

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

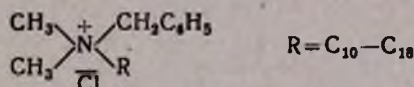
III. СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ И ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

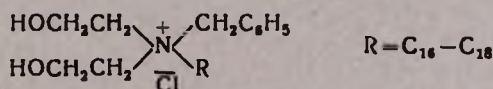
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 20 V 1980

Получен ряд ацетиленовых и диацетиленовых соединений дегидрогалогенированием α -галовдстиролов, α,β -дигалоидэтилбензолов, *p*-бис(α -бромвинил)бензола, бромгексенов, дибромгексадиенов и 2,7-дихлор-2,6-октадиена водными растворами едкого натра в присутствии катализаторов межфазного переноса—смесей диметилалкилбензил-аммонийхлоридов (катамин АБ) (I)



или ди(β -оксэтил)алкилбензиламмонийхлоридов (катинол LB-80) (II)



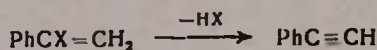
Библ. ссылок 11.

В предыдущих работах [1, 2] было сообщено о дегидрогалогенировании ряда ненасыщенных соединений в водных растворах гидроокиси натрия, калия или карбоната натрия с использованием катализаторов межфазного переноса. Другим интересным приложением разработанного нами метода является синтез ацетиленовых соединений дегидрогалогенированием дигалоидалканов или галоидвиниловых соединений.

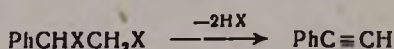
Дегидрогалогенирование галоидвиниловых соединений является основным методом синтеза ацетиленовых соединений. В известных в литературе способах отщепление галогеноводорода от галоидвиниловых соединений в основном осуществляется в жестких условиях с применением спиртовых растворов едкого кали, алкоголятов щелочных металлов [3, 4] или амидом натрия в жидком аммиаке [5]. Применение водных

растворов оснований для дегидрогалогенирования галоидвиниловых соединений в литературе неизвестно.

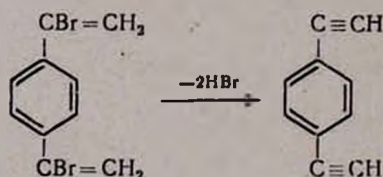
Нами показано, что водные растворы гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств катамина АБ дегидрогалогенируют многие галоидвиниловые соединения с образованием ацетиленовых соединений. По сравнению с галоидалканами [1] и алкенами [2], не содержащими галоидных атомов у двойной связи, галоидвиниловые соединения дегидрогалогенируются в более жестких условиях—при высоких концентрациях гидроокиси натрия и температуре 110—140°. Так, нами разработан способ получения фенилацетилена дегидрогалогенированием α -галоидстирола в водных растворах гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств катамина АБ. Выходы фенилацетилена достаточно высокие—80—90%.



Фенилацетилен можно получить также из 1,2-дигалоид-1-фенилэтана, минуя стадию синтеза α -галоидстирола по схеме

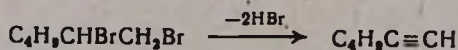


Отметим, что в известных способах синтеза фенилацетилена дегидрогалогенирование осуществляется в спиртовых растворах едкого кали [3, 4] или амидом натрия в жидком аммиаке [5]. В [6] фенилацетилен был получен дегидрогалогенированием 1,2-дибром-1-фенилэтана с использованием метода экстракции пар. Нами разработан также препаративный метод получения *n*-диэтилгилбензола из *n*-ди(α -бромвинил)бензола.

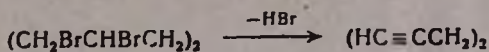


Выход полученного *n*-диэтилгилбензола несколько уступает известному в литературе способу [7], где дегидрогалогенирование проводится гидроокисью калия в бензольно-спиртовом растворе. Однако разработанный нами способ может оказаться выгоднее, т. к. он осуществляется в водных растворах и исключает применение органических растворителей.

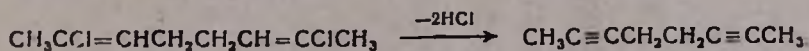
Для синтеза 1-гексина дегидрогалогенированию был подвергнут 1,2-дигалоидгексан. В результате реакции была получена смесь 1- и 2-бромгексенов [1, 8], дальнейшее дигидробромирование которой привело к 1-гексину с выходом 29%.



