

## ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА И В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ ТВЕРДАЯ ФАЗА—ЖИДКОСТЬ

Э. М. АСАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и  
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 X 1984

Изучено дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в хлоропрен в присутствии катализаторов межфазного переноса (МФП) и неорганических носителей в системе твердая фаза—жидкость.

Показано, что в интервале температур 90—25° в качестве катализаторов МФП целесообразно использовать четвертичные аммониевые соли (ЧАС), а в интервале 25—(—50°)—полиэфиры.

Установлено, что в зависимости от природы основного агента активность неорганических носителей существенно меняется.

Табл. 3, библиограф. ссылок 12.

Дегидрохлорирование хлорорганических соединений в присутствии катализаторов МФП в системе жидкость—жидкость изучено достаточно хорошо [1], в частности, водно-щелочное дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в присутствии катамина АБ внедрено в Ереванском НПО «Наирит». Образование большого количества сточных вод с высоким содержанием органических примесей является существенным недостатком приведенного способа. Водный раствор щелочи способствует гидролизу дихлорбутенов и, следовательно, образованию побочных продуктов [2].

В литературе имеются единичные сообщения о дегидрохлорировании неопределенных хлорорганических соединений в системе твердая фаза—жидкость, не требующем применения водных растворов оснований [3].

Исходя из вышесказанного в настоящей работе исследовано дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен в системе твердая фаза—жидкость в присутствии различных катализаторов МФП и впервые изучено влияние неорганических носителей на ход этой реакции [4].

В табл. 1 приведены результаты дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен метилатом натрия в присутствии неорганических носителей и различных катализаторов МФП.

Оказалось, что в отсутствие растворителя реакция протекает экзотермично, сопровождается полимеризацией хлоропрена, выход последнего составляет 37%. С целью подавления полимеризации хлоропрена и выявления некоторых закономерностей по влиянию различных носителей и катализаторов МФП на ход реакции дегидрохлорирование проведено в среде толуола.

Таблица 1

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 метилатом натрия в системе  
твёрдая фаза — жидкость

| Температура реакции, °С | Неорганический носитель        | Количество носителя, вес. % по 3,4-ДХБ-1 | ЧАС  | Количество ЧАС, % по 3,4-ДХБ-1 | Полиэфир           | Количество полиэфира, вес. % по 3,4-ДХБ-1 | Выход хлоропрена, % |
|-------------------------|--------------------------------|--|--|--------------------------------|--------------------|---|---------------------|
| 90°                     | —                              | —  | —  | —                              | —                  | —   | 37                  |
| 90                      | —                              | —  | —  | —                              | —                  | —   | 60                  |
| 90                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30                                       | —  | —                              | —                  | —   | 70                  |
| 90                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60                                       | —  | —                              | —                  | —   | 76                  |
| 90                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 90                                       | —  | —                              | —                  | —   | 67                  |
| 90                      | TiO <sub>2</sub>               | 60                                       | —  | —                              | —                  | —   | 81                  |
| 90                      | SiO <sub>2</sub>               | 60                                       | —  | —                              | —                  | —   | 50                  |
| 90                      | —                              | —  | катамин АВ   | 0,1                            | —                  | —   | 85                  |
| 90                      | —                              | —  | катамин АВ   | 0,2                            | —                  | —   | 88                  |
| 90                      | —                              | —  | катамин АВ   | 1,0                            | —                  | —   | 88                  |
| 90                      | —                              | —  | катанол  | 0,2                            | —                  | —   | 95                  |
| 90                      | —                              | —  | ТЭБАХ  | 0,2                            | —                  | —   | 80                  |
| 90                      | —                              | —  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> | 0,2                            | —                  | —   | 78                  |
| 90                      | —                              | —  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> | 0,2                            | —                  | —   | 82                  |
| 90                      | —                              | —  | —  | —                              | дибензо-18-краун-6 | 5   | 77                  |
| 90                      | —                              | —  | —  | —                              | —                  | 10  | 86                  |
| 90                      | —                              | —  | —  | —                              | —                  | 15  | 81                  |
| 90                      | —                              | —  | —  | —                              | 18-краун-6         | 10  | 88                  |
| 90                      | —                              | —  | —  | —                              | 15-краун-5         | 10  | 72                  |
| 90                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60                                       | катанол  | 0,2                            | —                  | —   | 95                  |
| 90                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60                                       | —  | —                              | дибензо-17-краун-6 | —   | 81                  |
| 90                      | —                              | —  | катанол  | 0,2                            | —                  | —   | 96                  |
| 50                      | —                              | —  | —  | —                              | —                  | —   | 50                  |
| 50                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60                                       | —  | —                              | —                  | —   | 51                  |
| 50                      | —                              | —  | катанол  | 0,2                            | —                  | —   | 86                  |
| 50                      | —                              | —  | —  | —                              | дибензо-18-краун-6 | 10  | 85                  |
| 25                      | —                              | —  | —  | —                              | —                  | —   | 35                  |
| 25                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60                                       | —  | —                              | —                  | —   | 52                  |
| 25                      | —                              | —  | катанол  | 0,2                            | —                  | —   | 70                  |
| 25                      | —                              | —  | —  | —                              | дибензо-18-краун-6 | 10  | 75                  |
| 10                      | —                              | —  | —  | —                              | —                  | —   | 10                  |
| 10                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60                                       | —  | —                              | —                  | —   | 26                  |
| 10                      | —                              | —  | катанол  | 0,2                            | —                  | —   | 46                  |
| 10                      | —                              | —  | —  | —                              | дибензо-18-краун-6 | —   | 71                  |
| -15                     | —                              | —  | —  | —                              | —                  | —   | следы               |
| -15                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60                                       | —  | —                              | —                  | —   | 3                   |
| -15                     | —                              | —  | катанол  | 0,2                            | —                  | —   | 9                   |
| -15                     | —                              | —  | —  | —                              | дибензо-18-краун-6 | 10  | 85                  |
| -50                     | —                              | —  | —  | —                              | —                  | —   | —                   |
| -50                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60                                       | —  | —                              | —                  | —   | —                   |
| -50                     | —                              | —  | катанол  | 0,2                            | —                  | —   | 5                   |
| -50                     | —                              | —  | —  | —                              | дибензо-18-краун-6 | 10  | 81                  |

