

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալշուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Ց. Թադևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալրիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Ցեռ-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Ց. Վ. Գրմայան

Ազգ. խմբագիր՝ Ա. Ա. Դավթյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Старший редактор А. А. Давтян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барикамутьян, 24



В. А. АМБАРЦУМЯН

Глубокоуважаемый ВИКТОР АМАЗАСПОВИЧ!

Отмечая юбилейную дату — 60-летие со дня Вашего рождения и 45-летие научной деятельности — армянский народ и научная общественность Советского Союза поздравляют в Вашем лице основоположника и крупнейшего представителя теоретической астрофизики

Коллективы сотрудников научных учреждений Отделения химических наук АН Армянской ССР и редакции Армянского химического журнала шлют своему Президенту сердечные поздравления со славным юбилеем и пожелания здоровья и дальнейших творческих достижений в многогранной научной и научно-организационной деятельности.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66—972

О ПАРАЛЛЕЛЬНОМ ПРОТЕКАНИИ ДВУХ РЕАКЦИЙ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА
С ТРИЭТАНОЛАМИНОМ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ
В ИНЕРТНОЙ АТМОСФЕРЕ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Б. М. СОГОМОНЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Установлено, что в инертной атмосфере скорость реакции перекись бензоила + триэтаноламин в диметилформамиде описывается уравнением: $W = k_1(A)(P)^2 + k_2(A)(P)$, когда $(A)_0 \gg (P)_0$. Скорость, относящаяся к первому члену, равна скорости, исследованной нами ранее той же реакции в присутствии воздуха; кислород полностью ингибирует вторую реакцию. В присутствии диметилформамида полимеризация винилацетата не инициируется системой перекись бензоила + триэтаноламин, что указывает на быстрый захват бензоатных радикалов молекулами растворителя.

Из наших предыдущих сообщений [1, 2] следует, что кинетика реакции перекись бензоила (ПБ) + триэтаноламин (ТЭА) коренным образом меняется, если в качестве растворителя берется диметилформамид (ДМФА). Скорость взаимодействия ПБ с ТЭА в таких растворителях, как *n*-гексан, циклогексан, бензол, винилацетат, диоксан, ацетон и пиридин, описывается одним и тем же уравнением:

$$W = k(P)^n(A)^n, \text{ где } n = 0,5 \div 1,0.$$

В ДМФА, когда имеется доступ воздуха в реакционную смесь, уравнение скорости принимает вид:

$$W = k(P)^2(A).$$

Для понимания своеобразного влияния ДМФА на кинетику реакции ПБ + ТЭА было найдено целесообразным исследовать закономерности протекания реакции в ДМФА в отсутствии кислорода.

Экспериментальная часть

Опыты велись в атмосфере азота. За скоростью реакции следили йодометрически [1].

Влияние кислорода на скорость расходования перекиси бензоила. Кинетические данные, приведенные на рисунке 1, показывают, что при проведении реакции в совершенно одинаковых условиях скорость ее значительно меньше в присутствии кислорода, чем в от-

сутствии последнего. Ввиду того, что нами была установлена [3] способность триэтаноламинного радикала поглощать кислород, изучено поглощение кислорода системой ПБ+ТЭА в ДМФА; поглощение кислорода данной системой указывало бы на промежуточное образование

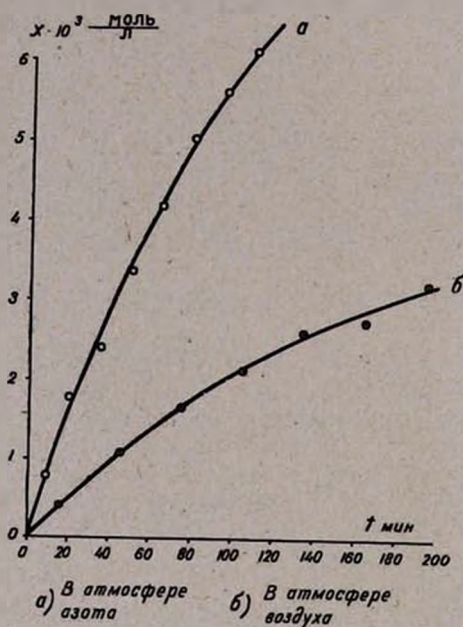


Рис. 1.

триэтаноламинного радикала. Оказалось, что до 40° при $(P)_0 = 0,01$ моль/л и $(A)_0 = 0,1$ моль/л нет заметного поглощения кислорода (аппарат Варбурга).

Данные по поглощению кислорода при 40° приведены в таблице 1.

Таблица 1

$(P)_0 = 0,01$ моль/л, $(A)_0 = 0,1$ моль/л, $t = 40^\circ$, объем реакционной смеси — 4 мл

Время, мин	11	26	34	56	87	99	121	151	184	207	218	226	279
Объем поглощенного O_2 , мл	0,98	1,30	1,74	2,60	3,26	3,47	3,91	4,67	5,21	5,43	5,64	5,86	6,73

Из данных таблицы следует, во-первых, что при 40° имеется поглощение O_2 системой ПБ + ТЭА, свидетельствующее о промежуточном образовании свободных радикалов; во-вторых, если допустить, что весь поглощенный кислород превращается в перекись (или гидроперекись), то ее количеством, по сравнению с количеством имеющейся в системе перекиси, можно полностью пренебречь (0,7%). Следовательно, йодометрически определенная нами перекись — это практически полностью ПБ.

Влияние начальных концентраций реагентов на скорость реакции изучалось вариацией исходной концентрации ПБ в интервале 0,0075—0,025 моль/л при условии $(A)_0 \gg (P)_0$ с целью облегчения обработки экспериментальных данных.

Из рисунка 2 следует, что между величинами начальных скоростей реакции и исходными концентрациями ПБ нет прямолинейной зависимости, что указывает на неприменимость уравнения типа

$$W^0 = k(A)_0^m(P)_0^n = k_1(P)_0^n \quad (1)$$

при $t = 15, 20$ и 25° .

Неприменимость (1) обусловлена тем, что либо n меняется с изменением исходной концентрации ПБ, либо скорость реакции выражается в виде суммы нескольких скоростей. Решение вопроса в первом приближении искали, выражая скорость в виде суммы двух скоростей:

$$W_{\text{сумм.}} = W_1 + W_2 \quad (2)$$

$$W_{\text{сумм.}}^0 = k_1(A)_0^n(P)_0^m + k_2(A)_0^{n_1}(P)_0^{m_1} = k'_1(P)_0^m + k'_2(P)_0^{m_1}, \quad (3)$$

где $k'_1 = k_1(A)_0^n$, $k'_2 = k_2(A)_0^{n_1}$, так как $(A)_0 \gg (P)_0$.

Экспериментальные данные удовлетворяют уравнению типа (3) только в том случае, когда $m = 2$ и $m_1 = 1$. Следовательно, (3) пишется в виде:

$$W^0 = k'_1(P)_0^2 + k'_2(P)_0 \quad \text{или} \quad W^0/(P)_0^2 = k'_1 + k'_2 \cdot 1/(P)_0. \quad (4)$$

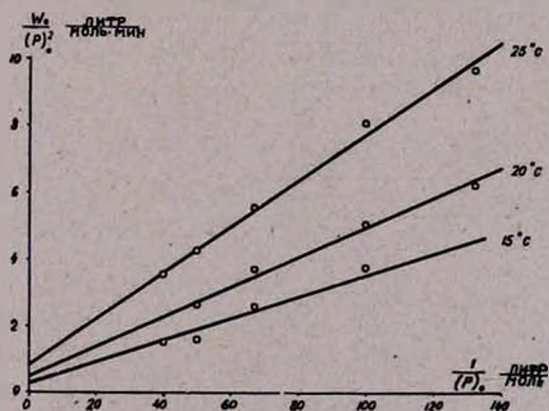


Рис. 3.

С помощью рисунка 3 можно рассчитать значения k'_1 и k'_2 при температурах 15, 20 и 25° . Данные расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

$t, ^\circ\text{C}$	$k'_1 = k_1(A)_0^n$	$k'_2 = k_2(A)_0^n$
15	0,3	$3,1 \cdot 10^{-2}$
20	0,5	$4,5 \cdot 10^{-2}$
25	0,8	$6,7 \cdot 10^{-2}$
$E_{\text{эф. ккал/моль}}$	15,6	14,0

Значения k'_1 и k'_2 , рассчитанные при различных температурах, удовлетворяют уравнению Аррениуса, что дает возможность определить эффективные энергии активации обеих реакций. Интересны значения k_1 и $E_{\text{эф.}} = 15,6$ ккал/моль.

Известно [2], что $E_{\text{эф.}}$ реакции ПБ + ТЭА в ДМФА на воздухе равна 15,2 ккал/моль. Если на основании кинетических данных, приведенных в работе [2], рассчитать величину $k_2(A)_0 = W^*_2/(P)_0^2$, где k_2 — константа скорости на воздухе, а W^*_2 — начальная скорость реакции, то как следует из таблицы 3, эта величина равна k'_1 .

Таблица 3

$t, ^\circ\text{C}$	$k_2(A)_0 = W^*_2/(P)_0^2$ [2]	$k'_1 = k_1(A)_0^n$ (из табл. 2)
15	0,32	0,31
20	0,45	0,50
25	0,69	0,80
E	15,2	15,62

Из таблицы 3 можно заключить, что $k_1 = k_2$ и $n = 1$. Следовательно, одна реакция с одинаковой скоростью протекает как на воздухе, так и в отсутствии кислорода. По-видимому, эта реакция не носит радикального характера. Если обозначить

$$W_{\text{сум.}} = W_{N_2}, \quad \text{то} \quad W^*_{N_2} = W^*_2 + k'_2(P)_0, \quad (5)$$

где $W^*_{N_2}$ — начальная скорость реакции в атмосфере азота, т. е. в отсутствии кислорода. Рассчитав значение $W^*_{N_2}$ из работы [2], подставив в (5) и отложив на оси ординат $W^*_{N_2} - W^*_2$, а на оси абсцисс $(P)_0$, получаем прямую (рис. 4) с тангенсом угла наклона, равным $k'_2 = k_2(A)_0^n$. Значения k'_2 , рассчитанные из рисунка 4, как и следовало ожидать, с большой точностью совпадают со значениями k'_2 , определенными из рисунка 3. Таким образом, зависимость k_1 и k_2 от температуры выражается уравнениями:

$$k_1 = 1,521 \cdot 10^{13} \exp(-15800/RT), \quad k_2 = 6,298 \cdot 10^9 \exp(-14000/RT).$$

Из (5) получаем:

$$W_{N_2}^{\circ} - W_{\text{св}}^{\circ} = k_2 (A)_0^2 (P)_0. \quad (6)$$

Меняя начальную концентрацию ТЭА в интервале 0,1—0,3 моль/л, определяя скорость реакции в инертной атмосфере и рассчитывая ту же скорость на воздухе, определяли порядок второй реакции по триэтаноламину. Для скорости реакции ПБ + ТЭА в ДМФА в инертной атмосфере окончательно получаем следующее выражение:

$$-\left[\frac{d(P)}{dt}\right]_{t=0} = k_1 (A)_0 (P)_0^2 + k_2 (A)_0 (P)_0. \quad (7)$$

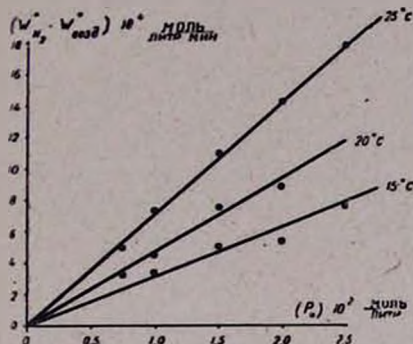


Рис. 4.

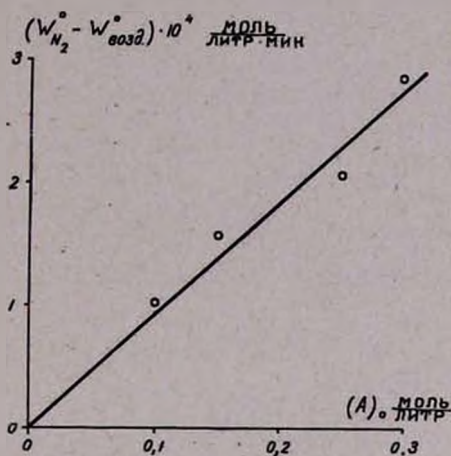


Рис. 5.

Если при проведении реакции с доступом воздуха имеется некоторое, хотя и очень малое, поглощение кислорода, но $k_2 \cdot (A)_0 \cdot (P)_0 \approx 0$, т. е. $k_2 \approx 0$, можно заключить, что второй член уравнения (7) выражает скорость реакции, протекающей по радикальному механизму и полностью ингибируемой кислородом. Таким образом, можно предположить, что между ПБ и ТЭА в ДМФА параллельно протекают 2 реакции: одна нерадикального типа ($W_{\text{нерад.}}^{\circ}$), а во второй генерируются свободные радикалы ($W_{\text{рад.}}^{\circ}$). Следовательно,

$$W_{N_2}^{\circ} = W_{\text{сумм.}}^{\circ} = W_{\text{рад.}}^{\circ} + W_{\text{нерад.}}^{\circ}. \quad (8)$$

В таблице 4 дана доля скоростей каждой из параллельных реакций в общей скорости в зависимости от исходной концентрации ПБ при $t = 20^{\circ}$.

Из данных таблицы 4 нетрудно убедиться, что в отсутствии O_2 в ДМФА реакция между ПБ и ТЭА протекает преимущественно с генерацией свободных радикалов. Однако, наши предварительные данные показали полное отсутствие инициирования полимеризации винилацетата в присутствии ДМФА вплоть до 65°C в отсутствии кислорода. Предполагался очень быстрый захват бензоатных радикалов молекулами ДМФА. Последующие данные по кинетике термического распада ПБ и ДМФА показали правдоподобность такого объяснения.

Таблица 4

$(P)_0 \cdot 10^3$ моль/л	$\frac{W_{\text{нереал.}}^{\circ}}{W_{\text{сум.}}^{\circ}} \cdot 100$	$\frac{W_{\text{раз.}}^{\circ}}{W_{\text{сум.}}^{\circ}} \cdot 100$
0,75	7,1	92,9
1,00	8,8	91,2
1,50	10,7	89,3
2,00	16,6	83,4

В действительности, при 70° ПБ закономерно расходуется в ДМФА, когда термический распад ведется в отсутствии кислорода воздуха (см. табл. 5).

Таблица 5

 $[P]_0 = 0,01$ моль/л

Время, мин	15	30	40	60	75	90	105	120
$(P-x)10^3$ моль/л	0,919	0,859	0,814	0,720	0,652	0,605	0,551	0,513

Однако, при доступе воздуха наблюдается закономерное увеличение расхода тиосульфата. Как следует из данных таблицы 6, количество йодометрически определяемой перекиси по ходу процесса увеличивается.

Таблица 6

 $(P)_0 = 0,02$ моль/л $t = 60^\circ$

Время, мин	0	5	10	15	35	55	75	95	115	135
$(P-x) \cdot 10^3$ моль/л	2,00	2,02	2,04	2,07	2,12	2,18	2,25	2,34	2,36	2,44

Такое явление можно объяснить только тем, что на каждый моль распавшейся ПБ образуется больше одного моля новой перекиси (или гидроперекиси). Последнее уже предполагает непосредственное взаимодействие бензоатных (или фенильных) радикалов с молекулами ДМФА.

ԻՆԵՐՏ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ
ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԵՐԿՈՒ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ
ՉՈՒԳԱՀԵՌ ԸՆԹԱՆԱԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲՆՅԱՆԻՑԱՆ, Բ. Մ. ՍՈՂՈՄՈՆՅԱՆ և Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա Մ փ ո փ ո լ Մ

Ցույց է տրված, որ դիմեթիլֆորմամիդում (ԴՄՖԱ) օդի թթվածնի բացակայությամբ բենզոնիլի պերօքսիդ (ԲՊ) + տրիէթանոլամին (ՏէԱ) ռեակցիայի արագությունն արտահայտվում է $W = k_1(P)^2(A) + k_2(PkA)$ հավասարումով: Հավասարման առաջին անդամն օդում ընթացող ԲՊ—ՏէԱ ռեակցիայի արագության արտահայտությունն է: Այդ հավասարումով բնութագրվող ռեակցիան ոչ ռադիկալային բնույթ ունի և ընթանում է միևնույն արագությամբ թե՛ թթվածնի ներկայությամբ, և թե՛ նրա բացակայությամբ: Նրկրորդ անդամով բնութագրվող ռեակցիան ռադիկալային բնույթ ունի և կանխվում է թթվածնի ներկայությամբ: Չափված է ԲՊ + ՏէԱ + ԴՄՖԱ սխտեմում թթվածնի կլանման արագությունը և նրա կլանված քանակությունը: Ցույց է տրված, որ լուծիչը՝ դիմեթիլֆորմամիդը, մասնակցում է ռեակցիայի քիմիական տարրական ակտին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН АрмССР, 34, 201 (1962).
2. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 391 (1966).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, ДАН АрмССР, 39, № 1, 35 (1964).

КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ КИСЛОРОДА СИСТЕМОЙ ПЕРСУЛЬФАТ + БЕНЗИЛАМИН В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. М. БЕИЛЕРЯН, М. Г. ГЕВОРКЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Изучена кинетика поглощения кислорода системой персульфат + бензиламин в водных растворах. Установлено, что в отличие от систем персульфат + третичные аминоспирты, при наличии в реакционной среде избытка бензиламина или персульфата нет обратного выделения кислорода. Скорость поглощения кислорода описывается уравнением:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{k'}{k'' + (O_2)} (A)(P).$$

Эффективная энергия активации 16,13 ккал/моль.

В первой работе [1] этой серии было показано, что кислород воздуха сильно искажает кинетику реакции персульфат (P) + бензиламин (A), причем по ходу реакции образуется йодометрически титруемая перекись в количестве, почти эквивалентном распавшемуся персульфату. По этой причине дальнейшие исследования кинетики взаимодействия персульфата с бензиламином велись в отсутствии кислорода. Было показано, что кинетика реакции бензиламина с персульфатом в водных растворах существенно отличается от кинетики реакции того же амина с перекисью бензоила в бензоле [2]. Самый факт влияния кислорода на реакцию бензиламина с персульфатом в водных растворах указывает на промежуточное образование активных частиц, поглощающих кислород. Для установления природы этих частиц и роли их в разворачивании реакции бензиламин + персульфат нужно было изучить кинетику поглощения кислорода реагирующей системой. В настоящей статье изложены результаты этого исследования.

Экспериментальная часть

Скорость поглощения кислорода определялась с помощью аппарата Варбурга. Влияние концентрации реагентов изучалось при 35°. На рисунке 1 приведены кинетические кривые, позволяющие определить зависимость скорости поглощения кислорода от начальных концентраций персульфата при избытке бензиламина и $(A)_0 = \text{const}$. Рисунок 2 показывает, что с увеличением начальной концентрации бензиламина скорость поглощения кислорода также увеличивается при $(P)_0 = \text{const}$.

