

graphy, thermography, electron microscopy). Low-temperature silicate formation and partial glass formation has been found to take place during the preparation of glass charges in the case of intensive mixing.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Киракосян, М. С. Мовсесян, Арм. хим. ж., 34, 1017 (1981).
2. М. С. Мовсесян, П. С. Шамирян, Арм. хим. ж., 34, 115 (1981).
3. М. С. Мовсесян, М. Е. Манукян, Э. М. Сорокина, Стекло и керамика, 1979.
4. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, Арм. хим. ж., 27, 458 (1974).
5. Р. М. Киракосян, М. С. Мовсесян, Арм. хим. ж., 34, (1981).

УДК 547.314.2:361.2

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ α -ХЛОРОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ КРАУН-ЭФИРОВ

С. М. МИРАКЯН, Н. М. ДАВТЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН, Г. А. ЧУХАДЖЯН
и А. А. АХНАЗАРЯН

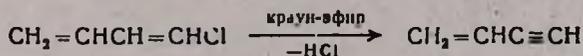
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 15 VII 1981

В продолжение исследований по дегидрохлорированию с использованием катализаторов межфазного переноса [1] интересно было изучить реакцию дегидрохлорирования хлоропрена в присутствии краун-эфиров. Известно всего лишь несколько работ по изучению реакции дегидрохлорирования в присутствии краун-эфиров [2, 3].

Были опробованы следующие краун-эфиры: 2,7-диэтил-9,12,15,18-тетраокса-4-ен-циклооктадекан-1,8-дион (I), 2,7-дипропил-9,12,15,18-тетраокса-4-ен-циклооктадекан-1,8-дион (II), 2,7-дипропил-9,12,15,18-тетраокса-4-хлор-4-ен-циклооктадекан-1,8-дион (III), 1,2,8,9-ди(3,6-диоксопиридазо)-1,2,8,9-тетрааза-5,12,15-триоксациклогептадекан (IV), 1,7,10,13,16,19-гекса-4-тиадифура [2,1,5-а,и, 2,1,5-ф,к]циклогенайюза-9,20-дион (V), дибензо-[18]-краун-6 (VI), 18-краун-6 (VII) и 15-краун-5 (VIII).

Дегидрохлорирование осуществлено гидроокисью и бутилатом калия в трет-бутиловом спирте:



Показано, что отщепление хлористого водорода от α -хлоропрена происходит гладко при 80—85° и соотношении α -хлоропрена и КОН 1:2 (табл. 1).

Как видно из таблицы, классические краун-эфиры V—VIII в отличие от полиэфиров I—V, значительно ускоряют реакцию элиминирования.

Таблица 1
 Дегидрохлорирование α -хлоропрена
 гидроокисью калия в *трет*-бутиловом
 спирте в присутствии различных
 краун-эфиров

Краун-эфир	Время дости- жения 90% конверсии исходного, ч	Выход МВА, %
—	3,5	86
I	3,5	74
II	2,5	61
III	3	61
IV	3	80
V	3,5	80
VI	2	80
VII	1,5	74
VIII	1	60

Из других опробованных растворителей наиболее подходящим оказа-
 лся изобутиловый спирт (табл. 2).

Из приведенных данных следует, что краун-эфиры VII и VIII в
 изобутиловом спирте увеличивают выход целевого продукта. При пе-
 реходе от гидроокиси калия к *трет*-бутилату калия в присутствии краун-
 эфиров изменений не наблюдается (табл. 3).

Таблица 2
 Дегидрохлорирование α -хлоропрена
 гидроокисью калия в изобутиловом
 спирте в присутствии краун-эфиров

Краун-эфир	Время дости- жения 90% конверсии исходного, ч	Выход МВА, %
—	4	67
VI	3	68
VII	3,5	80
VIII	3,5	80

Таблица 3
 Дегидрохлорирование α -хлоропрена
трет-бутиллатом калия в *трет*-бу-
 тиловом спирте в присутствии
 краун-эфиров

Краун-эфир	Время дости- жения 90% конверсии исходного, ч	Выход МВА, %
—	2,5	80
VI	2,5	86
VII	3	80
VIII	3,5	80

Экспериментальная часть

α -Хлоропрен получен из 1,4-дихлорбутена-2 по [1]. Т. кип.
 68°/760 мм, n_D^{20} 1,4718. Полиэфиры I—III синтезированы по [4], IV,
 V— [5, 6]. Используются краун-эфиры VI—VIII марки «ч».

*Дегидрохлорирование α -хлоропрена гидроокисью калия (трет-бутил-
 латом калия) в трет-бутиловом спирте.* К смеси 25 мл *трет*-бутилового
 спирта и 5,6 г (0,1 моля) порошкообразного едкого кали (*трет*-бутила-
 та калия, полученного из 3,9 г калия и 50 мл *трет*-бутилового спирта)
 при 80° и интенсивном перемешивании в течение 15 мин добавлялось

4,45 г (0,05 моля) стабилизированного неозном Д α -хлоропрена. Смесь перемешивалась от 1—4 ч. МВА конденсировался в ловушке, охлажденной до -60° .

При применении краун-эфиров к реакционной смеси прибавлялось 0,001 моля соответствующего краун-эфира. Аналогично были проведены и опыты в изобутиловом спирте (табл. 1—3).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).
2. E. V. Dehmlow, M. Lissel, Lieb. Ann. Chem., 1, 1—13 (1980).
3. A. Bortsch Richard, Cho Bong Rae, J. Org. Chem., 45, 4057 (1980).
4. Fransch Klaus, Vögtle Fritz, Tetrah. Lett., 1977, 2573.
5. С. А. Вартамян, Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Г. М. Пароникян, Арм. хим. ж., 34, 64 (1981).
6. С. А. Вартамян, Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Ф. А. Авакимян, Арм. хим. ж., 32, 19 (1979).

УДК 547.314.2:361.2

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

VI. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

С. М. МИРАКЯН, Н. М. ДАВТЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 15 VII 1981

Ранее нами разработан способ получения винилацетилена (МВА) дегидрохлорированием моно-1,3-бутадиенов раствором гидроокиси калия в изобутиловом спирте при $80-95^\circ$.

В данной статье та же реакция осуществлена дегидрохлорированием α -хлоропрена водным раствором щелочи с применением катализатора межфазного переноса—катамина АБ (диметилалкилбензиламмоний хлорид) (табл. 1). Оказалось, что наилучший выход получается при действии на α -хлоропрен 50% водного раствора едкого кали при соотношении компонентов α -ХП/КОН 1:4, температуре реакции $90-95^\circ$, продолжительности 4—5 ч.

Значительное уменьшение выхода винилацетилена наблюдается при переходе к гидроокиси натрия (табл. 2).

Применяемый в реакции катализатор—катамин АБ, можно использовать многократно.

Экспериментальная часть

α -Хлоропрен получен по [1]. Смесь 11,2 мл воды, 11,2 г порошкообразного едкого кали и 8 г катамина АБ при перемешивании нагрева-