\* Опыт проводили без толуола.

Установлено, что при 90° окись алюминия способствует дегидрохлорированию, а при 50—25° почти не влияет на него. При более низкой температуре (10°) вновь проявляется ее активизирующее влияние. По-ви-

димому, в температурном интервале 50—25° происходит координация метилового спирта с окисью алюминия с образованием водородной связи, т. е. в данном случае спирт ведет себя как кислота, дезактивируя поверхность носителя, что согласуется с [5]. Благоприятное влияние окиси алюминия при 10° объясняется низким выходом хлоропрена и, следовательно, образованием малых количеств спирта, которые не в состоянии дезактивировать основную поверхность носителя. Появление же активирующего влияния окиси алюминия при 90° связано, с одной стороны, с практически полной отгонкой спирта из реакционной зоны в условиях реакции, с другой—с неустойчивостью образующейся водородной связи [6].

Предварительное нанесение основного агента на поверхность неорганического носителя не привело к существенному изменению в выходе продукта реакции [7, 8].

Данные табл. 1 показывают, что наиболее эффективным среди используемых носителей является окись титана.

В табл. 2 приведены различия в выходах хлоропрена в катализируемых полиэфиром дибензо-18-краун-6 или (C<sub>10</sub>—C<sub>16</sub>-алкил)бензилдиэтилоламмонийхлоридом (катанол) и некаталитической реакциях.

Таблица 2

Разница в выходах хлоропрена

| Катализатор МФП    | Температура, °С |    |    |    |     |     |
|--------------------|-----------------|----|----|----|-----|-----|
|                    | 90              | 50 | 25 | 10 | —15 | —50 |
| Дибензо-18-краун-6 | 26              | 35 | 40 | 61 | 85  | 81  |
| Катанола           | 35              | 36 | 35 | 36 | 9   | 5   |

Приведенные данные показывают, что с понижением температуры от 90 до —15° в случае дибензо-18-краун-6 разница в выходах каталитической и некаталитической реакций отчетливо возрастает. Роль полиэфира в этой реакции, по-видимому, заключается в сольватации катиона натрия с образованием растворимого в дихлорбутене комплекса, вследствие чего метилат-анион, связанный с сольватированным катионом, становится относительно свободным и поэтому весьма реакционноспособным. Комплексообразующие свойства используемых полиэфиров уменьшаются в ряду: 18-краун-6 > дибензо-18-краун-6 > 15-краун-5, что согласуется с литературными данными [9—11].

При высоких температурах увеличивается подвижность катионов натрия, из-за чего ухудшается их координация с кислородом полиэфира, поэтому в этих условиях комплексообразование менее эффективно, чем при низких температурах.

В отличие от полиэфиров при использовании в качестве катализатора МФП катанола понижение температуры от 90 до 10° практически не приводит к изменению в различиях выходов хлоропрена в каталитической и некаталитической реакциях.