Дегидрогалогенирование 1,2,5,6-тетрабромгексана в аналогичных условиях привело к смеси *цис*-, *транс*-1,6- и 2,5-дибромгексадиенов, дальнейшим дегидрогалогенированием которой был получен дипропаргил.



Дегидрогалогенирование 2,7-дихлор-2,6-октадиена привело к образованию 2,6-октадиена.



Экспериментальная часть

Все опыты проводились при интенсивном перемешивании. Продолжительность реакции и чистоту полученных продуктов определяли ГЖХ (колонок 3 м, носитель—диатомитовый кирпич, 5% ПЭГ-себацинат, 5% ПЭГ-адипинат).

Фенилацетилен. а) В колбу, снабженную мешалкой, термометром, слочной насадкой, соединенной с нисходящим холодильником, загружают 16 г (0,4 моля) гидроокиси натрия, 20 мл воды, 0,5 г нитрозодифениламина, 2 г 53% водного раствора диметилалкилбензиламмонийхлорида (катамин АБ) и 18,3 г (0,1 моля) α-бромстирола. Реакционную смесь нагревают до 120—130°. В течение 1,5 часа отгоняют с водой фенилацетилен. После отделения воды и сушки над CaCl_2 получают 9,2 г (90,1%) фенилацетилена с т. кип. 137—139°/680 мм. n_D^{20} 1,5500 [3, 4]. Полученный фенилацетилен хроматографически чистый и дополнительной перегонки не требует.

б) Аналогично из 16 г (0,4 моля) гидроокиси натрия, 20 мл воды, 0,3 г нитрозидифениламина, 2 г ди(β-оксиэтил)алкилбензиламмонийхлорида (катинол LB-80) и 18,3 г (0,1 моля) α-бромстирола в течение 1,5 часа получают 8,7 г (85,2%) фенилацетилена.

в) В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружают 16 г (0,4 моля) гидроокиси натрия, 20 мл воды, 0,5 г нитрозодифениламина, 2 г 53% водного раствора катамина АБ и 13,85 г (0,1 моля) α-хлорстирола. Реакционную смесь нагревают при перемешивании при 115—120° 1—1,5 часа. Обратный холодильник заменяют нисходящим, соединенным с дефлегматором высотой 15 см. В течение 1 часа с водой отгоняют 8,3 г (81,3%) фенилацетилена.

г) Аналогично из 16 г (0,4 моля) гидроокиси натрия, 20 мл воды, 2 г катинола LB-80, 0,3 г нитрозодифениламина и 13,85 г (0,1 моля) α-хлорстирола в течение 1,5 часа получают 8,2 г (80%) фенилацетилена.

д) В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружают 28 г (0,7 моля) гидроокиси натрия, 34 мл воды, 7 г 53% водного раствора катамина АБ, 1,5 г нитрозодифениламина, 26,4 г (0,1 моля) α,β-дибромэтилбензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревают при 115—120° 1 час. Обратный холодильник заменяют нисходящим, соединенным с дефлегматором высотой 15 см. В течение 1 часа с водой отгоняют 8,6 г (94,1%) фенилацетилена.

е) Аналогично из 32 г (0,8 моля) гидроокиси натрия, 38 мл воды, 7 г 53% водного раствора катамина АБ, 1 г нитрозодифениламина и 17,5 г (0,1 моля) α,β-дихлорэтилбензола в течение 1—1,5 часа получают 7,7 г (75,4%) фенилацетилена.

п-Диэтинилбензол. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, заправляют 20 г (0,5 моля) гидроокиси натрия, 20 мл воды, 0,3 г нитрозодифениламина, 2 г 53% водного раствора катамина АБ и 17 г (0,05 моля) бис(α-бромвинил)бензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревают при 80—90° 2,5—3 часа. Образовавшийся при этом диэтинилбензол сублимируется в верхней части колбы. Снимают кристаллы, высушивают в вакуум-экзикаторе над щелочью, получают 3,5 г п-диэтинилбензола с т. пл. 95—96° [7]. Из реакционной смеси экстрагированием эфиром и перекристаллизацией из уксусной кислоты получают еще 0,9 г вещества. Общий выход диэтинилбензола 4,4 г (70,9%).

