

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ  
 СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ  
 МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

IV. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ  
 БУТАНА И 2,3-ДИГАЛОИДПРОПИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 22 IX 1980

Дегидрогалогенированием 1-галонд-, 1,2- и 1,4-дигалонд-, 1,2,3-тригалонд-, 1,2,3,4-тетрагалонд-, 1,1,2,2,3,4-гексагалондбутанов и 2,3-дигалондпропилалкиловых эфиров водными растворами гидроокиси натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса — диметилалкил- (I)  $(\text{CH}_3)_2\text{RCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{Cl}^-$  (где  $\text{R}=\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ ), ди(3-оксиэтил)алкил- (II),  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{RCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{Cl}^-$  (где  $\text{R}=\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$ ), триэтилбензиламмонийхлоридов или тетраметиламмонийхлорида получены соответствующие ненасыщенные соединения. Библиографические ссылки 6.

В предыдущих работах [1—3] нами было сообщено о дегидрогалогенировании ряда галондорганических соединений водными растворами различных щелочей с использованием катализаторов межфазного переноса — диметилалкилбензиламмонийхлорида (катамин АБ) (I) и ди(β-оксиэтил)алкилбензиламмонийхлорида (II).

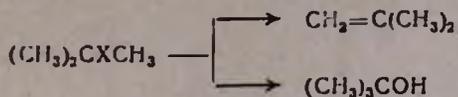
В продолжение этих исследований и для выяснения пределов применимости указанной каталитической системы нами изучено дегидрогалогенирование галондпроизводных бутана и 2,3-дигалондпропилалкиловых эфиров. Цель работы — разработка экономичного способа получения некоторых промышленно важных галондорганических ненасыщенных соединений.

Нами было показано, что первичные и вторичные хлор- и бромбутаны аналогично моногалондпропанам в указанной каталитической системе не дегидрогалогенируются, а частично гидролизуются в спирты.



где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$

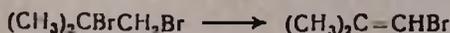
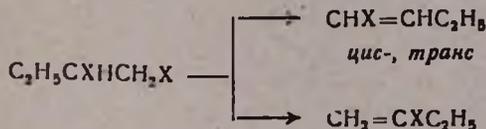
Третичные же галогениды частично гидролизуются и дегидрогалогенируются с образованием трет-бутилового спирта и изобутилена.



где X = Cl, Br

Следует отметить, что из литературы [4] известны случаи, когда при длительном нагревании 1- и 2-бромалканов в условиях межфазного катализа удается получить продукты элиминирования.

В отличие от моногалогидбутанов 1,2-дигалогидбутаны дегидрогалогенируются легко, но с низкой избирательностью, с образованием смеси *цис*-, *транс*-1-галогид- и 2-галогид-1-бутенов, а 1,2-дибром-2-метилпропан образует только 1-бром-2-метил-1-пропен.

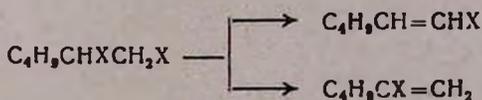


При геминальном расположении галогенов скорость дегидрогалогенирования резко падает.

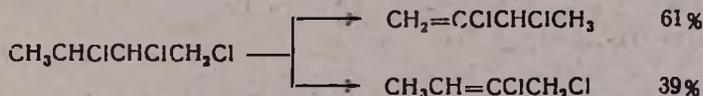


Не дегидрогалогенируются также 1,3- и 1,4-дигалогидбутаны. Полученные данные подтверждают ранее сделанный нами вывод о том, что в выбранных условиях легче дегидрогалогенируются те соединения, в которых два галогидных атома расположены по соседству [1].