к изоляции основного количества катионов натрия, что затрудняет связывание последних с хлор-ионом, в связи с чем выход хлоропрена существенно уменьшается.

Таблица 3

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 щелочами и их карбонатами в системе твёрдая фаза—жидкость

| Основной агент                  | Температура реакции, °С | Неорганический носитель        | Количество носителя, вес. % по 3,4-ДХБ-1 | ЧАС  | Количество ЧАС, вес. % по 3,4-ДХБ-1 | Количество полиэфира дибензо-18-краун-6, вес. % по 3,4-ДХБ-1 | Выход хлоропрена, % |    |
|---------------------------------|-------------------------|--------------------------------|--|--|-------------------------------------|--|---------------------|----|
| КОН                             | 50                      | —                              | —  | —  | —                                   | —  | 6                   |    |
|                                 |                         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 30                                       | —  | —                                   | —  | 14                  |    |
|                                 |                         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 60                                       | —  | —                                   | —  | 29                  |    |
|                                 |                         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 90                                       | —  | —                                   | —  | 41                  |    |
|                                 |                         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 120                                      | —  | —                                   | —  | 24                  |    |
|                                 |                         | TiO <sub>2</sub>               | 90                                       | —  | —                                   | —  | 6                   |    |
|                                 |                         | SiO <sub>2</sub>               | 90                                       | —  | —                                   | —  | 2                   |    |
|                                 |                         | —                              | —  | катамин АВ   | 0,05                                | —  | 27                  |    |
|                                 |                         | —                              | —  | катамин АВ   | 0,1                                 | —  | 54                  |    |
|                                 |                         | —                              | —  | катамин АВ   | 0,2                                 | —  | 65                  |    |
|                                 |                         | —                              | —  | катамин АВ   | 1,0                                 | —  | 65                  |    |
|                                 |                         | —                              | —  | катанол  | 0,2                                 | —  | 75                  |    |
|                                 |                         | —                              | —  | ТЭБАХ  | 0,2                                 | —  | 53                  |    |
|                                 |                         | —                              | —  | ТЭБАХ*   | 0,2                                 | —  | 55                  |    |
|                                 |                         | —                              | —  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> | 0,2                                 | —  | 9                   |    |
|                                 |                         | —                              | —  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> | 0,2                                 | —  | 7                   |    |
|                                 |                         | —                              | —  | —  | —                                   | 1  | 35                  |    |
|                                 |                         | —                              | —  | —  | —                                   | 5  | 53                  |    |
|                                 |                         | —                              | —  | —  | —                                   | 10   | 72                  |    |
|                                 |                         | —                              | —  | —  | —                                   | 15   | 64                  |    |
| —                               | —                       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 90                                       | катанол  | 0,2                                 | —  | 75                  |    |
| —                               | —                       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 90                                       | —  | —                                   | 10   | 72                  |    |
| —                               | —                       | —                              | —  | катанол  | 0,2                                 | 10   | 77                  |    |
| —                               | —                       | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 90                                       | катанол  | 0,2                                 | 10   | 77                  |    |
| —                               | —                       | —                              | —  | —  | —                                   | —  | 24                  |    |
| —                               | 90**                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 90                                       | —  | —                                   | —  | 60                  |    |
| —                               | —                       | —                              | —  | катанол  | 0,2                                 | —  | 71                  |    |
| —                               | —                       | —                              | —  | —  | —                                   | 10   | 55                  |    |
| —                               | —                       | —                              | —  | —  | —                                   | —  | 28                  |    |
| NaOH                            | 50                      | —                              | —  | катанол  | 0,2                                 | —  | 88                  |    |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  |                         | —                              | —  | —  | —                                   | —  | 2                   |    |
| —                               |                         | —                              | —  | —  | катанол                             | 0,2  | —                   | 25 |
| —                               |                         | —                              | —  | —  | —                                   | —  | —                   |    |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | —                       | —                              | —  | катанол  | 0,2                                 | —  | следы               |    |

\* Опыт проводили в присутствии 0,2 вес. % (по 3,4-ДХБ-1) воды.

\*\* Опыт проводили в толуоле.

Сравнительный анализ влияния катализаторов МФП и неорганических носителей показал, что каталитическая активность катанола, дибонзо-18-крауна-6 и окиси алюминия при 90° в толуоле в случае применения едкого кали больше, чем метилата натрия (табл. 1, 3). Кроме того, изучено каталитическое влияние катанола в присутствии калиевых и натриевых оснований и показано, что каталитическая активность при использовании калиевых оснований (едкое кали и карбонат калия) больше, чем натриевых (табл. 3).

