

1. Л. П. Рузинов, Статистические методы оптимизации химических процессов, Изд. «Химия» М., 1972.
2. А. М. Амбарцумян, С. К. Акопян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартirosян, Арм. хим. ж., 37, 679 (1984).
3. Л. М. Батунер, М. Е. Позин, Математические методы в химической технике, Изд. «Химия», Л., 1968.
4. В. И. Косоротов, Р. В. Джагацпаян, Кин. и кат., 14, вып. 2, 498 (1973).
5. Т. Ф. Овчинникова, Н. А. Симонов, С. И. Крюков, М. И. Фарберов, Нефтехим., 17, № 4, 607 (1977).
6. А. А. Безденежных, Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчет кинетических констант, Изд. «Химия», 1973, стр. 12.
7. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Кинетика и механизм газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1974.

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 719—721 (1984 г.)

УДК 542.94.459+547.22

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

ХИ. МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВИНИЛХЛОРИДА

И. М. РОСТОМЯН, А. Г. ИСРАЕЛЯН, В. А. МАТОСЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 24 II 1984

В продолжение исследований по дегидрохлорированию хлорорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса [1, 2] интересно было осуществить дегидрохлорирование дихлорэтана в винилхлорид (ВХ) в различных органических растворителях в присутствии ряда четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров. В литературе известно всего несколько работ по дегидрохлорированию с использованием краун-эфиров [3—5].

Изучение дегидрохлорирования дихлорэтана в ароматических растворителях (бензол, толуол) показало, что в присутствии четвертичных аммониевых солей и едкого кали реакция в основном протекает с количественным выходом, при использовании краун-эфиров выход ВХ несколько ниже (94—95%). При замене едкого кали едким натром в присутствии четвертичных аммониевых солей выход винилхлорида снижается до 80%. Дегидрохлорирование дихлорэтана в органических растворителях можно проводить при меньших соотношениях КОН: дихлорэтан (1,5:1), чем в водном растворе (2:1) [2]. При проведении указанной реакции в отсутствие катализаторов в бензоле образуются лишь незначительные количества ВХ (5%).

Результаты дегидрохлорирования в присутствии ряда четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров в различных органических растворителях сведены в таблицу, из которой видно, что при равных условиях

в бензоле и толуоле выход ВХ выше по сравнению с другими растворителями.

Таблица

Дегидрохлорирование ДХЭ гидроокисью калия в различных растворителях в присутствии ряда четвертичных аммониевых солей и краун-эфиров
 ДХЭ : КОН = 1 : 1,5 (ДХЭ — 0,2 моля, КОН — 0,3 моля),
 количество растворителя 30 мл, температура опыта —
 температура кипения реакционной смеси, продолжительность
 реакции 3 ч, количество катализатора 2—3 вес. % по ДХЭ

Растворитель	Катализатор	Выход, %
Бензол	—	5
"	Катамин АВ	99
"	Катинал LB-80	98
"	Цетилпиридинийхлорид*	99
"	ТЭБАХ	99
"	ТМАХ	99
"	15-краун-5	94
"	18-краун-6	95
"	Дибензо-18(-краун-6)	84
"	Краун- $C_{18}H_{27}O_6$	83
Толуол	Катамин-АВ	99
Ксилол	"	96
Хлорбензол	"	70
Этилбензол	"	50
Диоксан	"	80
Гексан	"	75

* Получен по [6].

Экспериментальная часть

В колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником, верхняя часть которого соединена с ловушкой-приемником, помещенным в сосуд Дьюара ($-40 \div -50^\circ$), помещали 30 мл ароматического растворителя, 0,5—1 г катамина АВ (или другого катализатора) и при интенсивном перемешивании добавляли 16,8 г (0,3 моля) КОН. Температуру реакционной смеси нагреванием доводили до кипения растворителя, затем медленно в течение часа прикапывали 19,8 г (0,2 моля) ДХЭ. Через 10—15 мин начиналось энергичное выделение ВХ, основная часть которого выделялась в течение 1—1,5 ч. Для полного завершения процесса дегидрохлорирования реакционную смесь перемешивали еще 1—1,5 ч до полного выделения ВХ. Через 3 ч в ловушке конденсировалось 12,3 г (99,5%) ВХ.

Чистота ДХЭ и полученного винилхлорида установлена ГЖХ.

1. К. А. Кургиян, А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, Авт. свид. СССР № 771081, Бюлл. изобр. № 38 (1980).
2. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, И. М. Ростомян, А. Г. Израелян, Арм. хим. ж., 34, 519 (1981).
3. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, А. А. Ахназарян, Арм. хим. ж., 35, 131 (1982).
4. E. V. Denmlow, M. Lissel, Ann. chim., 1, 1 (1980).
5. A. Bortsch Richard, Cho Bong Rae. J. Org. Chem., 45, 4057 (1980).
6. М. В. Рубцов, А. Т. Байчков, Синтетические химико-фармацевтические препараты, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 179.

Армянский химический журнал, т. 37, № 11, стр. 721—723 (1984 г.)

УДК 547.513.4.322+542.944.1

ЖИДКОФАЗНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1,2,4-ТРИХЛОР-2-И 2,3,4-ТРИХЛОР-1-БУТЕНОВ

Г. Г. МКРЯН, С. К. АКОПЯН, А. М. МКРТЧЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 9 IX 1983

Хлорирование 1,2,4-трихлор-2-(I)- и 2,3,4-трихлор-1-(II) бутенов представляет несомненный интерес, поскольку первый получается с хорошим выходом низкотемпературным хлорированием β -хлоропрена [1], а второй является крупнотоннажным продуктом [2].

Нами было осуществлено хлорирование этих соединений в среде четыреххлористого углерода (CCl_4) в температурном интервале $0 \div 70^\circ$ и в среде диметилформамида (ДМФА) при $0 \div 20^\circ$.

Установлено, что I (смесь *цис*-, *транс*- изомеров, 1 : 9) в CCl_4 (молярное соотношение I : CCl_4 , 1 : 4) при температурах $0 \div 35^\circ$ образует только продукт присоединения—1,2,2,3,4-пентахлорбутан (III). При температурах выше 35° , согласно ГЖХ, наблюдалось также образование небольших количеств (0,5—1%) продукта заместительного хлорирования—*транс*-1,2,3,4-тетрахлор-2-бутена (V). При пропускании слабого тока хлора (8—8,5 л/ч) в течение 5 ч при $65 \div 70^\circ$ было получено 96% III.

В ДМФА, при молярном соотношении I : Cl_2 : ДМФА, 1 : 1 : 4, наряду с III, *цис*- и *транс*-V, получены *цис*- и *транс*-1,2,3,4-тетрахлор-1-бутены (IV) и продукт сопряженного хлорирования—хлористый N,N-диметил-2-(1,2,3,4-тетрахлорбутаноксиметил)иммоний (VI), выход которого определяли по продукту его гидролиза—1,3,4-трихлорбутан-2-ону (VII).