

да, добавляют 0,01 моля N-хлорметилпирролидона. Смесь нагревают 8 ч на водяной бане. После удаления осадка и растворителя к остатку добавляют теплый абс. метанол. Осаждаются светло-красные кристаллы II (табл.).

1-[N-(N-Метилкапролактил)]изатин (III). Опыт проведен аналогично вышеописанному опыту. Получено светло-красное кристаллическое вещество III (табл.), $R_f=0,42$ (гексан—спирт-1,4-диоксан, 5 : 2 : 5). Спектр ПМР (в ацетоне— d_6), δ , м. д.: 2,05 м (2H, CH_2 в лактаме); 2,7 м (2H, CH_2CO); 2,95 д (2H, N- CH_2); 4,45 с (2H, $\langle \text{N-CH}_2\text{N} \rangle$); 6,7—6,9 м (4H, Ar).

1-[N-(2',4'-Дихлорфеноксиацетил)]изатин (IV). К 0,03 моля хлорангидрида 2,4-дихлороксиуксусной кислоты, растворенного в 50 мл абс. диметилформамида, по порциям добавляют 0,025 моля натриевого производного изатина. Смесь нагревают 5 ч на кипящей водяной бане. После удаления осадка и растворителя остаток растворяют в абс. бензоле, в котором вещества не растворяются. Из бензола абс. эфиром осаждают кристаллы соединения IV (табл.). Спектр ПМР (в D_2O), δ , м. д.: 3,5—4,0 с (2H, OCH_2); 6,7—6,9 м (7H, Ar). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (Ar); 1705 (N—C=O); 1720 (C—C=O).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Жунгиету Г. И., Рехтер М. А. — Изатин и его производные, Кишинев, Штинца, 1977, с. 152.
2. Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 613.
3. Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Рогова Э. В., Колодкин Ф. Л., Ибрагимов Ф. — Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 6, с. 1111.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 266—269 (1989 г.)

УДК 547.412.113 : 542.945.947

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА НА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН ЕДКИМ НАТРОМ В ВОДНО- СПИРТОВОЙ СРЕДЕ

Л. А. ХАЧАТРЯН, В. О. КИРАКОСЯН, Г. Б. ХАЧАНЯН, А. Ц. КАЗАРЯН,
С. К. АКОПЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наприт», Ереван

Поступило 9 VII 1986

Анализ литературных данных по дегидрохлорированию 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в хлоропрен основными агентами [1] показал целесообразность применения водно-спиртовой среды [2], в которой существенно ускоряется реакция и предотвращается осаждение хлористого натрия, что нежелательно в промышленном процессе.

В настоящей работе исследовано влияние катализаторов межфазного переноса (на примерах диметилбензил (C_{10} — C_{18} -алкил) аммонийхлорида—катамин АБ, полиэфира дибензо-18-краун-6-ДБ18К6 и полиэтиленгликолей—ПЭГ—с молекулярным весом от 3000 до 35000) на дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен при 25—90° действием 20—50% водного раствора едкого натра в присутствии *n*- и *изо*-пропиловых спиртов и бутилцеллозолява [3—5] (система жидкость—жидкость). Для сравнения осуществлено дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 безводным едким натром в бутилцеллозоляве (система твердая фаза—жидкость). Результаты приведены в таблице. Отметим, что применение спиртов существенно повышает селективность процесса по сравнению с водно-щелочным дегидрохлорированием [6], при этом образуются лишь следы побочных продуктов (α -хлоропрен, ацетальдегид и др.), и выход хлоропрена на израсходованный 3,4-ДХБ-1 составляет 99,5—100% (табл.).

Из данных таблицы следует, что увеличение концентрации едкого натра приводит к повышению конверсии 3,4-ДХБ-1. Показано также, что при относительно низких концентрациях едкого натра (20—30%) более эффективно применение четвертичной аммониевой соли—катамина АБ, а в концентрированных растворах едкого натра и в системе твердая фаза—жидкость более высокую каталитическую активность проявляет ДБ18К6 [7]. Найден следующий ряд уменьшения эффективности использованных спиртов: бутилцеллозолев > *изо*-пропиловый спирт > *n*-пропиловый спирт.

Изучением дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в присутствии ПЭГ с различными молекулярными весами установлена обратная зависимость между молекулярным весом ПЭГ и каталитической активностью. Варьирование температуры реакции показало, что для достижения количественных значений конверсии 3,4-ДХБ-1 при 25° необходимо увеличить концентрацию едкого натра $\geq 50\%$, что является существенным препятствием для технологического оформления процесса из-за проблемы выделения осадка образующегося хлористого натрия. В этом аспекте оптимальным можно считать проведение реакции при 50° действием 30% водного раствора едкого натра в присутствии бутилцеллозолява, позволяющего добиться количественных значений конверсии 3,4-ДХБ-1 и выхода целевого хлоропрена в относительно мягких условиях. Особенно следует отметить простоту эксперимента и возможность повторного использования бутилцеллозолява (последний легко отделяется от целевого хлоропрена перегонкой органического слоя). При этом эффективность бутилцеллозолява не уменьшается (табл.).

