

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

IX. ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЦЕТИЛЕНА

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 24 II 1982

Предложен препаративный метод получения диацетиленов дегидрохлорированием 1,4-дихлор-2-бутина водными растворами гидроокиси натрия с применением катализаторов межфазного переноса.

Табл. 2, библ. ссылок 5.

Общепринятым препаративным методом получения диацетиленов является дегидрохлорирование 1,4-дихлор-2-бутина щелочью.

В известном методе Гербертса дегидрохлорирование проводится спиртово-водными растворами гидроокиси натрия [1]. Выходы диацетиленов не очень высокие. Этот метод впоследствии был усовершенствован Шостаковским [2], который в процессе дегидрохлорирования применил каталитические количества пиридина. При этом диацетилен получается с более высокими выходами [2].

Как метод Гербертса, так и модификация Шостаковского, кроме применения спирта и пиридина, имеют и другой недостаток: получить с высоким выходом диацетилен невозможно, поскольку как образовавшийся диацетилен, так и 1,4-дихлор-2-бутин в присутствии щелочи в реакционной среде быстро взаимодействуют со спиртом, образуя 1-этокси-1-бутен-3-ин и другие побочные продукты [3].

Известен способ получения диацетиленов дегидрогалогенированием 1,4-дихлор-2-бутина 40% водным раствором едкого натра в присутствии диметилизоамиламина и йодистого калия. Выход 79,2% [4]. Недостатком этого метода является применение труднодоступного амина в больших количествах. Молярное соотношение дихлорбутинов: амин составляет 2,5 : 1.

В настоящем сообщении описывается простой препаративный метод получения диацетиленов дегидрохлорированием 1,4-дихлор-2-бутина водным раствором гидроокиси натрия в условиях межфазного катализа.

Ранее [5] было показано, что дегидрохлорирование галоидвиниловых соединений в присутствии каталитических количеств катамина АБ водными растворами гидроокисей натрия и калия является простым и эффективным методом получения ацетиленовых соединений. Этот метод распространен и на 1,4-дихлор-2-бутин.

Результаты дегидрохлорирования 1,4-дихлор-2-бутина водным раствором гидроокиси натрия с применением различных катализаторов меж-

фазного переноса сведены в табл. 1, из которой видно, что наилучшие выходы продуктов дегидрохлорирования получаются при использовании диметилалкилбензиламмонийхлорида—катамина АБ. Этот способ получения диацетиленна весьма прост: на перемешиваемую водную щелочь постепенно прикапывается 1,4-дихлор-2-бутин и образовавшийся диацетилен собирается в ловушке.

Изучено влияние концентрации гидроокиси натрия на процесс дегидрохлорирования в присутствии катамина АБ. Показано, что наилучшие результаты получаются при использовании 10% водного раствора гидроокиси натрия (табл. 2).

Нами проводились также опыты по дегидрохлорированию 1,4-дихлор-2-бутина водно-спиртовой щелочью по Гербертсу с применением катализаторов межфазного переноса. Выходы диацетиленна низкие, не превышают 60%, поскольку происходит присоединение спирта к образовавшемуся диацетилену.

Таблица 1

Дегидрохлорирование 1,4-дихлор-2-бутина 10% водным раствором NaOH в присутствии различных четвертичных аммониевых солей. Условия: соотношение NaOH : 1,4-дихлор-2-бутин = 2,5 : 1, количество катализатора 2—3 вес. %, температура 70—75°, время реакции 2 ч

К а т а л и з а т о р	Выход диацетиленна, %
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{N}}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ катамин АБ Cl ⁻	95
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\overset{+}{\text{N}}(\text{R})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ катинал LB-80 Cl ⁻	82
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ катализатор Макоша Cl ⁻	80
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{OH}$	78
$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — цетилпиридинийхлорид без катализатора	80 20
по Шостаковскому*	65—70*

* Попытки воспроизвести методику Шостаковского [2] не привели к указанному результату, во всех случаях выход диацетиленна не превышал 70% из-за протекания вышеупомянутых побочных реакций, описанных Шостаковским и Хоменко [3].

Экспериментальная часть

Все опыты проводились при интенсивном перемешивании в токе азота.

