

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF KETOLACTONES AND KETO ACIDS

XV. CONDENSATION OF 2-ACETYL-4-AMYL-4-BUTANOLIDE WITH METHYLACRYLATE AND ACRYLONITRILE

V. S. HARUTYUNIAN, O MI NAM, T. V. KOCHIKIAN and A. A. AVETISSIAN

The condensation of 2-acetyl-4-amyl-3-butanolide with methylacrylate and acrylonitrile in the presence of sodium methylate has been studied. It has been shown that as a result of the reaction 2-acetyl-2-(β -carbmethoxyethyl or cyanoethyl)-4-amyl-4-butanolides, and in case of availability of sufficient quantity of alcohol, 2-(α -carbmethoxyethyl or cyanoethyl)-4-amyl-butanolides are formed. Certain chemical transformations of the obtained products have been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 12, с. 1001.
2. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Залинян М. Г. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 6, с. 386.
3. Арутюнян В. С., Кочикян Т. В., Ковалев Г. В., Бугаева Л. И., Антадзе М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 11, с. 668.
4. Пономарев Ф. Г., Пономарева Л. Ф., Лысиков В. М. — ЖОрХ, 1972, т. 8, № 12, с. 2479.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 584—588 (1986 г.)

УДК 547.413 : 542.952.1 : 542.973

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ОКСИДОВ И СОЛЕЙ

Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН, И. В. ГУЛЬНЕВА,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наварт», Ереван

Поступило 13 VIII 1985

Найден ряд уменьшения каталитической активности некоторых металлов на взаимную изомеризацию дихлорбутенов. При катализе оксидами и солями металлов установлено, что изомеризация зависит как от типа катализатора и степени окисления в нем металла, так и от природы кислотного остатка.

Табл. 1, библиографических ссылок 3.

Работы по взаимной изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) в основном носят патентный характер [1], выполнены в различных экспериментальных условиях, что затрудняет их сравнение.

Учитывая значение этой реакции для промышленного органического синтеза, а также с целью сопоставления активностей различных

катализаторов и установления возможной связи их строения с каталитической активностью нами исследована изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 под действием металлов, их оксидов и солей. В качестве критерия принята степень превращения 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в %/ч, которая при 120° (температура промышленного процесса) в лабораторных условиях составляет 7,5%/ч.

При использовании гетерогенных катализаторов для исключения влияния размера частиц на скорость изомеризации вещества применяли практически одинаковой степени дисперсии (~ 40 мкм).

Результаты экспериментов приведены в таблице.

Из таблицы следует, что по каталитической активности используемые металлы располагаются в следующий ряд: $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Hg} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Al} > \text{Mg}$. Низкая активность магния, по-видимому, объясняется неспособностью его координировать кратную связь. Кроме того, скорость изомеризации в случае окиси железа больше, чем металлического железа или закиси железа. Данные по применению железа и его соединений в качестве катализаторов показывают, что скорость изомеризации в большей степени зависит от природы заместителей, чем от степени окисления железа. Изучение поведения солей цинка в процессе изомеризации дихлорбутенов показывает, что скорость изомеризации почти не зависит от природы кислотного остатка.

При исследовании влияния меди в различных соединениях на процесс изомеризации установлено, что в зависимости от степени окисления металла скорость изомеризации меняется: соединения Cu(I) проявляют относительно более высокую активность по сравнению с соответствующим соединением Cu(II) , а каталитическая активность оксидов и солей Cu(II) не отличается от активности металлической меди. В зависимости от степени окисления каталитическая активность меняется также в случае оксидов хрома—окись Cr(III) оказалась активнее, чем Cr(VI) . Не исключается, что в ряде случаев близость результатов для металла, окиси металла или солей может быть связана с образованием одних и тех же каталитических форм при взаимодействии с дихлоридом (Fe , Zn , Cu).

Результаты применения в качестве катализаторов окиси и хлорида алюминия показывают, что в отличие от соответствующих соединений железа и меди они не обладают каталитическими свойствами в изученной реакции. Этот факт можно объяснить структурным строением хлористого алюминия, который образует димерные соединения типа Al_2Cl_6 . При этом атомы хлора экранируют атомы алюминия, из-за чего становится невозможным взаимодействие последних с алкеном [2]. По-видимому, аналогичным образом затруднено взаимодействие атомов алюминия с алкеном в окиси алюминия.