Из приведенных данных можно заключить, что, несмотря на высокую селективность метода дегидрохлорирования 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен едким натром в водно-спиртовой среде, использование катализаторов межфазного переноса приводит к дальнейшей интенсификации процесса и представляет несомненный практический интерес.

Экспериментальная часть

3,4-ДХБ-1—использовали продукт производства хлоропрена из бутадиена НПО «Наирит» (г. Ереван), перегнанный в вакууме (чистота 99,9%). Катализаторы межфазного переноса и растворители использовали без дополнительной очистки.

Таблица

Дегидрохлорирование 3,4-ДХБ-1 в хлоропрен водным раствором едкого натра в присутствии спиртов и катализаторов межфазного переноса (0,5 ч, 10% мольный избыток NaOH, объем растворителя равен объему раствора NaOH)

Спирт	Катализатор	Количество катализатора, вес. % по 3,4-ДХБ-1	Температура реакции, °С	Концентрация NaOH, %	Конверсия 3,4-ДХБ-1, %
1	2	3	4	5	6
бутилцеллозольв	—	—	25	20	30 ^{а)}
"	—	—	25	20	36
"	—	—	25	20	39 ^{б)}
"	—	—	25	20	20 ^{в)}
"	—	—	25	20	61 ^{г)}
"	катамин АБ	0,2	25	20	58
"	"	1	25	20	61
"	"	1	25	20	61 ^{д)}
н-пропиловый	"	1	25	20	40
изо-пропиловый	"	1	25	20	48
бутилцеллозольв	"	5	25	20	74
"	ДБ18К6	0,2	25	20	45
"	ДБ18К6	1	25	20	57
"	ДБ18К6	5	25	20	62
"	ПЭГ-3000	0,2	25	20	43
"	ПЭГ-3000	1	25	20	56
"	ПЭГ-20000	1	25	20	53
"	ПЭГ-35000	1	25	20	52
"	ПЭГ-3000	5	25	20	60
"	—	—	25	30	50
"	катамин АБ	1	25	30	82
"	ДБ18К6	1	25	30	76
"	—	—	25	50	94
"	катамин АБ	0,2	25	50	98
"	ДБ18К6	0,2	25	50	100
"	—	—	25	100 ^{е)}	97
"	катамин АБ	0,1	25	100 ^{е)}	99
"	ДБ18К6	0,1	25	100 ^{е)}	100
"	—	—	50	30	85
"	катамин АБ	0,2	50	30	99
"	"	0,4	50	30	100

1	2	3	4	5	6
<i>n</i> -пропиловый	катамин АБ	0,4	50	30	76
<i>изо</i> -пропиловый	"	0,4	50	30	79
бутилцеллозольв	ДБ18К6	0,2	50	30	99
"	"	0,4	50	30	100
"	"	—	90	30	97
"	катамин АБ	0,2	90	30	100
"	ДБ18К6	0,2	90	30	99

^{а)} эквивалентное соотношение 3,4-ДХБ-1 и едкого натра. ^{б)} 1,5-кратный мольный избыток едкого натра. ^{в)} количество растворителя уменьшено в 2 раза, ^{г)} количество растворителя увеличено в 2 раза, ^{д)} опыт с регенерированным бутилцеллозольвом, ^{е)} объем растворителя равен объему 3,4-ДХБ-1.

Смесь 12,5 г (0,1 моля) 3,4-ДХБ-1, 12—18 мл растворителя, 0,11 моля 20—50% водного раствора едкого натра, 0,1—5 вес. % (по 3,4-ДХБ-1) катализатора межфазного переноса перемешивали при 25—50° в течение 30 мин. В опытах с безводным едким натром (4,4 г) использовали 11 мл бутилцеллозольва. После завершения реакции органический слой отделяли от водного, сушили над CaCl₂, взвешивали и подвергали ГЖХ с целью определения конверсии 3,4-ДХБ-1 и выхода хлоропрена (табл.). Опыты при 90° осуществляли по методике [6].

ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, неподвижная фаза 12% полиэтиленгликольадипината на диатомитовом кирпиче, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 110°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 413.
2. Synoda K. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Ind. Chem., 1979, v. 11, p. 1612.
3. Пат. 1487484 (1977), Великобрит./Tetro Chemical Corporation — Изобр. за руб., 1978, т. 55, № 4, с. 30.
4. Пат. 3965203 (1977), США/Смит Лавренц.—РЖХ, 1977, 8Н14П.
5. Хачатрян Г. Б., Акопян С. К., Аракелян Э. М., Давтян Н. М., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Пром. Армении, 1986, № 10, с. 51.
6. Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 5, с. 404.
7. Вебер В., Гокель Г. — Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1980, с. 26.