

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ
 СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ
 МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

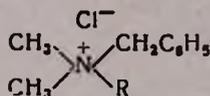
II. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ
 БУТЕНОВ, БУТИНА И ГЕКСАДИЕНА-1,3

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

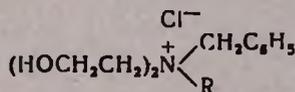
Поступило 15 XI 1979

Проведено дегидрогалогенирование 1,4-дигалоид-2-бутенов, 1,2,4-трихлор- и 1,2,3,4-тетрахлор-2-бутенов, 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена, 1,4-дихлор-2-бутина и 1,2,3,4,5,6-гексахлор-2,4-гексадиена водными растворами гидроокиси натрия, гидроокиси калия или карбоната натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса—смеси диметил-алкилбензиламмонийхлоридов (I)



где R = C₁₀—C₁₈

или ди(β-оксиэтил)алкилбензиламмонийхлоридов (II)



где R = C₁₀—C₁₈

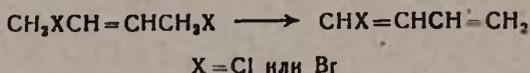
Библ. ссылок 12.

В предыдущей статье [1] было сообщено о дегидрогалогенировании ряда насыщенных соединений в водных растворах гидроокиси натрия с использованием катализаторов межфазного переноса. В продолжение этих исследований нами изучено дегидрогалогенирование ряда ненасыщенных соединений. Определенный интерес представляло дегидрогалогенирование 1,4-дигалоид-2-бутенов и их производных.

Известно, что указанные соединения в водных растворах щелочей гидролизуются в соответствующие гликоли [2]. Дегидрогалогенирование же их осуществляется сильными основаниями, например, амидом натрия [3] или едким кали, нанесенным на пемзу [4,5].

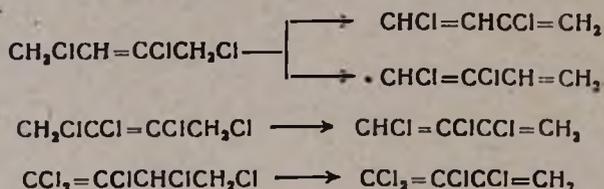
Применение спиртовых растворов щелочей в качестве дегидрогалогенирующих агентов часто приводит к продуктам нуклеофильного замещения—1,4-диалкокси-2-бутенам [6].

Нами показано, что водный раствор едкого натра или карбоната натрия в присутствии каталитических количеств I или II с большой легкостью дегидрогалогенирует 1,4-дигалоид-2-бутены в 1-галоид-1,3-бутadiены.



В условиях опыта только часть (15—20%) 1,4-дигалоидбутена гидролизуетея в гликоль.

Аналогично дегидрогалогенируются 1,2,4-трихлор-2-бутен, 1,2,3,4-тетрахлор-2-бутен и 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутен с образованием соответствующих галоиддиенов.

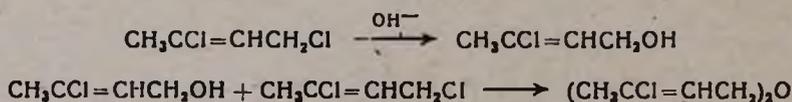


Следует отметить, что в известных способах дегидрогалогенирования указанных соединений используются спиртовые растворы гидроокиси калия [8].

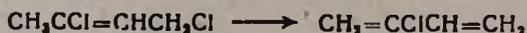
Легкость и простота проведения эксперимента, а также высокая избирательность реакции дают основание предложить разработанный нами способ получения галоиддиенов не только в качестве лабораторного метода, но и метода для крупнозатражного промышленного производства указанных диенов.

Определенный практический интерес представило бы дегидрогалогенирование 1,3-дихлор-2-бутена в хлоропрен. Однако, как показали опыты, последний в вышеуказанных условиях не дегидрохлорируется, а образует только хлорбутениловый эфир.