Сравнение зависимости начальных скоростей от начальных концентраций бензиламина и персульфата, а также применение метода Вант-Гоффа приводят к заключению, что скорость поглощения кислорода — первого порядка по персульфату и по бензиламину.

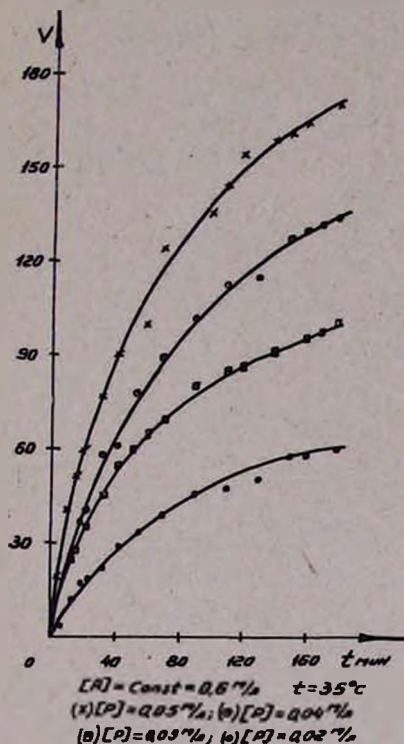


Рис. 1.

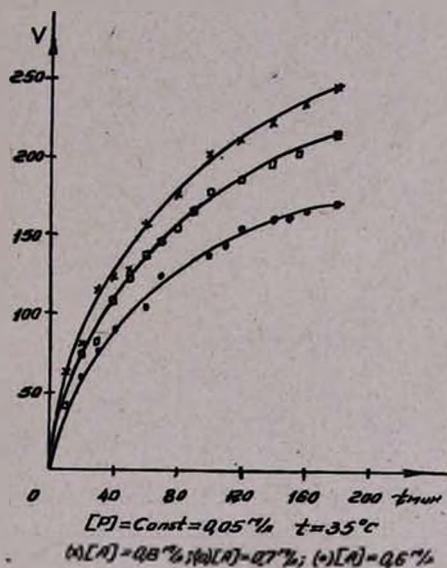


Рис. 2.

Для установления влияния концентрации кислорода на скорость его поглощения системой персульфат + бензиламин изменялось парциальное давление кислорода над раствором от ~ 136 мм (воздух) до 680 мм рт. ст. (чистый кислород). Поскольку концентрация растворенного кислорода прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором, в условиях наших опытов она менялась почти пятикратно.

Из рисунка 3 следует, что с увеличением концентрации кислорода в растворе (в 5 раз) скорость его поглощения уменьшается. Зависимость скорости поглощения кислорода от его концентрации выражается соотношением: $W \sim 1/(O_2)^n$, где $0 < n < 1$.

Изучено также влияние температуры на скорость поглощения кислорода системой персульфат + бензиламин. Кинетические кривые приведены на рисунке 4, из которого следует, что в интервале $20\text{--}35^\circ\text{C}$ скорость поглощения кислорода увеличивается с повышением темпе-

ратуры. Эффективная энергия активации процесса поглощения кислорода — 16,13 ккал/моль.

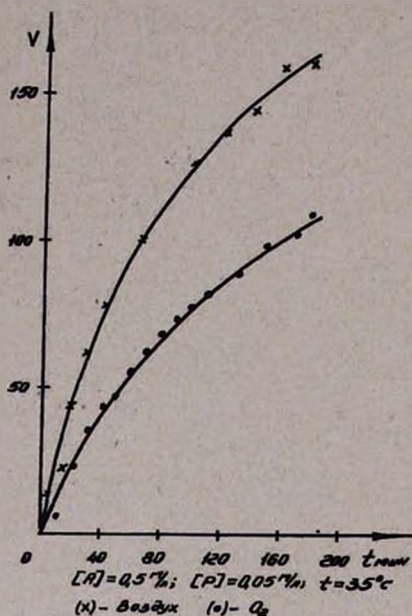


Рис. 3.

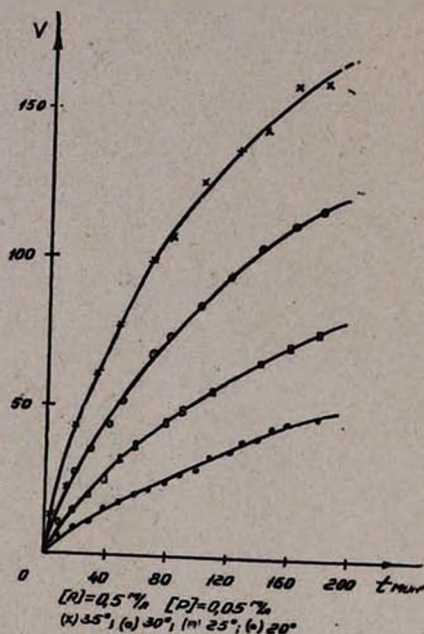


Рис. 4.

Обсуждение результатов

Из полученных кинетических данных следует, что скорость поглощения кислорода можно выразить уравнениями:

$$W = \frac{k_1}{(O_2)^n} (A) (P) \quad (1)$$

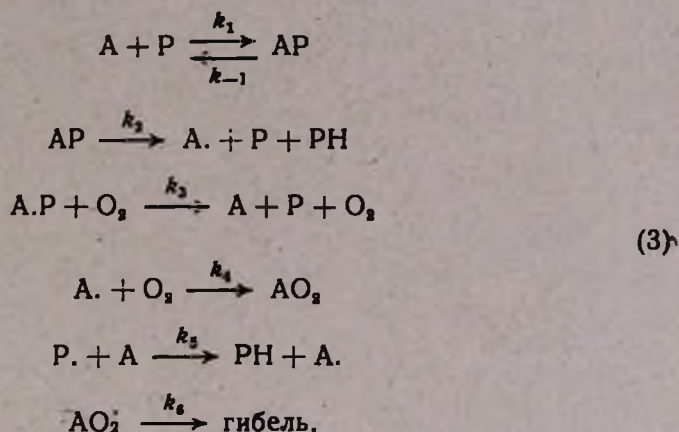
или

$$W = \frac{k_2}{a + O_2} (A) (P), \quad (2)$$

где (O₂) относится к кислороду, растворенному в реакционной среде.

Более вероятным является уравнение (2) потому, что, во-первых, трудно представить дробный отрицательный порядок ($n \approx 0,3$), во-вторых, трудно предложить механизм, приводящий к дробному порядку только по кислороду и первому как по амину, так и по персульфату. Отрицательный порядок по кислороду говорит о том, что кислород вообще подавляет образование свободных бензиламинных радикалов, вероятных первоначальных частиц, способных поглощать кислород.

Из некоторых обсужденных кинетических схем только следующая приводит к результату, соответствующему экспериментально установленной закономерности:



(В акте (3) предполагается, что кислород, внедряясь в комплекс AP, способствует распаду последнего в сторону образования исходных веществ).

Из этой схемы следует, что

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k_4(A.)(O_2). \tag{4}$$

Для определения концентрации свободных аминных радикалов можно воспользоваться методом стационарных концентраций:

$$\frac{d(A.)}{dt} = k_2(AP) - k_4(A.)(O_2) + k_5(P.)(A) = 0, \tag{5}$$

$$\frac{d(P.)}{dt} = k_2(AP) - k_5(P.)(A) = 0.$$

Из уравнений (5) следует, что

$$k_4(A.)(O_2) = 2k_2(AP). \tag{6}$$

Подставляя (6) в (4), получим:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k_4(A.)(O_2) = 2k_2(AP). \tag{7}$$

Стационарная концентрация промежуточного комплекса амин—перекись определяется из схемы (3):

$$\frac{d(AP)}{dt} = k_1(A)(P) - [k_{-1} + k_2 + k_3(O_2)](AP) = 0, \tag{8}$$

откуда:

$$(AP) = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2) + k_3(O_2)} (A)(P). \tag{9}$$

Подставляя (9) в (7), получим:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{2k_1k_2}{(k_{-1} + k_2) + k_2(O_2)} (A)(P) = \frac{k'}{k'' + (O_2)} (A)(P), \quad (10)$$

где

$$k' = \frac{2k_1k_2}{k_2} \quad \text{и} \quad k'' = \frac{k_{-1} + k_2}{k_2}.$$

Кроме того, что схема (3) приводит к приемлемому результату, надо учесть еще следующие обстоятельства. Количество образовавшегося радикала AO_2 почти эквивалентно количеству распавшегося персульфата. Из этой схемы не следует также взаимодействие AO_2 — радикала с персульфатом или амином с обратным выделением кислорода, что нами наблюдалось в случае поглощения кислорода системами персульфат + третичные аминспирты [2].

Ереванский государственный университет,
кафедра физической химии

Поступило 28 IV 1967

ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՊԵՐՍՈՒԼՅԱՏ + ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆ ՍԻՍՏԵՄԻ ԹԹՎԱԾԻՆ ԿԼԱՆԵԼՈՒ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Մ. Գ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր առաջին հաղորդման մեջ ցույց էր տրված, որ ջրային լուծույթներում պերսուլֆատ + բենզիլամին ռեակցիայի ընթացքում թթվածնի ներկայությամբ առաջանում է պերսուլֆատի քայքայված քանակին մոտավորապես համարժեք նոր օքսիդիչ: Անհրաժեշտ համարվեց ուսումնասիրել հիշյալ սիստեմի թթվածին կլանելու կինետիկան: Ռեակցիան օդում և մաքուր թթվածնի մթնոլորտում կատարելիս թթվածնի կլանման արագությունը որոշելով պարզվել է, որ լուծույթի վրա թթվածնի պարցիալ ճնշման մեծացման հետ նվազում է թթվածնի կլանման արագությունը: Վերջինս արտահայտվում է հետևյալ փորձական հավասարումով՝

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{k'}{k'' + (O_2)} (A)(P),$$

որտեղ O_2 -ը ռեակցիոն խառնուրդում լուծված թթվածնի կոնցենտրացիան է: Պրոցեսի էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան 16,13 կկալ/մոլ է:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 21, 365 (1968).
2. Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 19, 128, 828 (1966).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.941.7+547.333

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ
 СОЕДИНЕНИЙ

V. ГИДРИРОВАНИЕ АМИНОВ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА
 НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Г. В. МОВСИСЯН и Л. С. АВАКЯН

В каталитической „утке“ с замером потенциала катализатора при 685 мм рт. ст. и 20° изучена кинетика гидрирования на Pd/CaCO_3 (5% Pd) 1-диметиламинобутин-2, 1-диметиламинобутин-2-ола-4 и 3-метил-3-диметиламинобутин-1. В чистом этаноле или его водных растворах указанные амины превращаются в соответствующие предельные соединения, в растворах КОН или ацетата цинка—в этиленовые производные. Во всех случаях тройная связь гидрируется со значительно большей скоростью, чем двойная.

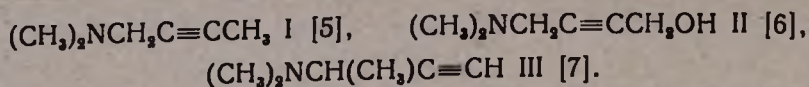
Известно, что палладиевые катализаторы проявляют большую селективность при гидрировании различных классов ацетиленовых соединений [1]. Интересно было это свойство палладиевых катализаторов использовать при гидрировании некоторых аминопроизводных ацетиленового ряда.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по гидрированию некоторых аминов ацетиленового ряда на катализаторе Pd/CaCO_3 (5% Pd).

Имеется всего лишь несколько публикаций по каталитическому гидрированию аминопроизводных ацетиленового ряда на различных катализаторах. При гидрировании аминокэфиров, у которых эфирная группа находится в α -положении по отношению к тройной связи, на катализаторе Ni-Ренея происходит полный гидрогенолиз по эфирной связи [2]. Гидрогенолиз $-\text{C}\equiv\text{N}$ связи происходит при гидрировании на платиновом катализаторе [3]. При гидрировании аминов ацетиленового ряда на Pd/CaCO_3 или Pd/C удается получить соответствующие этиленовые амины и избежать гидрогенолиза [4].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В статических условиях (в „утке“) при 20° изучалось гидрирование следующих аминоксоединений ацетиленового ряда: 1-диметиламинобутин-2 (I), 1-диметиламинобутин-2-ол-4 (II), 3-метил-3-диметиламинобутин-1 (III), по гидрированию которых в литературе нет данных.



Эти соединения подобраны таким образом, чтобы найти связь между строением аминокетенов и их поведением при гидрировании (положение тройной связи и функциональных групп по отношению к ацетиленовой и др.).

Конструкция „утки“ позволяла наряду с изучением кинетики процесса по скорости поглощения водорода проводить также потенциометрическое исследование состояния катализатора [8]. Методика проведения экспериментов подробно описана ранее [1].

Опыты проводились в воде, 96%-ном и 50%-ном этаноле, в водных и спиртовых растворах едкого кали. Условия гидрирования были подобраны так, чтобы реакция протекала в кинетической области; независимость скорости реакции от интенсивности перемешивания и прямо пропорциональная зависимость ее от количества катализатора являются доказательством протекания реакции в кинетической области.

Исследования показали, что скорость гидрирования вышеперечисленных аминов при 800 кач/мин и выше становится постоянной, не зависящей от интенсивности перемешивания. При этом, с увеличением количества катализатора скорость гидрирования растет прямо пропорционально (рис. 1), а с уменьшением его уменьшается количество поглощенного водорода (рис. 2). Так, если при гидрировании 1-диметиламинобутин-2 на 0,20 г катализатора поглощается 1,95 моля водорода, то на 0,10 и 0,05 г катализатора поглощается 1,12 и 0,48 моля, соответственно. Последнее, по-видимому, объясняется отравлением катализатора гидрируемым и промежуточными соединениями, а также продуктом реакции. Это предположение подтверждается данными рисунков 3 и 4; при меньших количествах аминов их можно гидрировать до предельного соединения даже на 0,10 г катализатора.

Таким образом, из полученных результатов видно, что при правильном подборе количества катализатора Pd/CaCO₃ вышеперечисленные амины можно гидрировать до соответствующих предельных аминов, без каких-либо побочных реакций.

Вторая серия опытов проведена с целью подбора условий избирательного гидрирования указанных аминов до соответствующих аминов этиленового ряда. К решению этого вопроса мы подошли двумя путями: а) изменением pH среды (известно, что с ростом pH среды увеличивается энергия связи Pd—H [9], и, соответственно, селективность действия катализатора); б) модификацией палладиевого катализатора ацетатом цинка (ранее, на примере гидрирования диметилэтилкарбинола было показано, что специфическая адсорбция ионов цинка на Pd/CaCO₃ приводит к резкому увеличению селективности катализатора [10]).

Результаты гидрирования 1-диметиламинобутин-2 (I) приведены на рисунках 1, 2, 3. На кинетических кривых после поглощения одного моля водорода во всех случаях наблюдается перелом. При этом скорость гидрирования уменьшается в ряду: 96%-ный этанол > 20%-ный этанол > 0,11 н КОН в 20%-ном этаноле > 0,0044 н $Zn(CH_3COO)_2$ в 20%-ном этаноле. Это, по-видимому, объясняется тем, что по мере разбавления спирта водой или добавлением КОН увеличивается адсорбция амина на поверхности катализатора, что нарушает соотношение между реагирующими компонентами. Из рисунка 3 видно, что с увеличением концентрации КОН, и, следовательно, pH среды, происходит уменьшение количества поглощенного водорода (кривые 2—6). В 0,11 н КОН в 20%-ном этаноле после поглощения одного моля водорода реакция самопроизвольно останавливается (кривые 4 и 5). Незначительное повышение концентрации КОН от вышеуказанной (до 0,14 н) приводит к подавлению гидрирования даже тройной связи; поглощается всего лишь 0,63 моля водорода (кривая 6).

Полученные данные свидетельствуют о том, что энергия связи $Pd-H$ для избирательного гидрирования тройной связи до двойной принимает оптимальное значение при pH-среды, создаваемым 0,11 н КОН.

Из рисунка 3 (кривая 7) видно, что (I) селективно гидрируется также в 0,0044 н растворе ацетата цинка. Однако, в этом случае скорость гидрирования сильно падает, составляя в среднем всего лишь 2 мл H_2 /мин. Это объясняется затруднением возобновления водорода через стадию $H_{ads} \rightarrow H_{des}$ вследствие специфической адсорбции цинка на палладии [10].

Замер потенциала катализатора показал, что в 50%-ном этаноле тройная связь в (I) гидрируется при минимальном смещении потенциала в катодную сторону на 230 мВ. Затем потенциал по ходу процесса медленно повышается и после присоединения двух молей водорода становится значительно выше обратимого. Последнее, по-видимому, объясняется увеличением pH среды, создаваемым аминоксоединением.

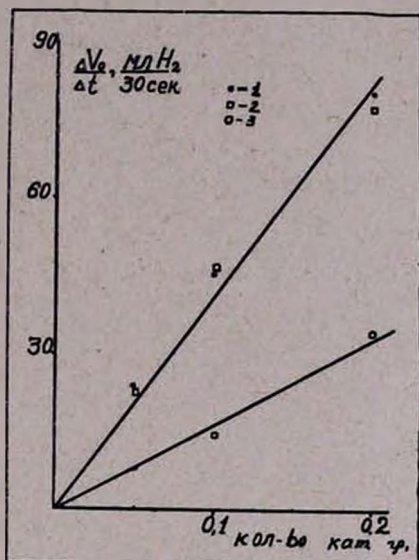


Рис. 1. Влияние количества катализатора на скорость гидрирования аминов при 20°. Условия: амин — 0,40 г, растворитель 96%-ный этанол — 25 мл. 1 — 1-диметиламинобутин-2; 2 — 3-метил-3-диметиламинобутин-1; 3 — 1-диметиламинобутин-2-ол-4.

В литературе имеется весьма мало данных о зависимости скорости реакции гидрирования аминов ацетиленового ряда в жидкой фазе от их химического строения, а по условиям селективного гидрирования данные вообще отсутствуют.

