

лоты и 60 г льда. водный слой отделяют и кипятят с обратным холодильником 8 ч. Подщелачивают поташом, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы полученных кетонов VII—XXIII приведены в таблице.

ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ ԱՐԻԼ(ԱԼԿԻԼ)ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Գ. Մ. ՍԵՆՅԱՆ Է Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Առաջարկված է պիպերիդին-4-կարբոնաթթուների նիտրիլների ստացման նոր եղանակ, որոնք հանդիսանում են արիլ(ալկիլ)-4-պիպերիդիլկետոնների սինթեզի համար մատչելի ելանյութեր:

SYNTHESIS OF ARYL (ALKYL) KETONES OF THE PIPERIDINE SERIES

R. A. KUROYAN, A. I. MARKOSSIAN, G. M. SNKHCHIAN
and S. A. VARTANIAN

A novel method has been proposed for the preparation of piperidine-4-carboxylic acid nitriles which are available starting materials for the synthesis of aryl(alkyl)-4-piperidyl ketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. E. Lyle, S. A. Leone, H. J. Grosclanec, G. H. Warner, J. Org. Chem., 24, 330 (1959).
2. B. Elpern. пат. США, 3043844, [С. А. 57, 165731 (1962)].
3. Фр пат. 1316988, [С. А. 61, 9471d (1964)].
4. R. E. Lyle, H. J. Grosclanec, G. H. Warner, J. Org. Chem., 24, 338 (1959).
5. Р. А. Куроян, А. Г. Паносян, Н. А. Куроян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27 945 (1974).
6. B. Hermans, P. Van Daele, Ind. Chim Belge, 32 (Spec No) 64 (1967). [С. А., 70, 57585u (1969)].

Армянский химический журнал, т. 36, № 9, стр. 617—619 (1983 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.138.2.547

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ НЕКОТОРЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. М. АРАКЕЛЯН, А. Б. ЕРЕМЯН, С. Е. ИСАБЕКЯН,
С. А. ПАПАЯН и Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 VI 1982

β -Дикетонаты металлов нашли широкое применение в различных областях науки и техники. Они являются катализаторами или компонентами каталитических систем в процессах димеризации, олигомериза-

ции и полимеризации, используются для экстракции ионов металлов в аналитической химии и технологии, применяются как вспомогательные вещества или добавки в различных органических синтезах и т. д. [1].

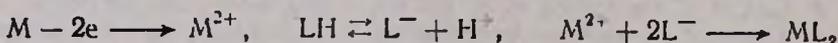
Основным химическим методом синтеза β -дикетонатов металлов является взаимодействие β -дикетоната натрия с солями металлов в среде органических растворителей [2]. Однако этот метод имеет ряд существенных недостатков, связанных, в частности, с выделением и очисткой целевых продуктов.

Электрохимический метод позволяет получить конечный продукт высокой чистоты с большими выходами как по веществу, так и по току.

В настоящей работе приводятся результаты исследования синтеза ацетилацетонатов никеля, кобальта, цинка, меди, кадмия и железа электрохимическим взаимодействием металлов с ацетилацетоном в абсолютном метаноле и этаноле. Показано, что более удобным растворителем является метанол, который имеет более высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon=33$) и увеличивает электропроводность системы при той же молярной концентрации исходного соединения.

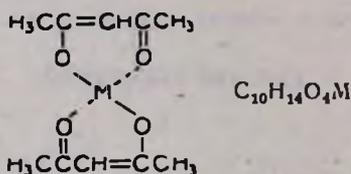
Электролизу подвергали раствор, содержащий 0,5 м/л ацетилацетона, в качестве фонового электролита употреблялись KCl и LiCl. Реакция осуществлялась при комнатной температуре в условиях перемешивания, при плотностях тока 1,0—2,0 А/дм² и напряжении на электродах 4—6 В. Количество электричества 3—4 А ч. В зависимости от поставленной задачи употреблялись электроды из никеля, кобальта, цинка, меди, кадмия и железа.

В ходе электролиза ионы металла, получаемые в результате анодного растворения, соединяются с анионом ацетилацетона с образованием связи M—O:



где L—остаток ацетилацетона.

Конечный продукт реакции—металлокомплекс—имеет следующее строение:



где M=Ni, Co, Zn, Cu, Cd, Fe

После окончания процесса полученные кристаллические продукты промывались растворителем и высушивались. Ацетилацетонат железа (II) в ходе эксперимента при контакте с воздухом превращается в ацетилацетонат железа (III). Во избежание этого эксперимент и обработку продукта проводили в токе инертного газа.

ИК спектр исходного соединения, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1710, 1720 (C=O), 3100, 3300 (OH), и 1600, 3015 (C=CH).

В ИК спектрах конечных продуктов обнаружены поглощения при 1540, 1565, 1615 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) и ($\text{C}=\text{O}$), а также 400—500 см^{-1} ($\text{M}-\text{O}$). В комплексах смещены также области поглощения простых связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{CH}_3$ (1100—1300 см^{-1}) [3].

ИК спектры образцов снимались на спектрометре UR-20, в виде таблеток с KBr.

Таблица

Характеристики ацетилацетонатов металлов, синтезированных в метанольном растворе

Комплекс	Цвет	Нач. т. разл., °C	М. %		$\nu_{\text{C}=\text{C}}$, см^{-1}	Выход, %	
			найдено	вычислено		по вещ.	по току*
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ni}$	светло-зеленый	170	23,29	22,80	1615	80,5	95,0
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Co}$	бледно-розовый	110	22,59	22,92	1605	62,0	96,1
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}$	белый	175	25,00	25,82	1610	81,0	95,2
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cu}$	темно-синий	260	24,30	24,28	1590	56,0	88,0
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Cd}$	серый	245	36,50	36,18	1580	62,0	90,0
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Fe}$	охра	170	22,00	21,98	1565	69,0	92,0

* Выходы по току рассчитаны на основании расхода анодного материала. При замене метанольного раствора этанольным выход конечных продуктов значительно снижается.

Таким образом, электрохимический метод получения металлокомплексов двухвалентных металлов позволяет избежать применения солей этих металлов и, тем самым, исключить загрязнение конечных продуктов, одновременно упрощается технология процесса.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. β -Дикетонаты металлов, под ред. В. И. Спицына, Изд. «Наука», М., 1978.
2. Дж. Робертс, М. Касерио, Основы органической химии., Изд. «Мир», М., ч. 1, 1968, стр. 440.
3. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. «Мир», М., 1966.