

1. Пат. 3404.151 (1968), США—РЖХ, 1968, 11Н 697 П.
2. Пат. 1232588 (1967) ФРГ—С. А., 1967, vol. 66, p. 555249.
3. Довлатян В. В., Элизян К. А. — Арм хим. ж., 1971, т. 24, № 4, с. 354.
4. Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 7, с. 569.
- Б. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А. — Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1962, с. 504.

Армянский химический журнал, т. 40, № 12, стр. 755—757 (1987 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546/547.05.622.369.4 : 547.313.2

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ ЭТИЛЕНА

Р. Г. КАРАПЕТЯН, А. Г. ИСРАЕЛЯН, В. А. МАТОСЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 29 IV 1986

Работа посвящена способам получения галоидпроизводных этилена, которые находят широкое применение практически во всех отраслях техники и быта.

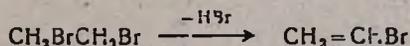
Известно, что четвертичные аммониевые и фосфониевые соли являются хорошими межфазными катализаторами в водно-органических двухфазных реакциях. Однако нужно отметить, что эти катализаторы растворимы, их трудно регенерировать. Это является главным недостатком метода двухфазного катализа, которого лишен трехфазный катализ (ТК). Поэтому мы задались целью применить метод ТК в реакции элиминирования, в частности дегидрогалоеидирования.

В работе [1] иммобилизованные соли аммония применены в качестве катализатора в реакции дегидрогалоеидирования.

Нами разработан способ получения галоидпроизводных этилена дегидрогалоеидированием галоидпроизводных этана в водных растворах гидроокиси натрия и калия в условиях ТК. В качестве трехфазных катализаторов применены аниониты АВ-17—8 и АВ-17—8чС.

Преимуществами предложенного метода являются высокие выходы целевого продукта, а также то обстоятельство, что аниониты могут быть многократно использованы.

При дегидрохлорировании *симм*-дихлорэтана показано (табл.), что по своей каталитической активности трехфазный катализатор—анионит АВ-17—8чС превосходит аналогичный катализатор двухфазного переноса—триметилбензиламмонийхлорид (ТМБАХ) и не уступает катамину АВ. В аналогичных условиях 1,2-дибромэтан успешно дегидробромируется, образуя винилбромид с 80% выходом.

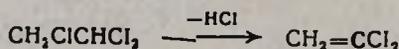


Дегидрогалогенирование галогенпроизводных этана

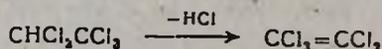
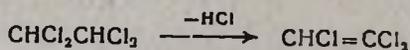
Исходное вещество	Основание, г (%)		Катализатор	Т, °С	Время, ч	Выход, %
	NaOH	KOH				
1,2-Дихлорэтан		11,2 (10)	—	65—70	2,5	30
"		"	ТМБАХ	"	"	50
"		"	Кат. АБ	"	"	83
"		"	АВ-17—8	"	"	88
"		"	К	"	"	89
"		"	АВ-17—8чС	"	"	98
"		"	К	"	"	99
"		"	К	"	"	97
1,2-Дибромэтан	8 (10)		—	65—70	1,5	20
"	"		Кат. АБ	"	"	76
"	"		АВ-17—8	"	"	78
"	"		АВ-17—8чС	"	"	80
"	"		К	"	"	84
"	"		К	"	"	86
1,1,2-Трихлорэтан		11,2 (10)	—	60—65	0,5	40
"		"	Кат. АБ	"	"	83
"		"	АВ-17—8	"	"	87
"		"	АВ-17—8чС	"	"	99
"		"	"	"	"	99
<i>сим-м</i> -Тетрахлорэтан		11,2 (10)	—	45—55	1,0	59
"		"	АВ-17—8чС	"	0,5	86
"		"	"	35—40	1,0	91
"		—	"	45—55	0,5	82
Пентахлорэтан	8 (10)	11,2 (10)	—	35—40	1,5	34
"	"	"	АВ-17—8чС	"	0,5	88

К — катализатор уже использованный.

Этот анионит применен также в реакции дегидрохлорирования трихлорэтана. При этом разработан способ получения винилиденхлорида—полупродукта для синтеза метилхлороформа и винилиденхлоридных смол.



Дегидрохлорированием *сим-м*-тетрахлорэтана и пентахлорэтана в аналогичных условиях получены трихлор- и тетрахлорэтилены, соответственно.



Полученные результаты приведены в таблице.

Чистота исходных и конечных продуктов реакции проверялась методом ГЖХ на хроматографе «Цвет 102» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка 3 м × 4 мм, носитель—диатомитовый кирпич, пропитанный 5% ПЭГ-адипинатом и 5% ПЭГ-себацинатом.

Общая методика получения винилхлорида (бромиды). К смеси 0,2 моля 10% водного раствора щелочи, 0,005 моля катализатора и 0,1% гидрохинона, находящейся в колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, термометром, обратным холодильником, соединенным с охлаждаемым до -40° змеевиковым приемником, при $65-70^{\circ}$ в течение опыта добавляют 0,1 моля соответствующего галоидпроизводного этана. В змеевиковом приемнике собирается соответствующее галоидпроизводное этилена—винилхлорид с т. кип. $-13,1^{\circ}/680$ мм [2] (винилбромид с т. кип. $15,2^{\circ}/680$ мм) [3].

Общая методика получения винилиденхлорида и три(тетра)хлорэтилена. Смесь из 10% водного раствора щелочи (0,2 моля), 0,005 моля катализатора, 0,1 моля три(тетра-, пента-)хлорэтана перемешивают при $35-55^{\circ}$ в течение 0,5—2,5 ч. Органический слой отделяют, промывают водой и сушат над хлористым кальцием. Перегонкой получают соответственно винилиденхлорид с т. кип. $30-31^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4249 [4], трихлорэтилен с т. кип. $83-84^{\circ}/630$ мм, n_D^{20} 1,4780 [5], тетрахлорэтилен с т. кип. $118-120^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,5050 [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сировски: Ф. С., Величко С. М., Трегер Ю. А., Чимишкян А. Л.—III конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов», Баку, АЗИНЕФТЕХИМ, 1981, с. 68.
2. Свойства органических соединений. Справочник /Под ред. А. А. Потехина—Л., Химия, 1984, с. 446.
3. Там же, с. 444.
4. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник/Под ред. Л. А. Ошина—М., Химия, 1978, с. 110.
5. Там же, с. 147.
6. Там же, с. 187.

Армянский химический журнал т. 40, № 12, стр. 757—760 (1987 г.)

УДК 621.315.6169

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ ФОТОХИМИЧЕСКИ СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

В. А. МРДОЯН, К. О. АЛТУНЯН и Ю. К. КАБАЛЯН
ЕО ВНИИКП

Поступило 5 VI 1986

Как у нас, так и за рубежом широкое применение получили радиационно-сшитые изделия из полиэтилена, которые характеризуются