

# NEW DERIVATIVES OF 2-STYRYLQUINOLINES

L. V. GYULBUDAGHIAN, I. L. ALEXANIAN and A. A. AVETISSIAN

The synthesis of 2-styryl-3-(3',3'-dichloroallyl)-4-phenylaminoquinolines and 2-dichloromethyl-4-styryl-2,3-dihydrothieno(3,2-C)quinolines starting from [2-methyl-3-(3',3'-dichloroallyl)-4-chloroquinolines has been realized.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Венкатаражан К.* — Химия синтетических красителей. Л., Госхимиздат, 1957, т. 2, 1353 с.
2. *Kamel M. M., Nasr M. E.* — Pharmazie, 1979, v. 74, № 7, с. 445.
3. *Rubstov M. V., Pershin G. N., Yanbustin M. A., Fetenskina L. A., Gurevich T. J., Novikova N. A., Milovanov S. M., Vicharenko S. A.* — Изв. Моск. ун-та. Хим.-фарм. хим., 1960, в. 2, № 2, с. 113.
4. *Урицкая М. Я., Анисимова О. С., Тубина И. С., Винокурова Т. Ю., Периш Г. Н., Москаленко Н. Ю., Гуськова Т. А., Кутчик С. Н., Стебаева Л. Ф., Соколова Н. Д., Шарова С. А., Чичерина Л. А., Яхонтов Л. Н.* — Хим.-фарм. ж., 1983, т. 17, № 11, с. 1334.
5. *Гюльбудаян Л. В., Чуладжян Э. О.* — ХГС, 1968, № 5, с. 845.
6. *Гюльбудаян Л. В., Кирамиджян К. О., Дурсарян В. Г.* — ХГС, 1970, № 7, с. 966.
7. *Гюльбудаян Л. В., Ван Нгок Хюнг, Дурсарян В. Г.* — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 254.

*Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 238—243 (1992 г.)*

УДК 628.543:661.7

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИПОХЛОРИТ-ИОНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ И АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Г. С. ГРИГОРЯН, А. А. ДИЛАНЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 20 II 1992

Разработан новый метод восстановления гипохлорит-иона в водном растворе элементарной серой или активированным углем в присутствии катализаторов межфазного переноса.

Табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Гипохлоритные сточные воды предприятий хлорной промышленности образуются в основном в производствах хлора и каустической соды [1]. В производстве хлорорганических продуктов гипохлоритные стоки образуются также при улавливании абгазов процесса сжигания хлорорганических отходов. По действующим нормативам присутствие в природных водоемах свободного хлора или гипохлорит-иона не допускается [2], поэтому разработка эффективных методов очистки воды от гипохлоритов особенно актуальна.

Сточные воды производства хлоропрена дегидрохлорированием 3,4-дихлор-1-бутена НПО «Наирит» содержат 200—270 г.л.<sup>-1</sup> хлорида, 10—30 г.л.<sup>-1</sup> гидроксида натрия и 0,1—0,4 г.л.<sup>-1</sup> растворенных и мелкодиспергированных органических загрязнений. При очистке этих стоков раствором гипохлорита натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса для окисления растворенных органических примесей [3, 4] происходит вторичное загрязнение сточных вод гипохлоритами. Традиционные методы восстановления гипохлоритов требуют расхода дорогостоящих и дефицитных реагентов, таких, как сульфид, сульфит, гипосульфит, формиат натрия, аммиак, двуокись серы и др. [1]. Сравнительно более доступными и дешевыми восстановителями являются элементарная сера и активированный уголь [1].

В данной работе мы исследовали возможность восстановления гипохлорит-иона в водном растворе при 20—105° элементарной серой и активированным углем в присутствии катализаторов межфазного переноса.

Для экспериментов использовали модельный водный раствор с содержанием 240 г.л.<sup>-1</sup> хлорида натрия, 12 г.л.<sup>-1</sup> гидроксида натрия и 2,77 г.л.<sup>-1</sup> гипохлорита натрия. Модельный раствор практически идентичен сточным водам процесса дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена, подвергнутому обработке по методу [3]. В качестве катализаторов испытывали четвертичные аммониевые соли: диметилбензил(C<sub>10</sub>—C<sub>16</sub>-алкил)аммоний хлорид (I), ди(β-оксиэтил)бензил(C<sub>16</sub>—алкил)аммоний хлорид (II), C<sub>10</sub>-алкилпиридиний хлорид (III) и краун-эфиры: 18-краун-6-эфир (IV), дибензо-18-краун-6-эфир (V) и дициклогексил-18-краун-6-эфир (VI) (табл. 1).