1-Гексин Смесь 8 г (0,2 моля) гидроокиси натрия, 30 мл воды, 2 г катамина АБ и 24,4 г (0,1 моля) 1,2-дибромгексана при 85—90° перемешивают 4 часа. Полученный органический слой, состоящий из смеси 1- и 2-бромгексенов, выделяют и добавляют к смеси 32 г (0,8 моля) гидроокиси натрия, 25 мл воды, 4 г катамина АБ, 1,5 г п-нитрозодифениламина и перемешивают при 125—130° 5 час. Обратный холодильник заменяют нисходящим, соединенным с дефлегматором высотой 15 см. В течение 1,5 часа отгоняют 7,7 г жидкости, из которой перегонкой выделяют 2,4 г (29,2%) 1-гексина с т. кип. 72—74°/680 мм, n_D^{20} 1,4100 [9].

1,5-Гексадин. Аналогично из 40 г (1 моля) гидроокиси натрия, 25 мл воды, 6 г катамина АБ, 2 г нитрозодифениламина и 24,0 г (0,1 моля) смеси цис-, транс-1,6 и 2,5-дибром-1,5-гексадиена при 110—115° в течение 30 мин. получают 5,6 г (70,7%) дипропаргила с т. кип. 82—84°/680 мм, n_D^{20} 1,4490 [10].

2,6-Октадин. Аналогично из 40 г (1 моля) гидроокиси натрия, 25 мл воды, 6 г катамина АБ и 17,9 г (0,1 моля) 2,7-дихлор-2,6-октадиена при 135—140° в течение 5 час. получают 13 г жидкости, перегонкой которой в вакууме с 30 см дефлегматором получают 8,1 г (76,4%) 2,6-октадина с т. кип. 81—85°/45 мм, n_D^{20} 1,4810 [11].

ՀԱՆՈԳՆԵՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴՐՈՀԱՆՈԳՆԱՑՈՒՄԸ ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

III. ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԵՎ ԴԻԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻԹԵԶԸ

Ա. Ե. ԿԱՆԱՅԶԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՅԱՆ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ

α-Հալոգենստիրոլների, α,β-դիհալոգենէթիլբենզոլի, պ-բիս(α-բրոմվինիլ)-բենզոլի, բրոմհեքսենի, դիբրոմհեքսադիենի և 2,7-դիբրոմ-2,6-օկտադիենի դեհիդրոհալոգենացմամբ հիմքերի ջրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների՝ դիմեթիլալկիլբենզիլամոնիումի քլորիդի (կատամին АБ) և դի(β-օքսիէթիլ)ալկիլբենզիլամոնիումի քլորիդի (կատինոլ LB-80) առկայության ստացվել են մի շարք ացետիլենային և դիացետիլենային միացություններ:

DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING AN INTERPHASE TRANSFER CATALYST

III. SYNTHESIS OF ACETYLENE AND DIACETYLENE COMPOUNDS

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

The dehydrohalogenation of σ -halosterenes, α,β -dihaloethylbenzenes, p -bis(α -bromovinyl)benzenes, bromohexenes, dibromohexadienes, and 2,7-dichloro-2,6-octadienes has been carried out in aqueous solutions of sodium hydroxide using interphase transfer catalysts such as dimethylalkylbenzylammonium chloride or di(β -hydroxyethyl)alkylbenzylammonium chloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургиян, И. М. Ростомян, А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979).
2. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).
3. J. V. Nef, Ann., 308, 265 (1899).
4. W. Franke, W. Ziegenbein, H. Meister, Angew. Chem., 72, 400 (1960).
5. T. H. Vaughn, R. R. Vogt, J. A. Neuland, J. Am. Chem. Soc., 56, 2121 (1934).
6. A. Gorgues, A. Le Cog, Feitrah. Lett., 51, 4723 (1976).
7. И. Л. Котляревский, Э. К. Андриевская, Авт. свид. СССР № 431153 (1974), Бюлл. изобр. 1974, № 21.
8. В. А. Черкасова, О. И. Гуревич, ЖОХ, 6, 1169 (1970).
9. Словарь орг. соедин., т. 11, стр. 168 (1949).
10. Bellst., 4 изд., 4 доп., ст. 1118 (1973).
11. А. А. Петров, Е. П. Каплан, ЖОХ, 24, 1353 (1954).