1. В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой, трубкой для ввода азота и обратным шариковым холодильником, соединенным через хлоркальциевую трубку с ловушкой-приемником, помещенным в сосуд Дьюара (45—50°), помещали 20 г (0,5 моля) гидро-

окиси натрия, 180 мл воды, 1 г катамина АБ или другого катализатора и перемешивали при 70—75° 25—30 мин. Прикапывали 24,6 г (0,2 моля) 1,4-дихлор-2-бутина. В течение 1,5 ч получено 9,88 г (95%) диацетилена.

Таблица 2

Зависимость выхода диацетилена от температуры и концентрации NaOH. Условия: молярное соотношение NaOH: дихлор-бутин=2,5:1, катализатор—катамин АБ 2—3 вес. %

Температура, °С	Концентрация водного р-ра NaOH, %	Выход диацетилена, %
70—75	10	95
80—90	10	78
90—100	10	77
75—80	50	67
75—80	40	85
75—80	30	90
75—80	20	95
75—80	5	95
75—80	2	70

2. Аналогично смесь 24,6 г (0,2 моля) 1,4-дихлор-2-бутина, 60 мл спирта, 1 г катамина АБ перемешивали при 70—75° 25—30 мин, прикапывали 80 мл 40% водного раствора гидроокиси натрия. В течение 1,5 ч получено 6,65 г (64%) диацетилена.

ՀԱՆՐԱՅԵՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵՀԻԴՐՈՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ
ՄԻՋՑԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

X ԴԻԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐԵՊԱՐԱՏԻՎ ԵՂԱՆԱԿ

Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Ա. Գ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ, Է. Լ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ Ե Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ

Իրականացված է 1,4-դիքլոր-2-բուտինի դիհիդրոդիքլորացումը նատրիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթում միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ: Ցույց է տրված, որ այդ եղանակը հարմար է լաբորատոր պայմաններում դիքլորբուտինից դիացետիլեն ստանալու համար:

DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING
INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

X. A LABORATORY METHOD OF DIACETYLENE PREPARATION

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

Dehydrohalogenation of dichlorobutyne has been carried out in aqueous solutions of sodium hydroxide in the presence of interphase transfer catalysts leading to the formation of diacetylene.

- . Th. Herbertz, Chem. Ber., 85, 475 (1952).
 2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Химия диацетиленов, М., 1971, стр. 21.
 3. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, 1960 1098.
 4. Г. М. Мкрян, П. А. Папазян, Э. С. Восканян, Н. С. Арутюнян, Арм. хим. ж., 18, 481 (1965).
 5. А. Е. Калайджян, К. А. Кургиян, И. М. Гостомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 845 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 412—413 (1983 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.941.942.543.272.72 : 661.7321.661.8.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА РОДИЯ. I

Г. А. ЧУХАДЖЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Л. Н. МЕЛКОНЯН,
В. А. МАТОСЯН и Н. А. БАЛЮШИНА

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 24 II 1982

В ранее опубликованных работах нами впервые было показано, что сульфированные фосфиновые комплексы переходных металлов катализируют восстановление непредельных соединений в воде под действием муравьиной кислоты или ее соли как органических доноров водорода [1, 2]. В ряде случаев имеет место почти полное восстановление непредельных субстратов, однако процесс осуществляется в довольно жестких условиях (80—100°).

Известно, что облучение УФ светом облегчает ряд органических реакций и, в частности, окислительно-восстановительного характера. В продолжение ранее начатых работ представлялось интересным исследовать возможность каталитического восстановления непредельных соединений муравьиной кислотой в воде в более мягких условиях под действием УФ облучения.

В качестве водорастворимого катализатора использован комплекс $(\text{dpp})_3\text{RhCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3]. Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице. Там же представлены данные по восстановлению этих соединений без облучения.

Полученные данные подтвердили возможность восстановления различных соединений в водной среде в присутствии металлоорганического комплекса в мягких условиях под действием УФ облучения. Следует отметить, что реакция имеет селективный характер. В процессе восстановления затрагивается только ненасыщенная $\text{C}=\text{C}$ связь, в то время как карбонильная группа восстановлению не подвергается. Реакция при