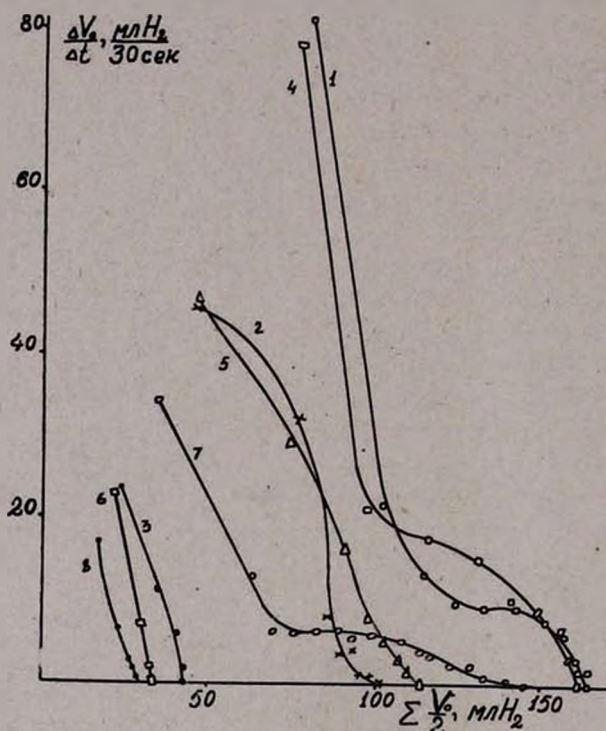


Рис. 2. Влияние количества катализатора на скорость реакции и количество поглощенного водорода при 20°. Условия: амин — 0,40 г, растворитель — 96%-ный этанол — 25 мл. 1, 2, 3 — гидрирование 1-диметиламинобутин-2. Pd/CaCO₃: 1 — 0,20 г, 2 — 0,10 г, 3 — 0,05 г. 4, 5, 6 — гидрирование 3-метил-3-диметиламинобутин-1. Pd/CaCO₃: 4 — 0,20 г, 5 — 0,10 г, 6 — 0,05 г, 7, 8 — гидрирование 1-диметиламинобутин-2-ола-4. Pd/CaCO₃: 7 — 0,20 г, 8 — 0,10 г.

Изучение реакции гидрирования 1-диметиламинобутин-2-ола-4 в различных средах (рис. 1, 2, 4) показало, что замена атома водорода в молекуле 1-диметиламинобутин-2 группой OH практически не влияет на скорость реакции гидрирования. Если I в 96%-ном этиловом спирте гидрируется с максимальной скоростью 102 мл H₂/мин (тройная связь), то II гидрируется со скоростью 50,5 мл H₂/мин, т. е. скорость реакции падает в 2 раза. Приблизительно такая же разница наблюдается в скоростях гидрирования образовавшихся этиловых соединений.

Замена одного атома водорода OH-группой в одинаковых условиях влияет также на общее количество поглощенного водорода.

При гидрировании 0,40 г I на 0,10 г катализатора поглощается 1,12 моля водорода, в то время как при гидрировании такого же количества II поглощается всего лишь 0,34 моля.

Введение в молекулу ОН-группы сильно сказывается и на условиях селективного гидрирования. Из рисунка 4 (кривые 5 и 6) видно, что при гидрировании II в 0,84 н спиртовом растворе после поглощения одного моля водорода реакция самопроизвольно останавливается, а в 0,0022 н растворе ацетата цинка поглощается всего 11 мл водорода. Из этих данных ясно видно, что при гидрировании ацетиленового аминспирта требуются более жесткие условия.

Потенциометрический контроль состояния катализатора показал, что наличие в молекуле ацетиленового амина гидроксильной группы не влияет на величину смещения потенциала; II гидрируется при максимальном смещении потенциала на 240 мв в катодную сторону. По мере гидрирования двойной связи потенциал становится все более катодным. Это свидетельствует о том, что наличие в молекуле ацетиленового соединения ОН-группы, наряду с аминной, не влияет на его адсорбцию на поверхности катализатора, и в обоих случаях лимитирующей стадией процесса является активация водорода.

Очень интересные результаты были получены при гидрировании 3-метил-3-диметиламинобутина-1. Результаты опытов приведены на рисунках 1, 2 и 5. Из этих данных видно, что тройная связь амина гидрируется со значительно большей скоростью, чем двойная. Если тройная связь в 50%-ном этаноле гидрируется со скоростью 28 мл H_2 /мин, то двойная — 10,5 мл H_2 /мин (рис. 5, кривая 1).

Сопоставляя полученные данные с данными по гидрированию диметилэтинилкарбинола, мы пришли к выводу, что замена ОН-группы на $(CH_3)_2N$ -группу практически не влияет на скорость гидрирования, но сильно влияет на характер кинетической кривой. При гидрировании диметилэтинилкарбинола после поглощения одного моля водорода скорость реакции увеличивается в 1,3 раза, а при гидрировании III, наоборот, двойная связь, по сравнению

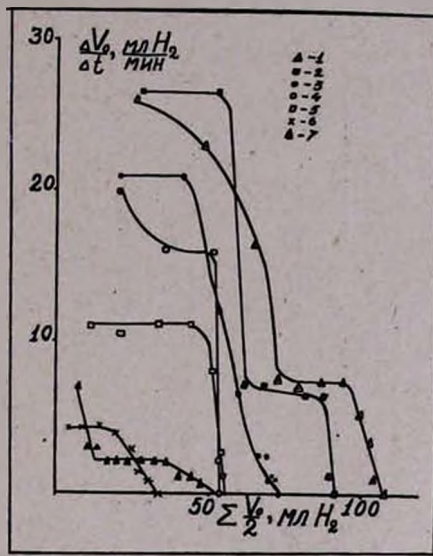


Рис. 3. Гидрирование 1-диметиламинобутина-2 на $Pd/CaCO_3$ в различных средах при 20°. Условия: амин—0,269 г, растворитель — 25 мл, $Pd/CaCO_3$: 1, 2, 3, 4—0,10 г, 5, 6—0,05 г, 7—0,40 г. 1—гидрирование в 20%-ном этаноле; 2—0,028 н КОН в 20%-ном этаноле; 3—0,085 н КОН в 20%-ном этаноле; 4, 5—0,11 н КОН в 20%-ном этаноле; 6—0,14 н КОН в 20%-ном этаноле; 7—0,0044 н $Zn(CH_3COO)_2$ в 20%-ном этаноле.

с тройной, гидрируется почти в 3,0 раза медленнее. При этом в обоих случаях реакция имеет нулевой порядок по непредельному соединению. Замена группы OH на $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группу в диметилэтинилкарбиноле сильно сказывается также на условиях селективного гидрирования. Из рисунка 5 (кривая 4) видно, что при гидрировании III в 0,0033 н растворе ацетата цинка (в 50%-ном этаноле) после поглощения одного моля водорода реакция практически останавливается.

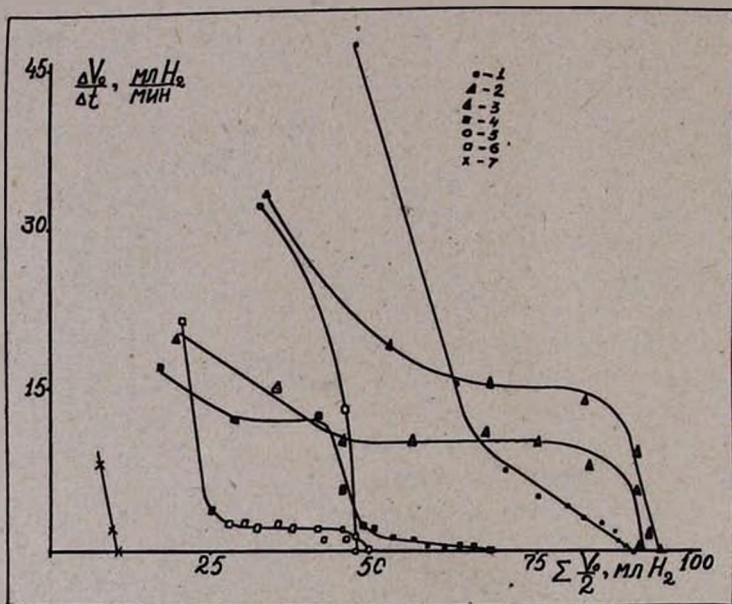


Рис. 4. Гидрирование 1-диметиламинобутин-2-ола-4 на Pd/CaCO_3 в различных средах при 20° . Условия: амин—0,246 г, растворитель — 25 мл, Pd/CaCO_3 — 0,20 (2—0,30 г). 1—96%-ный этанол; 2, 3—20%-ный этанол; 4—0,28 н KOH в 20%-ном этаноле; 5—0,84 н KOH в 80%-ном этаноле; 6—0,84 н KOH в 20%-ном этаноле; 7—0,0022 н $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 20%-ном этаноле.

При этом скорость реакции составляет 8,0 мл H_2 /мин, против 27,5 в 50%-ном этаноле. Как показали Сокольский и Закумбаева [10], диметилэтинилкарбинол гидрируется селективно в 0,01—1 н растворе сульфата цинка; следовательно, замена группы OH на $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -группу приводит к селективному гидрированию в более разбавленных растворах, причем увеличение концентраций ZnSO_4 в интервале 0,01—1 н увеличивает скорость гидрирования тройной связи диметилэтинилкарбинола, а в случае III самое незначительное увеличение ацетата цинка сверх оптимального приводит к резкому снижению скорости реакции. При концентрации ацетата цинка 0,0035 н, взамен 0,0033 н, реакция почти полностью подавляется (рис. 5, кривая 5). Расход водорода составляет всего 0,5 моля.

Сильное падение активности катализатора в случае замены OH-группы на $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -группу объясняется повышением pH среды и,

следовательно, увеличением энергии связи Pd—H. Об этом свидетельствует замер потенциала катализатора: в первой половине процесса потенциал смещается в анодную сторону на 70—80 мв (против 220 мв

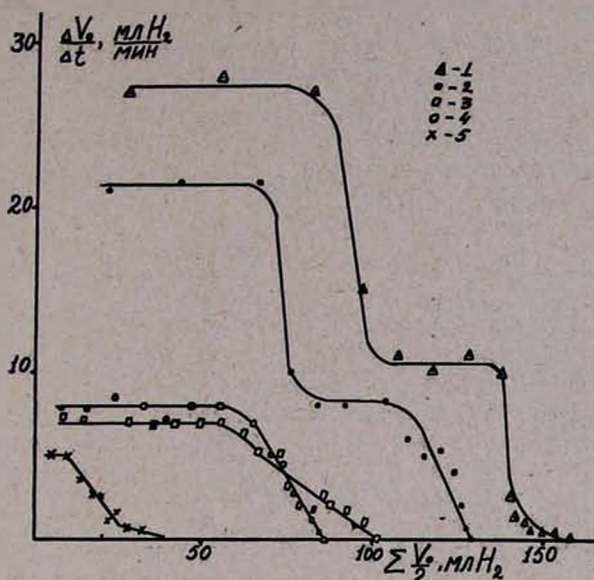


Рис. 5. Гидрирование 3-метил-3-диметиламинобутина-1 на Pd/CaCO_3 в различных средах при 20°. Условия: амин — 0,40 г, растворитель — 25 мл, Pd/CaCO_3 — 0,20 г. 1 — 50%-ный этанол; 2 — 0,085 н KOH в 20%-ном этаноле; 3 — 0,0027 н $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 50%-ном этаноле; 4 — 0,0033 н $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 50%-ном этаноле; 5 — 0,0035 н $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в 50%-ном этаноле.

в случае диметилэтинилкарбинола), по мере гидрирования двойной связи потенциал отклоняется в катодную сторону и в конце процесса становится значительно катоднее от обратимого водородного потенциала.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 30 VI 1967

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ:

Վ. ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈՒՄ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԿԱՅԱԻՋԱՑՈՐՆԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄ

Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ, Հ. Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Լ. Ս. ԱՎԳՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ն ի մ

Ստատիկ պայմաններում ռառամնասիրվել է 1-դիմեթիլամինաբուտին-2-ի, 1-դիմեթիլամինաբուտին-2-օլ-4-ի և 3-մեթիլ-3-դիմեթիլամինաբուտին-1-ի

հիդրոլիզ Pd/CaCO_3 կատալիզատորի վրա, 20° -ում և մթնոլորտային ճնշման պայմաններում: Իբրև լուծիչ օգտագործվել են $20-96\%$ -անոց էթիլային ալկոհոլ, կալիումի հիդրօքսիդի և ցինկի աքետատի լուծույթներ:

Ցույց է տրված, որ էթիլային ալկոհոլում վերը նշված ամինները հիդրվում են մինչև համապատասխան հազեցած ամիններ, իսկ կալիումի հիդրօքսիդի և ցինկի աքետատի լուծույթներում՝ մինչև էթիլենային միացություն: Վերջին դեպքում ռեակցիայի արագությունը խիստ փոքր է:

Հիդրման պրոցեսի կինետիկայի ուսումնասիրմանը զուգընթաց պոտենցիոմետրիկ եղանակով կատարվել է նաև հիդրման ընթացքում կատալիզատորի վիճակի ուսումնասիրություն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. С. Залькинд, ЖРФХО, 45, 1875 (1913); 47, 2045 (1915); 50, 23 (1918). И. Н. Назаров, В. Н. Ракчеева, В. Я. Райгородская, И. Н. Азербеев, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 305. Г. В. Мовсисян, Н. Ф. Носкова, Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 613 (1967). Д. В. Соколовский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1962.
2. J. Marszak, A. Marszak-Fleury, C. r., 226, 1289 (1948).
3. J. Marszak, Bull. Soc. Chim. France, 20, 386 (1953).
4. H. P. W. Hugill, J. D. Rose, J. Chem. Soc., 1950, 335.
5. А. Т. Бабалян, А. Г. Терзян, ДАН АрмССР, 9, 105 (1948).
6. L. Jennine, A. Marszak-Fleury, C. r., 250, 1086 (1960).
7. G. F. Hennlon, K. W. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2142 (1957).
8. Д. В. Соколовский, В. А. Друзь, ДАН СССР, 73, 949 (1950).
9. С. М. Решетников, А. М. Сокольская, Д. В. Соколовский, ДАН СССР, 168, 629 (1966); С. М. Решетников, А. М. Сокольская, Кин. и кат., 7, 279 (1966); V. Foresti, Gazz. chim. Ital., 66, 455 (1936).
10. Г. Д. Закумбаева, Д. В. Соколовский, Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, 17, 22 (1967).

ХИМИЯ ВИНЛАЦЕТИЛЕНА

ЛХХХІІІ. ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ КИСЛОТ, АЦЕТАТОВ И ЭФИРОВ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

С. А. МЕЛКОНЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН, В. Н. ЖАМАГОРЦЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Методом тонкослойной хроматографии с незакрепленным слоем окиси алюминия разделены ацетиленовые кислоты, ацетаты и эфиры винилэтинилкарбинолов различного строения.

Показано, что при окислении эфиров винилацетиленовых карбинолов перекисью водорода в уксусной кислоте, наряду с ожидаемой ацетиленовой кислотой образуются также соответствующие ацетаты.

Приведены значения R_F 18 ацетиленовых и винилацетиленовых соединений.

Обычно разделение непредельных соединений методом тонкослойной хроматографии осуществляется на слоях силикагель—гипс или кизельгур—гипс, импрегнированных различными жидкими фазами: силиконовым маслом, полиэтиленгликолем с нитратом серебра, керосином и т. д. [1]. Иногда применяется гидрирование, бромирование или окисление этих соединений непосредственно на хроматографической пластинке [2]. Эти методы довольно трудоемки, требуют много времени, и, что очень нежелательно, исходные непредельные соединения не могут быть регенерированы.

В последнее время для разделения и идентификации ненасыщенных соединений был применен метод тонкослойной хроматографии с незакрепленным слоем окиси алюминия [3]. В предыдущих работах [4, 5] нами были показаны аналитические и препаративные возможности данного метода при исследовании различных соединений непредельного ряда.

В продолжение этих работ в настоящей статье рассматривается хроматографическое поведение некоторых ацетиленовых кислот, ацетатов и эфиров винилацетиленовых карбинолов на тонком незакрепленном слое окиси алюминия. Значения R_F этих соединений приведены в таблицах 1, 2 и 3. Величины R_F ацетиленовых кислот (табл. 1) несколько отличаются друг от друга в зависимости от строения кислот, что позволяет осуществить качественное и количественное разделение данных кислот.

Как видно из таблицы 2, в отличие от ацетиленовых кислот ацетаты, содержащие тройную связь, имеют почти одинаковые значения R_F .

Таблица 1

Значение R_F ацетиленовых кислот
 $ROCR'R''C \equiv CCOOH$

R	R'	R''	R_F
CH ₃	H	H	0,40
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0,51
CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,43
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	0,49
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0,47
C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	0,54

Таблица 2

Значение R_F ацетатов
 $ROCR'R''C \equiv CC(CH_3)(OCOCH_3)CH_2OH$

R	R'	R''	R_F
CH ₃	H	H	0,22
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	0,26
CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,24
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	0,27
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0,26
C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	0,27

То же самое наблюдается при рассмотрении значений величин R_F эфиров соответствующих винилацетиленовых карбинолов (табл. 3).

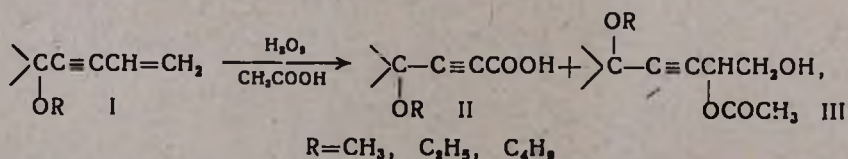
Таблица 3

Значение R_F эфиров винилацетиленовых
карбинолов $CH_2=CHC \equiv CCRR'OR''$

R	R'	R''	R_F
H	H	CH ₃	0,62
H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	0,67
CH ₃	CH ₃	CH ₃	0,68
CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	0,64
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	0,64
CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	0,68

Величины R_F этих трех систем значительно отличаются между собой (табл. 1, 2 и 3); это обстоятельство дает возможность успешно разделить данные соединения при их совместном присутствии в реакционной смеси.

Ранее нами было показано [6], что при окислении эфиров винилацетиленовых карбинолов перекисью водорода в уксусной кислоте получают ацетиленовые кислоты. Предполагалось, что наряду с кислотами, в условиях реакции, образуются также соответствующие ацетаты по следующей схеме:



Хроматографическое исследование показало, что реакционная смесь состоит из непрореагировавшего исходного эфира винилацетиленового карбинола I, ацетиленовой кислоты II и ацетата III.

Экспериментальная часть

Работа проводилась по ранее описанному методу [5], на стеклянной пластинке размером $13,5 \times 18,0$ см, в тонком, незакрепленном слое окиси алюминия для хроматографии II степени активности. Применялась система растворителей эфир—бензол—уксусная кислота (1:1:0,5). Проявление хроматограмм проводилось парами йода.

Препаративное разделение компонентов реакционной смеси осуществлялось нанесением разделяемой смеси вдоль стартовой линии в виде сплошной полосы. Образовавшиеся после проявления хроматограмм зоны отдельных компонентов снимались вместе с окисью алюминия и тщательно промывались диэтиловым эфиром на воронке из пористого стекла (№ 3) при отсасывании водоструйным насосом.

