

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

V. ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛХЛОРИДА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Э. Л. САРКИСЯН, И. М. РОСТОМЯН и А. Г. ИСРАЕЛЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 8 X 1980

Проведено дегидрохлорирование дихлорэтана водными растворами гидроокиси калия и натрия в присутствии ряда катализаторов межфазного переноса. Установлено, что этот способ может быть успешно применен в лабораторной практике для получения винилхлорида из дихлорэтана.

Табл. 2, библиограф. ссылки 5.

Известно, что основными способами получения винилхлорида являются гидрохлорирование ацетиленов и дегидрохлорирование дихлорэтана [1, 2].

В препаративном отношении получение винилхлорида из 1,2-дихлорэтана предпочтительнее, работа с ним безопаснее, чем с ацетиленом, а разделение и очистка винилхлорида легче, чем в случае ацетиленов.

Дегидрохлорирование дихлорэтана в лабораторной практике обычно осуществляют спиртовым раствором щелочи [2, 3]. В качестве растворителей применяют метиловый и этиловый спирты. Для разработки удобного препаративного метода получения винилхлорида нами изучено дегидрохлорирование дихлорэтана водными растворами гидроокисей калия и натрия. Применение воды взамен спирта позволяет избежать спиртовых примесей в винилхлориде, для очистки от которых необходимо проводить ректификацию сырца или многократную переконденсацию. Применение же воды в качестве растворителя исключает эту стадию очистки—достаточно поставить осушитель перед оборником винилхлорида для улавливания следов влаги, уносимой при его интенсивном выделении.

Ранее в [4, 5] было показано, что галоидорганические соединения успешно дегидрогалогенируются в присутствии катализаторов межфазного переноса водными растворами гидроокисей натрия или калия.

Изучение поведения дихлорэтана в этих условиях показало, что он легко дегидрохлорируется до винилхлорида. Попытки получить этим

способом из дихлорэтана ацетилен не увенчались успехом. В качестве катализаторов межфазного переноса был использован целый ряд четвертичных аммониевых и фосфониевых солей. Результаты дегидрогалогенирования дихлорэтана водными растворами гидроокисей калия и натрия сведены в табл. 1, из которой видно, что наилучший эффект оказывает катамин АБ, а фосфониевые соли играют как бы роль ингибиторов. Кроме катамина АБ, для вышеуказанной цели можно использовать также оксиэтилированный цетиловый спирт (ОС-20).

Таблица 1

Дегидрохлорирование дихлорэтана водными растворами
KOH и NaOH в присутствии ПАВ.

Условия: 10% раствор водной щелочи, соотношение дихлорэтан :
щелочь, 1 : 2, время реакции 3 ч, количество катализатора
2–5 вес. %, температура 70–75°

К а т а л и з а т о р	Выход винилхлорида (%) при применении	
	KOH	NaOH
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (катамин АБ) Cl	86	74
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (катаминал LB-80) Cl	72	70
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$ (ОС-20)	79	70
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$ (Е-30)	65	58
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ Cl	20	10
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ Cl	25	10
без катализатора	45	29

Изучено влияние изменения концентрации щелочи и температуры (табл. 2) на процесс дегидрогалогенирования дихлорэтана водным раствором гидроокиси калия в присутствии катамина АБ. Повышение температуры оказывает положительное влияние на выход винилхлорида зависимость от концентрации щелочи обратная. Наилучшие результаты получены при концентрации щелочи 10%.

Экспериментальная часть

Винилхлорид. В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, обратным холодильником, соединенным через хлоркальциевую трубку с ловушкой-приемником, помещенной в сосуд Дьюара

(-40°C), помещали 11,2 г (0,2 моля) КОН, 10,0 г H₂O, 0,5—1 г катамина АБ (или другой катализатор) и при 70—75° и интенсивном перемешивании прикапывали 9,9 г дихлорэтана. Через 2—3 ч в ловушке конденсировалось 5,35 г (86%) винилхлорида. Аналогично из 8 г NaOH, 72 г H₂O, 0,5—1 г катализатора в этих же условиях из 9,9 г дихлорэтана в течение 3 ч получено 4,6 г (74%) винилхлорида. Идентификация винилхлорида осуществлялась хроматографически в сравнении с образцом, синтезированным по известной методике [2]. КОН и NaOH использовались гранулированными.

Таблица 2

Зависимость выхода винилхлорида от температуры и концентрации КОН. Условия: соотношение ДХЭ:щелочь, 1:2; катализатор—катамин АБ 2—3 вес. %

Температура реакции, °С	Концентрация водного р-ра КОН, %	Выход ВХ, %
50	10	50
70—75	10	86
80—90	10	87
70—75	30	82
70—75	20	83
70—75	5	83

ՀԱՆՈՒՅՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԿՐՈՂԱՆՈՒՅՆԱՅՈՒՄԸ ՄԻՋՑԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆՆՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

V. վեներիֆորմի սսսսսսս, Գրեգարսիվ սեֆոր

Գ. Ա. ՉՈՒԿԱՋՅԱՆ, Է. Լ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և Ա. Գ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ

Իրականացվել է դիքլորէթանի դեհիդրոհալոգենացումը նատրիումի և կալիումի հիդրօքսիդների շրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ: Հաստատվել է, որ այդ մեթոդը կարելի է իրականացնել լաբորատոր պայմաններում դիքլորէթանից վինիլքլորիդ ստանալու համար:

DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

V. A LABORATORY METHOD OF VINYLCHLORIDE PREPARATION

G. A. CHUKHAJIAN, E. L. SARKISSIAN, I. M. ROSTOMIAN and A. G. ISRAELIAN

Dehydrohalogenation of dichloroethane has been carried out in aqueous solutions of sodium or potassium hydroxides in the presence of interphase transfer catalysts leading to the formation of vinyl chloride.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Вацулик, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 239.
2. Промышленные хлорорганические продукты, Справочник, Изд. «Химия», М., 1978, стр. 53.
3. А. П. Григорьев О. Я. Федотова, Лабораторный практикум по технологии пластических масс, Изд. «Высшая школа», М., 1977, стр. 89.
4. К. А. Кургиян, И. М. Ростомян, А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979).
5. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).