При температуре кипения раствора (105°) элементарная сера эффективно разрушает гипохлорит натрия. При 10-кратном молярном избытке восстановителя реакция завершается без катализатора за 4 ч, а при 2-кратном требуется добавление 1 г.л.<sup>-1</sup> катализатора (оп. 1—5).

Полное восстановление гипохлорита в растворе при 70° без катализатора не удается, а с 1 г.л.<sup>-1</sup> соединения I достигается при соотношениях сера:гипохлорит от 2 до 10 (оп. 6—9). При недостатке или отсутствии катализатора реакция протекает вяло (оп. 10, 11). Техническая сера разлагает гипохлорит эффективнее высокоочищенной, что может быть связано с присутствием следов более реакционноспособных сульфитов и сульфидов (оп. 9, 12).

При 70° катализаторы I и II имеют примерно равную активность, а катализатор III и краун-эфиры IV—VI значительно менее активны (оп. 9, 13—16).

Понижение температуры до 50° еще более замедляет реакцию, и полное разложение при 10-кратном избытке серы и содержании катализатора 1 г.л.<sup>-1</sup> достигается уже за 24 ч (оп. 18, 19). При дальнейшем снижении температуры до 20° катализируемая реакция протекает медленно, а некатализируемая практически останавливается (оп. 20, 21).

Восстановление гипохлорита натрия ( $2,77 \text{ г.л}^{-1}$ ) серой  
в присутствии катализаторов межфазного переноса

№ опыта	Температура, °С	Молярное отношение серы к гипохлориту, моль	Катализатор	Количество катализатора, $\text{г.л}^{-1}$	Время реакции, ч	Остаточная концентрация гипохлорита, $\text{г.л}^{-1}$ *
1	103	—	—	—	4	1,3
2	105	2	—	—	4	0,41
3	105	10	—	—	4	отс
4	105	2	I	0,1	4	0,41
5	105	2	I	1,0	4	отс
6	70	10	—	—	4	0,61 (0,03)
7	70	10	I	1,0	4	отс
8	70	5	I	1,0	4 (12)	1,42 (отс)
9	70	2	I	1,0	4 (12)	1,03 (отс)
10	70	2	I	0,1	4 (12)	1,51 (0,93)
11	70	2	—	—	4 (12)	2,05 (1,33)
12**	70	2	I	1,0	4 (12)	0,41 (отс)
13	70	2	II	1,0	4	0,41
14	70	2	III	1,0	4	2,03
15	70	2	IV	1,0	4	1,03
16	70	2	V	1,0	4	1,33
17	70	2	VI	1,0	4	1,23
18	50	2	I	1,0	4 (24)	1,96 (0,58)
19	50	10	I	1,0	4 (24)	0,96 (отс)
20	20	10	—	—	4 (24)	2,78 (2,75)
21	20	10	I	1,0	4 (24)	2,17 (1,24)

\* В скобках приводятся данные опытов с большим временем реакции.

\*\* Опыт с технической серой.

Из приведенных данных видно, что каталитическая восстановительная система, включающая элементарную серу и поверхностно-активные четвертичные соли аммония, может эффективно восстанавливать гипохлориты в водных растворах при температурах от 50 до 105°.

В качестве дешевого восстановителя гипохлоритов в сточных водах химической промышленности при высоких температурах (не ниже 90°) может использоваться и активированный уголь [1].

Как и в случае элементарной серы, межфазный катализатор I существенно повышает эффективность разрушения гипохлорит-иона в водном растворе активированным углем (табл. 2).

Как видно из сравнения контрольных опытов (1—3) и опытов (4—6), катализатор I при температурах 50—105° существенно увеличивает скорость и глубину разложения гипохлорита натрия в сточных водах. Наиболее эффективно восстановление гипохлорита протекает при температуре кипения раствора (105°).