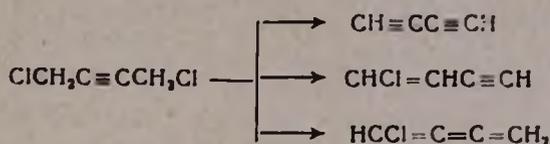
Реакция, видно, протекает по схеме



В отсутствие катализатора взаимодействие дихлорбутена с водным раствором гидроокиси натрия приводит к образованию хлорбутенилового спирта и эфира с выходами 30 и 28%, соответственно. Однако, применяя более жесткие условия в присутствии катализатора, удается дегидрохлорировать 1,3-дихлорбутен-2 в хлоропрен.

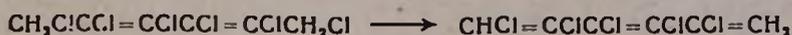


Интересные результаты получены при дегидрогалогенировании 1,4-дихлор-2-бутина. В этом случае наряду с диацетиленом получается также 1-хлор-1,2,3-бутатриен и 1-хлорбутенин.



Бутатриен идентифицирован по ГЖХ, выделить его в чистом виде не удалось вследствие быстрой полимеризации.

Опыты показали, что применяемая нами дегидрогалогенирующая система может быть успешно применена также для 1,6-элиминирования хлористого водорода. Так, установлено, что 1,2,3,4,5,6-гексахлор-2,4-гексадиен довольно избирательно дегидрогалогенируется с образованием 1,2,3,4,5-пентахлор-1,3,5-гексатриена.



Экспериментальная часть

1-Хлор-1,3-бутадиен. В колбу с насадкой и нисходящим холодильником загружают 8 г (0,2 моля) едкого натра, 30 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и при 85—90° прибавляют 12,5 г (0,1 моля) 1,4-дихлор-2-бутена. Образовавшийся 1-хлор-1,3-бутадиен отгоняют, сушат над CaCl_2 . Получают 6,2 г (70%) 1-хлор-1,3-бутадиена с т. кип. 60—67°/680 мм, n_D^{20} 1,4695, d_4^{20} 0,9530 [3—5].

Аналогичные результаты получаются при применении в качестве катализатора 1 г ди(β-оксиэтил)алкилбензиламмонийхлорида.

1-Бром-1,3-бутадиен. В колбу с насадкой и нисходящим холодильником загружают 32 г (0,3 моля) безводного карбоната натрия, 70 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида, 1 г неозона «Д» и 21,4 г (0,1 моля) 1,4-дибром-2-бутена. Систему присоединяют к водоструйному насосу и нагревают до 70°. Полученный в течение одного часа органический слой отделяют, сушат над CaCl_2 . Разгонкой получают 6,1 г (53%) 1-бром-1,3-бутадиена с т. кип. 88—92°/680 мм, n_D^{20} 1,5160, d_4^{20} 1,4170 [3—5], и 3 г непрореагировавшего 1,4-дибром-2-бутена.

Аналогичные результаты получаются при применении в качестве катализатора 1 г ди(β-оксиэтил)алкилбензиламмонийхлорида.

1,2-Дихлор-1,3-бутадиен. Аналогично первому опыту из 8 г (0,2 моля) едкого натра, 50 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и 15,9 г (0,1 моля) 1,2,4-трихлор-2-бутена при 95—100° в течение часа получают 11,7 г (95%) жидкости с т. кип. 45—47°/85 мм, n_D^{20} 1,5085, d_4^{20} 1,200, приписываемой в литературе [7] 1,2-дихлор-2,3-бутадиену. Однако хроматографический анализ показал, что эта жидкость содержит 75% 1,2-дихлорбутадиена-1,3 и 25% 1,3-дихлорбутадиена-1,3.