После удаления растворителя строение чистых компонентов устанавливалось по элементарному анализу и ИК спектрам.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 1 XII 1966

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼՆԵՒ ՔԻՄԻԱ:

ԼXXXIII. ԱՑԵՏԻԼՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ, ԱՑԵՏԱՏՆԵՐԻ ԵՎ

ՎԻՆԻԼԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՑ ՔՐՈՄԱՑՈՂՐԱՅԻՆԱ

Ս. Ա. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ, Լ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՄՅԱՆ և Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Այլումինիումի օքսիդի չամրացված շերտով նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայի մեթոդն օգտագործված է տարբեր կառուցվածքի ացետիլենային մի շարք թթուների, ացետատների և վինիլացետիլենային կարբինոլների եթերների զատման համար:

Ուսումնասիրված է քացախաթթվի միջավայրում ջրածնի պերօքսիդով վինիլացետիլենային կարբինոլների եթերների օքսիդացման ռեակցիան: Ցույց է տրված, որ սպասվելիք ացետիլենային թթուների հետ միաժամանակ առաջանում են նաև համապատասխան ացետատներ:

Բերված են 18 ացետիլենային և վինիլացետիլենային միացությունների քրոմատոգրաֆիական հաստատունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Lindsey, Lab. Pract., 13, 284 (1964); D. C. Mallins, H. K. Mangold, J. Am. Oil Chem. Soc., 37, 576 (1960); H. P. Kaufmann, V. Su Ko, Fette u. Seifen, 63, 828 (1961).
2. H. P. Kaufmann, Z. Makus, T. H. Khoe, Fette u. Seifen, 64, 1 (1962).
3. E. A. Mistrukow, Coll., 26, 2071 (1961); A. A. Ахрем, А. И. Кузнецова, Ю. С. Тутов, И. С. Левина, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 657; J. Kučera, Coll., 28, 1341 (1963).

4. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, С. А. Мелконян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 184 (1964).
5. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Л. Г. Месропян, С. А. Мелконян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 32 (1965).
6. С. А. Мелконян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян, С. А. Вартанян, Арм. хим. ж., 19, 199 (1966).
7. С. А. Вартанян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 348 (1964).

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

III. ОКИСЛЕНИЕ, ХЛОРИРОВАНИЕ, ГИДРИРОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Н. Ф. НОСКОВА и И. М. РОСТОМЯН

Приводятся данные по кинетике окисления, хлорирования, гидрирования и термической стабильности полимеров ацетиленов, полученных в различных условиях полимеризации. Подбирая условия полимеризации, можно получить полимеры стойкие к окислению и сохраняющие неизменными электрические свойства в течение долгого времени.

В ходе систематических работ по созданию полупроводниковых полимерных материалов на основе ацетиленов и его производных нами было установлено, что ацетилен на катализаторе $\text{Al(изо-C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4$, в зависимости от условий полимеризации, образует полимеры, отличающиеся друг от друга как химическими, так и физическими свойствами.

Так, полимер, полученный в толуоле при -60° , обладает довольно хорошими показателями проводимости и сохраняет последние в течение длительного времени, в то время как полиацетилен, полученный в гептане при $+60^\circ$, очень быстро окисляется, теряя при этом свои самые ценные качества: резко ухудшается электропроводность и утрачиваются парамагнитные свойства. По легкости окисления и хлорирования свойства полимера, полученного в *n*-гептане, соответствуют полиацетилену, описанному в ряде работ [1—2]. Полиацетилен же, имеющий высокую стойкость по отношению к окислению и большую стабильность электрических свойств в течение длительного времени хранения, в литературе не описан.

В настоящей работе были изучены химические свойства полиацетиленов, полученных в различных условиях полимеризации, с целью найти в дальнейшем связь между условиями полимеризации и химическими и физическими свойствами полимеров.

Приводятся данные по кинетике окисления, хлорирования, гидрирования и термической стабильности образцов полиацетиленов, полученных в различных условиях, а также предлагается метод получения стабильного к окислению полимера с полупроводниковыми свойствами путем дегидрохлорирования хлорированного полиацетиленов.

Экспериментальная часть

Получение образцов полиацетиленов (ПА) описано в предыдущих сообщениях [3].

Окисление и термостабильность ПА изучали в изотермических условиях, на пружинных весах Мак-Бена. Навеску ПА (0,0126 г) по-

мещали в чашечку, которую подвешивали на конец кварцевой пружины. За процессами окисления или разложения полимера следили по изменению длины кварцевой пружины (катетометром КМ-6). Предварительно для данной пружины при различных температурах (+50, +100, +150, +200 и +250°) были сняты градуировочные кривые: показание катетометра — навеска.

Окисление проводили в токе кислорода со скоростью подачи 500 мл/мин, а термическое разложение — в атмосфере гелия. В последнем случае образец ПА выдерживали при заданной температуре в течение 2—3 часов.

Для хлорирования употребляли полимер сразу после окончания полимеризации. Полимер (1—2 г) промывали четыреххлористым углеродом в атмосфере гелия, переносили в трехтубусную колбу с мешалкой, добавляли 70 мл CCl_4 и вели хлорирование при комнатной температуре. По ходу хлорирования отбирали пробы полимера через 10, 20, 30 минут, 1, 3 и 6 часов после начала реакции.

Анализ на содержание хлора в полимере проводили по видоизмененному методу Шенигера [4] с предварительным сжиганием пробы, завернутой в беззолный фильтр, на никелевой проволочке в атмосфере кислорода.

Гидрирование мелко растертого порошка ПА в виде суспензии с водой вели в каталитической „утке“, закрепленной на качалке (600—800 кач./мин). В качестве катализаторов были испробованы Pd/CaCO_3 (5% Pd) и скелетный Ni . Методика гидрирования ПА не отличалась от таковой гидрирования растворимых неперелых соединений.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 показано изменение веса при окислении образцов ПА, полученных при —60° в различных растворителях. При 50° в течение трех часов практически не наблюдается окисления образцов ПА, полученных в толуоле и хлорбензоле, а ПА, синтезированный в гептане, медленно окисляется, начиная с 80-ой минуты. При 100° скорость присоединения кислорода к хлорбензолному и гептановому образцам ПА резко возрастает (кривые 5 и 6), причем окисление с большой скоростью шло в первые 40—60 минут, а затем проходило очень медленно. К ПА, полученному в гептане (кривая 6), присоединилось 0,25 моля кислорода на моль ацетилен. Толуольный же образец при этой температуре не окисляется; при 100° даже в течение 10 часов не происходило присоединения кислорода.

При 150° гептановый образец ПА горит в токе кислорода; хлорбензолный в первые минуты очень бурно присоединяет кислород, но уже с десятой минуты начинает преобладать окислительная деструкция полимера (кривая 8). При 150° толуольный ПА также окисляется, но более медленно (кривая 7).

Таким образом, скорость окисления полиацетилена различна в зависимости от условий получения полимера. Скорость присоединения кислорода падает в ряду ПА: гептановый > хлорбензольный > толуольный.

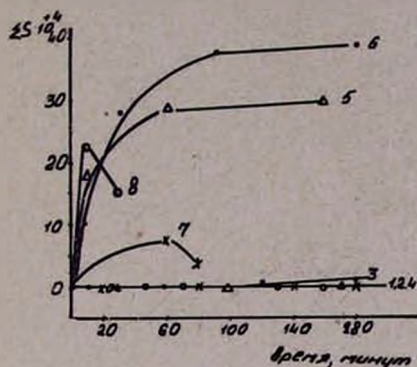


Рис. 1. Кинетика окисления образцов полиацетилена, полученных при -60° на $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{--TiCl}_4=4,7$; при 50° : 1—в толуоле (х); 2—хлорбензоле (Δ); 3—гептане ($\odot$); при 100° : 4—в толуоле ($\circ$), 5—хлорбензоле, 6—гептане при 150° , 7—в толуоле, 8—хлорбензоле.

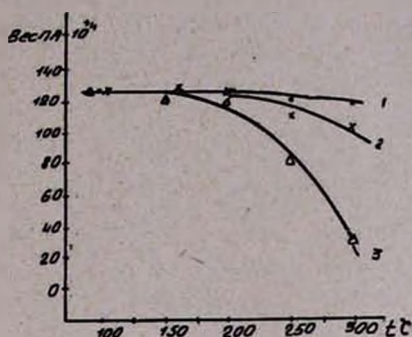


Рис. 2. Зависимость термической стабильности полиацетиленов от температуры, полученных в: 1—толуоле, 2—хлорбензоле, 3—гептане. Температура полимеризации -60° , $\text{Al/Ti}=4,7$, вес исходного полимера 0,0126 г.

Толуольный образец ПА оказался и самым термостабильным из всех проверенных нами (рис. 2). Так, при 300° в атмосфере гелия он теряет в весе только 6% против 19% для хлорбензольного и 76% гептанового образца.

Влияние условий, при которых был приготовлен полиацетилен (прежде всего температура и растворитель), сказывается и на другом свойстве ПА—присоединении хлора.

На рисунке 3 представлены кинетические кривые хлорирования полиацетиленов, полученных на $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{--TiCl}_4$, $\text{Al/Ti}=3,5$ при температуре полимеризации -60° : 1—в гептане, 2—толуоле; при $+60^{\circ}$: 3—гептане, 4—толуоле. Так, за первые 10 минут реакции к толуольному образцу присоединяется 94,0%, а к гептановому—61,5% хлора от общего его количества, присоединенного за 6 часов. При хлорировании образцов, полученных при -60° , скорость присоединения хлора практически одинакова для гептанового и толуольного образцов, и значительно меньше, чем для образцов, синтезированных при $+60^{\circ}$.

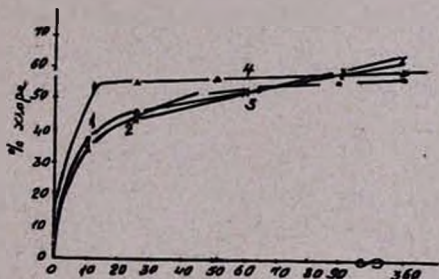


Рис. 3. Кинетика хлорирования полиацетиленов, полученных на $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{--TiCl}_4$, $\text{Al/Ti}=3,5$ при температуре полимеризации -60° : 1—в гептане, 2—толуоле; при $+60^{\circ}$: 3—гептане, 4—толуоле.

Свойства полученного хлорполиацетилена, такие как растворимость, способность к дегидрохлорированию и др. также зависят от первоначальных условий получения ПА.

В таблице 1 приведены данные по элементарному составу хлорполиацетилена. Содержание хлора в образцах ПА, синтезированных при -60° , выше, чем синтезированных при $+60^\circ$. Следует отметить, что хлорполимеры, полученные хлорированием низкотемпературных образцов, имеют совершенно белый цвет, высокотемпературные—желтожелтую окраску.

Таблица 1

Условия полимеризации ацетилена*		Содержание, %			
растворитель	температура	Cl	C	H	O
Гептан	$+60$	57,99	32,30	3,36	6,36
	-60	65,17	27,28	3,27	4,28
Хлорбензол	$+60$	61,29	29,96	3,14	5,61
	-60	65,19	28,19	3,14	3,38
Толуол	$+60$	59,45	31,90	2,95	5,66
	-60	66,25	30,13	3,12	0,50

* Молярное соотношение $Al/Ti=3,5$.

Результаты изучения растворимости хлорированного полиацетилена в ксилоле и дихлорэтано показаны в таблице 2.

Как в ксилоле, так и в дихлорэтано хлорированный толуольный образец почти не растворяется (растворимость $<4\%$); несколько большей растворимостью обладает хлорбензолый образец (10—22%) и уже значительной—гептановый, особенно при 135° , в ксилоле (47%).

Таблица 2

Условия полимеризации ацетилена*		% растворимого хлорполимера в			
растворитель	температура	ксилоле при		дихлорэтано при	
		20°	135°	20°	84°
Гептан	$+60$	12,0	47,0	2,5	2,5
	-60	0	0	0	0
Хлорбензол	$+60$	10	12	0	16,6
	-60	20	22	1,2	1,2
Толуол	$+60$	0	0	0	2,1
	-60	2,8	2,8	2,6	4,0

* Молярное соотношение $Al/Ti=3,5$.

Эти данные противоречат данным Кренцеля с сотрудниками [9], из которых следует, что растворимость хлорированного полиацетилена уменьшается при увеличении в исходном полимере кислорода. По-

следнее авторы связывают со сшивкой полимера при окислении. В исследованных нами образцах, как следует из таблицы 1, наименьшее содержание кислорода было в малорастворимых толуольных образцах, наибольшее — в гептановых. Следовательно, плохую растворимость ряда образцов хлорполиацетилена нельзя однозначно связать с содержанием кислорода в них.

Зависимость свойств хлорполиацетилена от условий получения ПА особенно наглядно проявилась при изучении отщепления от них хлористого водорода при кипячении в диметилформамиде. Нерастворимые толуольные образцы хлорполимера легко отщепляют 32—40% хлора, превращаясь в черный полимер.

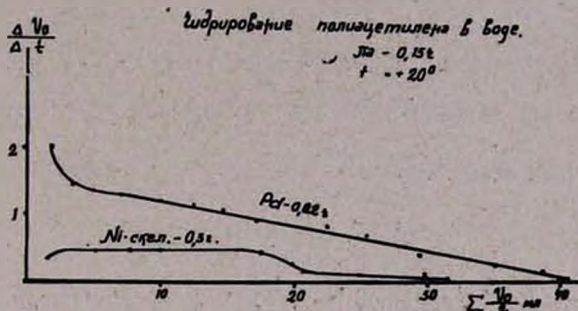


Рис. 4. Гидрирование полиацетилена, полученного в *н*-гептане при $+60^\circ$, $Al/Ti = 4,7$. Условия: навеска полимера 0,15 г, температура гидрирования $+20^\circ$, $Pd/CaCO_3$ (5% Pd) — 1 г, Ni — скелетный — 0,3 г.

Дегидрохлорированный хлорполиацетилен, так же, как и исходный полиацетилен, показывает узкий сигнал ЭПР, характерный для неспаренных, делокализованных по цепи сопряжения электронов. Концентрация неспаренных электронов равна $1,9 \cdot 10^{18}$ спин/г. Дегидрохлорированный хлорполиацетилен обладает электропроводностью $10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и подчиняется экспоненциальному закону зависимости проводимости от температуры, характерному для полупроводников. Полимер совершенно не подвергается окислению в токе кислорода при $100\text{—}200^\circ$, представляет большой практический интерес.

Исследование его свойств, а также условий его получения (различные методы дегидрохлорирования, его кинетика и др.) продолжается.

На рисунке 4 приведены кинетические кривые гидрирования ПА, полученного при $+60^\circ$ на $Al(изо-C_4H_9)_3 : TiCl_4$ в гептане. Характер кинетических кривых на палладиевом и никелевом катализаторах различен — гидрирование в присутствии $Pd/CaCO_3$ идет со скоростью, близкой к первому порядку, в присутствии же скелетного Ni первая половина гидрирования имеет нулевой порядок по неопредельному соединению. Количество присоединенного водорода — 32—36 мл, вместо 126 мл H_2 , из расчета на полное гидрирование $CH=CH$ связи.

т. е. присоединялось только 0,25—0,27 молей водорода на моль C_2H_2 . Замена воды при гидрировании на другие растворители (спирт, гептан), повышение температуры и количества катализатора повысило скорость реакции, но общее количество поглощенного водорода не изменилось.

Гидрирование хлорбензольных и толуольных образцов протекает с еще меньшей скоростью; количество поглощенного водорода хлорбензольным образцом составило 0,17, а толуольным—0,09 молей на моль C_2H_2 .

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 1 VIII 1966

ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ:

III. ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄ, ՔԼՈՐՈՒՄ, ՀԻԴՐՈՒՄ ԵՎ ԹԵՐՄԻԿ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄ

Գ. Ա. ԶՈՒՆԱԶՅԱՆ, Ն. Յ. ՆՈՍԿՈՎԱ և Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է $Al(իզո-C_4H_9)_3-TiCl_4$ կատալիզատորի ներկայությամբ տարբեր պայմաններում (շերմաստիճանի և լուծիչի) ստացված պոլիացետիլենների օքսիդացման, քլորման, հիդրման և թերմիկ քայքայման կինետիկան:

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ պոլիացետիլենների ստացման պայմանների և հատկությունների միջև գոյություն ունի սերտ կապ:

Ընտրելով պոլիմերացման պայմանները, կարելի է ստանալ որոշակի հատկությամբ պոլիմեր: Այսպես, օրինակ, ն-հեպտանում $+60^\circ$ -ում ստացված պոլիացետիլենն օդում արագ օքսիդանում է, կորցնելով իր էլեկտրահաղորդականությունը և պարամագնիսային հատկությունները, մինչդեռ տոլուոլում, -60° -ում ստացված պոլիմերն ընդունակ չէ օքսիդացման և օդում մնալիս չի փոփոխում իր էլեկտրական հատկությունները:

Ստացման պայմաններից կախված փոխվում են նաև պոլիացետիլենների քլորման արագությունը, միացած քլորի քանակը և նրանց դեհիդրոքլորման ընդունակությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Hatano, Shu. Kambara, J. Polym. Sci., 51, 26 (1961).
F. Beck, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 68, 558 (1964).
2. А. А. Берлин, Химия и техн. полимеров № 7—8, 139 (1960); Хим. промышл. 12, 23 (1962); А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Коляев, Е. Л. Франкевич, ДАН СССР, 144, 1042 (1962); Ф. М. Насиров, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 1009; G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Rend. accad. nazl. Lincei, VIII, 25, 3 (1958); M. L. Green, M. Nehma, J. Wilkinson, Chem. and Ind., 1960, 1136.
3. Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, В. Г. Григорян, Г. А. Чухаджян, Высокомол. соед., 8, 1524 (1966); Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 747 (1966).
4. Н. В. Соколова, В. А. Орестова, И. А. Николаева, ЖАХ, 14, 4, 472 (1959).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

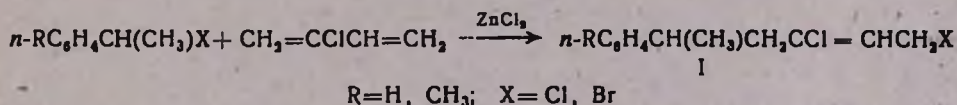
XVI. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,3-ДИГАЛОГЕН-5-АРИЛГЕКСЕНОВ-2

С. А. ВАРТАНЯН, Ф. В. ДАНГЯН и К. Л. САРКИСЯН

Установлено, что α -хлорэтилбензол, *n*-метил- α -хлорэтилбензол и α -бромэтилбензол в присутствии хлористого цинка присоединяются к 2-хлорбутадиену-1,3 исключительно в положении 1,4 с образованием 1,3-дигалоген-5-арилгексенов-2. Из последних получены соответствующие спирты, ацетаты, эфиры, амины, нитрил, кислота и продукты дегидрохлорирования эфира.

Известно, что α -галоидалкиловые эфиры [1] и α,β -дихлортетрагидрофуран [2] присоединяются к хлоропрену исключительно в положении 1,4 с образованием соответствующих 1,3-дигалоген-5-алкилгексенов.

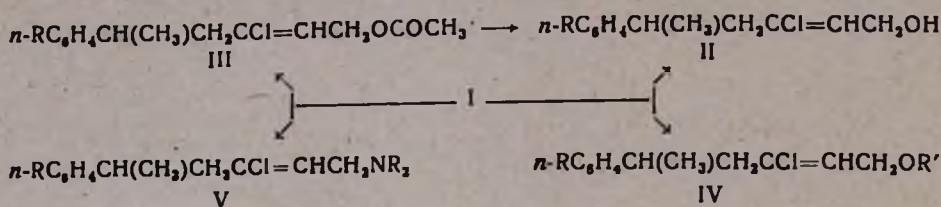
Интересно было уточнить возможность присоединения α -галоид-алкилбензолов к разнообразным диеновым мономерам. В настоящей работе мы поставили себе целью изучить порядок и направленность реакции присоединения α -хлорэтилбензола, *n*-метил- α -хлорэтилбензола и α -бромэтилбензола к хлоропрену и исследовать превращения полученных дихлоридов. Оказалось, что указанные хлориды в присутствии хлористого цинка без растворителя также присоединяются к хлоропрену, причем только по месту 1,4, с образованием 1,3-дигалоген-5-арилгексенов-2 (I).