Значительные затруднения для дегидрогалогенирования вызывает также удлинение углеводородной цепи 1,2-дигалогидалканов. Так, если 1,2-дихлор- и 1,2-дибромбутаны дегидрогалогенируются в течение 3 и 1,5 ч, соответственно, то в тех же условиях для дегидрогалогенирования 1,2-дихлор- и 1,2-дибромгексанов требуется 7 и 5 ч, соответственно.



Дегидрогалогенирование 1,2,3-трихлорбутана, полученного хлорированием 1-хлор-2-бутена, также происходит неизбирательно, с образованием трех продуктов.



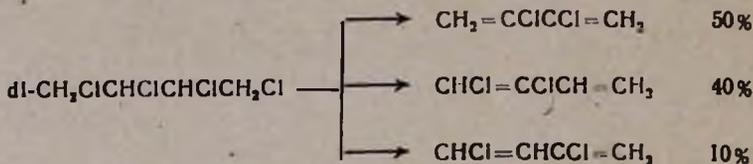
*цис* – 25%, *транс* – 14%

Аналогично дегидробромируется и 1,2,3-трибромбутан. Интересно отметить, что при дегидрохлорировании 1,2,3-трихлорбутана, полученного хло-

рированием 3-хлор-1-бутена, состав продуктов несколько меняется—получается 22% *цис*- и 6% *транс*-1,2-дихлор-2-бутенов и 72% 2,3-дихлор-1-бутена. Указанная разница, по-видимому, связана с различием стереоизомерного состава трихлорбутана, получаемого различными путями.

Влияние стерических факторов на состав продуктов дегидрохлорирования четко проявляется при дегидрохлорировании стереоизомеров 1,2,3,4-тетрахлорбутана. Известны два резко отличающихся стереоизомера 1,2,3,4-тетрахлорбутана: *dl*-жидкий с т. кип. 94°/22 мм и *мезо*-кристаллический с т. пл. 72°.

Дегидрохлорирование жидкого изомера происходит с низкой избирательностью с образованием смеси дихлор-1,3-бутадиенов.

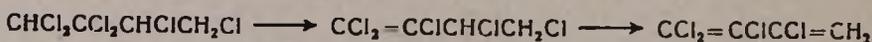


Кристаллический же тетрачлорбутан дегидрохлорируется избирательно с образованием 90% 2,3-дихлор-1,3-бутадиена и 10% смеси 1,2- и 1,3-дихлор-1,3-бутадиенов. Указанный способ получения 2,3-дихлор-1,3-бутадиена выгодно отличается от известных простотой, доступностью исходного сырья и поэтому может быть использован для крупнотоннажного производства этого ценного мономера.

Дегидрохлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутана катализируется также триэтилбензиламмоний- и тетраметиламмонийхлоридами, однако по активности последние значительно уступают катамину АБ.

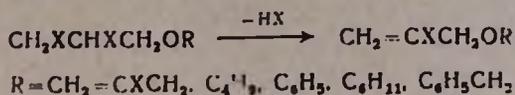
Дегидрохлорирование 1,2,3,4-тетрабромбутана приводит к 2,3-дибром-1,3-бутадиену, однако выделить его в чистом виде нам не удалось из-за быстрой полимеризации.

Определенный практический интерес представляет разработанный нами способ дегидрохлорирования 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана в 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутен, являющийся исходным продуктом для получения 1,1,2-трихлор- и 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиенов. В известных способах [5] дегидрохлорирование гексахлорбутана осуществляется спиртовыми растворами гидроокиси натрия. Нами показано, что водные растворы гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств катамина АБ легко дегидрохлорируют гексахлорбутан, причем в зависимости от условий реакцию можно остановить на стадии образования пентахлорбутена или тетрачлорбутадиена.



Упомянутая каталитическая система нами была также применена для получения галоидаллиловых эфиров. Показано, что простые эфиры с

2,3-дигалоидпропиловым радикалом легко и избирательно дегидрохлорируются с образованием галоидаллиловых эфиров.



