

position reaction mechanism has been proposed on the basis of the obtained data.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Лурье, Е. С. Перемыслова, ЖПХ, 27, 1210 (1954).
2. И. В. Пятницкий, В. В. Сухан, Аналитическая химия серебра, Изд. «Наука», М., 1975, стр. 19.
3. М. Х. Карапетянц, Введение в теорию химических процессов, Изд. «Вышая школа», М., 1975, стр. 14.
4. Дж. Н. Батлер, Ионные равновесия, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 22, 27, 223.
5. Справочник по электрохимии, под ред. А. М. Сухотина, Изд. «Химия», Л., 1981, стр. 146.
6. D. De Marco, A. Bellomo, A. De Robertis, J. Inorg. nucl. chem., 42, 602 (1980).
7. Справочник химика, Изд. «Химия», Л., 1964, т. III, стр. 230.
8. M. Tadaak, T. Yoshiak, O. Tajiro, Bull. Chem. Soc. Jap., 49, 70 (1976).
9. Н. П. Вольнский, Тиосерная кислота, политионаты, реакция Вакепродера, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 9.

Армянский химический журнал, т. 35, № 12, 776—780 (1982 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК /542.914.7 : 456.12/ : 543.313.4113

ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

II. ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ 1,4- И 3,4-ДИХЛОРБУТЕНОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Р. Г. КАРАПЕТЯН и К. Н. БАБАЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

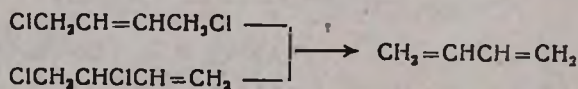
Поступило 4 IX 1981

Проведено дегаллоидирование 1,4- и 3,4-дихлорбутенов металлами в воде с использованием катализаторов межфазного переноса.

Табл. 5, библиограф. ссылок 5.

Ранее было показано, что полигаллоидпроизводные ряда этана в водной среде цинком в присутствии катализатора межфазного переноса — смеси диметилалкилбензиламмонийхлоридов (катамин АБ) — легко и с хорошим выходом подвергаются дегаллоидированию [1].

Настоящее сообщение посвящено дехлорированию 1,4- и 3,4-дихлорбутенов.



В литературе описано дехлорирование 1,4- и 3,4-дихлорбутенов цинковой пылью в D₂O [2] или в щелочной среде с образованием 1,3-бутадиена. Нами установлено, что 1,4- и 3,4-дихлорбутены с большой скоростью и селективностью дехлорируются цинковыми стружками в воде в присутствии катализатора межфазного переноса [3]. Исследовано

влияние различных факторов на ход реакции: температуры, времени проведения реакции, природы металла, вида и концентрации катализатора.

Дехлорирование 1,4- и 3,4-дихлорбутенов проведено рядом металлов (Zn, Fe, Al, Mg, Cu) при 70 и 90° в присутствии катамина АБ (0,00025 моля). Показано, что самым эффективным из металлов является цинк. Алюминий и железо ведут реакцию намного медленнее, чем цинк, а магний и медь не ведут ее (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость выхода бутадиена от природы металла

Металлы	Температура, °С	3,4-Дихлор-1-бутен		1,4-Дихлор-2-бутен	
		время, ч	выход, %	время, ч	выход, %
Zn	70 ^a	1,0	73	1,0	32
	70	1,0	92	1,0	70
				1,4	92
Fe	90	0,6	92	0,8	92
	70	1,0	0	1,0	0
	90	1,5	86	5,0	55
Al	70	1,0	0	1,0	0
	90	5,0	84	5,0	35

a — Реакция проведена в отсутствие катализатора.

Изучено также влияние вида катализатора при 70° с использованием цинка. В качестве катализаторов межфазного переноса нами применены четвертичные соли аммония и фосфония. Как видно из табл. 2, удлинение алкильной цепи способствует повышению активности. Соли фосфония проявляют в данной реакции большую активность, чем соответствующие соли аммония. Введение бензильного радикала приводит к увеличению каталитической активности, а замена алкильного радикала фенильным — к ее уменьшению. Анион оказывает существенное влияние. Наиболее эффективными катализаторами межфазного переноса для данной реакции являются: бромистый тетрабутилфосфоний, хлористый трибутилбензилфосфоний, бромистый трифенилоктилфосфоний, хлористый диметилалкилбензиламмоний.

Дальнейшие исследования реакции дегалогидирования 1,4- и 3,4-дихлорбутенов проведены цинком в присутствии катамина АБ при 70°. Выбор катамина АБ в качестве катализатора обусловлен высокой активностью и доступностью, т. к. катамин АБ является промышленным продуктом.

Результаты опытов по изучению влияния температуры приведены в табл. 3. Из приведенных данных видно, что реакцию можно проводить в интервале 50—90°. Однако нужно отметить, что при низких температурах скорость реакции низкая и для полной конверсии дихлорбутенов требуется больше времени. При повышении температуры скорость реакции увеличивается.

При изучении реакции дехлорирования дихлорбутенов показано, что увеличение продолжительности реакции приводит к увеличению

выхода бутадиена. Он достигает максимума в случае 3,4-дихлор-1-бутена в течение 1 ч, а в случае *транс*-1,4-дихлор-2-бутена—1,75 ч (табл. 4). Из таблицы также видно, что *цис*-1,4-дихлор-2-бутен легче дехлорируется, чем *транс*-1,4-дихлор-2-бутен.