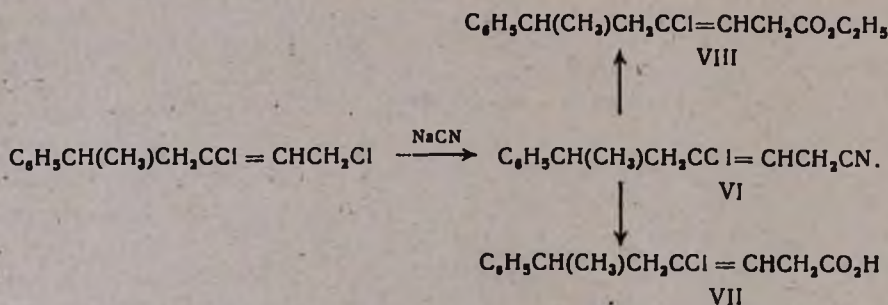
Структура полученных галогенидов I доказана окислением 1,3-дихлор-3-фенилгексена-2 с помощью перманганата калия, приведшим к образованию хлоруксусной и β -фенилмасляной кислот.

Показано, что хлорид I ($\text{R}=\text{H}$) гидролизуетсЯ водным раствором едкого кали с образованием 1-окси-3-хлор-5-фенилгексена-2 II, структура которого доказана ИК спектром; в последнем обнаружены частоты поглощения, характерные для гидроксильной ($3380\text{—}3440\text{ см}^{-1}$) и замещенной винильной ($1660\text{—}1670\text{ см}^{-1}$) групп, а также для ароматического ядра (1603 см^{-1}). Хлориды I ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$) в растворе спирта в присутствии порошкообразного едкого кали образуют эфиры IV, в растворе уксусной кислоты с уксуснокислым натрием образуют ацетаты III; гидролизом ацетата с $\text{R}=\text{H}$ получен спирт II, идентичный

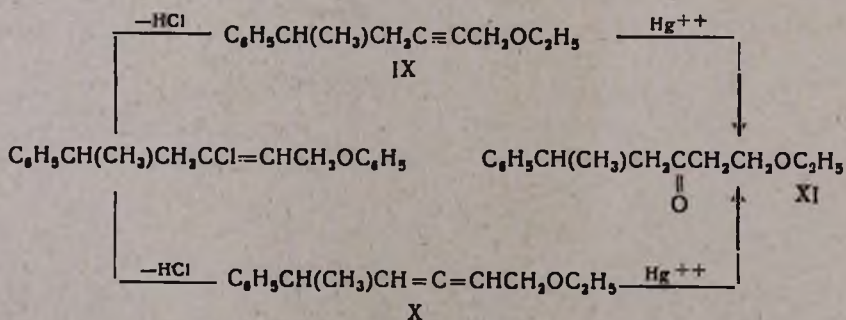
спирту, полученному омылением хлорида I ($R=H$). Указанные хлориды реагируют с аминами и дают амины V:



1,3-Дихлор-5-фенилгексен-2 образует с цианистым натрием при 68—70° нитрил VI. В ИК спектре обнаружены частоты поглощения, характерные для нитрильной (2253 см^{-1}) группы. Нитрил гидролизуются концентрированной соляной кислотой с образованием 1-карбокси-3-хлор-5-фенилгексена-2 VII и подвергается алкоголизу, превращаясь в этиловый эфир 3-хлор-5-фенил-2-гексен-1-карбоновой кислоты VIII:



Отщеплением хлористого водорода от 1-этокси-3-хлор-5-фенилгексена-2 IV ($R=H$, $R'=C_2H_5$) с помощью спиртового раствора едкого кали получена смесь ацетиленового IX и алленового X эфиров. В ИК спектрах соответственно обнаружены частоты поглощения ацетиленовой (2030 см^{-1}) и алленовой (1950 см^{-1}) связей. С помощью хроматографирования на пластинке нам не удалось разделить ацетиленовый эфир от алленового. При гидратации смеси эфиров IX и X в присутствии сернокислой ртути получен кетэфир XI:

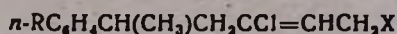


Экспериментальная часть

Синтез дигалогенидов I. К смеси 0,3 моля свежеперегнанного α -галондэтилбензола [3] и 1,5 г сухого хлористого цинка при 23—25°C из капельной воронки в течение 1 часа добавлялось 0,3 моля 2-хлор-бутадиена-1,3, затем реакционная смесь перемешивалась в течение 5 часов и оставлялась на ночь. На следующий день смесь перемешивалась еще 6 часов. Затем добавлялся эфир, экстракт многократно промывался водой, высушивался сульфатом магния и перегонялся в вакууме.

Константы полученных дигалогенидов I приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	Cl	72,8	124/1	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂	1,5420	1,112	64,80	63,28	30,80	31,00
CH ₃	Cl	70	124/0,5	C ₁₃ H ₁₆ Cl ₂	1,5420	1,098	69,61	67,90	28,72	28,80
*H	Br	76	139—140/3	C ₁₂ H ₁₄ ClBr	1,5610	1,303	67,96	66,18	13,17	12,98

* Анализ на бром; найдено %: 29,43; вычислено 29,24.

Окисление 1,3-дихлор-5-фенилгексена-2 I (R=H). 23 г дихлорида смешивалось с 180 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 4 часов при 8—10° малыми порциями вносилось 34 г перманганата калия. Смесь перемешивалась 3 часа при комнатной температуре. На следующий день перекись марганца отфильтровывалась, многократно промывалась горячей водой, водный раствор экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира нейтральных продуктов не оставалось. Водный раствор солей выпаривался досуха на водяной бане, остаток подкислялся, тщательно экстрагировался эфиром, экстракт высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира получались хлоруксусная кислота, т. пл. 62° [4] и β -фенилмасляная кислота, т. кип. 127—129°/2 мм; n_D^{20} 1,5125 [5]. Константы кислот хорошо совпадают с литературными данными.

1-Окси-3-хлор-5-фенилгексен-2 II. а) Смесь 60 мл 15%-ного водного раствора поташа и 10 г дихлорида I (R=H) нагревалась при 95°. После охлаждения продукт экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Получалось 9,3 г (97,8%) спирта II; т. кип. 138—139°/3 мм; n_D^{20} 1,5420; d_4^{20} 1,1040. MR_D найдено 60,06, вычислено 59,94. Найдено %: C 68,49; H 7,27; Cl 17,00. C₁₂H₁₅OCl. Вычислено %: C 68,46; H 7,12; Cl 16,86.

б) Гидролизом 7 г ацетата III ($R=H$) 10%-ным раствором едкого кали в течение 21 часа при 95° получалось 4,5 г спирта II; т. кип. 138—139°/3 мм; n_D^{20} 1,5420.

1-Алкокси-3-хлор-5-арилгексены-2 IV. К смеси 50 мл метилового или этилового спирта и 5,5 г едкого кали при перемешивании добавлялось 10 г дихлорида I ($R=H, CH_3$). Реакционная масса нагревалась при 70—80° в течение 5—6 часов. Затем отгонялась основная часть спирта, остаток нейтрализовался соляной кислотой, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Получались эфиры, константы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2

$$n-RC_6H_4CH(CH_3)CH_2CCl=CHCH_2OR'$$

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	86,7	124—125/2	C ₁₃ H ₁₇ OCl	1,5212	1,044	65,49	64,67	16,20	15,81
H	C ₂ H ₅	86,5	129—130/2	C ₁₄ H ₁₉ OCl	1,5170	1,041	69,29	69,29	15,00	14,88
CH ₃	CH ₃	89,5	118/2	C ₁₄ H ₁₉ OCl	1,5220	1,028	70,74	69,29	14,76	14,88
CH ₃	C ₂ H ₅	75	130—131/1	C ₁₅ H ₂₁ OCl	1,5165	1,014	75,21	73,91	13,86	14,05

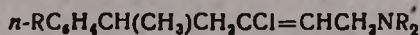
1-Ацетокси-3-хлор-5-фенилгексен-2 III ($R=H$). Смесь 10 г 1,3-дихлор-3-фенилгексена-2 и 7,2 г ацетата калия в 50 мл уксусной кислоты перемешивалась 16 часов при 110°. Прибавлялось 50 мл воды, смесь экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и перегонялась в вакууме. Получалось 10,5 г (95,4%) 1-ацетокси-3-хлор-5-фенилгексена-2. Т. кип. 144—145°/3 мм; n_D^{20} 1,5210; d_4^{20} 1,0870. MR_D найдено 70,73, вычислено 69,30. Найдено %: C 66,54; H 7,04; Cl 13,78. C₁₄H₁₇O₂Cl. Вычислено %: C 66,53; H 6,73; Cl 14,06.

1-Ацетокси-3-хлор-5-п-толилгексен-2 III ($R=CH_3$). Аналогичным способом из 12 г дихлорида I ($R=CH_3$), 7 г ацетата натрия и 50 мл уксусной кислоты получалось 10 г (86%) 1-ацетокси-3-хлор-5-п-толилгексена-2; т. кип. 146°/2 мм; n_D^{20} 1,5275; d_4^{20} 1,075. MR_D найдено 76,19, вычислено 73,92. Найдено %: C 68,01; H 7,39; Cl 13,78. C₁₅H₁₉O₂Cl. Вычислено %: C 67,91; H 7,13; Cl 13,32.

1-Амино-3-хлор-5-арилгексены-2 V. Смесь 10 г дихлорида I ($R=H, CH_3$) и 20 мл диэтиламина в закрытой ампуле оставлялась при комнатной температуре 2 дня. Реакционная смесь подкислялась разбавленной соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Органические основания выщелачивались поташом, экстрагировались эфиром, высушивались сульфатом магния и после отгонки эфира перегонялись в вакууме. [В случае диметиламина бралось 30 мл абсолютного эфира и пропускался газо-

образный диметиламин до привеса 4 г, а в случае пиперидина—3 г хлорида I ($R=H$) и 3 г пиперидина]. Таким образом, получались амины V, константы которых приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		C	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	62,6	108—109/1	C ₁₄ H ₂₀ NCI	1,5200	1,000	72,18	71,59	5,84	5,89
*H	C ₂ H ₅	84,7	142/4	C ₁₆ H ₂₄ NCI	1,5150	0,9933	80,44	80,82	5,27	5,28
CH ₃	CH ₃	60	119/1	C ₁₃ H ₂₂ NCI	1,5190	0,9860	77,47	76,21	5,66	5,56
CH ₃	C ₂ H ₅	80,3	139—140/1	C ₁₇ H ₂₆ NCI	1,5150	0,9731	86,62	85,45	5,05	5,00
H		82,6	161/3	C ₁₇ H ₂₄ NCI	1,5336	1,028	83,81	83,24	5,35	5,04

* Хлорэтилат, т. пл. 78—79°; йодэтилат, т. пл. 98° (эфир).

1-Циан-3-хлор-5-фенилгексен-2 VI. К смеси 7 г цианистого натрия, 5,5 г йодистого калия, 36 мл ацетона, 36 мл этилового спирта, 18 мл воды в течение 1 часа добавлялось 22 г 1,3-дихлор-5-фенилгексена-2. Реакционная смесь перемешивалась на водяной бане при 60° в течение 26 часов. После соответствующей обработки получалось 15 г (71,4%) 1-циан-3-хлор-5-фенилгексена-2; т. кип. 149—150°/2 мм; n_D^{20} 1,5345; d_4^{20} 1,079. MR_D найдено 63,23, вычислено 62,85. Найдено %: N 6,36. C₁₃H₁₄Cl. Вычислено %: N 6,38.

1-Карбокси-3-хлор-5-фенилгексен-2 VII. Смесь 3,3 г цианида VI и 40 мл дымящей соляной кислоты нагревалась на водяной бане при 70° в течение 14 часов. Реакционная масса экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получалось 3 г (83,8%) 1-карбокси-3-хлор-5-фенилгексена-2; т. кип. 173—174°/3 мм; n_D^{20} 1,5365. Найдено %: C 65,50; H 6,70. C₁₃H₁₃O₂Cl. Вычислено %: C 65,40; H 6,28.

Этиловый эфир 3-хлор-5-фенил-2-гексен-1-карбоновой кислоты VIII. К 30 мл безводного спирта, насыщенного хлористым водородом, по каплям добавлялось 5,5 г нитрила VI и смесь нагревалась на водяной бане при 70° в течение 9,5 часов. Реакционная масса экстрагировалась эфиром, промывалась водой, высушивалась сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получалось 6 г (90%) эфира VIII; т. кип. 136—137°/1 мм; n_D^{20} 1,5156; d_4^{20} 1,070. MR_D найдено 75,09, вычислено 73,92. Найдено %: Cl 13,70. C₁₅H₁₉O₂Cl. Вычислено %: Cl 13,32.

Дегидрохлорирование 1-этокси-3-хлор-5-фенилгексена-2 IV ($R=H$, C₂H₅). К смеси 70 мл безводного спирта и 12 г порошкооб-

разного едкого кали по каплям добавлялось 22 г 1-этоксиг-3-хлор-5-фенилгексена-2. Реакционная масса перемешивалась в течение 7,5 часов при 76°. Основная часть спирта отгонялась, остаток нейтрализовался разбавленной соляной кислотой, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получалось 17,5 г (94%) смеси продуктов IX, X; т. кип. 126—128°/5 мм; n_D^{20} 1,5150; d_4^{20} 0,9792. Найдено %: С 83,24; Н 9,23. $C_{14}H_{18}O$. Вычислено %: С 83,16; Н 8,91.

1-Этоксиг-5-фенилгексенон-3 XI. Смесь 45 мл 85%-ного этилового спирта, 2 г сульфата ртути, 0,5 мл серной кислоты и 7,5 г дегидрогалондированного продукта IX, X нагревалась на кипящей водяной бане в течение 8 часов. Из реакционной массы отгонялся спирт, смесь нейтрализовалась карбонатом калия, экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния. Получалось 6 г (73,6%) 1-этоксиг-5-фенилгексанона-3; т. кип. 137—138°/1 мм; n_D^{20} 1,5032; d_4^{20} 1,002. M_{RD} найдено 64,89; вычислено 64,90. Найдено %: С 76,31; Н 9,04. $C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 7 VII 1967

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XVI. 1,3-ԴԻՀԱԼՈԳԵՆ-5-ԱՐԻԼԶԵԲՍԵՆ-2-ՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ֆ. Վ. ԴԱՆԴՅԱՆ և Կ. Լ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է մի քանի բենզիլհալոգենիդների և 2-քլորբուտադիեն-1,3-ի միացման ռեակցիան: Պարզված է, որ α -քլորէթիլբենզոլը, պ-մեթիլ- α -քլորէթիլբենզոլը, ինչպես նաև α -բրոմէթիլբենզոլը, առանց լուծիչի, ցինկի քլորիդի ներկայությամբ միանում են 2-քլորբուտադիեն-1,3-ին բացառապես 1,4-տեղերում, առաջացնելով 1,3-դիհալոգեն-5-արիլհեքսեն-2-ներ I:

Ստացված միացությունների կառուցվածքն ապացուցված է 1,3-դիքլոր-5-ֆենիլհեքսեն-2-ի օքսիդացմամբ, ինչպես նաև նրանց I նուկլեոֆիլ տեղակալման մի շարք ռեակցիաների օգնությամբ: Այսպես, 1,3-դիհալոգեն-5-արիլհեքսեն-2-ներից ստացված է սպիրտ II, ացետատ III, եթեր IV, ամին V: I ($R=H$) քլորիդը լուծիչի ներկայությամբ նատրիումի ցիանիդի հետ գոյացնում է համապատասխան նիտրիլ VI: Վերջինիս հիդրոլիզով ստացվում է թթու VII և էսթեր VIII:

Ցույց է տրված, որ 1-էթօքսի-3-քլոր-5-ֆենիլհեքսեն-2-ից հալոգենաչրածին պոկելիս ստացվում է ացետիլենային IX և ալենային X եթերների խառնուրդ, որոնց հիդրատացմամբ ստացված է կետոեթեր XI:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, 10, 195 (1957).
2. Б. А. Вовси, А. А. Петров, ЖОХ, 28, 1426 (1958).
3. С. А. Вартамян, Ш. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 63 (1962).
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Р. А. Куроян, ЖОрХ, 2, 610 (1966).
5. Georg A. Olah, S. J. Kuhn, D. G. Barnes, J. Org. Chem., 29, 2685 (1964).
6. Словарь орг. соедин., 1, ИЛ, Москва, 1949, 421.
7. Словарь орг. соедин., 2, ИЛ, Москва, 1949, 737.

СИНТЕЗ ДИАЛКИЛАЦЕТАЛЕЙ N,N-ДИАЛКИЛАМИНОАЦЕТАЛЬДЕГИДОВ

Л. З. КАЗАРЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и Ц. Х. ВАРДАНЯН

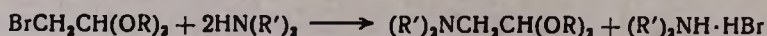
Синтезирован ряд диацеталей N,N-диалкиламиноацетальдегидов.

Ранее одним из нас совместно с Запросян показано [1], что при взаимодействии поливинилацетата с ацетальными алифатических альдегидов в присутствии кислых катализаторов имеет место реакция переацеталирования и перезетерификации, в результате чего получаются с хорошими выходами поливинилацетали.

В развитии этих работ было показано, что аналогичная реакция имеет место при взаимодействии поливинилацетата с ацетальными алифатических аминокальдегидов. В результате получаются поливиниламиноацетали, которые, согласно литературным данным, в виде добавки к поливиниловому спирту, применяются в производстве волокон со свойствами натуральной шерсти [2].

Для изучения кинетики этой реакции понадобилось синтезировать ряд не описанных в литературе диалкилацеталей N,N-диалкиламиноацетальдегидов. Синтез этих аминокеталей представляет интерес и с точки зрения их физиологической активности. Известно, что аналоги этих аминокеталей обладают антигельментическими свойствами [3] и являются промежуточными продуктами ряда запатентованных препаратов [4].

Синтез диалкилацеталей аминокальдегидов осуществлен взаимодействием соответствующих аминов с диалкилацетальными бромацетальдегида.

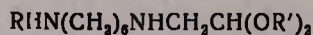


Аминокетали, описываемые впервые, приведены в таблицах 1 и 2. Строение их подтверждено данными ИК спектрального анализа. Во всех случаях в спектрах получено интенсивное поглощение в области $1030\text{--}1170\text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о наличии характерных ацетальных—СОС-групп [5].