### Экспериментальная часть

В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, обратным холодильником и мешалкой при 90÷—50° при интенсивном перемешивании к смеси 0,11 моля метилата натрия (или 0,11 моля едкого натра, или 0,11 моля карбоната натрия, или 0,11 моля едкого кали, или 0,11 моля карбоната калия), 30—120 вес. % по 3,4-ДХБ-1 неорганического носителя, 0,05—1,0 вес. % по 3,4-ДХБ-1 ЧАС (или 5—15 вес. % по 3,4-ДХБ-1 полиэфира) в 0—30 мл толуола в течение часа прикапывали 0,1 моля 3,4-ДХБ-1. После доведения температуры реакционной смеси до комнатной разбавляли водой, отделяли органическую фазу, сушили над CaCl<sub>2</sub> и перегонкой выделяли продукты реакции. Опыт при 90° проводили с одновременной отгонкой хлоропрена. Чистоту хлоропрена определяли при помощи ГЖХ. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, неподвижная фаза—5% апнезон L, 5% полиэтиленгликоль на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин. Размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°.

### 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ՔՈՒՏԵՆԻ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐԱՅՈՒՄԸ ԴԵՊԻ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆ ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ, ՓՈՒԱՆՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԿՐՈՂՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ՊԻՆԴ ՑԱԶ-ԶԵՂՈՒԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Է. Մ. ԱՍԱՏԲԱՆ, Վ. Հ. ԿՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԿԱՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորոպրենի ստացումը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի դեհիդրոքլորացմամբ միջֆազային կատալիզի պայմաններում և անօրգանական կրողների (ալյումինիումի, տիտանի, սիլիցիումի օքսիդներ) ներկայությամբ պինդ ֆազ-հեղուկ համակարգում:

Ցույց է տրված, որ 90—25° շերմաստիճանային տիրույթում նպատակահարմար է օգտագործել չորրորդային ամոնիումային աղեր, իսկ 25—(—50°)-ում՝ պոլիեթիլեններ:

PREPARATION OF CHLOROPRENE BY DEHYDROCHLORINATION  
OF 3,4-DICHLORO-1-BUTENE UNDER CONDITIONS  
OF INTERPHASE CATALYSIS AND IN THE PRESENCE  
OF INORGANIC CARRIERS IN A SOLID-LIQUID SYSTEM

E. M. ASSATRIAN, V. H. KIRAKOSSIAN, A. Ts. MALKHASSIAN  
and G. T. MARTIROSSIAN

The preparation of chloroprene by dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene under conditions of interphase catalysis and in the presence of inorganic carriers (aluminum, titanium and silicon oxides) in a solid-liquid system has been studied. It has been shown that it is convenient to use quaternary ammonium salts at a temperature interval of 20—25°, while polyethers have been found to be preferable at 25—(-50°).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кургиян К. А.—Арм. хим. ж., 1985, т. 38, с. 228.
2. Григорян Г. С., Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 441.
3. Ростомян И. М., Израелян А. Г., Матосян В. А., Чухаджян Г. А.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, с. 352.
4. Posner G. H.—Angew. Chem., 1978, vol. 90, p. 527.
5. Корсунов В. А., Чувишкин Н. Д., Жидомиров Г. Г. М., Казанский В. Б.—Кин. и кат., 1981, т. 32, с. 930.
6. Greenler G. R.—J. Chem. Phys., 1962, vol. 37, p. 2094.
7. Белецкая И. П., Малхасян А. Ц., Назарян Э. М., Мартиросян Г. Т.—ЖОрХ, 1982, т. 18, с. 1129.
8. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 545.
9. Chelstensen J. J., Eatogh J. D., Jzatt M. R.—Chem. Rev., 1974, vol. 74, p. 351.
10. Gokel G. W., Durst H. D.—Synthesis, 1976, p. 168.
11. Pedersen C. J., Frensdorff H. K.—Angew. Chem., Int. Ed., 1972, vol. 11, p. 16.
12. Вебер В., Гокель Г.—Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980, с. 26.

Армянский химический журнал, т. 39, № 1, стр. 38—43 (1986 г.)

УДК 547.745

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\gamma$ -АРИЛ- $\gamma$ -(2-АРИЛ-5-ОКСО-  
ПИРРОЛИНИЛИДЕН-4)МАСЛЯНЫХ КИСЛОТ

Э. В. САФАРЯН, Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 XII 1984

Показано, что сплавлением  $\beta$  арилпропионовых кислот с мочевиной при 140—150° образуются  $\gamma$ -арил- $\gamma$ -(2-арил-5-оксопирролинилиден-4)масляные кислоты. Изучены некоторые химические превращения полученных кислот.

Табл. 5, библиограф. ссылок 6.