

# A STUDY OF INFLUENCE OF TEMPERATURE AND COPPER AN IRON IONS PRESENCE ON RESIN FORMATION IN THE ISOMERIZATION PROCESS OF 1,4-DICHLOR-2-BUTENE TO 3,4-DICHLOR-1-BUTENE

E. M. ASATRIAN, N. L. SAAKIAN, V. A. KOSTANDIAN,  
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The main factors affecting the commercial isomerization process of 1,4-dichlor-3-butene to 3,4-dichlor-1-butene have been studied.

It has been established that the commercial reaction mixture contains on the average of 0.005—0.006% by weight of iron ions which increase both the isomerization degree and the resin amount. The optimum of conditions that provide the isomerization with minimal degree of resin output in the range of iron ions concentration have been found.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ахназарова Ф. Л., Кафаров В. В.—Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., Высшая школа, 1978. с. 41, 49.
2. Pat. 2212384 (1937). USA/O. Nicodemusand, W. Schmidt—С. А., 1941. v. 35. p. 5134.
3. Хавезов И. П., Цалев Д. Л.—Атомно-абсорбционный анализ. Л., Химия, 1983, с. 89, 95.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 160—163 (1988 г.)*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547. 441

### СИНТЕЗ ГЛУТАРОВОГО ДИАЛЬДЕГИДА

К. Г. АКОПЯН, А. П. САЯДЯН, А. Г. ДЖОМАРДЯН,  
Г. Х. ГАРИБЯН и Н. М. МОРЛЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 3 VI 1986

Глутаровый диальдегид является хорошим сшивающим веществом при иммобилизации ферментов. Он применяется также в качестве антисептика, дубителя кожи и фотокиноплёнок, при стерилизации медицинских инструментов, обработке помещений, в которых содержатся животные. Обработка глутаровым альдегидом кожи, предназначенной для пересадки, придает ей стойкость к инфекции и уменьшает реакцию отторжения. Он является также полупродуктом для ряда физиологически активных препаратов и красителей.

Глутаровый диальдегид очень неустойчив. При стоянии он постепенно превращается в стекловидный полимер и через две недели в массе обнаруживается лишь 5—7% свободного диальдегида. Сравнительно стабильны его водные растворы с разными стабилизаторами.

В основном описаны методы синтеза глутарового диальдегида [1—4], выделение же и стабилизация отражены в меньшем числе работ. В основном его идентифицируют в виде кристаллических производных. В некоторых работах после перегонки его быстро растворяют в воде, но полученные «чистые» растворы нестабильны при хранении и поэтому требуется их дополнительная стабилизация, что часто нежелательно в случае применения растворов глутарового диальдегида.

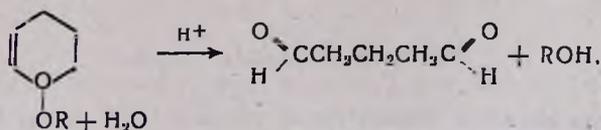
Одним из методов синтеза этого вещества является омыление 2-алкокси-5,6-дигидропиранов в присутствии минеральных кислот или уксусной кислоты при 20—200° [2]. Температура и концентрация кислоты зависят от размера заместителя во втором положении пиранового кольца. Применение концентрированных растворов минеральных кислот, высокой температуры и длительного нагревания приводит к осмолению реакционной массы и к незначительному выходу диальдегида.

По завершении синтеза глутаровый диальдегид экстрагируют большим количеством эфира, сушат, перегоняют и быстро растворяют в воде.

Нам предлагается новый, технологически очень удобный путь получения стабильных водных растворов глутарового альдегида.

В качестве катализатора гидролиза 2-алкоксипиранов мы предлагаем двухосновные органические оксикислоты.

Реакцию проводили кипячением водного раствора 2-алкокси-5,6-дигидропиранов-2 в присутствии катализаторов в течение 4—5 ч.



где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$

Результаты экспериментов приведены в таблице.

Длительное нагревание и уменьшение количества воды приводят к осмолению реакционной массы и к понижению выхода и качества целевого продукта. Для сокращения времени гидролиза, повышения выхода и качества глутарового альдегида процесс был проведен при повышенной температуре.

Эксперименты показали, что при повышении температуры гидролиза от 98 до 120° продолжительность процесса сокращается до 30—40 мин. Соотношение воды к пирану было выбрано 5,5:6,1. Реакцию осуществили в лабораторном автоклаве емкостью 2 л. При 120° давление в автоклаве повышалось до 2 атм. Продолжительность процесса 25 мин при интенсивном перемешивании.

Гидролизат, содержащий примерно 7% глутарового диальдегида, 5—6% бутанола и примесь непрореагировавшего пирана, разделяли от бутанола на лабораторной ректификационной установке непрерывного действия.