Экспериментальная часть

Синтез диалкилацеталей бромацетальдегида осуществлен по прописи [6] с той лишь разницей, что в качестве растворителя взамен хлороформа взят соответствующий спирт. Выходы составили $50\text{--}60\%$.

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекуляр- ная формула	M_{RD}		Данные элементарного анализа, %						Т. пл., °C	
							найдено	вычислено	C		H		N		оксалата	пикрата
									найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено		
H	CH ₃	50	125—127/5,5	1,4568	0,9544	C ₁₀ H ₂₄ O ₂ N ₂	58,19	58,69	58,72	58,82	11,81	11,77	13,78	13,73	179—180	179—189
CH ₂ CH(OCCH ₃) ₂	CH ₃	4	175—185/4	1,4595	0,9935	C ₁₄ H ₃₂ O ₄ N ₂	80,43	80,63	57,91	57,53	11,09	10,96	9,58	9,59	240—245	152—154
H	C ₂ H ₅	52	130—135/1,5	1,4523	0,9350	C ₁₂ H ₂₈ O ₂ N ₂	66,97	66,78	62,44	62,07	12,27	12,07	11,92	12,08	161—162	—
H	C ₃ H ₇	64	160—162/4	1,4528	0,9167	C ₁₄ H ₃₂ O ₂ N ₂	76,63	77,16	64,25	64,62	12,43	12,31	10,85	10,77	177—178	—
CH ₂ CH(OC ₃ H ₇) ₂	C ₃ H ₇	5	235—237/6	1,4523	0,9280	C ₂₂ H ₄₈ O ₄ N ₂	117,52	118,35	65,62	63,34	11,81	11,88	6,95	6,93	173—174	—
H	C ₄ H ₉	43	168—169/1,5	1,4540	0,9040	C ₁₆ H ₃₆ O ₂ N ₂	86,34	86,40	66,41	66,67	12,55	12,50	10,07	9,72	156—157	—
CH ₂ CH(OC ₄ H ₉) ₂	C ₄ H ₉	7	240—242/1,0	1,4538	0,9156	C ₂₆ H ₅₆ O ₄ N ₂	135,98	135,04	67,90	67,83	11,94	12,17	6,30	6,35	170—172	—

Аминоацетамиды	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Молекуляр- ная формула
 $NCH_2CH(OCH_3)_2$	63	62—63/2,5	1,4543	1,0421	$C_8H_{17}O_2N$
 $NCH_2CH(OC_2H_5)_2$	61	57—58/5	1,4445	0,9698	$C_8H_{17}O_2N$
 $NCH_2CH(OC_2H_5)_2$	63	64—65/4	1,4531	0,9650	$C_8H_{17}O_2N$
 $(CH_3CH(CH_3)CH_2)_2NCH_2CH(OC_2H_5)_2$ $(HOCH_2CH_2)_2NCH_2CH(OC_2H_5)_2$	33 43	86—87/2,5 155—156/6	1,4294 1,4671	0,8661 1,0971	$C_{12}H_{27}O_2N$ $C_8H_{17}O_4N$
 $NCH_2CH(OC_2H_5)_2$	79	78—79/12	1,4468	0,9855	$C_{10}H_{21}O_2N$
 $NCH_2CH(OC_2H_5)_2$	56	68—70/4	1,4493	0,9441	$C_{10}H_{21}O_2N$
 $NCH_2CH(OC_2H_5)_2$	68	78—80/3	1,4491	0,9309	$C_{11}H_{22}O_2N$
 $(CH_3)_2NCH_2CH(OC_2H_5)_2$	64	49—50/2	1,4221	0,8642	$C_{10}H_{23}O_2N$
 $NCH_2CH(OC_3H_7)_2$	75	126/10	1,4506	0,9692	$C_{12}H_{25}O_2N$
 $NCH_2CH(OC_2H_5)_2$	63	92—92,5/5	1,4460	0,9161	$C_{12}H_{25}O_2N$
 $NCH_2CH(OC_3H_7)_2$	68	82—84/1	1,4509	0,9157	$C_{12}H_{27}O_2N$
 $(CH_3)_2NCH_2CH(OC_4H_9)_2$ $(C_2H_5)_2NCH_2CH(OC_4H_9)_2$	62 20	81—83/1,5 105—106/4	1,4278 1,4325	0,8673 0,8624	$C_{15}H_{31}O_2N$ $C_{14}H_{31}O_2N$
 $NCH_2CH(OC_4H_9)_2$	69	123—124/2	1,4511	0,9510	$C_{14}H_{29}O_2N$
 $NCH_2CH(OC_4H_9)_2$	72	113—114/2	1,4511	0,9077	$C_{15}H_{31}O_2N$
 $NCH_2CH(OC_4H_9)_2$	53	105/2	1,4484	0,9095	$C_{14}H_{29}O_2N$

Таблица 2

MR _D		Данные элементарного анализа, %						Т. пл., °C	
найде- но	вычис- лено	C		H		N		пикрата	оксالاتа
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		
45,51	45,81	55,13	54,86	9,42	9,71	7,95	8,00	113—114	138—139
43,60	44,17	60,35	60,38	11,02	10,69	8,83	8,81	104—105	98—100
48,44	48,79	61,97	62,43	10,72	10,98	8,02	8,09	91—92	109—110
72,98	74,08	68,91	68,57	13,16	13,65	6,24	5,71	64—65	—
48,82	49,42	49,41	49,74	9,79	9,84	7,58	7,25	123—124	—
54,61	55,05	59,35	59,11	10,23	10,34	6,94	6,90	—	134—135
53,16	53,41	64,42	64,17	11,27	11,23	7,32	7,49	—	101—103
57,92	58,02	65,58	65,59	11,47	11,44	6,67	6,97	59—60	115—116
55,57	55,61	63,25	63,49	11,85	12,17	7,14	7,41	—	117—118
64,13	64,28	62,15	62,34	10,93	10,82	5,93	6,06	—	116—117
62,59	62,64	66,82	66,98	11,94	11,63	5,93	6,61	—	113—114
67,32	67,38	68,34	68,12	11,83	11,79	6,06	6,12	—	112—113
64,35	64,84	66,43	66,36	12,45	12,43	6,37	6,45	—	106—107
73,77	74,08	68,58	68,57	12,70	12,65	5,72	5,71	—	77—78
73,35	73,52	64,62	64,87	11,39	11,24	5,44	5,41	—	139—140
76,23	76,30	70,09	70,04	11,70	12,06	5,48	5,45	—	137—138
71,59	71,88	68,86	69,14	12,03	11,93	5,84	5,76	—	140—141

Диметилацеталь гексаметилендиаминацетальдегида. Смесь 11,6 г (0,1 моля) гексаметилендиамина, 30 мл метанола и 16,9 г (0,1 моля) диметилацетата бромацетальдегида перемешивалась при 50—60° в течение 18 часов. После перегонки метанола остаток многократно экстрагирован эфиром. Эфирный экстракт подкислен соляной кислотой и вновь экстрагирован эфиром. Остаток при охлаждении нейтрализован слабым раствором щелочи. К отделившемуся масляному слою прибавлен эфирный экстракт водного слоя. После сушки и удаления эфира, получено 10,2 г (50%) диметилацетата гексаметилендиаминацетальдегида с т. кип. 125—127°/2,5 мм; d_4^{20} 0,9544, n_D^{20} 1,4568; M_{RD} 58,19, вычислено 58,69. Найдено %: С 58,72; Н 11,81; N 13,78. $C_{20}H_{24}O_2N_2$. Вычислено %: С 58,81; Н 11,77; N 13,73. Оксалат, т. пл. 179—180°. ИК спектр свидетельствует о наличии ацетальной (1030—1180 cm^{-1}) и первичной и вторичной аминных (3320—3380 cm^{-1}) групп. Получено также 0,0033 моля (4%) бис-диметилацетата гексаметилендиаминацетальдегида с т. кип. 175—185°/4 мм, d_4^{20} 0,9934; n_D^{20} 1,4595; M_{RD} 80,43; вычислено 80,63. Найдено %: С 57,45; Н 11,05; N 9,58. $C_{14}H_{22}O_4N_2$. Вычислено %: С 57,53; Н 10,96; N 9,59. Оксалат, т. пл. 240—245° (из спирта). Пикрат, т. пл. 152—153°, (из спирта). ИК спектр свидетельствует о наличии ацетальной (1040—1160 cm^{-1}) и вторичной аминной (3320 cm^{-1}) групп.

Описанным способом были получены: диэтил-, бис-диэтил-, дипропил-, бис-дипропил-, бутил- и бис-дибутилацетаты гексаметилендиаминацетальдегида.

Данные приведены в таблице 1.

Синтез диметилацетата морфолинацетальдегида. Смесь 22 г (0,3 моля) морфолина и 25,5 г (0,15 моля) свежеперегнанного диметилацетата бромацетальдегида перемешивалась при 65—70° в течение 6 часов. После обработки, аналогичной предыдущей, получено 17 г (63%) диметилацетата морфолинацетальдегида. Т. кип. 73—74°/2 мм, d_4^{20} 1,0421; n_D^{20} 1,4545; M_{RD} 45,51; вычислено 45,81. Найдено %: С 55,13; Н 9,42; N 7,95. $C_8H_{17}O_3N$. Вычислено %: С 54,86; Н 9,71; N 8,00. ИК спектр свидетельствует о наличии ацетальной группы (1030—1170 cm^{-1}). Пикрат, т. пл. 113—114°, оксалат, т. пл. 138—139°. Описанным путем были синтезированы и другие диалкилацетаты, данные о которых приведены в таблице 2.

N,N-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱԱՑԵՏԱԼԴԵԶԻԴՆԵՐԻ ԴԻԱԼԿԻԼԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ Ս Ի Ն Թ Ե Ձ

Լ. Զ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ծ. Խ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Առաջներում ցույց էինք տվել, որ պոլիվինիլացետատը կատալիտիկ քանակներով թթվի կամ դիմեթիլսուլֆատի ներկայությամբ ալիֆատիկ ալդեհիդների և ամինաալդեհիդների ացետալների հետ փոխազդելիս ենթարկվում է վերաացետալացման և վերաէսթերացման, որի հետևանքով բարձր ելքերով ստացվում են պոլիվինիլացետալներ և պոլիվինիլամինաացետալներ:

Մեզ հետաքրքրեց վերոհիշյալ ռեակցիայի կինետիկան: Սույն աշխատանքը նվիրված է այդ ուսումնասիրությունների համար ելանյութ հանդիսացող ամինաացետալների սինթեզին:

Սինթեզել ենք 24 նոր ամինաացետալներ: Վերջիններս կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել իբրև ֆիզիոլոգիապես ակտիվ նյութեր, քանի որ նրանց համանմանները, համաձայն գրականական տվյալների, որդասպան նյութեր են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. З. Казарян, Т. О. Запросян, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 37 (1960).
2. М. Matsumoto, Е. Taetsu, J. Pol. Sci., 23, 617 (1957).
3. А. R. Surrey, Пат. США, 307163 [С. А., 59, 513d (1963)].
4. М. Salncituler, Пат. США, 2929844 [С. А., 54, 5429d (1960)].
5. К. Fujiki, Meiji Daigaku, Nogakubu Kenkyu Hokoku NO/5 67 [С. А., 61, 3820C, (1963)].
6. P. Bedoukian, J. Am. Chem. Soc., 61, 651 (1944).

УДК 542.91+547.569.2

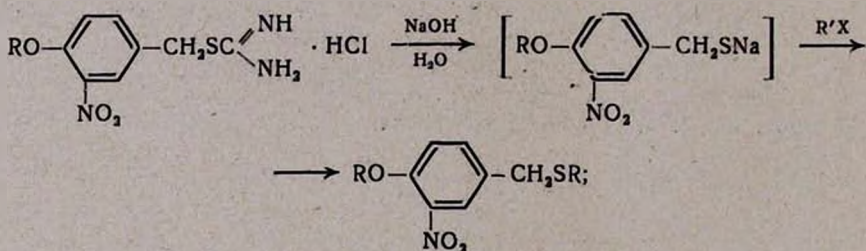
ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ- И 3-НИТРО-4-МЕТОКСИ-БЕНЗИЛХЛОРИДОВ

III. СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ

Г. Т. ЕСАЯН, А. А. БАБАЯН и Г. Е. ГРИГОРЯН

Синтезированы 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилалкил-(аралкил, алкенил)-сульфиды взаимодействием соответствующих S-бензилизотиомочевин с галогеносоединениями в присутствии щелочи.

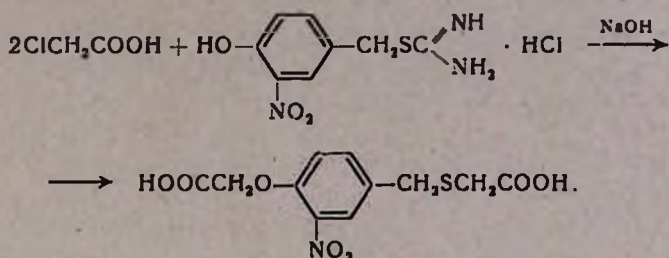
В продолжение исследований по получению многофункциональных соединений на базе продуктов хлорметилирования *o*-нитрофенола и *o*-нитроанизола показано, что ранее синтезированные S-(3-нитро-4-оксибензил)- и S-(3-нитро-4-метоксибензил)-изотиомочевин [1] реагируют с галогеносоединениями в присутствии щелочи, образуя соответствующие сульфиды. Следует полагать, что промежуточно образуется меркаптит, который реагирует с галогенным соединением.



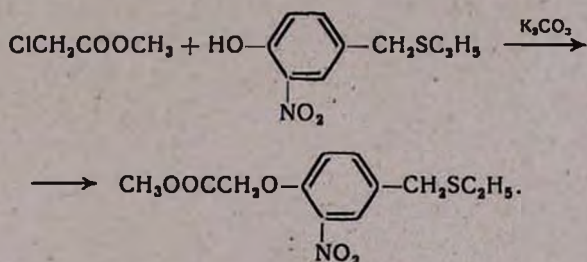
R=H, CH₃; R'=алкил, алкенил, аралкил.

В случае S-(3-нитро-5-метоксибензил)-изотиомочевин эта реакция протекает гладко с различными галогеносоединениями—йодистый метил, хлоруксусная кислота, бромистый этил, йодистый пропи́л, бромистый изоамил, хлористый бензил, бромистый аллил, 3-нитро-4-метоксибензилхлорид, 1,3-дихлорбутен-2. Сложнее протекает реакция упомянутых галогеносоединений с S-(3-нитро-4-оксибензил)-изотиомочевин, так как промежуточный оксимеркаптит может вступать в реакцию как по S—Na, так и по O—Na связи. Соответствующие сульфиды могли быть получены только с некоторыми из вышеупомянутых хлоридов и их выходы относительно низки. Однако, как и следовало ожидать, реакция по S—Na связи протекает значительно легче, чем по O—Na и даже при применении большого избытка галогеносоединения соответствующие ароксисульфиды не могли быть получены со значительным выходом и выделены в чистом виде, за

исключением 2-нитро-4-карбоксиметилтиометилфенилуксусной кислоты:



На примере взаимодействия 3-нитро-4-оксибензилэтилсульфида с метиловым эфиром хлоруксусной кислоты в условиях проведения аналогичной реакции с 3-нитро-4-оксибензилдиэтиламином [2] показана возможность получения этим путем 2-нитро-4-(алкилтиометил)-феноксиуксусных эфиров:



Экспериментальная часть

Исходные S-производные изотиомочевины получены ранее описанным нами способом — взаимодействием 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов с тиомочевинной в спиртовой среде [1].

3-Нитро-4-метоксибензилалкилсульфиды. Для большинства случаев взаимодействия S-(3-нитро-4-метоксибензил)-изотиомочевины с галоидосоединениями были с успехом применены описанные в литературе условия для аналогичного синтеза 2-метокси-5-алкилтиометилбензойных кислот [3]. К раствору 5,6 г (0,02 моля) хлористоводородной соли S-(3-нитро-4-метоксибензил)-изотиомочевины в 20 мл этанола прибавляли 0,03 моля галоидосоединения и в течение 30 минут по каплям — раствор 4 г едкого натра в 50 мл 50%-ного водного этанола. Реакционную смесь кипятили в течение 8—10 часов, затем спирт отгоняли на водяной бане и остаток выливали в стакан, содержащий 15 мл соляной кислоты и 50 г льда. В случае получения жидкого сульфида последний экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промывали 10%-ным раствором едкого натра, затем водой и сушили над сернокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Кристаллические продукты реакции промывали щелочью, водой и перекристаллизовывали из этанола.

Были следующие отклонения от общего хода синтеза. Йодистый метил, учитывая летучесть его, брался с 100%-ным избытком; в случае 3-нитро-4-метоксибензилхлорида бралась в избытке (50 %) соль S-производного изотиомочевины, т. к. избыток хлорида трудно удалить от образовавшегося сульфида. В случае хлоруксусной кислоты продукт реакции не обрабатывался щелочью, ввиду наличия карбоксильной группы.

Выходы и характеристика полученных 3-нитро-4-метоксибензилалкилсульфидов приведены в таблице 1.

3-Нитро-4-оксибензилалкилсульфиды — получены аналогично метоксипроизводным из 5,2 г (0,02 моля) хлористоводородной соли S-(3-нитро-4-оксибензил)-изотиомочевины, с той разницей, что продукт реакции не обрабатывался водной щелочью.

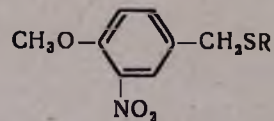
В случае йодистого метила повышению выхода сульфида способствует не только увеличение его избытка (до 400 %), но также избытка щелочи (до 8 г NaOH на 0,02 моля хлористоводородной соли S-производного изотиомочевины). В случае обычного избытка (50%) бромистого этила выгоднее вместо этанола применять метанол — как растворитель для предотвращения потери галоидалкила при кипячении реакционной смеси.

Данные о синтезированных и выделенных в чистом виде 3-нитро-4-оксибензилалкилсульфидов приведены в таблице 2.

2-Нитро-4-карбоксиметилтиометилфеноксиуксусная кислота. Реакция велась аналогично получению окси-метоксибензилкарбоксиметилсульфидов с той разницей, что молярное соотношение хлоруксусной кислоты к S-производному тиомочевины бралось 3:1. Так, из 5,2 г (0,02 моля) хлористоводородной соли S-(3-нитро-4-оксибензил)-изотиомочевины, 5,7 г (0,06 моля хлоруксусной кислоты и 4 г едкого натра получено 1,2 г (20%) ароксисульфида: т. пл. 63 — 65° (из этанола). Найдено: % S 9,96, N 5,20. $C_{11}H_{11}O_7SN$. Вычислено: % S 10,62 N 4,65.