Таблица 2

Каталитическое действие четвертичных солей аммония и фосфония

Четвертичная соль, 0,00025 моля	3,4-Дихлор-1-бутен		1,4-Дихлор-2-бутен	
	время, мин	выход, %	время, мин	выход, %
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	60	86	60	25
	80	92	170	89
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	60	72	60	20
	90	92	210	89
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	60	92	60	30
	—	—	150	89
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$	50	93	60	53
	—	—	110	92
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PBr}$	40	93	60	89
	—	—	90	93
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	60	78	60	14
	80	89	190	87
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NR}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ $\text{R}=\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$	60	92	60	80
	—	—	105	92
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	60	89	60	19
	80	92	180	89
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NR}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{Cl}$ $\text{R}=\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$	60	92	60	80
	—	—	70	92
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}$	60	93	60	80
	—	—	70	92
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$	60	78	60	86
	90	92	90	92
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PC}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$	50	92	60	92
	60	73	60	32
Без катализатора	90	85	150	89

Таблица 3

Зависимость выхода бутадиена от температуры

Температура, °C	3,4-Дихлор-1-бутен		1,4-Дихлор-2-бутен	
	время, ч	выход, %	время, ч	выход, %
50	1,0	30	1,0	22
	2,4	89	3,2	83
70	1,0	92	1,0	70
			1,4	92
90	0,6	92	0,8	92

Известно, что хлорид цинка является катализатором изомеризации дихлорбутенов [4]. Однако нами показано, что в предлагаемых условиях взаимного превращения дихлорбутенов не происходит.

Как видно из табл. 5, увеличение концентрации катамина АБ в пределах 0—0,00025 моля резко увеличивает выход продукта и скорость реакции, а в пределах 0,00025—0,000375 моля не влияет на них.

Таблица 4

Зависимость выхода бутадиена от времени реакции

Время, ч	В ы х о д, %			
	1	2	3	4
0,25	23	0	21	32
0,50	49	25	44	55
0,75	76	55	56	70
1,00	92	80	70	81
1,25		85	83	92**
1,50		89*	92*	
1,75		92		

* при 1,40 ч; ** при 1,17 ч. 1. 3,4-Дихлор-1-бутен.
2. транс-1,4-Дихлор-2-бутен. 3. Смесь цис- и транс-1,4-дихлор-2-бутенов (цис-14,7%). 4. Смесь цис и транс-1,4-дихлор-2-бутенов (цис-42,6%).

Таблица 5

Зависимость выхода бутадиена от концентрации катамина АБ

Катамин АБ, моли	3,4-Дихлор-1-бутен		1,4-Дихлор-1-бутен	
	время, ч	выход, %	время, ч	выход, %
0,00	1,0	73	1,0	45
	1,5	85	2,5	89
0,00013	1,0	80	1,0	56
	1,5	87	2,0	83
0,00025	1,0	92	1,0	70
			1,4	92
0,000375	1,0	92	1,0	70
			1,4	92

На основании результатов исследования влияния различных факторов нами разработана методика дехлорирования дихлорбутенов.

Дихлориды	0,1 моля
Цинковые стружки	0,12 г-ат
Вода	60 мл
Катамин АБ	0,00025 моля
Температура, °С	90

С практической точки зрения определенный интерес представляет срок службы катализатора. Нами установлено, что катализатор можно применять не менее четырех раз. При последующей загрузке скорость дехлорирования дихлорбутенов и выход бутадиена снижаются, что, видимо, объясняется уменьшением растворимости дихлорбутенов в водном растворе хлористого цинка.

Экспериментальная часть

В колбу с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлажденным до -75° , загружалось 0,12 г-ат металличес-ких стружек, 60 мл воды, 12,5 г (0,1 моля) дихлорбутена* и 0,0—0,000375 моля катализатора. Смесь перемешивалась при $50-90^{\circ}$. Резуль-таты опытов приведены в табл. 1—5. Бутадиен идентифицируется в виде тетрабромбутана с т. пл. $118-119^{\circ}$ [5] и методом ГЖХ (колонка 3 м, но-ситель—диатомитовый кирпич, 5% ПЭГ-себацнат, 5% ПЭГ-адипинат).

ՀԱԼՈԳԵՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄՐԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

II 1,4- եւ 3,4-դիքլորոբուտենների դեհալոգենացումը

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Ռ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Կ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 1,4- և 3,4-դիքլորոբուտենների դեհալոգենացումը մե-տաղնեքով ջրային միջավայրում միջֆազային կատալիզատորների ներկա-յությամբ:

DEHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

II. DEHALOGENATION OF 1,4- AND 3,4-DICHLOROBUTENES

G. A. CHUKHAJIAN, R. G. KARAPETIAN and K. N. BABAYAN

Dehalogenation of 1,4- and 3,4-dichlorobutenes has been carried out with metals in an aqueous medium using interphase transfer catalysts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 866 (1981).
2. D. Graig, R. B. Fowler, J. Org. Chem., 26, 713 (1961).
3. Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабалян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Авт. свид. № 882990 (1979), Бюлл. изобр. № 43 (1981).
4. Пат. США № 2242084 (1937); С. А. 35, 5134 (1941).
5. И. Хейльбран, Г. М. Бэнбери, Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 3, стр. 672.

Армянский химический журнал, т. 35, № 12, 780—785 (1982 г.)

УДК 547.745+547.747

О ВЛИЯНИИ N-ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МАЛЕИМИДАХ НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ С ЕНАМИНАМИ

К. К. ЛУЛУКЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1981

Показано, что взаимодействие первичных и вторичных енаминов из ацетоуксус-ного эфира и ацетилацетона с N-циклогексилмалеимидом приводит к образованию C-

* 1,4-Дихлор-2-бутен—смесь цис- и транс-дихлорбутенов (цис-14,7%).