon atoms have been shown to undergo dehydrohalogenation while these with one halogen atom do so if active groups exist in the molecule.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фр. пат. 1.525661 (1967); Пат. США 3981937 (1970).
2. Пат. США 3639493 (1972).
3. Пат. США 3876716 (1973); РЖХ, 7Н12П (1976).
4. А. Н. Акоюн, В. С. Асламазян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 155 (1960).
5. Справочник химика, т. 2, Изд. «Химия», М., 1964.
6. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, М., 1978, стр. 255.
7. Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, Арм. хим. ж., 32, 9 (1979).
8. J. Cuermont, J. Marszak, С. г., 235, 252 (1952).
9. Пат. США 2339476 (1944), С. А., 3990 (1944).
10. Справочник химика, I, IV, Изд. «Химия», 1964, стр. 879.