Метиловый эфир 2-нитро-4-этилтиометилфеноксиуксусной кислоты. Смесь 2,1 г (0,01 моля) 3-нитро-4-оксибензилэтилсульфида, 2,2 г (0,02 моля) метилового эфира хлоруксусной кислоты, 2,7 г поташа, 0,3 г йодистого калия и 30 мл сухого ацетона кипятилась в течение 20 часов. Реакционная смесь разбавлялась водой и экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт промывался 10%-ным раствором едкого натра, затем водой и высушивался над безводным сернокислым натрием. Остаток после удаления растворителя — полужидкая масса. Выход 2,4 г (84,2%). Найдено %: S 11,26, N 5,76; $C_{13}H_{13}O_5NS$. Вычислено %: S 11,21, N 4,90.

Таблица 1



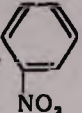
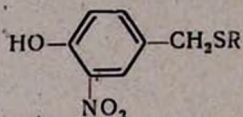
R	Выход, %	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %			
							найлено	вычислено	N		S	
									найлено	вычислено	найлено	вычислено
CH ₃	92,3	38—40	—	C ₉ H ₁₁ O ₃ SN	—	—	—	—	6,99	6,57	15,00	15,00
CH ₂ COOH	91,4	134	—	C ₁₀ H ₁₁ O ₅ SN	—	—	—	—	5,61	5,45	12,38	12,44
C ₂ H ₅	48,4	—	190—192/9	C ₁₀ H ₁₃ O ₃ SN	1,5770	1,2237	61,47	60,71	6,58	6,17	13,50	14,09
C ₃ H ₇	30,1	—	195—196/9	C ₁₁ H ₁₅ O ₃ SN	1,5699	1,2167	64,97	65,33	6,41	5,80	13,60	13,26
C ₄ H ₉	25,5	—	205—207/9	C ₁₂ H ₁₇ O ₃ SN	1,5613	1,1737	70,33	69,95	6,06	5,49	13,00	12,53
изо-C ₅ H ₁₁	75,6	—	215/11	C ₁₃ H ₁₉ O ₃ SN	1,5543	1,1543	74,72	74,57	5,62	5,20	11,90	11,82
C ₆ H ₅ CH ₂	44,9	50—52	—	C ₁₅ H ₁₅ O ₃ SN	—	—	—	—	5,07	4,84	10,90	11,07
CH ₃ -  -OCH ₃	63,2	199—121	—	C ₁₆ H ₁₆ O ₄ SN ₂	—	—	—	—	7,93	7,68	9,30	8,79
CH ₂ CH=CH ₂	51,0	—	142—144/9	C ₁₁ H ₁₃ O ₃ SN	1,5901	1,2418	64,21	64,86	5,90	5,85	13,30	13,41
CH ₂ CH=CCl-CH ₃	77,9	—	212—215/6	C ₁₂ H ₁₄ O ₃ SNCl	1,5850	1,3051	73,83	68,38	5,24	4,80	10,97	11,12

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
				N		S	
				най-дено	вычис-лено	най-дено	вычис-лено
CH ₃	73,1	45	C ₈ H ₉ O ₃ SN	7,23	7,02	15,70	16,06
CH ₂ COOH	72,9	115	C ₉ H ₉ O ₅ SN	6,36	5,76	13,02	13,15
C ₂ H ₅	59,5	42	C ₉ H ₁₁ O ₃ SN	7,03	6,56	14,44	15,00
C ₆ H ₅ CH ₂	40,0	45—47	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ SN	4,85	5,08	11,45	11,63

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 10 VII 1967

3-ՆԻՏՐՈ-4-ՕՔՍԻ- ԵՎ 3-ՆԻՏՐՈ-4-ՄԵԹՕՔՍԻԲԵՆԶԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

III. ՍՈՎՅԵՏՈՒՆԵՐԻ ՍԽԵՑԸ

Հ. Տ. ՆՍԱՅԱՆ, Ա. Հ. ԻԱԲԱՅԱՆ Ե Դ. Ե. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ցույց է տրված, որ 3-նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլքլորիդ-ներից ստացված իզոթիոմիդանյութի համապատասխան S-ածանցյալները հիմքի ներկայությամբ փոխազդելով հալոգենային միացությունների հետ, տալիս են 3-նիտրո-4-օքսի- և 3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլալկիլ(արալկիլ, ալկենիլ)-սուլֆիդներ: Մեթօքսի ածանցյալների հետ ռեակցիան ավելի հեշտ է ընթանում և սուլֆիդներն ստացվում են համեմատաբար ավելի բարձր ելքերով:

3-նիտրո-4-օքսի-բենզիլէթիլսուլֆիդի օրինակի վրա ցույց է տրված, որ սինթեզված սուլֆիդները ընթացադառնալիս էսթերների հետ կոդենսվում են, առաջացնելով համապատասխան արօքսիսուլֆիդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 19, 53 (1966).
2. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Ж. А. Ханамирян, Арм. хим. ж., 31, 322 (1968).
3. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 373 (1963).

РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ

II. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АМИНОКРОТОНОВЫХ ЭФИРОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

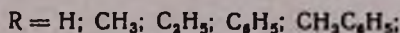
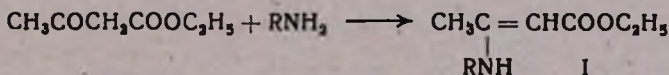
С. Г. АГБАЛЯН, Ж. А. ХАНАМИРЯН и А. О. ИШАНЯН

Изучена реакция N-замещенных β-аминокротоновых эфиров с акрилонитрилом метилакрилатом и метилметакрилатом. Показано, что при кипячении β-аминокротоновых эфиров с метилакрилатом и метилметакрилатом образуются производные N-замещенных 3,4-дигидропиридонов.

Ранее нами было показано, что замещенные в 1-метильной группе 3,4-дигидроизохинолины в таутомерной енаминной форме взаимодействуют с метилакрилатом и амидом акриловой кислоты, образуя, наряду с продуктами присоединения по β-углероду енамина, также лактамы [1].

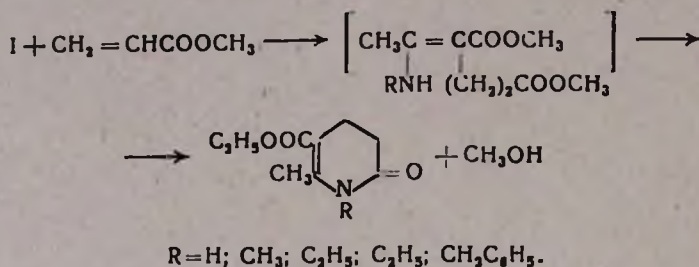
Поскольку 1-метил-3,4-дигидроизохинолин в таутомерной форме является енамином, имеющим атом водорода у β-углерода, мы решили на примере N-замещенных β-аминокротоновых эфиров, являющихся типичными вторичными енаминами, изучить их взаимодействие с электрофильными олефинами.

Аминокротоновые эфиры получены конденсацией ацетоуксусного эфира с аммиаком, метиламином и этиламином в водно-спиртовых растворах [2]. Реакция ацетоуксусного эфира с анилином и бензиламином проводилась без применения растворителей [3].

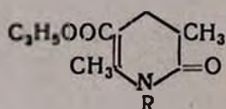


Цианэтилирование аминокротоновых эфиров проводилось в отсутствии каких-либо растворителей и катализаторов, при длительном кипячении аминокротоновых эфиров с акрилонитрилом. В этих условиях реакция не происходила в случае, когда $\text{R}=\text{H}$ и C_6H_5 . Полученные результаты можно объяснить тем, что в случае электронодонорных заместителей у азота плотность электронов на нем возрастает, облегчая цианэтилирование по азоту. Поскольку реакция N-цианэтилирования является обратимой, облегчается и цианэтилирование по β-углероду. Образование продуктов цианэтилирования подтверждается данными элементарного анализа оснований и пикратов, а также ИК спектроскопии. В спектрах обнаружены частоты, характерные для NH ($3240\text{—}3260\text{ см}^{-1}$) и CN ($2220\text{—}2240\text{ см}^{-1}$) групп.

При длительном кипячении аминокротоновых эфиров с метилакрилатом в отсутствие катализаторов удалось получить циклические продукты—соответствующие N-алкил-6-метил-5-карбэтокси-3,4-дигидропиридоны-2:



Полученные продукты не образуют солей, что свидетельствует об отсутствии основного азота. Синтез первого члена этого ряда ($\text{R} = \text{H}$) описан в литературе [4]. Температура плавления полученного нами 6-метил-5-карбэтокси-3,4-дигидропиридоны-2 совпадает с литературными данными. В ИК спектрах найдены частоты, характерные для амидного и сложноэфирного карбониллов (1650 см^{-1} , 1720 см^{-1}) [5]. Конденсация аминокротоновых эфиров с метилметакрилатом приводит к образованию циклических соединений лишь в некоторых случаях ($\text{R} = \text{CH}_3$; C_2H_5) и с низкими выходами:



При проведении реакции в растворителях образуются лишь продукты присоединения по β -углероду ($\text{R} = \text{CH}_3$),

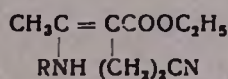
Экспериментальная часть

Цианэтилирование β -аминокротоновых эфиров. 0,1 моля аминокротонового эфира кипятили с 6,9 г (0,12 моля) акрилонитрила в течение 18 часов. Реакционную смесь перегоняли в вакууме. Образовавшиеся нитрилы охарактеризованы в таблице 1.

Взаимодействие β -аминокротоновых эфиров с метилакрилатом. 0,1 моля аминокротонового эфира кипятили с 10,2 г (0,12 моля) метилакрилата в течение 20 часов. Реакционную смесь перегоняли в вакууме (см. табл. 2).

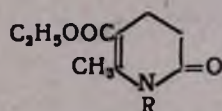
Взаимодействие β -аминокротоновых эфиров с метилметакрилатом. 0,1 моля аминокротонового эфира кипятили с 10,56 г (0,12 моля) метилметакрилата в течение 24 часов. К холодной реакционной смеси добавляли абсолютный эфир до полного осаждения заполимеризовавшегося метилметакрилата. Остаток после отгонки эфира перегоняли в вакууме (табл. 3).

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	А н а л и з, %						Т. пл. пикрата, °C	Анализ, %	
			C		H		N			N	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено
CH ₃	58,15	146—148/2	60,93	61,22	8,31	8,16	14,22	14,28	185	16,31	16,47
C ₂ H ₅	57,82	165/1	62,75	62,85	8,50	8,63	13,37	13,22	162—165	15,68	15,94
C ₆ H ₅ CH ₂	67,62	220—223/5	70,69	70,50	7,31	7,40	10,05	10,28	195	13,70	13,96

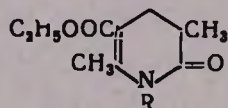
Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
				C		H		N	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H*	56,9	150—160/1	154—155 (из спирта)	59,28	59,01	7,08	7,10	8,05	7,65
CH ₃	34,16	190—195/6	—	60,71	60,91	7,69	7,61	7,41	7,20
C ₂ H ₅	50,80	187—198/7	—	62,51	62,56	8,15	8,05	7,01	6,63
C ₆ H ₅	36,24	205—210/3	—	69,19	69,50	6,67	6,60	5,95	5,78
C ₆ H ₅ CH ₂	52,61	200—210/3	—	69,97	70,30	6,72	7,00	5,17	5,12

* По литературным данным [5], т. пл. 154—156° (метанол).

Таблица 3



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		А н а л и з, %					
							C		H		N	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	9,5	165/10	1,5020	1,1135	55,98	55,93	62,91	62,55	8,27	8,11	6,52	6,58
C ₂ H ₅	27,1	150/3	1,4930	1,0471	62,51	61,26	64,21	64,02	8,58	8,41	6,66	6,20

ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ:

II. ԷԼԵԿՏՐՈՅԻԼ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ԱՄԻՆԱԿՐՈՏՈՆԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԵՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Ժ. Ա. ԽԱՆԱՄՐՅԱՆ Լ Ա. Օ. ՆՇԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տիպիկ երկրորդային ենամիններ՝ N-տեղակալված β -ամինակրոտոնա-
թթուների էսթերների օրինակի վրա ուսումնասիրել ենք էլեկտրոֆիլ ռեագենտ-
ների հետ նրանց ռեակցիան: Ցույց ենք տվել, որ β -ամինակրոտոնաթթուների
էսթերները մեթիլակրիլատի և մեթիլմեթակրիլատի հետ հոացնելիս առաջա-
նում են N-տեղակալված 3,4-դիհիդրոպիրիդոնների ածանցյալներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХИ, 18, 205 (1965). С. Г. Агбалян, Ж. А. Ханампрян, А. О. Ншанян, Арм, хим. ж. 20, 422 (1968).
2. P. C. Anderson, B. Staskun, J. Org. Chem., 30, 3033 (1965).
3. M. Conrad, O. Limpach, Ber., 20, 944 (1887).
4. N. F. Albertson, J. Am. Chem. Soc., 74, 3816 (1952).
5. F. Ramirez, A. P. Paul, J. Org. Chem., 19, 183 (1954).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОДИОКСАНА

II. НЕКОТОРЫЕ АЛКИЛ-, БЕНЗИЛ- И *n*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ-ПИПЕРАЗИЛ- АМИДЫ И АМИНЫ РЯДА БЕНЗОДИОКСАНА

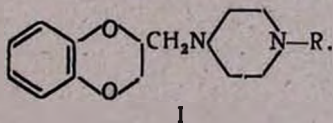
А. Л. МНДЖОЯН, В. Г. АФРИКЯН, М. Т. ГРИГОРЯН, Ю. Н. ШЕЙНКЕР,
 Р. А. АЛЕКСАНИЯН, С. С. ВАСИЛЬЯН, А. А. КАЛДРИКЯН
 и И. А. ДЖАГАЦПАНЯН

С целью исследования биологических свойств синтезированы *N*-алкил-, бензил- и *n*-алкоксибензилпиперазиламида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты, которые восстановлены алюмогидридом лития в соответствующие амины. Растворимые соли аминоксидов и аминов этого ряда обладают кратковременным гипотензивным действием. В ряду аминоксидов вещества проявляют слабое симпатолитическое действие, повышающееся при переходе к аминам. Отдельные вещества как, например, *N*-пропил- и *N*-изопропилпиперазилпроизводные, снимают сокращения третьего века кошки в пределах 62—67%, соответственно. Адренолитические свойства в ряду аминов также выражены сильнее и 2-(*N*-*n*-пропокси-, *N*-*n*-изопропоксибензилпиперазинометил)-1,4-бензодиоксаны снимают действие адреналина на веко на 100% в течение двух и более часов. Вещества почти лишены коронарорасширяющих и противосудорожных свойств.

С некоторых пор моно- и, в особенности, дизамещенные пиперазины симметричного и несимметричного строения, ввиду многообразия биологических свойств, привлекают к себе внимание исследователей.

Свен и Негел [1] описали ряд пиперазинометил-1,4-бензодиоксанов, обладающих симпатолитической и адренолитической активностью. Об аналогичных свойствах 1-фенилпиперазиламина этого ряда сообщили Шрайбман и Миллер [2].

Высокая адренолитическая активность этих веществ, сочетающих бензодиоксановую и пиперазиновую циклические системы, и наши исследования в области синтеза производных 1,4-бензодиоксана [3] и пиперазина [4] послужили основой для получения дизамещенных пиперазинов, в которых одним из заместителей является неизменяемый остаток 1,4-бензодиоксан-2-ил-метила, а второй—представляет собой алкил, аралкил и *n*-алкоксиаралкил остатки I:



В синтезе этих соединений мы исходили из моноформилпиперазина и алкил-, бензил-, *n*-алкоксибензилхлоридов. Соответствующие

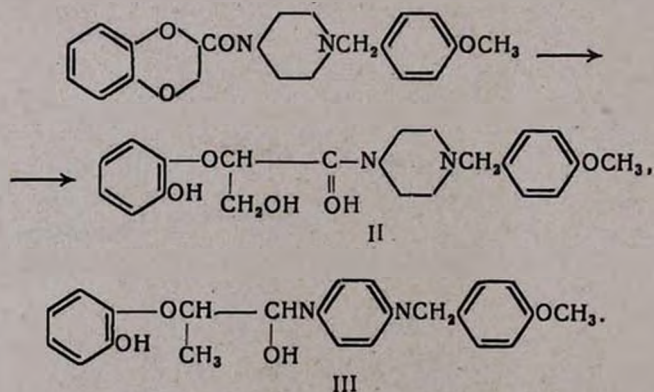
дизамещенные пиперазины получались с выходом 65—86% теории (табл. 1). Исключение составил метилформилпиперазин, полученный методом Фуджи [5] из формилпиперазина, формалина и муравьиной кислоты.

Некоторые из этих алкилпиперазинов ранее получались иными путями [6]. Так, метил-, этил-, бутилпиперазины — из формилпиперазина и соответствующего альдегида в муравьиной кислоте. Из промежуточных веществ описаны также *p*-метоксибензилформил- [7] и *p*-метоксибензилпиперазины [8].

Отщеплением 10%-ной соляной кислотой формильной группы получались монозамещенные пиперазины (табл. 2), которые вводились в реакцию с метиловым эфиром 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты в случае алкилпиперазинов в среде сухого метанола, а в случае бензил- и *p*-алкоксибензилпиперазинов — сухого толуоля (табл. 3).

Синтез конечных продуктов через амиды был удобен с точки зрения промежуточных аминоксидов, позволяющих за счет второго азота пиперазинового ядра получить растворимые соли для исследования их биологических свойств.

Аминоксиды восстановлены алюмогидридом лития в соответствующие амины, выходы которых не превышали 70% теории. Такие выходы, сравнительно невысокие для метода восстановления алюмогидридом лития этого типа соединений, объясняются образованием, наряду с основным продуктом реакции, низкокипящей фракции, составляющей 20—25% веса продукта реакции. При подробном исследовании этой фракции на примере 2-(*p*-метокси-бензилпиперазинометил)-1,4-бензодиоксана данными анализа было установлено наличие углерода, водорода, азота и двух гидроксильных групп. Очевидно, образование гидроксильных групп связано с раскрытием бензодиоксанового кольца в 4-ом положении, с образованием одной из двух возможных структур II и III:



Хажакяном был снят ИК спектр этой фракции на приборе ИК-10 в виде пасты в вазелиновом масле. Гидроксильная группа дает широкое поглощение в области 3310 см^{-1} . Для бензольного

ядра наблюдается специфическое поглощение в области 1590, 1490 и 3020 см^{-1} . Эфирный кислород дает поглощение в области 1248 и 1270 см^{-1} , что свидетельствует о раскрытии бензодиоксанового кольца.

Был снят также спектр ЯМР на ЯМР-спектрометре JNM-4H-100, с рабочей частотой 100 мгц в растворе четыреххлористого углерода. Внутренний стандарт—тетраметилсилан. Рассмотрение спектра (рис. 1) показывает, что в веществе отсутствуют сигналы в области 1,2—1,4 м. д., которые присущи группировке $\text{CH}_3\text{CO}-$; следовательно, строение III исключается. Наблюдаемые в спектре сигналы вполне согласуются со строением II (буквами обозначены сигналы протонов).