Вариации соотношения активированного угля (оп. 6—9) и количества катализатора (оп. 6, 10—13) с концентрацией гипохлорита указывают на положительную корреляцию этих параметров с эффективностью разложения гипохлоритов.

Сравнение данных табл. 1 (оп. 5) и 2 (оп. 6) показывает, что активности серы и активированного угля в процессе восстановления гипохлоритов при 105° сопоставимы. Понижение температуры процесса до 50—70° меньше влияет на восстановление гипохлорита серой, чем углем. Более высокая активность системы сера—катализатор I позволяет рекомендовать ее для очистки как нагретых, так и охлажденных гипохлоритсодержащих сточных вод.

Таблица 2

Восстановление гидрохлорида натрия (2,77 г/л) активированным углем в присутствии катализатора I

№ опыта	Температура, °С	Молярное отношение актив угля к гипохлориду	Кол-во катализатора I, г·л <sup>-1</sup>	Остаточная концентрация гипохлорита натрия, г·л <sup>-1</sup>	
				4 ч	12 ч
1	30	1,0	—	2,6	2,12
2	70	1,0	—	2,07	1,39
3	105	1,0	—	0,69	0,45
4	50	1,0	1,0	2,40	1,95
5	70	1,0	1,0	1,09	0,68
6	105	1,0	1,0	0,26	отс
7	105	0,25	1,0	1,6	0,8
8	105	0,5	1,0	0,72	0,06
9	105	2,0	1,0	отс	отс
10	105	1,0	0,1	0,64	0,17
11	105	1,0	0,2	0,41	0,11
12	105	1,0	0,5	0,33	0,04
13	105	1,0	2,0	отс	отс

Следует также отметить, что в известной нам литературе по межфазному катализу, в том числе в монографиях [5—7], не встречалось сообщений о возможности использования межфазных катализаторов в реакциях с элементарными серой и углем. Можно предполагать, что активация как серы, так и угля межфазными катализаторами связана с образованием комплексов донорно-акцепторного типа на твердых поверхностях восстановителей [8].

Так как в результате очистки накопление в сточных водах сульфат- и карбонат-ионов незначительно и последние не токсичны, метод можно рекомендовать к внедрению на предприятиях хлорной и хлорорганической промышленности.

#### Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в термостатируемой колбе с магнитной мешалкой, обратным холодильником и контактным термометром.

Концентрацию гипохлорита определяли нодометрическим методом по ГОСТ 1086-76. Использовали реактивную «ос.ч.» и техническую серу, а также активированный уголь марки АГ-Н.

*Обработка гипохлоритсодержащего раствора системой сера—катализаторы I—VI.* Образец гипохлоритсодержащего раствора (50 мл), содержащий 2,77 г.л.<sup>-1</sup> активного хлора, 250 г.л.<sup>-1</sup> хлорида, 12 г.л.<sup>-1</sup> гидроксида натрия, помещали в термостатируемую колбу с магнитной мешалкой, контактным термометром и обратным холодильником. Добавляли серу в количестве 2—10 моль/моль гипохлорита (0,14—0,7 г) и катализаторы I—VI 0,1—1,0 г.л.<sup>-1</sup> (0,005—0,05 г). Колбу герметично закупоривали и быстро нагревали. Реакционную смесь перемешивали магнитной мешалкой 4—24 г при термостатировании, затем определяли остаточную концентрацию гипохлорита натрия (табл. 1).

*Обработка гипохлоритсодержащего раствора системой активированный уголь—катализатор I.* Опыты выполняли аналогично. Вместо серы брали активированный уголь в количестве 0,25—2 моль/моль гипохлорита (0,04—0,34 г) и катализатор I 0,1—2,0 г.л.<sup>-1</sup> (0,005—0,1 г) (табл. 2).

