

# AN INVESTIGATION OF PASSIVE STATE STABILITY OF IRON, CHROMIUM AND NICKEL IN ACID SOLUTIONS

H. R. OGANESSIAN and V. N. OVCHIYAN

The influence of preliminary treatment by Fe, Cr, Ni silicate alkaline solutions on their anodic behaviour in the solutions of muriatic and sulfuric acids has been investigated.

It has been established that such treatment makes it possible to increase the passive state stability of Cr and Ni in acid solutions. It has also been noticed that a rate of dissolution in passive state depends on concentration ratio of monomeric and polymeric forms of silicate ions.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев В. В., Степанова Т. П. — Сб. «Коррозия металлов и сплавов». М., Металлургия, 1963, с. 44.
2. Okamoto G. — Z. Electrochem. Ber. der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, 1958, Bd. 62, № 6/7, p. 775.
3. Княжева В. М., Бабич С. Г., Дембровский М. А. — Защита металлов, 1985, т. 21, № 4, с. 515.
4. Сухотин А. М., Михалева М. В. — Пассивность и коррозия металлов. Тр. ГИПХ, Л., Химия, 1971, вып. 67, с. 51.
5. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. — Пассивность и защита металлов от коррозии. М., Наука, 1965, с. 98.
6. Glasser L. S. D., Lachowski E. E., Cameron G. — J. Appl. Chem. Biotechnol., 1977, vol. 27, p. 39.
7. Овчян В. Н., Аванесова Л. М., Седракян С. М., Даниельянц Л. С., Захарян А. В. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 88.
8. Леонтьев И. П., Хидикель М. А. — Усп. хим., 1983, т. 52, вып. 4, с. 596.
9. Айлер Р. — Химия кремнезема. М., Мир, 1982, с. 117, 167.

Армянский химический журнал, т. 40, № 12, стр. 741—745 (1987 г.)

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54—39.547.313.4.113

### СИНТЕЗ 1,4-ДИХЛОР-3-БУТЕН-2-ГИДРОПЕРОКСИДА СОПРЯЖЕННЫМ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ ХЛОРА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА К $\alpha$ -ХЛОРОПРЕНУ

Г. С. ГРИГОРЯН, Л. Н. САФАРЯН, А. И. ТАМОЕВА,  
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 26 VI 1986

Осуществлен синтез 1,4-дихлор-3-бутен-2-гидропероксида сопряженным присоединением хлора и пероксида водорода к  $\alpha$ -хлоропрену. Реакция преимущественно идет как 3,4-присоединение с выходом основного продукта до 84%.

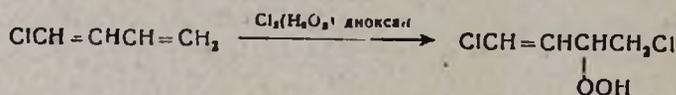
Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Ранее было показано, что при осуществлении катализируемой нафтенатом меди изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен-(3,4-ДХБ-1) в присутствии кислорода происходит побочное окисление дихлорбутенов [1]. Установлено также, что жидкофазное окисление 1,4-ДХБ-2 кислородом, инициированное УФ облучением, приводит к образованию 1,3,4-трихлор-2-бутанола, который, по-видимому, образуется при радикально-цепном протекании реакции [2].

Прямое определение вероятного промежуточного продукта—1,4-дихлор-3-бутен-2-гидропероксида (ДХБГП)—в продуктах окисления оказалось невозможным из-за его нестабильности в условиях окисления дихлорбутенов. По этой причине мы пытались осуществить встречный синтез и идентификацию ДХБГП.

Основные препаративные способы получения гидропероксидов олефинов заключаются в алкилировании перекиси водорода в сильноокислой или щелочной среде соответствующими карбинолами, сульфонатами и галогенидами [3]. Нестабильность вторичных аллильных гидропероксидов в кислотной среде [3] исключает возможность получения ДХБГП в системе  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$ . В связи с этим была сделана попытка осуществить синтез ДХБГП в щелочной среде, исходя из  $\alpha$ -хлоропрена через 1,3,4-трихлор-1-бутен и 1,4-дихлор-2-формокси-3-бутен [4–6]. Однако в обоих случаях при  $-10 \div 0^\circ$  реакция не происходила, и через 48 ч были выделены непрореагировавшие трихлорбутен и дихлорформоксидбутен. При повышении температуры до  $15^\circ$  произошло осмоление.

Синтез ДХБГП был осуществлен нами сопряженным присоединением  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  к  $\alpha$ -хлоропрену в среде диоксана или тетрагидрофурана [7].



Оказалось, что в условиях реакции происходит селективное 3,4-присоединение  $\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  к  $\alpha$ -хлоропрену с образованием ожидаемого ДХБГП. Выход ДХБГП в зависимости от условий эксперимента составляет 53–84% (табл.). В продуктах реакции присутствуют также 1,4-дихлор-3-бутен-2-ол, изомерные трихлорбутены и некоторые неидентифицированные вещества.

