

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLXIV. THE STEVENS REARRANGEMENT OF DIALKYLDIALLYL- AMMONIUM SALTS

S. T. KOCHARIAN, V. V. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that the Stevens rearrangement of dialkyldiallylammonium salts by the action of powdered potassium hydroxide at 100—105° leads to the formation of 3-dialkylamino-1,5-alkadienes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. S. Stevens, W. E. Waits, Selected mol. vearrang, London, Van Nostrand Reinhold company, 1973, p. 108.
2. G. Witting, H. Sommer, Ann., 594, 1 (1955).
3. R. W. Jemison, W. D. Ollis, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1969, 294.
4. R. W. Jemison, P. Laird, W. D. Ollis, L. O. Sutherland, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1980, 1436.
5. V. Rautestrouch, Helv. chim acta, 55, 2233 (1972).
6. R. V. Jemison, W. D. Ollis, L. O. Sutherland, J. Tannock, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1980, 1462.
7. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Л. Р. Тумпнян, ДАН Арм. ССР, 36, 95 (1963).
8. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Tetrah., 20, 1371 (1964).
9. М. Г. Инджикян, Р. А. Айвазова, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 18, 500 (1965).

Армянский химический журнал, т. 36, № 8, стр. 527—530 (1983 г.)

УДК 542.94.459.547.22

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 1-ХЛОР-1,3-БУТАДИЕН В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Э. М. АСАТРЯН, Г. С. ГРИГОРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение
«Наирит», Ереван

Поступило 9 VII 1982

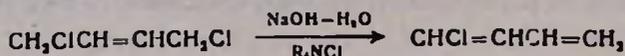
Исследовано дегидрохлорирование 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 1-хлор-1,3-бутадиен (α -хлоропрен) в водных растворах гидроокисей щелочных металлов в присутствии катализаторов межфазного переноса (четвертичных аммониевых солей). Найдены условия, позволяющие получить α -хлоропрен практически с количественным выходом.

Табл. 1, библиографические ссылки 4.

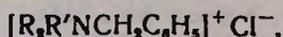
Известно, что 1,4-дигаллоид-2-бутены в 20% водных растворах щелочей или карбоната натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса при 85—90° дегидрогалогенируются в 1-галлоид-1,3-бутадиены с выходом до 70% [1, 2]. При этом наряду с образованием целевых про-

дуктов происходит частичный гидролиз исходных дигалогидбутенов в соответствующие гликоли [1]. Установлено также, что повышение концентрации водных растворов щелочей увеличивает активность используемых катализаторов межфазного переноса [3].

На основании приведенных работ нами сделана попытка усовершенствовать способ получения α -хлоропрена, а именно, провести реакцию дегидрохлорирования 1,4-ДХБ-2 при более мягких условиях и повысить выход целевого продукта.



С этой целью изучено дегидрохлорирование 1,4-ДХБ-2 под действием концентрированных водных растворов щелочей в присутствии ряда катализаторов межфазного переноса общей формулы:



где $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_{10-18}$ алкил (катамин АБ)
 $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (катамин C_{13})
 $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}'=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (катанол C_{12})
 $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}'=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (катанол C_{16})

Применялся также *n*- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ бензилпиридинийхлорид (катапин C_{12}).

Оказалось, что при проведении указанной реакции в отсутствие катализаторов межфазного переноса в среде 45% водного раствора едкого натра α -хлоропрен практически не образуется (табл.).

В условиях межфазного катализа реакция протекает гладко, с образованием целевого продукта— α -хлоропрена. Как и следовало ожидать, опыты с применением катамина АБ показали, что конверсия 1,4-ДХБ-2 и выход α -хлоропрена существенно зависят от количества катализатора. Так, при использовании 0,5 вес. % катамина АБ по 1,4-ДХБ-2 при 50° конверсия 1,4-ДХБ-2 через 6 ч не превышает 90%, увеличение количества катамина АБ до 5 вес. % приводит к полной конверсии 1,4-ДХБ-2 через 4 ч, однако при этом процесс сопровождается пенообразованием.

Следует отметить, что наряду с дегидрохлорированием в условиях реакции происходит частичный гидролиз 1,4-ДХБ-2, с образованием гликоля [1] с выходом до 3%.

Установлено, что увеличение молярного соотношения едкого натра к 1,4-ДХБ-2 приводит к резкому возрастанию конверсии последнего, а при уменьшении концентрации щелочи конверсия 1,4-ДХБ-2 и выход α -хлоропрена уменьшаются. При применении в этой реакции в качестве основного агента едкого кали конверсия 1,4-ДХБ-2 через 6 ч составляет 78%, т. е. едкое кали менее эффективно, чем едкий натр. Из данных таблицы следует, что проведение реакции при температурах ниже 50° не приводит к удовлетворительным выходам α -хлоропрена. С целью нахождения оптимальных условий дегидрохлорирования 1,4-ДХБ-2 проведено варьирование продолжительности процесса (табл.).

При варьировании вышеперечисленных катализаторов получен следующий ряд уменьшения их активности:

катанол $\text{C}_{16} \geq$ катанол $\text{C}_{12} >$ катамин АБ \geq катамин $\text{C}_{12} >$ катапин C_{12} .