### Экспериментальная часть

Чистота исходных и конечных продуктов реакции проверялась на хроматографе «Цвет-4» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка 3 м×4 мм, носитель—5% полиэтиленгликольадипинат и 5% полиэтиленгликольсебацинат на диатомитовом кирпиче.

*Дегидрогалогенирование 1-хлорбутана.* К смеси 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды и 0,5 г катамина АБ при 60—62° добавлялось 9,25 г (0,1 моля) 1-хлорбутана. Смесь интенсивно перемешивалась 5 ч, охлаждалась, органический слой отделялся и сушился над CaCl<sub>2</sub>. Перегонкой обратно получено 9 г (97%) исходного 1-хлорбутана и 0,2 г (3%) бутан-1-ола.

*Дегидрогалогенирование 1-бромбутана.* Аналогично смесь 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 13,7 г (0,1 моля) 1-бромбутана перемешивалась при 84—85° 4 ч. Органический слой отделялся, сушился над CaCl<sub>2</sub>. Перегонкой обратно получено 13 г (97%) исходного 1-бромбутана и 0,2 г (3%) бутан-1-ола.

*трет-Бутиловый спирт и изобутилен.* а. К смеси 12 г (0,3 моля) NaOH, 45 мл воды и 1 г катамина АБ, находящейся в колбе с обратным холодильником, присоединенным к змеевиковому приемнику, охлаждаемому до —50°, при 72—74° прикапывалось 20,6 г (0,15 моля) трет-бутилбромида. После 4-часового перемешивания в змеевиковом приемнике собралось 2,7 г (32%) изобутилена. Из реакционной колбы перегонкой получено 7 г (63%) трет-бутилового спирта с т. кип. 74—75°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,3870.

б. Аналогично смесь 12 г (0,3 моля) NaOH, 45 мл воды, 1 г катамина АБ и 13,9 г (0,15 моля) трет-бутилхлорида перемешивалась при 45—50° 5 ч. Получено 5,6 г (40%) исходного трет-бутилхлорида, 4 г (36%) трет-бутилового спирта с т. кип. 74—76°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,3870, 1,2 г (14%) изобутилена с т. кип. —7÷—6°.

*1-Хлор-1-бутен и 2-хлор-1-бутен.* Аналогично из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 12,7 г (0,1 моля) 1,2-дихлорбутана при 88—89° в течение 3,5 ч получено 7 г (77%) жидкости, состоящей по ГЖХ из 39% 2-хлор-1-бутена и 61% *цис-транс*-1-хлор-1-бутенов [6].

*1-Бром-1-бутен и 2-бром-1-бутен.* К смеси 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ, находящейся в колбе с нисходящим холодильником, при 88—90° прикапывалось 21,6 г (0,1 моля) 1,2-дибромбутана. В течение 30 мин отогналось 12,4 г (91%) жидкости, состоящей по ГЖХ из 43% 2-бром-1-бутена и 57% *цис-транс*-1-бром-1-бутенов (1 : 1).

*1-Бром-2-метил-1-пропен.* Аналогично из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 21,6 г (0,1 моля) 1,2-дибром-2-метилпропана

при 78—80° в течение 1 ч получено 10 г (74%) 1-бром-2-метил-1-пропена с т. кип. 88—90°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4620.

*2-Хлор-2-бутен.* К смеси 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ при 88—90° добавлялось 12,7 г (0,1 моля) 2,2-дихлорбутана. После 5-часового перемешивания наряду с 4—5% (0,6 г) 2-хлор-2-бутена обратно получено 12,06 г (95%) 2,2-дихлорбутана.

*1- и 2-Бромгексены.* К смеси 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 2 г катамина АБ при 85—90° добавлялось 24,3 г (0,1 моля) 1,2-дибромгексана, после чего смесь перемешивалась 4 ч. Органический слой отделялся, сушился над CaCl<sub>2</sub>. Перегонкой получено 22,5 г (78,3%) жидкости, кипящей при 48—50°/60 мм и состоящей по ГЖХ из 42% 2-бром-1-гексена и 58% *цис-транс*-1-бром-1-гексенов.

