

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА В СИСТЕМЕ ТВЕРДОЕ ВЕЩЕСТВО—ЖИДКОСТЬ

Л. А. ХАЧАТРЯН, К. Б. ЭМИРЗЯН, Р. А. КАЗАРЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 1 VII 1985

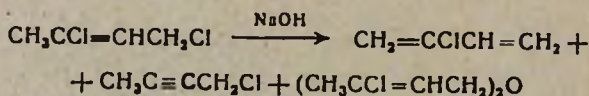
Исследовано влияние катализаторов межфазного переноса на дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена (1,3-ДХБ-2) в хлоропрен в присутствии основных агентов в системе твердое вещество—жидкость. Установлено, что наиболее эффективно применение полиэфира дибензо-18-краун-6 в среде толуола.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

1,3-Дихлор-2-бутен (ДХБ-2) обладает высокой реакционной способностью вследствие наличия в его молекуле подвижного аллильного атома хлора. Синтезы на базе 1,3-ДХБ-2 имеют также практическое значение, поскольку он является многотоннажным отходом производства хлоропрена из ацетилена [1]. Известны работы по дегидрохлорированию 1,3-ДХБ-2 в хлоропрен действием едкого кали [2] или различных пористых носителей [3—5] при 180—300°. Однако эти методы не нашли широкого применения в препаративной или промышленной органической химии из-за трудностей, связанных с проведением эксперимента при высоких температурах и выделением легкополимеризующегося хлоропрена.

В настоящей работе исследовано влияние катализаторов межфазного переноса на дегидрохлорирование 1,3-ДХБ-2 в хлоропрен под действием гранулированного едкого натра.

Установлено, что образование целевого продукта реакции—хлоропрена—сопровождается побочной реакцией, приводящей к 1-хлор-2-бутину (выход до 15%, наличие в смеси продуктов подтверждено идентификацией по ГЖХ с заведомым образцом, синтезированным по [8]). Наблюдается также побочное образование ди(3-хлор-2-бутенилового) эфира с выходом до 34% [9].



Показано, что хлоропрен можно получить с высоким выходом дегидрохлорированием 1,3-ДХБ-2 под действием едкого натра при относительно низких температурах (30—50°) в присутствии различных катализаторов межфазного переноса—диметилбензил (C_{10} — C_{18} алкил)—аммонийхлорида (катамин АБ), окиси диметил (C_{10} — C_{13} алкил)амины.

(ОДАА), полиэфира дибензо-18-краун-6 и неорганического носителя— окиси алюминия.

Таблица

Дегидрохлорирование 1,3-ДХБ-2 в хлоропрен в присутствии едкого натра и катализаторов межфазного переноса (продолжительность реакции 2 ч)

№ опыта	Катализатор	Количество добавки ^{а)} по 1,3-ДХБ-2	Температура реакции, °С	Растворитель	Молярное соотношение щелочи и 1,3-ДХБ-2	Конверсия 1,3-ДХБ-2, %	Выход хлоропрена, %	Выход побочных продуктов, %	
								1-хлор-2-бутин	бис(3-хлор-2-бутениловый) эфир
1	—	—	50	—	1,1:1	18	90	6	4
2	—	—	50	—	2,5:1	24	74	12	16
3	Катамин АБ	2	50	—	2:1	81	76	12	12
4	Катамин АБ	2	50	—	2,5:1	84	78	12	10
5	Катамин АБ	2	50	—	3:1	84	78	12	10
6	Катамин АБ	0,1	50	—	2,5:1	47	85	8	7
7	Катамин АБ	0,5	50	—	2,5:1	54	80	10	10
8	Катамин АБ	1,0	50	—	2,5:1	75	76	13	11
9	Катамин АБ	4,0	50	—	2,5:1	84	78	12	10
10	ОДАА	2	50	—	2,5:1	80	76	12	12
11	Окись алюминия	2	50	—	2,5:1	24	94	4	2
12	Окись алюминия	10	50	ГМФТА	2,5:1	26	93	5	2
13	Al ₂ O ₃	10	50	—	2,5:1	90	80	10	10
14	Al ₂ O ₃	10	30	Толуол	2,5:1	53	98	2	0
15	Катамин АБ ^{б)}	2	50	—	2,5:1	65	71	10	19
16	Катамин АБ ^{б)}	2	50	—	2,5:1	65	56	10	34
17	Катамин АБ	2	75	—	2,5:1	86	82	10	8
18	Катамин АБ	2	100	—	2,5:1	92	87	8	5
19	Катамин АБ ^{г)}	2	50	—	2,5:1	83	80	8	12
20	Катамин АБ ^{д)}	2	50	—	2,5:1	38	85	7	8
21	Катамин АБ	2	50	ДМСО	2,5:1	91	80	15	5
22	—	2	30	ДМСО	2,5:1	82	80	15	5
23	Катамин АБ	2	30	ДМСО	2,5:1	90	83	13	4
24	Катамин АБ	2	30	МП	2,5:1	92	81	14	5
25	Катамин АБ	2	30	ДМАА	2,5:1	87	79	12	9
26	Катамин АБ	2	30	ГМФТА	2,5:1	93	83	12	5
27	Катамин АБ ^{е)}	2	30	ГМФТА	2,5:1	93	83	12	5
28	Дибензо-18-краун-6	10	30	ГМФТА	2,5:1	98	93	5	2
29	—	—	30	Толуол	2,5:1	27	74	12	15
30	Катамин АБ	2	30	Толуол	2,5:1	70	82	8	10
31	Дибензо-18-краун-6	10	30	Толуол	2,5:1	81	100	0	0