Дегидрохлорирование 1,4-ДХБ-2 в α -хлоропрен

Молярное соотношение 1,4-ДХБ-2 и NaOH	Концентрация NaOH, вес. %	Катализатор	Количество катализатора по 1,4-ДХБ-2, вес. %	Температура реакции, °C	Конверсия 1,4-ДХБ-2, %			Выход через 6 ч по израсходованному 1,4-ДХБ-2	
					2 ч	4 ч	6 ч	α -хлоропрен, %	β -хлоропрен, %
1:1	45	Катамин АБ	—	50	0,1	0,2	0,3	—	—
1:3	45	.	—	50	0,2	0,6	0,8	—	—
1:1	45	.	1	50	33,9	50,0	62,3	96,8	1,6
1:2	45	.	1	50	43,9	70,3	83,7	96,3	1,8
1:3	45	.	1	50	59,0	91,6	99,1	95,9	1,9
1:4	45	.	1	50	60,0	89,0	100	95,6	2,0
1:3	45	.	0,5	50	44,7	64,7	90,4	95,6	1,8
1:3	45	.	2	50	77,7	95,5	100	96,6	2,2
1:3	45	.	2*	50	45,3	66,1	77,1	94,0	3,0
1:3	45	.	5	50	97,5	100	100	97,7	1,7
1:3	20	.	2	50	33,7	53,2	65,2	95,2	2,0
1:3	30	.	2	50	40,1	68,0	82,2	96,0	2,1
1:3	40	.	2	50	58,8	88,5	96,0	96,6	2,2
1:3	45	.	2	20	28,6	46,0	57,0	99,3	0,4
1:3	45	.	2	30	55,0	72,4	85,0	98,2	1,2
1:3	45	.	2	40	64,2	78,5	90,0	97,0	1,9
1:3	45	Катапин C ₁₂	2	50	0,8	2,2	5,4	100	—
1:3	45	Катамин C ₁₂	2	50	76,6	97,0	100	96,6	2,2
1:3	45	Катанол C ₁₂	2	50	88,2	100	100	96,5	2,3
1:3	45	Катанол C ₁₆	2	50	89,0	100	100	96,6	2,2

* Опыт проводили в присутствии едкого кали.

Подобное уменьшение активности катализаторов, по-видимому, можно объяснить уменьшением длины цепи алкильного радикала и характером заместителя R. Например, наличие окси-группы в молекуле катализатора значительно повышает его каталитическую активность. Из данных таблицы также следует, что почти во всех случаях в виде побочного продукта получается 2-хлор-1,3-бутадиен (β -хлоропрен), который может образоваться изомеризацией 1,4-ДХБ-2 в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) с последующим дегидрохлорированием 3,4-ДХБ-1 в условиях реакции.

Отдельным опытом показано, что в условиях реакции α -хлоропрен в винилацетилен не превращается [4], вероятно из-за низкой температуры.

Высокие значения конверсии 1,4-ДХБ-2 и выходы α -хлоропрена, простота эксперимента позволяют предложить настоящий метод дегидрохлорирования в качестве удобного препаративного способа получения α -хлоропрена.

Экспериментальная часть

1,4-Дихлор-2-бутен—продукт производства хлоропрена из бутадиена НПО «Наирит»—перегоняли в вакууме при 68—69°/40 мм, чистота

$\geq 99\%$, соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 1:4. Использовали едкое кали «ч» (Chemapol, СССР) и едкий натр «ос. ч.»—товарные продукты. Катализаторы получали по стандартной методике в виде 40—50% водных растворов.

Дегидрохлорирование 1,4-ДХБ-2 осуществляли в прехтубусной круглодонной колбе с рубашкой. В рубашку подавали воду для поддержания заданной температуры реакции. Реакционная колба снабжена мешалкой, термометром и обратным холодильником.

Смесь 12,5 г (0,1 моля) 1,4-ДХБ-2 или 8,85 г (0,1 моля) α -хлоропрена, 0,1—0,4 моля 20—45% раствора едкого натра или 0,3 моля 45% раствора едкого кали и 1—5 вес. % по 1,4-ДХБ-2 катализатора интенсивно перемешивали при 20—50° 2—6 ч.

После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры отделили органическую часть, высушили над CaCl_2 , взвесили и подвергли газожидкостной хроматографии с целью определения конверсии 1,4-ДХБ-2, выходов α -хлоропрена, β -хлоропрена и продуктов гидролиза.

ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катамером, неподвижная фаза—25% НПС на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость 30 мл/мин. Размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 140°.

1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒԽԵՆԻ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ 1-ՔԼՈՐ-1,3-ԲՈՒԽԱԴԻԵՆԻ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Գ. Ս. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԿԻԱՍԻԱՆ Լ Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,4-դիքլոր-2-բուտենից 1-քլոր-1,3-բուտադիենի դեհիդրոքլորացման ռեակցիան ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների շրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների առկայությամբ (չորրորդային ամոնիումային աղեր): Դտնված են քանակական ելքով 1-քլոր-1,3-բուտադիեն ստանալու պայմանները:

DEHYDROCHLORINATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE TO 1-CHLORO-1,3-BUTADIENE UNDER INTERPHASE CATALYTIC CONDITIONS

E. M. ASATRIAN, G. S. GRIGORIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The dehydrochlorination reaction of 1,4-dichloro-2-butene to 1-chloro-1,3-butadiene in aqueous solutions of alkali metal hydroxides in the presence of interphase transfer catalysts (quaternary ammonium salts) has been studied.

Conditions have been found under which quantitative yields of 1-chloro-1,3-butadiene can be obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Қалайджян, Н. М. Ростовян, Қ. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).
2. Авт. свид. СССР № 771081 (1980). Бюлл. изобр. № 38 (1980).
3. Фр. пат. 1525661 (1968), С. А., 1969, 71, р. 80648.
4. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 35, 201 (1982).