*1,2-Дихлор-2-бутен и 2,3-дихлор-1-бутен.* К смеси 12 г (0,3 моля) NaOH, 50 мл воды, 0,75 г катамина АБ при 88—90° добавлялось 24,1 г (0,15 моля) 1,2,3-трихлорбутана, после чего смесь перемешивалась интенсивно 30 мин. Органический слой отделялся, сушился над CaCl<sub>2</sub>. Перегонкой получено 17 г (90%) жидкости, кипящей при 112°/680 мм и состоящей по ГЖХ из 61% 2,3-дихлор-1-бутена и 39% *цис-транс*-1,2-дихлор-2-бутенов.

*1,2-Дибром-2-бутен и 2,3-дибром-1-бутен.* Аналогично смесь 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 29,5 г (0,1 моля) 1,2,3-трибромбутана перемешивалась 6—7 мин при 90—92°. Органический слой отделялся, сушился над CaCl<sub>2</sub>. Перегонкой получено 17,2 г (80,4%) жидкости, кипящей при 146°/20 мм и состоящей по ГЖХ из 38% 2,3-дибром-1-бутена и 62% *цис-транс*-1,2-дибром-2-бутена (32% *цис*-, 30% *транс*-).

*1,2-, 1,3-, 2,3-Дихлор-1,3-бутадиены.* В колбу, снабженную механической мешалкой и нисходящим холодильником, помещалось 20 г (0,5 моля) NaOH, 100 мл воды, 1 г неозона Д, 1 г катамина АБ и 39,2 г (0,1 моля) dl-1,2,3,4-тетрахлорбутана и смесь перемешивалась при 97°. В течение 30 мин отогналось 23,5 г жидкости, состоящей по ГЖХ из 50% 2,3-, 40% 1,2- и 10% 1,3-дихлор-1,3-бутадиенов.

*2,3-Дихлор-1,3-бутадиен.* Из смеси 20 г (0,5 моля) NaOH, 100 мл воды, 1 г неозона Д, 1 г катамина АБ и 39,2 г (0,1 моля) *мезо*-1,2,3, 4-тетрахлорбутана при 97° в течение 30 мин получено 23 г жидкости, содержащей по ГЖХ 91% 2,3-дихлор-1,3-бутадиена.

В аналогичных условиях при замене катамина АБ на такое же количество катинола I.B-80 получен 21 г жидкости, содержащей по ГЖХ 87% 2,3-дихлор-1,3-бутадиена.

*2,3-Дибром-1,3-бутадиен.* К смеси 10 г (0,25 моля) NaOH, 75 мл воды, 2 г катамина АБ и 2 г нитрозодифениламина в токе азота при 25° добавлялось 37,5 г (0,1 моля) 1,2,3,4-трибромбутана (т. пл. 116°). Смесь интенсивно перемешивалась при 75° 1 ч. Дегидробромирование шло легко, но в чистом виде выделить 2,3-дибром-1,3-бутадиен не удалось, т. к. он быстро заполимеризовался.

*1,1,2,3-Тетрахлор-1,3-бутадиен.* К смеси 10 г (0,25 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,2 г катамина АБ при 60° добавлялось 26,5 г (0,1 моля) 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана, после чего смесь интенсивно перемешивалась 1,5 ч, экстрагировалась эфиром, эфирный слой сушился над MgSO<sub>4</sub>.

Перегонкой получено 14,4 г (73%) 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиена с т. кип. 65—66°/20 мм,  $n_D^{20}$  1,5260 [4].

*1,1,2,3-Тетрахлор-1,3-бутадиен и 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутен.* Из 10 г (0,25 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,2 г катамина АБ и 26,5 г (0,1 моля) 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана при 25° в течение 1,5 ч получено 18 г жидкости, состоящей по ГЖХ из 55% 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиена и 46% 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена.