Таблица  
Хлорирование  $\alpha$ -хлоропрена в растворе  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  и диоксана (тетрагидрофурана)

Растворитель	Температура, $^\circ\text{C}$	Скорость подачи хлора, моль/ч	Выход ДХБГП, мол. %,
Диоксан	10	0,1	64
-	0	0,1	82
-	-10	0,1	84
-	0	0,2	72
ТГФ	-60	0,1	53

Изменение температуры реакции от  $-60$  до  $0^\circ$  мало влияет на выход ДХБГП, однако при  $10^\circ$  или при быстром пропускании в реакционную смесь хлора резко увеличивается примесь трихлоридов.

Нам не удалось выделить чистый ДХБГП по причине его неустойчивости: за 2 недели хранения при  $-10^\circ$  содержание активного кислорода в образце уменьшается от 94 до 79%, при нагревании до  $50-60^\circ$  или попытке перегонки при 1 мм рт ст пероксид интенсивно разлагается с отщеплением HCl. При попытке концентрирования ДХБГП экстракцией растворами NaOH и LiOH при  $0^\circ$  [3] произошло разложение с сильным экзотермическим эффектом и осмолением.

ДХБГП легко восстанавливается KJ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  с образованием 1,4-дихлор-3-бутен-2-ола.

### Экспериментальная часть

Чистота исходных и полученных соединений проверена по ГЖХ на приборе ЛХМ-8 с ДИП, стальные колонки  $3000 \times 3$  мм, жидкая фаза 10% апиезон L на хромосорбе W, скорость газа-носителя (гелий) 15 мл/мин, температура  $50-220^\circ$  с программированием  $12^\circ/\text{мин}$ . ИК спектры ДХБГП, 1,4-дихлор-3-бутен-2-ола получены на приборе UR-2. ПМР спектр ДХБГП получена на приборе «Varian T-60», масс-спектр — на масс-спектрометре MX 1320.

*Получение хлоропрена.* В термостатируемую 3-тубусную колбу, снабженную мешалкой, термометром и насадочной колонкой с нисходящим холодильником помещали 125 г (1 моль) 1,4-ДХБ-2, 60 г (1,5 моля) NaOH, 2,5 г дибензо-18-краун-6-эфира и перемешивали при  $130^\circ$  6 ч. Отгоняющийся при  $55^\circ$   $\alpha$ -хлоропрен сушили над  $\text{MgSO}_4$  и анализировали по ГЖХ. Получили 71 г (80%)  $\alpha$ -хлоропрена с содержанием основного вещества 98%.

*Попытка алкилирования пероксида водорода 1,3,4-трихлор-1-бутеном и 1,4-дихлор-2-формокси-3-бутеном.* 1,3,4-Трихлор-1-бутен получали по методу [4], а 1,4-дихлор-2-формокси-3-бутен — по методу [5].

В термостатируемую трехтубусную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 7,8 г (0,05 моля) 1,3,4-трихлор-1-бутена или 7,6 г (0,05 моля) 1,4-дихлор-2-формокси-3-бутена, 30 мл 80% пероксида водорода, 3 г 50% KOH (или 20 г 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и перемешивали при  $0^\circ$ . Через 48 ч изменений в составе реакционной смеси по данным ГЖХ не происходит. Исходные трихлорбутен или дихлорформоксибутен выделяли неизменными. В аналогичных опытах при  $+15^\circ$  через 4 ч произошло осмоление.

*Взаимодействие  $\alpha$ -хлоропрена с хлором и пероксидом водорода в диоксанах.* В раствор, содержащий 8,9 г (0,1 моля)  $\alpha$ -хлоропрена, 30 мл диоксана и 15 мл 80% водного раствора (0,35 моля)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при непрерывном перемешивании при  $0^\circ$  в течение 40 мин барботировали 7,1 г (0,1 моля) хлора. К реакционной смеси добавляли 100 мл охлажденной до  $0^\circ$  воды, органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали охлажденным ( $-5^\circ$ ) эфиром ( $2 \times 50$  мл), объединенные экстракты промывали 10% раствором соды ( $2 \times 100$  мл), воды ( $2 \times 100$  мл) и сушили над сульфатом магния. После испарения эфира получено 13,6 г

остатка, содержащего по йодометрическому титрованию [7, 8] 94% ДХБГП (выход 82%). Аналогично проводили опыты при  $-10$  и  $+10^\circ$ . Найдено %: С 28,51; Н 3,71; Cl 47,05.  $C_4H_6Cl_2O_2$ . Вычислено %: С 30,77; Н 3,84; Cl 45,51. Отличие элементного состава от расчетного, по-видимому, объясняется присутствием трудноотделимых примесей трихлорбутенов и неидентифицированных веществ. В ИК спектре гидропероксида поглощение при  $3400\text{ см}^{-1}$  соответствует О-Н связи, при  $1640\text{—}C=C$ , поглощения в области  $620\text{—}900\text{—}$ связи С-Cl, в области  $1440, 2600\text{—}2980\text{ см}^{-1}$ —колебаниям углеводородного скелета молекулы.