Определенный интерес представляло исследование каталитического влияния на ход изомеризации дихлорбутенов гомогенных катализаторов [3]. В качестве модельных катализаторов были выбраны соли различных монокарбоновых органических кислот: дистиллированных нафтенных кислот (ДНК), высших α -изомерных карбоновых кислот (ВИКК), синтетических жирных карбоновых кислот (СЖКК).

Данные таблицы показывают, что соли ДНК с Fe (II) и Fe (III) обеспечивают практически одинаковые значения конверсии.

Таблица

Влияние различных металлов, оксидов и солей на изомеризацию
1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1

Катализатор	Состав реакционной смеси, %			Катализатор		Состав реакционной смеси, %		
	1,4-ДХБ-2		3,4-ДХБ-1	металл, степень окисления	кислотный остаток	1,4-ДХБ-2		3,4-ДХБ-1
	цис-	транс-				цис-	транс-	
Fe	32,6	53,3	14,1	Fe (II)	Cl	28,3	52,3	19,4
Co	32,0	59,4	8,6		SO ₄	31,6	55,3	13,1
Ni	32,8	57,2	10,0		ДНК	28,8	51,7	19,5
Cu	33,2	59,1	7,7	Fe (III)	Cl	28,3	51,3	20,4
Zn	31,4	54,6	14,0		ДНК	26,8	53,2	20,0
Hg	29,0	62,0	9,0	Co (II)	Cl	31,8	63,9	4,3
Mg	34,7	61,9	3,4		ДНК	33,1	66,6	3,3
Al	33,3	59,6	7,1	Ni (II)	ДНК	34,6	65,3	0,1
Mn ₂ O ₃	34,5	63,0	2,5	Cu (I)	Cl	34,1	56,3	9,6
FeO	31,2	55,9	12,9		CH ₃ COO	31,0	56,0	13,0
Fe ₂ O ₃	28,5	50,2	21,3	Cu (II)	Cl	33,2	58,9	7,9
Co ₂ O ₄	32,0	65,6	2,4		SO ₄	31,4	60,1	8,5
CdO	32,7	61,6	5,7		CH ₃ COO	32,3	59,3	8,4
CuO	34,5	58,1	7,4		NO ₃	32,5	59,6	7,9
Cu ₂ O	31,8	56,5	11,7		ДНК	35,4	57,3	7,5
Cr ₂ O ₃	33,7	59,3	7,0		ВИКК	34,8	57,4	7,8
CrO ₃	34,3	61,1	4,6		СЖКК	35,1	57,5	7,5
MoO ₃	32,4	66,1	1,5	Ca	ДНК	35,6	64,2	0,2
WO ₃	34,9	63,6	1,5	Zn	Cl	30,9	53,5	15,6
MgO	35,2	63,1	1,7		NO ₃	29,2	52,5	18,3
CaO	34,8	63,3	1,9		CH ₃ COO	30,4	54,3	15,3
ZnO	30,5	53,4	16,1		Стеаринаг	31,8	52,1	16,1
HgO	33,4	60,2	6,4		ДНК	30,1	53,1	16,8
Al ₂ O ₃	30,9	67,5	1,6		ВИКК	30,5	53,5	16,0
SiO ₂	35,2	63,8	1,0	Hg	J	34,5	61,9	3,6
P ₂ O ₅	34,8	63,5	1,7		CH ₃ COO	33,5	64,0	2,5
Sb ₂ O ₃	30,4	64,5	5,1	Al	Cl	33,6	64,4	2,0
Bi ₂ O ₃	33,3	61,4	5,3		NO ₃	32,6	65,5	3,9
				Pb (II)	CH ₃ COO	31,7	61,4	6,9
					ДНК	34,1	65,6	0,3
				Mn (II)	СЖКК	33,3	63,0	3,7
				Mg	Cl	35,1	63,2	1,7

При рассмотрении цинковых и медных солей ДНК, ВИКК, а также ацетатов и стеаринатов установлено, что они имеют практически одинаковое влияние на каталитическую активность металла, т. е. длина и

разветвленность алкильного радикала карбоновых кислот не оказывают влияния на каталитические свойства металла. В отличие от этого в случае использования ацетата ртути, солей ДНК с Ni и Co каталитическая активность гомогенных катализаторов оказалась ниже, чем у соответствующих металлов, что связано с влиянием лигандного окружения металла в комплексном соединении.

Учитывая возможность использования только гомогенных катализаторов в действующей системе изомеризации, из серии испытанных катализаторов можно рекомендовать соли ДНК, ВИКК и СЖКК с Zn, Fe (II) и Fe (III) для промышленного процесса изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1. Обладая высокой активностью по сравнению с применяемым нафтенатом меди, указанные катализаторы исключают электрохимическую коррозию оборудования.

Экспериментальная часть

Соли ДНК, ВИКК и СЖКК (ГОСТ 1003—73) и другие катализаторы использовали без дополнительной очистки, 1,4-ДХБ-2—продукт производства хлоропрена из бутадиена НПО «Наирит» (г. Ереван) переносили в вакууме (чистота 99,5%, с примесью 0,5% 3,4-ДХБ-1, соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 35,2 : 64,8, соответственно).

6,0 г 1,4-ДХБ-2, содержащего 0,05 вес. % металла или ионов металла используемых катализаторов, перемешивали в стеклянном реакторе с обогревающей рубашкой при 120°. Через час отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводилось методом внутренней нормализации.

1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐԲԵՐ ՄԵՏԱԳՆԵՐԻ, ՕՔՍԻԴԵՆԵՐԻ ԵՎ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Է. Մ. ԱՍԱՅՐՑԱՆ, Ն. Լ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ն. Վ. ԳՈՒԼԵՎԱ, Ա. Յ. ՄԱԼԿԱՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ.

Հաստատված է, որ դիքլորբուտենների իզոմերացումը կատալիզում են ինչպես անցումնային, այնպես էլ ոչ անցումնային մետաղները և նրանց միացությունները:

Ցույց է տրված, որ որոշ դեպքերում դիքլորբուտենների իզոմերացման ռեակցիան կատալիզատորի քիմիական բնույթի և կատալիզատորի մեջ մետաղի օքսիդացման աստիճանի նկատմամբ պակաս զգայուն է: Բացի դրանից մի շարք համակարգերում նկատվում է տեղակալիչների էլեկտրոնակցեպտորությամբ գերակշռող ազդեցությունը մետաղների բնույթի նկատմամբ:

A STUDY OF THE ISOMERIZATION REACTION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE IN PRESENCE OF VARIOUS METALS, OXIDES AND SALTS

E. M. ASSATRIAN, N. L. SAHAKIAN, N. V. GULNEVA,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It has been established that the isomerization of dichlorobutenes can be catalyzed both by transition and intranition metals and their compounds. In some cases the isomerization reaction of dichlorobutenes has been found to be less sensitive to the chemical nature of the catalyst and the oxidation degree of the metal in the catalyst.

Besides, in some systems it has been observed that the influence of the electron-accepting ability of substituents is more predominating than that of the nature of the metal.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц. — ЖВХО, 1985, т. 30, № 3, с. 263.
2. Некрасов Б. В. — Основы общей химии. М., Химия, 1967, с. 202.
3. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. — Координация и катализ. М., Мир, 1980, с. 213.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 588—590 (1986 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.273—325 : 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ БОРНОЙ КИСЛОТЫ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТ АЛЮМИНИЯ

П. С. ШАМИРЯН, И. Н. ЛЕПЕШКОВ и Е. Е. ВИНОГРАДОВ

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва

Поступило 11 VI 1986

В связи с возрастающей потребностью в борных соединениях в различных отраслях народного хозяйства очень важным становится вопрос полного извлечения бора из борсодержащего сырья. Поэтому привлечение в сферу переработки таких источников, где бор находится даже в небольших количествах, представляется актуальным.

Одним из таких перспективных минералов являются борсодержащие алюминиевые минералы—родицит, нохачидолит и сатимолит, а также целый ряд других алюмоборосиликатов [1].

Для обоснования технологических основ процесса извлечения бора из растворов, содержащих алюминий, был изучен разрез экстракционной системы $H_3BO_3-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ —2-этилгексанол при 25°.

Исходные вещества и методика эксперимента. Были использованы борная кислота марки «х. ч.», 18-водный сульфат алюминия марки