1,2,3-Трихлор-1,3-бутадиен. Смесь 8 г (0,2 моля) едкого натра, 50 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и 19,4 г (0,1 моля) 1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена при 45—50° перемешивают 50 мин. Органический слой отделяют и сушат над CaCl₂. Перегонкой получают 13,5 г (85,4%) 1,2,3-трихлор-1,3-бутадиена с т. кип. 54—55°/25 мм, n_D^{20} 1,5270, d_4^{20} 1,3990 [8].

1,1,2,3-Тетрахлор-1,3-бутадиен. Смесь 6 г (0,15 моля) едкого натра, 25 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и 22,8 г (0,1 моля) 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена при 95—100° перемешивают 30 мин., экстрагируют эфиром, сушат над CaCl₂. Перегонкой получают 16,2 г (89%) 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиена с т. кип. 44—45°/10 мм, n_D^{20} 1,5225, d_4^{20} 1,4640 [10].

2,2'-Дихлорбутениловый эфир. Смесь 16 г (0,4 моля) едкого натра, 50 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и 24,6 г (0,2 моля) 1,3-дихлор-2-бутена нагревают при 90—92° 2 часа. Экстрагируют эфиром, сушат над MgSO₄. Перегонкой получают 12,5 г (71,4%) 2,2'-дихлорбутенилового эфира с т. кип. 94—96°/10 мм, 138—140°/50 мм, n_D^{20} 1,4825 [9].

Хлоропрен. В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником загружают 24 г (0,6 моля) едкого натра, 24 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и при 100° медленно прикапывают 24,6 г (0,2 моля) 1,3-дихлор-2-бутена. Перегналось 9 г жидкости, разгонкой которой получили 6 г (34,2%) хлоропрена с т. кип. 54—56°/680 мм, n_D^{20} 1,4600.

3-Хлор-2-бутен-1-ол и 2,2'-дихлорбутениловый эфир. Аналогично первому опыту из 16 г (0,4 моля) едкого натра, 50 мл воды и 24,6 г (0,2 моля) 1,3-дихлор-2-бутена получают 5,3 г (30%) 3-хлор-2-бутен-1-ола с т. кип. 63—67°/10 мм, 92—93°/50 мм, n_D^{20} 1,4690, 5 г (28,5%) 2,2'-дихлордибутенилового эфира с т. кип. 94—96°/10 мм, 138—140°/50 мм, n_D^{20} 1,4825, и 5 г (28,5%) исходного 1,3-дихлор-2-бутена с т. кип. 127°/68 мм, n_D^{20} 1,4735.

Диацетилен и 1-хлор-1,2,3-бутатриен. В колбу с нисходящим холодильником, присоединенным к охлаждаемому до—40° змеевику, загружают 10 г (0,25 моля) едкого натра, 50 мл воды, 2 г диметилалкилбензиламмонийхлорида, 0,5 г неозона «Д», 12,3 г (0,1 моля) 1,4-дихлор-2-бутина и при 80—85° перемешивают 40 мин.

Выделившиеся 2 г (40%) диацетилена конденсируются в змеевике, а 4,1 г (47,3%) жидкости собирают в приемнике. ГЖХ показала, что эта жидкость является смесью трех компонентов—1-хлорбутатриена и *цис*- и *транс*-1-хлорбутенинов [11]. Жидкость быстро полимеризуется.

1,2,3,4,5-Пентахлор-1,3,5-гексатриен. В колбу загружают 8 г (0,2 моля) едкого натра, 50 мл воды, 1 г диметилалкилбензиламмонийхлорида и 28,9 г (0,1 моля) 1,2,3,4,5,6-гексахлор-2,4-гексадиена [12] и при 35° перемешивают 10 мин. Реакционная смесь чернеет. Органический слой выделяют, растворяют в эфире, промывают водой, сушат над CaCl₂. Перегонкой получают 11,3 г (45%) 1,2,3,4,5-пентахлор-1,3,5-гек-

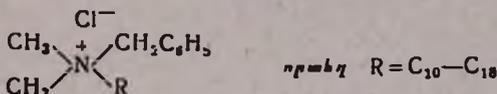
сатриена, т. кип. 76—80°/3 мм, n_D^{20} 1,5675, d_4^{20} 1,500, и 11,5 г (40%) исходного вещества. Найдено %: С 28,63; Н 1,32; Cl 69,83. Вычислено %: С 28,55; Н 1,19; Cl 70,25. ИК спектр, ν : C=CC=CC=C 1575, 1605, 1628; δ C=CH₂ 905 см⁻¹.

**ՀԱԼՈԳԵՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵՀԻԴՐՈՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ
ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ**

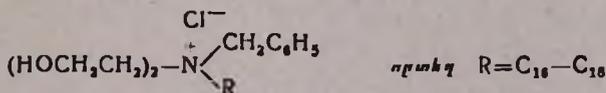
II. ԲՈՒՑՆՆԵՐԻ, ԲՈՒՏԻՆԻ ԵՎ 1,3-ԶԵՔՍԱԴԻԵՆԻ ՀԱԼՈԳԵՆԱՄԱՆՑԱԼՆԵՐԻ
ԴԵՀԻԴՐՈՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ

Ա. Ե. ԿԱԼԱՅՋՅԱՆ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՏԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ

Իրականացվել է 1,4-դիհալոգեն-2-բուտենների, 1,2,4-տրիքլոր- և 1,2,3,4-տետրաքլոր-2-բուտենների, 1,4-դիքլորբուտինի և 1,2,3,4,5,6-հեքսաքլոր-2,4-հեքսադիենի դեհիդրոհալոգենացումը նատրիումի, կալիումի հիդրօքսիդների և նատրիումի կարբոնատի ջրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների՝ դիմեթիլալկիլբենզիլամոնիումքլորիդի



կամ դի(β-օքսիէթիլ)ալկիլբենզիլամոնիումքլորիդի ներկայությամբ



Ստացվել են համապատասխան հալոգենդիեններ և տրիեններ:

**DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES
USING INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS**

II. DEHYDROHALOGENATION OF HALOGEN DERIVATIVES OF BUTENES;
BUTYNES AND HEXADIENE-1,3

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

Dehydrohalogenation of 1,4-dihalogen-2-butenes, 1,2,4-trichloro and 1,2,3,4-tetrachloro-2-butenes, 1,1,2,3,4-pentachloro-1-butene, 1,4-dichloro-2-butyne and 1,2,3,4,5,6-hexachloro-2,4-hexadiene has been carried out in aqueous solutions of sodium or potassium hydroxide and sodium carbonate using interphase transfer catalysts such as dimethylalkylbenzylammonium chloride (catamine AB) or di(β-hydroxyethyl)benzylalkylammonium chloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургиян И. М. Ростомян А. Е. Килайджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979).
2. А. А. Пудовик, ЖОХ, 19, 1179 (1949).
3. V. L. Heasley, B. R. Lals, J. Org. Chem., 33, 2571 (1968).
4. A. P. Muskat, Northrup, J. Am. Chem. Soc., 52, 4054 (1930).
5. А. Л. Клебанский Р. М. Сорокина, Э. Я. Хавин, ЖОХ, 17, 235 (1947).
6. R. H. Everhardus, A. Peterse, P. Vermeer, L. Bradsma, J. F. Arens, Rev. Trav Chim., 93, 90 (1974), РЖХ, 19Ж183 (1974).
7. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 102 (1943).
8. W. H. Carothers, G. L. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1628 (1933).
9. А. А. Клебанский К. К. Чельчалова, Синтетический каучук, № 16 (1936).
10. Пат. США, 3058960 [С. А. 58, 3583 (1963)].
11. R. Vestin, Borg T. Lindblom, Acta Chem. Scand., 22 (2), 687 (1968) [С. А., 69 43316 (1968)].
12. Г. М. Мкрян, Д. Г. Рафаелян, Н. А. Папазян, Арм. хим. ж., 21, 748 (1974).