В ПМР спектрах имеются сигналы протонов (в  $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 360 м (2H,  $CH_2Cl$ ), 4,18 м (1H,  $>CHO$ ), 5,05 м (1H,  $=CH$ ), 6,23 м (1H,  $=CHCl$ ). В масс-спектре образца имеются пики молекулярных ионов ДХБГП, фрагмента  $C_4H_6Cl_2^+$  и основных побочных продуктов—трихлорбутенов.

*Взаимодействие  $\alpha$ -хлоропрена с хлором и пероксидом водорода в ТГФ при  $-60^\circ$ .* 45 мл раствора 100%  $H_2O_2$  в ТГФ (2 : 1 объемн.) охлаждали до  $-65^\circ$  и при перемешивании пропускали 7,1 г (0,1 моля) хлора. В полученный раствор при охлаждении ( $-55\div-60^\circ$ ) по каплям в течение 30 мин приливали заранее приготовленную смесь 0,1 моля  $\alpha$ -хлоропрена и ТГФ 1 : 1. Затем к реакционной смеси добавляли 100 мл охлажденной воды, органический слой отделяли. Водный слой экстрагировали охлажденным эфиром ( $2\times 50$  мл), объединенные экстракты промывали 10% раствором соды ( $2\times 100$  мл) и сушили над сульфатом магния. После испарения эфира получено 9,4 г остатка, содержащего 88% ДХБГП, выход 53% (табл.).

*Восстановление ДХБГП до 1,4-дихлор-3-бутен-2-ола.* Образец весом 0,5 г растворяли в 20 мл водно-спиртового (1 : 1) 10% раствора  $Na_2SO_3$  и оставляли на сутки. После исчезновения перекисной связи (йодометрически) растворитель испаряли, остаток экстрагировали эфиром ( $10\times 2$ ), эфир испаряли. Получено 0,31 г (66%) 1,4-дихлор-3-бутен-2-ола. В ИК спектре есть поглощение при 3400, 1640, 620—900, 1440 и 2600—2980  $см^{-1}$ . В масс-спектре образца обнаруживается пик молекулярного иона ( $M^+$  156).

#### 1,4-դիքլոր-3-բուտեն-2-զիդրոպերօքսիդի սինթեզը $\alpha$ -քլորոպրենի քլորի եւ Ջրածնի Պերօքսիդի Ջնդգործած սինթեզով

Գ. Ո. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ն. ՍԱՅԱՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՏԱՄՈՆՎԱ, Ա. Ց. ՄԱԿԱՍՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Քլորոպրենին քլորի և ջրածնի պերօքսիդի զուգորդած միացումով իրականացվել է 1,4-դիքլոր-3-բուտեն-2-հիդրոպերօքսիդի սինթեզը: Ռեակցիան գլխավորապես ընթանում է 3,4-միացմամբ՝ հիմնական արդասիքի մինչև 84 % ելքով:

# THE SYNTHESIS OF 1,4-DICHLORO-3-BUTENE-2-HYDROPEROXIDE BY CONJUGATED ADDITION OF CHLORINE AND HYDROGEN PEROXIDE TO $\alpha$ -CHLOROPRENE

G. S. GRIGORIAN, L. N. SAFARIAN, A. I. TAMOEVA,  
A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The synthesis of 1,4-dichloro-3-butene-2-hydroperoxide has been carried out by conjugated addition of chlorine and hydrogen peroxide to  $\alpha$ -chloroprene.

The reaction proceeds preferably as 3,4-addition with 84% yield of the main product.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 325.
2. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Товмасян В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Всесоюзная конф. по молекулярным перегруппировкам. Тезисы докладов. Ереван, 1985, с. 22.
3. Рахимов А. И. — Химия и технология органических перекисных соединений. М., Химия, 1979, с. 27, 29, 38.
4. Мкрян Г. М., Айрапетян Р. Х., Погосян А. А., Айвазян Э. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 4, с. 242.
5. Акопян С. К., Сарумян Е. А., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 5, с. 395.
6. Dijkstra, Mosker H. S. — J. Am. Chem. Soc., 1957, vol. 79, № 14, p. 3474.
7. Schulz M., Rieche A., Kirschke K. — Chem. Ber., 1967, Bd. 1, № 2, S. 370.
8. Mair R. D., Graupner A. J. — Anal. Chem., 1964, vol. 36, A-1, p. 194.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 12, стр. 745—749 (1987 г.)*

УДК 547.269.352.2+574.24

## ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

### XIV. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 4-АЛКОКСИБЕНЗОЛСУЛЬФОАМИДОВ

Л. А. ГРИГОРЯН, М. А. КАЛДРИКЯН, А. П. ЕНГОЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 VI 1985

Получен ряд производных сульфонамидов и -имидов и изучено их антибактериальное действие.

Табл. 2, библ. ссылок 9.

В продолжение прежних работ в области синтеза производных арилсульфоновых кислот [1], обладающих высокой биологической активностью [2—6], представлялось интересным получить сульфонамиды и имиды I и II: