

THE REACTION MECHANISM OF THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF 1,2,4-TRIAZOLE METAL COMPLEXES

K. S. MARGARIAN, S. A. SARCISSIAN, **N. M. ARAKELIAN**
and Yu. B. VASILYEV

It has been shown that the starting material being adsorbed on the surface of the electrode (anode), undergoes dehydrogenation forming the ligand anion.

Under conditions of a definite value of the anode potential metal solution and cation formation take place, simultaneously. The cation then unites with the ligand anion on the electrode surface producing the 1,2,4-triazole metal complex.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецов, Н. Н. Богдашов, Усп. хим., 42, 177 (1973).
2. Н. М. Аракелян, С. А. Папян, С. Е. Исабекян, Э. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 35, 406 (1982). Электрохим., 19, 940 (1983).
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Блюмфельд, З. Ф. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952, стр. 314.

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 352—356 (1984 г.)

УДК 542.94.459.547.22

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

XI. ПОЛУЧЕНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕМ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

И. М. РОСТОМЯН, А. Г. ИСРАЕЛЯН, В. А. МАТОСЯН
и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 I 1983

Проведено дегидрохлорирование непредельных хлорсодержащих соединений (моногоалонд-1,3-бутадиенов, 1,4-дихлор-2-, 3,4-дихлор-1- и 1,3-дихлор-2-бутенов) гидроокисью калия и натрия в моновинилацетилен (МВА) в различных органических растворителях в присутствии четвертичных аммониевых соединений. Наилучшие результаты по выходу МВА в случае α - и β -хлоропренов получаются в бензоле, а в случае дихлорбутенов—в диоксане и диметилсульфоксиде (ДМСО). Наилучшей из четвертичных аммониевых солей оказался катамин АБ.

Табл. 6, библи. ссылки 5.

В предыдущих работах было показано, что дегидрохлорирование α -хлоропрена и 1,4-дихлор-2-бутена в МВА можно осуществить водными растворами щелочей с использованием катализаторов межфазного переноса—катамина АБ [1, 2] и краун-эфиров [3].

В настоящей работе в отличие от [1, 2] дегидрохлорирование α - и β -хлоропренов и 1,4-, 3,4-, 1,3-дихлорбутенов в МВА осуществлено в различных органических растворителях в присутствии ряда поверхностно-активных веществ (табл. 1—5). Подобная система дегидрогалогенирования в присутствии ДМСО и четвертичных аммониевых солей использована при дегидрогалогенировании галоидэтилариловых эфиров в [4].

Нами показано, что дегидрохлорирование α - и β -хлоропренов, 1,4-, 3,4- и 1,3-дихлорбутенов в МВА успешно протекает в органических растворителях с использованием значительно меньшего количества катализатора (0,5—1 г 53% водного раствора катамина АБ) по сравнению с [1, 2] (8 г—53% водного раствора). Соотношение щелочь: хлорорганическое соединение при этом намного меньше (2 : 1, 4 : 1), чем в [1, 2] (от 4 : 1 до 10 : 1). Результаты опытов приведены в табл. 1—5.

Таблица 1

Дегидрохлорирование α - и β -хлоропренов
КОН в органических растворителях
в присутствии катамина АБ
(53% водный раствор)
Хлоропрен 0,1 моля, КОН 0,2 моля,
температура опыта 75—90°, продолжитель-
ность реакции 3 ч, кол-во растворителя
35 мл, стабилизатор неозон Д

Растворитель	Кол-во кат- амина, г	Выход МВА, %	
		β -хло- ропрен	α -хло- ропрен
Бензол	0,5	60	—
"	1	83	75
"	2	86	80
"	1*	35	—
Диоксан	1	75	40
Хлорбензол	1	30	30
Диметилсульфоксид	1	75	—
N-Метилпирролидон	1	75	—
Гексан	1	20	—
ДМФА**	1	—	—
Толуол	1	10	—
Ксилол	1	10	10
Ацетонитрил***	1	—	—

* Безводный катамин.

** Полностью расщепляется.

*** Частично расщепляется.

Таблица 2

Дегидрохлорирование β -ХП КОН
в бензоле в присутствии ряда ПАВ
КОН : ХП = 2 : 1; температура
опыта 75—80°, количество ПАВ
2—5 вес. %, бензола 35 мл

Катализатор	Выход МВА, %
Катамин АБ	83
Катинэл LB-80	60
Цетилпиридиний хлорид	—
Катализатор Макоши	12
ПЭГ 30000	10
ПЭГ 50000	10
Без катализатора	—

Показано, что хорошие выходы получаются при использовании бензола, ДМСО или диоксана при 75—90° в присутствии катамина АБ.

Дегидрохлорирование β -хлоропрена в бензоле проводили как с 53% водным раствором, так и с безводным катамином АБ (воду отгоняли под вакуумом). Оказалось, что при дегидрохлорировании с

сухим катамином АБ выход МВА составляет всего 35%, а с 53% водным раствором — 83% (табл. 6).

Замечено, что с увеличением количества щелочи при дегидрохлорировании 1,4-, 3,4- и 1,3-дихлорбутенов (щелочь: дихлорбутен, 4 : 1) вы-

ходы увеличиваются. Значительное уменьшение выхода МВА наблюдается при переходе от гидроокиси калия к гидроокиси натрия.