а) Использовали безводные катамин АБ и ОДАА. б) В присутствии 10 вес. % (по NaOH) воды. в) В присутствии 25 вес. % (по NaOH) воды. г) В присутствии едкого калм. д) В присутствии гидроокиси лтия. е) Повторное использование ГМФТА.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что в отсутствие растворителя из использованных катализаторов в процессе дегидрохлорирования 1,3-ДХБ-2 под действием едкого натра наиболее эффективным является катамин АБ. Применение 2% катамина АБ при 50° и мольном соотношении NaOH к 1,3-ДХБ-2 2,5:1 приводит к увеличению степени конверсии 1,3-ДХБ-2 по сравнению с холостым опытом на 60%, выхода хлоропрена—на 4% (оп. 2, 4). Повышение температуры реакции до 100° (оп. 18) с одновременной отгонкой хлоропрена из реакционной колбы несколько повышает степень конверсии 1,3-ДХБ-2 (92%) и выход хлоропрена (87%).

Показано также, что применение неорганического носителя—окиси алюминия—при дегидрохлорировании 1,3-ДХБ-2 без растворителя и в диметилсульфоксиде (ДМСО) или толуоле мало способствует протеканию реакции, что согласуется с данными [6] (оп. 11—14). Из таблицы следует (оп. 15, 16), что добавка воды в процессе дегидрохлорирования 1,3-ДХБ-2 увеличивает долю побочного бис (3-хлорбутенилового) эфира. В отличие от едкого кали (оп. 19), который приводит к аналогичному с едким натром результату, при использовании гидроокиси лития (оп. 20) степень конверсии 1,3-ДХБ-2 резко уменьшается.

Исследовано влияние диполярных растворителей (ДМСО, 1-метил-2-пирролидон—МП, N,N-диметилацетамид—ДМАА, гексаметилфосфотриамид—ГМФТА) на дегидрохлорирование 1,3-ДХБ-2 в присутствии едкого натра и различных катализаторов. Лучшие результаты получены при использовании ГМФТА в присутствии дибензо-18-краун-6 (конверсия 1,3-ДХБ-2 98%, выход хлоропрена 93%). Применение диполярных растворителей позволяет снизить температуру реакции от 50 до 30° (оп. 22—31), что уменьшает долю полимеризации хлоропрена. Отдельным опытом на примере ГМФТА показана возможность повторного использования растворителя (оп. 27). Положительное влияние диполярных растворителей можно объяснить сольватацией катиона соли, благодаря чему анион становится весьма реакционноспособным.

Изучено также влияние неполярного растворителя—толуола—на дегидрохлорирование 1,3-ДХБ-2 в присутствии вышеперечисленных катализаторов (оп. 14, 29—31). Показано, что и в этом случае оптимальным является проведение дегидрохлорирования в присутствии дибензо-18-краун-6 [7]. При этом (оп. 31) реакция протекает селективно (выход хлоропрена достигает 100%), хотя конверсия 1,3-ДХБ-2 в этом случае несколько ниже.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катализатором, неподвижная фаза—4% апиезона L и 4% полиэтиленгликоля на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 150°. 1-Хлор-2-бутин и бис (3-хлор-2-бутениловый) эфир идентифицировали хроматографически с известными образцами, полученными по [8, 9] и по ИК спектру.

а) *Опыты при 30—50°.* Смесь 12,5 г 1,3-ДХБ-2, соответствующего количества NaOH, 0,012 г неозона «Д» и 0,1—10 вес. % катализатора меж-

фазного переноса перемешивали в круглодонной колбе с рубашкой. Через 2 ч реакционную смесь переводили в делительную воронку, промывали водой, отделяли органический слой, сушили над CaCl_2 , взвешивали и подвергали ГЖХ с целью определения конверсии 1,3-ДХБ-2 и выхода хлоропрена.

б) *Опыты при 75—100°*. В четырехтубусную колбу с рубашкой, снабженной мешалкой, термометром, дефлегматором и воронкой для 1,3-ДХБ-2, помещали 10 г сухого едкого натра и 0,1 вес. % неозона «Д» (по 1,3-ДХБ-2) и при перемешивании прикапывали смесь 1,3-ДХБ-2 и 2 вес. % катамина АБ. Образовавшийся хлоропрен отгоняли через дефлегматор, после охлаждения собирали в приемнике, сушили над CaCl_2 и подвергали ГЖХ.