Выход продукта 90—95% при применении любой органической двухосновной кислоты.

Катализаторы омыления остаются в водной среде. Опыты показали, что они являются также хорошими стабилизаторами для 25% водного раствора глутарового альдегида. Концентрация альдегида при хранении в течение 2 лет почти не изменилась.

Таблица

Гидролиз 2-алкокси-3,4-дигидропирана в присутствии дикарбоновых кислот (количество исходного пирана 0,2 М)

Катализатор	Кол-во катализатора, моли	Кол-во H <sub>2</sub> O, мл	Длительность процесса, ч	Выход, %
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> глутаровая к-та	0,01	50	5	50
" "	0,015	50	5	65
" "	0,015	40	5	60
" "	0,015	60	5	70
" "	0,015	50	4	60
" "	0,02	50	5	70
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> "	0,015	50	4	80
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> янтарная к-та	0,01	50	4	60
" щавелевая к-та	0,01	50	4	50
" адипиновая к-та	0,01	50	4	55
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> янтарная к-та	0,01	50	4	85
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> глутаровая к-та	0,01	60	5	70

### Экспериментальная часть

Для идентификации компонентов гидролизата использовали метод ГЖХ на хроматографе ЛХМ—72 с детектором по теплопроводности. Разделение проводили на гидрофобном носителе полихром, применяющемся для разделения водных фаз. Режим программирования от 70 до 140°. Номенклатура детектора 200°, испарителя 215°. Скорость программирования 5°/мин. Скорость газа-носителя 30 см<sup>3</sup>/мин.

Определение конечного вещества—глутарового альдегида—проводилось также хроматографически на носителе полихром в условиях, идентичных указанным для гидролизата. Целевой продукт чистый, без посторонних примесей.

*Синтез глутарового альдегида. Способ 1.* В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, помещают 0,2 моля 2-алкокси-3,4-дигидропирана, соответствующие количества двухосновных органических кислот и кипятят 4—5 ч. После охлаждения реакционной смеси отделяют масляный слой, экстрагируют дистиллированной водой, присоединяют к водному слою. Избыток воды упаривают под техническим вакуумом в роторном испарителе до получения 26% раствора, затем добавляют 1 г активированного угля, оставляют при комнатной температуре 1 ч и отфильтровывают. Полученный раствор стабилен в течение 2 лет.

*Способ 2.* В автоклав емкостью 2 л помещают 300 мл 2-алкокси-3,4-дигидропирана, 0,01 моля органической двухосновной кислоты, 1300 мл дистиллированной воды и нагревают при 120° 30—40 мин. Давление в автоклаве повышается до 2 атм. Гидролизат, содержащий примерно 7% глутарового альдегида, 5—6% бутилового спирта и некоторое количество непрореагировавшего пирана, отделяют от бутанола и одновременно упаривают на лабораторной ректификационной установке непрерывного действия. Сверху колонны выделяется гетероазеотроп бутанол-вода, который после охлаждения расслаивается в насадке Дина-Старка. Верхний бутанольный слой отбирается, а водный возвращается в колонну в виде флегмы. В водном слое получается 18% раствор альдегида, который упаривают под техническим вакуумом до получения 26% раствора. Его обрабатывают активированным углем вышеописанным методом и отфильтровывают. Выход составляет 90—95% с применением любой двухосновной органической кислоты.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 2.546.018 (1961), США/Smith C. W., Billard S. A. — С. А., 1962, в. 46, р. 5721.
2. Smith C. W., Norton D. C., Billard S. A. — J. Am. Chem. Soc., 1951, в. 73, р. 267.
3. Raymond J., Longley Jr., Emerson N. S. — J. Am. Chem. Soc., 1950, в. 72, р. 1079.
4. Пат. 47--26488 (1972), ЯП./Такаги Кадзуми и др — РЖХ 1974, 13 и 45 п.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 163—165 (1988 г.)*

УДК 547.361+547.315

### О РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ $\alpha,\alpha$ -ДИАЛКИЛАЛЛИЛКАРБИНОЛОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН и С. М. КОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VI 1986

Согласно теоретическому обобщению Ингольда, движущей силой региоселективности отщепления по правилу Зайцева является электромерный эффект [1]. Он отражается в том, что связь  $\gamma$ -C-R, а в случае алкильных заместителей даже  $\gamma$ -C-H, сопрягаясь с частично образующейся двсйной связью, приводит к снижению энергии переходного состояния и облегчению реакции в целом. Исходя из этого предполагалось, что при наличии в молекуле конкуренции между слабыми индукционными и электромерными эффектами заместителей должен превалировать электромерный эффект.

Однако после того, как было установлено, что аномальное депротонирование катионоидных частиц под влиянием *p*-электронов сосед-