ՀԻՊՈՔԼՈՐԻՏ-ԻՈՆԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ԷԼԵՄԵՆՏԱՐ ԾՄՐՈՎ ԵՎ  
ԱԿՏԻՎԱՅՎԱԾ ԱՇԽՈՎ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅՔ-ՈՒՄ ՄԻՋՅԱԶ  
ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Ա. Ա. ԴԻԼԱՆԻԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍԻԱՆ Ե Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

*Մշակված է շրային լուծույթում հիպոքլորիտ-իոնի վերականգնման նոր մեթոդ էլեմենտար ծծմբով և ակտիվացված պծխով, միջֆազային փոխանցման կատալիզատորների ներկայությամբ:*

REDUCTION OF HYPOCHLORITE-ION IN AQUEOUS SOLUTION  
WITH ELEMENTAL SULPHUR AND ACTIVATED CARBON  
USING PHASE TRANSFER CATALYSIS

G. S. GRIGORIAN, A. A. DILANIAN, A. Ts. MALKHASSIAN  
and G. T. MARTIROSIAN

The new method of hypochlorite-ion reduction in aqueous solution with elemental sulphur and activated carbon in the presence of phase transfer catalyts has been developed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Киевский М. И., Евстратов В. Н., Семенюк В. Д. — Очистка сточных вод предприятий хлорной промышленности. М., Химия, 1978, с. 88.
2. Лазарева В. Н., Гадаскина И. Д. — Вредные вещества в промышленности. Справочник. Изд. 7, том 3. Неорганические и элементарноорганические соединения. Л., Химия, 1977, с. 608.
3. Авт. свид. 1323538 (1987), СССР/Г. С. Григорян, И. Л. Кароян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян) — Бюлл. изобр., 1987, № 26.

4. Авт. свид. 1642468 (1991), СССР/Г. С. Григорян, А. И. Тамозов, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян)—Бюлл. изобр., 1991, № 15.
5. Вебер В. А., Голель Г. В.—Межфазный катализ в органическом синтезе. М., Мир, 1989, с. 327.
6. Яковлев Л. А., Юфит С. С.—Органический синтез в двухфазных системах. М., Химия, 1982, с. 184.
7. Демлов Э., Демлов З.—Межфазный катализ. М., Мир, 1987, с. 465.
8. Реакция сорби с органическими соединениями/Под ред. М. Г. Воронкова. Новосибирск, Наука, 1979, с. 368.

Армянский химический журнал, т. XI, V, № 3—4, стр. 243—249 (1992 г.)

УДК 547.59.322.397

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА 5-АЛКЕН-4-ОЛИДОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ 4- И 5-АЛКЕНОВЫХ КИСЛОТ

А. И. СТЕПАНИАН, А. Р. МИХАЕЛЯН, Э. М. ОВИНЯН, Ш. С. БАДМИЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 23 VII 1991

Разработаны методы синтеза замещенных хлорсодержащих 4- и 5-алкеновых кислот, их хлорангидридов и 5-алкен-4-олидов. Показано, что при нагревании хлорсодержащие 4- и 5-алкеновые кислоты претерпевают стереоселективную циклизацию, образуя E-5-алкен-4-олиды.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Поиск новых, доступных путей синтеза производных 5-алкен-4-олидов представляет значительный интерес, поскольку некоторые из них входят в состав феромонов [1], другие являются полупродуктами в синтезе пиретринов [2]. Известно, что сернокислотный гидролиз эфиров 2,2,6-трихлор-4-метил-4-гексеновой кислоты (продуктов присоединения эфиров трихлоруксусной кислоты к изопренилу) приводит к 4-метил-4-винилбутанолиду [3]. Очевидно, что с практической точки зрения более удобен синтез бутанолидов, исходящий из хлорангидридов соответствующих кислот или самой кислоты. Это побудило нас исследовать реакцию радикального присоединения трихлор-ацетилхлорида и трихлоруксусной кислоты к различным сопряженным диенам. Показано, что трихлорацетилхлорид, аналогично эфирам и нитрилам трихлоруксусной кислоты [4], в присутствии каталитических количеств ионов одновалентной меди в ацетонитриле присоединяется к сопряженным диенам с образованием хлорангидридов замещенных алкеновых кислот II и VII. Отметим, что региохимия присоединения зависит как от природы, так и от положения заместителя в диене. Показано, что электронодонорная метильная группа в изопрене и электроноакцепторный атом хлора в хлоропрене одинаково влияют на региохимию присоединения, направляя первоначальную атаку радикала на конечный углерод замещенной кратной связи диена. В итоге получаются продукты 1,4-присоединения—хлорангид-