1,3-ԴԻԿԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ԴԵԶԻԿԼՈՐԱՅՈՒՄԸ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ՊԻՆԴ ՆՅՈՒԹ-ՀԵՂՈՒԿ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Կ. Բ. ԷՄԻՐՉՅԱՆ, Բ. Հ. ԴԱԶԱՐՅԱՆ,
Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է միջֆազային կատալիզատորների ազդեցությունը քլորպրենի ստացման ժամանակ 1,3-դիքլոր-2-բուտենի դեհիդրոքլորացման վրա հիմնային ազնեանների ներկայությամբ պինդ նյութ—հեղուկ համակարգում:

Հաստատված է, որ ալիլի արդյունավետ է զործում դիրենզո-18-կրաոն-6 պոլիէֆիրը տոլուոլի միջավայրում:

DEHYDROCHLORINATION OF 1,3-DICHLORO-2-BUTENE INTO CHLOROPRENE UNDER CONDITIONS OF PHASE-TRANSFER CATALYSIS IN A SOLID-LIQUID SYSTEM

L. A. KHACHATRIAN, K. B. EMIRZIAN, R. H. GHAZARIAN,
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSIAN

The effect of phase-transfer catalysts on the dehydrochlorination of 1,3-dichloro-2-butene into chloroprene in the presence of basic agents in a solid-liquid system has been studied. Polyester dibenzo-18-crown-6 in toluene has been shown to be the most effective one.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Исагулянц В. Н., Татевосян Г. Т., Есаян Г. Т.—Усп. хим., 1950, с. 19 № 6, с. 744.
2. Клебанский А. Л., Чевычалова К. К., Бельская А. Л.—ЖПХ, 1936, т. 9, № 11, с. 1985.
3. Пат. 1219472 (1966), ФРГ—Sennewald K., Bogt W., Baader H., C. A., 1966, vol. 65, p. 12107.
4. Richter P.—Chem. Prumysl., 1957, vol. 7, № 5, p. 268.
5. Чухаджян Г. А., Куколев В. П., Баюшина Н. А., Матосян В. А.—Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 307.
6. Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.—Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 1, с. 32.

7. Вебер В., Гокель Г. — Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир., 1980, с. 26.
8. Hatch L. F., Chlola V. — J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73, № 12, p. 360.
9. Клебанский А. Л., Чевычалова К. К. — Синт. кауч., 1935, № 6, с. 16.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 40—44 (1987 г.)

УДК 547.833.3+547.435

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

XXVI СИНТЕЗ N-АРИЛАЛКАНОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
4-СПИРОЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ
И 1-(3',4'-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-1-ЦИКЛОАЛКИЛМЕТИЛАМИНОВ,
ОБЛАДАЮЩИХ β -АДРЕНОБЛОКИРУЮЩИМ СВОЙСТВОМ

Г. К. АПРАПЕТЯН, Ж. С. АРУСТАМЯН, О. С. НОРАВЯН,
К. Ж. МАРКАРЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 VI 1985

Конденсацией 4-спирозамещенных-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и соответствующих нециклических аминов с окисью *m*-нитростирола и 3-фенокси-1,2-эпоксипропаном получены соответствующие N-ариалканольные производные. Изучены их β -адрено-блокирующие и антиаритмические свойства.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Ранее нами были описаны производные изохинолина, арилалкиламинов и замещенных ариламиноалканолов, обладающие сердечно-сосудистым действием [1—3]. С целью получения новых β -адреноблокирующих средств и изучения влияния арилалкильного заместителя у атома азота на эти свойства получены новые производные аминоктанолов и аминопропанолов, в которых аминный фрагмент представляет собой арилциклопентил-, циклогексил-, 4-тетрагидропиранилметиламины или их жесткий структурный аналог—4-спирозамещенный 1, 2, 3, 4-тетрагидроизохинолин.

Для синтеза целевых продуктов исходили из 3-фенокси-1,2-эпоксипропана (I) и окиси *m*-нитростирола (II). Эпоксиды I и II вводились во взаимодействие с 6,7-диметокси-4,4'-спироциклопентан- или 4,4'-спиротетрагидропиран-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинами (III, IV), а также с 1-(3',4'-диметоксифенил)-1-циклопентил- (V), 4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил- (VI) и 1-циклогексилметиламинами (VII) в кипящем изопропиловом спирте, в присутствии каталитических количеств воды [3]. При этом выходы продуктов с замещенными 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинами III, IV сравнительно ниже, чем с соответствующими первичными аминами V—VII (табл.), что обусловлено решающей ролью стерических факторов при раскрытии эпоксидного кольца по типу SN_2 [4].