*1,1,2,3,4-Пентахлор-1-бутен.* Из 4,4 г (0,11 моля) NaOH, 180 мл воды, 0,2 г катамина АБ и 26,5 г (0,1 моля) 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана при 10° в течение 10 мин получено 18,5 г (85%) 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена с т. кип. 83—84°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5350.

*2-Бром-2-пропенилбутиловый эфир.* Из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 1 г катамина АБ и 27,4 г (0,1 моля) 2,3-дибромбутоксипропана при 85—90° в течение 4 ч получено 13,9 г (73,1%) 2-бром-2-пропенилбутилового эфира с т. кип. 80—83°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4610.

*2-Бром-2-пропенилгексильовый эфир.* Из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 1 г катамина АБ и 30 г (0,1 моля) 2,3-дибром-1-гексоксипропана в течение 4 ч при 85—90° получено 16,7 г (76,7%) 2-бром-2-пропенилгексильового эфира с т. кип. 83—85°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4890.

*2-Бром-2-пропенилбензиловый эфир.* Из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 1 г катамина АБ и 30,8 г (0,1 моля) 2,3-дибром-1-бензоксипропана в течение 4 ч при 85—90° получено 16,1 г (70,9%) 2-бром-2-пропенилбензилового эфира с т. кип. 112—115°/10 мм,  $n_D^{21}$  1,5420.

*2-Бром-2-пропенилфениловый эфир.* Из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 1 г катамина АБ и 29,4 г (0,1 моля) 2,3-дибром-1-фенилоксипропана в течение 4 ч при 85—88° получено 15 г (70,4%) 2-бром-2-пропенилфенилового эфира с т. кип. 90—92°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5535.

## ՀԱՆՐԱՅԵՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵՂԻԴՐՈՂԱԿՆԵՆՈՒՄԸ ՄԻՋՖԱԶՄՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

IV. ԲՈՒՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՅԵՆՈՐԳԱՆՆԵՐԻ ԵՎ 2,3-ԴԻԶԱԿՆԵՆՊՐՈՊԻԼԱԿԻԼ  
ԹԵՐԵՐԻ ԴԵՂԻԴՐՈՂԱԿՆԵՆՈՒՄԸ

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

Իրականացվել են 1-հալոգեն, 1,2- և 1,4-դիհալոգեն-1,2,3-տրի-, 1,2,3,4-տետրա-, 1,1,2,2,3,4-հեքսահալոգենբուտանների և 2,3-դիհալոգենպրոպիլալկիլ հթերների դեհիդրոհալոգենացումը հիմքերի ջրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ:

Ստացվել են համապատասխան հալոգեն պարունակող շահագեղած օրգանական միացություններ:

# DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING INTERPHASE CATALYSTS

## IV. DEHYDROHALOGENATION OF THE HALOGEN DERIVATIVES OF BUTANE AND 2,3-DIHALOPROPYLALKYL ETHERS

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

The dehydrohalogenation of several haloderivatives of butane, such as: 1-halo-, 1,2- and 1,4-dihalo-, 1,2,3-trihalo-, 1,2,3,4-tetrahalo-, 1,1,2,2,3,4-hexahalobutanes and 2,3-dihalopropylalkyl ethers has been realized in aqueous alkaline solutions and in the presence of interphase catalysts, as a result of which the corresponding unsaturated organic halides have been obtained.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургинян, И. М. Ростомян, А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979).
2. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургинян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).
3. А. Е. Калайджян, К. А. Кургинян, И. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 833 (1980).
4. H. W. Herrlott, D. Picker, Tetrah. Lett., 44, 4521 (1972).
5. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).
6. Ю. А. Трегер, Е. А. Гольфанд, И. Ф. Пиментов, Справочник по физико-химическим свойствам хлоралкилфатических соединений, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 16.