Таблица 3

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-2-бутена КОН
в органических растворителях в присутствии
53% водного раствора катамина АБ.
Катамин АБ 1 г, растворитель 35 мл, продолжительность
реакции 3—3,5 ч, температура опыта 75—90°

Растворитель	Количество исходных, моли		Выход МВА, %
	3,4-ДХБ	КОН	
Бензол	0,1	0,3	50
"	0,1	0,4	53
"	0,1	0,5	74
"	0,1	0,6	85
Диоксан	0,1	0,4	30
ДМСО	0,1	0,4	80
Ксилол	0,1	0,4	—
Хлорбензол	0,1	0,4	—
N-Метилпирролидон*	0,1	0,4	—

* Полностью разлагается.

Таблица 4

Дегидрохлорирование 1,4-дихлор-2-бутена КОН
в различных органических растворителях в присутствии
53% водного раствора катамина АБ.
Катамин 1 г, количество растворителя 35 мл, температура
опыта 75—90°, продолжительность реакции 3—3,5 ч

Растворитель	Количество исходных, моли		Выход МВА, %
	1,4-ДХБ	КОН	
Бензол	0,1	0,4	52
"	0,1	0,5	70
Диоксан	0,1	0,4	79
ДМСО	0,1	0,4	80
Ксилол	0,1	0,4	—
Толуол	0,1	0,4	—
N-Метилпирролидон*	0,1	0,4	—

* Полностью разлагается.

Следует отметить, что в аналогичных условиях без катализатора межфазного переноса α - и β -хлоропрены, а также 1,4-, 3,4- и 1,3-дихлорбутены не дегидрохлорируются.

Основные исследования были проведены с β -хлоропреном (наиболее доступный мономер), поскольку, как нам представляется, дегидрохлорирование β -хлоропрена в МВА в присутствии катамина АБ может быть применено в промышленности.

Таблица 5

Дегидрохлорирование 1,3-дихлор-2-бутена КОН
в органических растворителях в присутствии
53% водного раствора катамина АБ.
Катамин АБ 1 г, растворитель 35 мл, продолжительность
реакции 3—3,5 ч, температура опыта 75—90°

Растворитель	Количество исходных, мол		Выход МВА, %
	1,3-ДХБ	КОН	
Бензол	0,1	0,4	40
"	0,1	0,5	66
Диоксан	0,1	0,4	43

Таблица 6

Дегидрохлорирование β -хлоропрена КОН в среде бензола
в присутствии катамина АБ.
Соотношение КОН : хлоропрен = 2 : 1, температура
опыта 75—80°, продолжительность реакции 3 ч
количество катамина АБ 1 г

Бензол, мл	Количество воды, мл	Концентрация р-ра катамина, %	Выход МВА, %
15	15	53	—
35	—	без воды	35
35	—	53	83
35	5	53	75
35	2	53	79
35	1	53	75

Экспериментальная часть

α -Хлоропрен получен по [5].

В колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, обратным холодильником, соединенным с ловушкой, помещенной в сосуд Дьюара ($-40 \div -50^\circ$), помещали 11,2 г (0,2 моля) КОН, 35 мл бензола, 1 г 53% водного раствора катамина АБ (или другой катализатор), а затем при 75—80° и интенсивном перемешивании прикапывали стабилизированные неозоном Д 8,8 г (0,1 моля) хлоропрена. Через 2,5—3 ч в ловушке конденсировалось 4,3 г (83%) винилацетилена, идентифицированного ГЖХ. Остальные опыты проведены аналогично.

ՀԱՆՐԱՅՆԱՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴԻՐՈՂԱԿԵՆԱՑՈՒՄԸ
ՄԻՋՅԱՋԱՑԻՆ ՓՈԽԱՆՑՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՄԲ

XI. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԶԱԳԵՑԱԾ ՔԼՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴԻՐՈՂԱՑՈՒՄՈՎ

Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Ա. Գ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ, Վ. Ա. ՄԱԹՈՍՅԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ

Իրականացված է քլոր պարունակող չհագեցած օրգանական միացությունների (մոնոհալոգեն-1,3-բուտադիենների, 1,4-դիքլորբուտեն-2-ի, 3,4-դիքլորբուտեն-1-ի և 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի) դեհիդրոքլորացումը կալիումի և նատրիումի հիդրօքսիդներով տարբեր օրգանական լուծիչներում չորրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ: Ամենալավ արդյունքներն ըստ վինիլացետիլենի ելքի α -և β -քլորոպրենների դեպքում ստացվում են բենզոլում, իսկ դիքլորբուտենների դեպքում՝ դիօքսանում և դիմեթիլսուլֆօբսիդում: Ամենալավը չորրորդային ամոնիումային աղերից հանդիսանում է կատամին ԱԲ-ն:

DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES IN THE
PRESENCE OF INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

XI. A METHOD FOR MONOVINYLLACETYLENE PREPARATION BY
DEHYDROCHLORINATION OF UNSATURATED CHLORINE-CONTAINING
COMPOUNDS

I. M. ROSTOMIAN, A. G. ISRAELIAN, V. A. MATOSSIAN
and G. A. CHUKHAJIAN

Dehydrochlorination of unsaturated chlorine-containing compounds (α,β -chloroprene, 1,3-, 1,4- and 3,4-dichlorobutenes) by means of potassium and sodium hydroxides in various organic solvents and in the presence of certain quaternary ammonium compounds has been carried out. It has been shown that best results can be obtained using benzene, DMSO, and dioxane in the presence of catamine-AB.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 35, 133 (1982).
2. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 35, 201 (1982).
3. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, А. А. Ахназарян, Арм. хим. ж., 35, 131 (1982).
4. М. Г. Воронкин, С. М. Шостаковский, В. Г. Козырев, Я. В. Арц, О. Б. Банникова, Г. Г. Болезина, Авт. свид. СССР № 484209, Бюлл. изобр. № 34 (1975).
5. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).