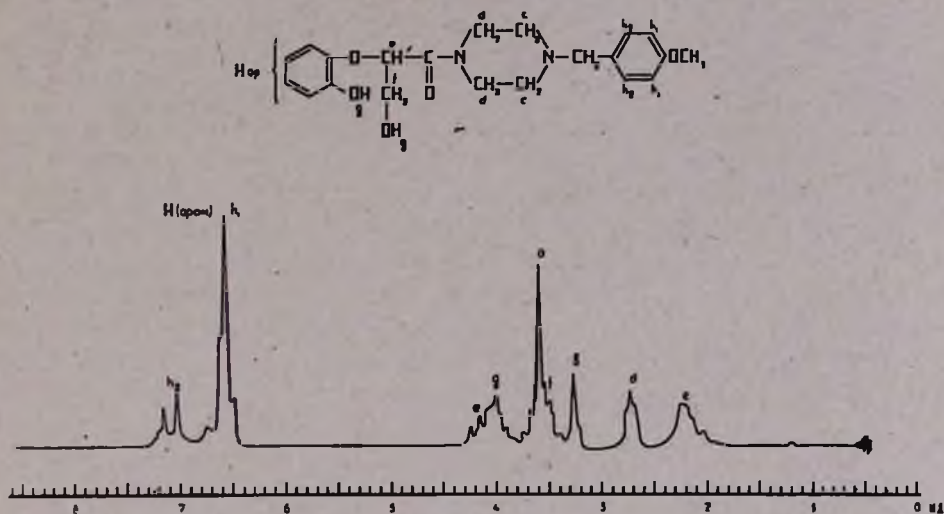
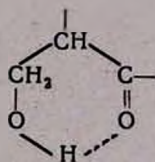


Рис. 1.

Расщепление сигналов e в области 4,05—4,12 м. д., f в области 3,53—3,63 м. д. и g в области 3,9—4,0 м. д. относится к группировке $\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Оно обусловлено спин-спиновым взаимодействием, имеющим место для CH - и CH_2 -групп, находящихся рядом, но не обладающих свободным вращением вокруг связи $\text{C}-\text{C}$. Очевидно, происходит некоторое закрепление конформации за счет водородной связи типа:



Поэтому, сигналы групп CH и CO_2 расщеплены на несколько линий (в случае CH разные константы взаимодействия с двумя протонами CH_2), а гидроксил также расщепляется за счет метиленовой группы. Сигналы a метильного радикала в метоксильном остатке, c , d метиленовых групп в пиперазиновом ядре и h_1 , h_2 ароматических колец занимают в спектре естественные положения.

Таким образом, спектральные данные ЯМР и ИК, отвергая строение III, свидетельствуют в пользу строения II, подтверждая предположение о раскрытии бензодиоксанового кольца и образовании производных пирокатехина.

Аналогичная реакция имеет место при восстановлении всех аминоксидов, вследствие чего образуются производные пирокатехина, связанные с остатком молекулы эфирной связью. По-видимому, этой побочной реакцией и следует объяснить наличие легко кипящей фракции в продуктах восстановления аминоксидов 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты.

С целью исследования биологических свойств аминоксидов и аминов получены их растворимые соли, хлоргидраты и йодалкилаты. Анализ этих солей на галонид показал, что в ряду аминоксидов алкил- и бензилпиперазилпроизводные образуют соль за счет одного азота пиперазинового ядра, тогда как *n*-алкоксибензилпиперазиламида дают дихлоргидраты и диодалкилаты. Очевидно, в этом случае также происходит расщепление амидной связи с выделением *n*-алкоксибензилпиперазинов, которые и образуют двойные соли. Исследование солей подтвердило, что под действием эфирного раствора хлористого водорода и алкилийодидов в абсолютном ацетоне амиды расщепляются, выделяя исходную кислоту и *n*-алкоксибензилпиперазины.

Последние, образуя двойные соли за счет двух азотов пиперазинового кольца, осаждаются в ацетоне. После фильтрования солей и отгонки растворителя выделяется вещество, идентифицированное как 1,4-бензодиоксан-2-карбоновая кислота. Для подтверждения этого были получены соли всех промежуточных *n*-алкоксибензилпиперазинов, температуры плавления которых оказались идентичными температурам плавления солей, полученных из соответствующих аминоксидов. Смеси солей не давали депрессии температур плавления. Анализы на хлор и йод также совпадают с вычисленными данными. Кроме того, разложение хлоргидрата, полученного из *n*-метоксибензилпиперазиламида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты, дает основание с температурой плавления 105—107°, тогда как сам амид плавится при 168—169°. Эта температура плавления совпадает с т. пл. *n*-метоксибензилпиперазина. Аналогичное положение наблюдается в случае остальных производных этого ряда.

С органическими кислотами эти соединения образуют стойкие соли. Получены щавелевокислая и виннокислая соли *n*-метоксибензилпиперазиламида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты, имеющие четкие температуры плавления.

В экспериментальной части описаны общие для всех соединений способы получения по стадиям.

Фармакологические свойства растворимых солей аминоксидов и аминов исследовались на кровяном давлении и дыхании наркотизированных кошек. О симпатических и адренолитических свойствах препаратов судили по их действию на сокращение третьего века, вызванное электрическим раздражением постганглионарного

волокна симпатического нерва, а также внутривенным введением адреналина. При даче препаратов в дозах 1—20 мг/кг веса животного наблюдается кратковременное понижение кровяного давления на 20—70 мм рт. ст. и некоторое учащение дыхания. При этом йодалкилаты аминов, по сравнению с соответствующими солями аминоксидов, обладают более сильным гипотензивным действием.

Йодалкилаты аминоксидов в подавляющем большинстве своем обладают адренолитическим действием, уменьшая реакцию третьего века на 40—60%. Отдельные соединения, как например, йодэтилат-N-изопропилпиперазиламида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты, полностью снимают сокращение третьего века, вызванное адреналином. Некоторые соединения этого ряда проявляют слабое симпатолитическое действие, уменьшая сокращение третьего века, вызванное раздражением постганглионарного волокна симпатического нерва, в пределах 24—26%.

Примерно такой же симпатолитической активностью обладают йодалкилаты и некоторые хлорангидраты аминов, снимающие сокращения третьего века в пределах до 40%. В этой группе встречаются отдельные вещества, как йодметилаты N-пропил- и N-изопропилпроизводных, которые действуют в пределах 62—67%. Соответственно, адренолитические свойства препаратов этого ряда более сильно выражены. Так N-пропил- и N-изопропил-, а также N-п-пропокси- и N-п-изопропоксибензилпиперазилпроизводные в виде йодметилатов и хлоргидратов снимают эффект адреналина на 100% в течение двух и более часов. Таким образом, переход от аминоксидов к соответствующим аминам повышает адренолитические свойства.

Было также исследовано влияние обеих групп препаратов на кровоснабжение миокарда по методу Каверинной. Установлено, что N-замещенные пиперазиламиды не оказывают заметного влияния на объемную скорость крови, оттекающей из коронарного синуса, за исключением йодэтилата N-изопропилпиперазиламида, который в дозе 3 мг/кг увеличивает коронарный кровоток на 23% в течение 45 минут. Амины лишены коронарорасширяющих свойств.

Противосудорожное действие соединений изучалось в опытах на белых мышах. В основном все соединения не обладают противосудорожным действием, не изменяя интенсивность судорог, вызванных коразолом, никотином и ареколином. В отношении судорог, вызванных электрическим током, отдельные представители, как например, N-изопропил- и N-изобутилпиперазилпроизводные, оказывают некоторое противосудорожное действие в дозе 25 мг/кг, снимая фазу экстензии и ослабление клонических судорог, наступающих вслед за электрическим раздражением.

Экспериментальная часть

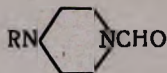
1-Алкил- и 1-п-алкоксибензилпиперазины. Все алкил- и п-алкоксибензилпиперазины получены описанным ранее для 1-бензилпиперазина [4] способом—взаимодействием формилпиперазина с соответствующим галогенидом, с последующим отщеплением 10%-ной соляной кислотой формильной группы [4] (табл. 2).

1-Метил-4-формилпиперазин [5]. Смесь, состоящую из 22,8 г формилпиперазина, 20,0 г 33% формалина и 12,8 г 80%-ной муравьиной кислоты кипятят 30 минут при 90° и перегоняют. Собирают фракцию, кипящую при 102—104°/8 мм. Выход 22,0 г (86,2%) (табл. 1).

1-Алкил-, бензил- и п-алкоксибензилпиперазиламиды 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты. Кипятят смесь 0,1 моля метилового эфира 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты [3] и 0,11 моля 1-алкил-, бензил- и п-алкоксибензилпиперазина в абсолютном метаноле для алкил- и абсолютном толуоле для бензил- и п-алкоксибензилпиперазинов в течение 8—10 часов. Отгоняют растворитель, и

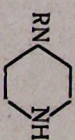
R	Выход, %	Т. кип., °C, мм	Т. пл., °C
CH ₃	86,2	94—95/3	—
C ₂ H ₅	75,0	112—113/3	—
C ₃ H ₇	71,8	127—128/3	—
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	71,0	109—110/3	—
C ₄ H ₉	80,0	120—121/3	—
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	74,3	119—120/3	—
C ₆ H ₅ CH ₂	72,0	183—185/3	63—64*
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	78,6	209—212/3	—
<i>n</i> -C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₂	74,3	207—210/3	76—78*
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CH ₂	81,0	204—206/3	46—47*

Таблица 1



Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Анализ, %	
			найдено	вычислено	N	
					найдено	вычислено
$C_6H_{12}N_2O$	1,0106	1,4873	35,35	35,47	21,70	21,85
$C_7H_{14}N_2O$	1,0225	1,4912	40,08	40,09	20,00	19,70
$C_8H_{16}N_2O$	1,0022	1,4898	45,05	44,70	17,63	17,93
$C_8H_{16}N_2O$	1,0093	1,4883	44,61	44,70	18,15	17,93
$C_9H_{18}N_2O$	0,9805	1,4850	49,78	49,35	16,70	16,46
$C_9H_{18}N_2O$	0,9942	1,4859	48,56	65,74	16,54	16,46
$C_{12}H_{16}N_2O$	—	—	—	—	13,80	13,71
$C_{13}H_{18}N_2O_2$	1,1403	1,5578	65,34	49,35	12,26	11,96
$C_{14}H_{20}N_2O_2$	—	—	—	—	11,48	11,28
$C_{15}H_{22}N_2O_2$	—	—	—	—	10,88	10,68
$C_{15}H_{22}N_2O_2$	1,1100	1,4865	77,85	78,24	10,70	10,68
$C_{16}H_{24}N_2O_2$	—	—	—	—	10,28	10,13
$C_{16}H_{24}N_2O_2$	—	—	—	—	9,94	10,13

Таблица 2



R	Выход %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Анализ, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	75,0	128—130/680	—	C ₅ H ₁₂ N ₂	0,9085	1,4661	30,83	30,85	27,68	27,98
C ₂ H ₅	60,0	72—73/30	—	C ₆ H ₁₄ N ₂	0,8989	1,4701	35,45	35,46	24,80	21,55
C ₃ C ₇	68,0	83—84/30	—	C ₇ H ₁₆ N ₂	0,8914	1,4703	40,15	40,08	21,71	21,85
изо-C ₃ H ₇	60,0	74—75/30	—	C ₇ H ₁₆ N ₂	0,9141	1,4728	41,12	40,08	22,00	21,85
C ₄ H ₉	67,0	104—105/30	—	C ₈ H ₁₈ N ₂	0,8815	1,4672	43,78	43,01	19,46	19,70
изо-C ₄ H ₉	76,0	94—95/30	—	C ₈ H ₁₈ N ₂	0,8826	1,4621	44,10	43,01	19,60	19,70
C ₆ H ₅ CH ₂	82,0	153—154/5	—	C ₁₁ H ₁₆ N ₂	1,0348	1,5480	54,09	54,93	15,71	15,90
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₂	68,0	158—160/5	105—107	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	1,0629	1,5511	61,43	61,09	13,68	13,57
n-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₂	71,0	162—163/5	—	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O	1,0346	1,5406	66,87	67,36	13,00	12,72
n-C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CH ₂	70,4	168—169/5	—	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	1,0294	1,5331	70,66	70,33	12,28	11,99
n-изо-C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CH ₂	63,3	172—174/5	—	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	1,0294	1,5331	70,66	70,33	11,80	11,99
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₂	65,0	189—190/5	81—83*	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O	—	—	—	—	11,06	11,28
n-изо-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₂	69,1	161—163/5	95—96*	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O	—	—	—	—	11,43	11,28

* Отгон кристаллизуеться.

кристаллический осадок перекристаллизовывают из петролейного эфира (табл. 3).

Хлоргидраты 1-алкил-, бензилпиперазиламидов 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты. К раствору аминоксида в абсолютном ацетоне при охлаждении и перемешивании приливают эфирный раствор хлористого водорода до слабо-кислой реакции на лакмус. Выделившийся хлоргидрат отфильтровывают и промывают абсолютным эфиром.

Аналогичным образом получают хлористоводородные соли N-*п*-алкоксибензилпиперазиламидов 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты. Исследование хлоргидратов на примере *п*-метоксибензилпроизводного показало, что выделившийся осадок плавится при 260—262° и представляет собой дихлоргидрат *п*-метоксибензилпиперазина. Смешение проб этой соли с образцом, полученным из промежуточного *п*-метоксибензилпиперазина, плавящимся при той же температуре, не дает депрессии. Найдено методом титрации %: Cl — 25,03. Методом сжигания %: Cl — 25,14. $C_{13}H_{20}N_2Cl_2O$. Вычислено %: Cl — 25,39.

После выделения дихлоргидрата и отгонки растворителя осаждается вещество с т. пл. 119—120°, идентифицированное как 1,4-бензодиоксан-2-карбоновая кислота. Смешанная проба кислоты с этим веществом также не дает депрессии, температуры плавления (121—122°).

Все остальные N-*п*-алкоксибензилпиперазиламиды ведут себя аналогичным образом, расщепляясь на N-*п*-алкоксибензилпиперазины и исходную кислоту. Смесь солей с соответствующими дихлоргидратами, полученными непосредственно из исходных N-*п*-алкоксибензилпиперазинов, депрессии температуры плавления не дает.

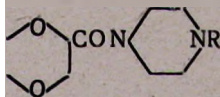
Йодалкилаты: К раствору аминоксида в абсолютном ацетоне приливают йодистые метил или этил (1 : 1,4). Четвертичные соли 1-алкил- и -бензилпиперазиламидов при стоянии осаждаются; их отфильтровывают и тщательно промывают эфиром. *п*-Алкоксибензиламины ведут себя так, как было описано при получении соответствующих хлоргидратов. Вследствие расщепления амидной связи осаждаются дийодалкилаты *п*-алкоксибензилпиперазинов, температуры плавления которых совпадают с соответствующими солями, полученными непосредственно из *п*-алкоксибензилпиперазинов. Смешение проб однозначных солей не дает депрессии. Для дийодметилата *п*-метоксибензилпиперазина найдено: % J — 51,54. $C_{14}H_{24}N_2J_2O$. Вычислено: % — 51,78.

2-(N-Алкил-, бензил-, п-алкоксибензилпиперазил)-1,4-бензодиоксаны. В круглодонную колбу помещают 0,2 моля алюмогидрида лития в 300 мл абсолютного эфира и при перемешивании приливают эфирный раствор 0,1 моля N-алкил-, N-бензилпиперазиламида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты. N-*п*-Алкоксибензилпиперазиламиды, ввиду плохой растворимости, вносят в реакционную колбу небольшими порциями в виде мелко растертого порошка. По окончании при-
бавления смесь кипятят на водяной бане в течение 10—12 часов и после охлаждения разлагают небольшим количеством воды. Отфиль-



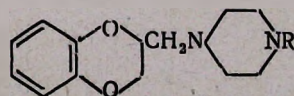
R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула
CH ₃	70,0	96—97	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃
C ₂ H ₅	64,3	84—85	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃
C ₃ H ₇	75,0	—*	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₃
<i>и</i> зо-C ₃ H ₇	68,0	80—81	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₃
C ₄ H ₉	66,0	87—89	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₃
<i>и</i> зо-C ₄ H ₉	70,0	121—122	C ₁₇ H ₂₄ N ₂ O ₃
C ₆ H ₅ CH ₃	71,0	160—161	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₃
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	73,5	168—169	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₄
<i>n</i> -C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₃	69,8	173—174	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₄
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CH ₃	65,8	175—176	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O ₄
<i>n</i> - <i>и</i> зо-C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CH ₃	65,1	170—171	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ O ₄
<i>n</i> -C ₄ H ₉ C ₆ H ₄ CH ₃	70,5	159—160	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₄
<i>n</i> - <i>и</i> зо-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	72,3	165—167	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₄

Таблица 3



А н а л и з, %						Т. пл. солей, °С		
С		Н		N		хлоргидратов	подметилатов	подэтилатов
найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
64,30	64,10	6,67	6,91	10,95	10,68	283—284	154—155	199—200
65,02	65,20	7,60	7,29	10,37	10,13	241—242	198—199	217—218
66,36	66,19	7,51	7,63	9,41	9,65	216—217	—	—
66,48	66,19	7,82	7,63	9,38	9,65	239—241	204—206	190—191
67,40	67,10	8,11	7,95	9,32	9,20	230—232	155—156	171—172
67,07	67,10	7,76	7,95	8,94	9,20	257—258	201—202	—
71,27	70,98	6,64	6,55	8,54	8,27	236—237	263—264	—
68,06	68,04	5,80	6,05	7,42	7,62	—	—	—
69,31	69,07	6,98	6,85	7,16	7,32	—	—	—
69,39	69,67	6,98	7,11	6,96	7,07	—	—	—
69,39	69,67	6,90	7,11	6,86	7,07	—	—	—
70,54	70,23	7,50	7,36	6,80	6,82	—	—	—
70,36	70,23	7,41	7,36	6,96	6,82	—	—	—

Таблица 4



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	d_4^{20}	p_D^{20}	MR _D		Анализ, %						Т. пл. солей, °C		
							найдено	вычислено	С		Н		N		хлоргидратов	йодметилатов	йодэтилатов
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
CH ₃	69,7	158—160/2	—	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂	1,1022	1,5419	70,87	70,18	67,49	67,72	8,25	8,11	11,30	11,28	262—263	163—184	—
C ₂ H ₅	67,4	172—173/3	—	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₂	1,0869	1,5388	75,56	74,80	68,84	68,68	8,54	8,45	11,00	10,68	256—258	138—139	196—197
C ₃ H ₇	68,0	183—184/2	—	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₂	1,0748	1,5360	80,18	79,41	69,86	69,55	8,86	8,75	10,40	10,13	263—264	190—191	131—132
изо-C ₃ H ₇	57,4	179—180/2	—	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₂	1,0776	1,5334	78,88	79,41	69,73	69,55	8,77	8,75	9,95	10,13	270—271	182—183	158—159
C ₄ H ₉	61,9	185—187/2	—	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₂	1,0567	1,5282	84,72	84,03	70,15	70,31	8,93	9,02	9,36	9,64	258—259	177—178	157—158
изо-C ₄ H ₉	61,0	180—182/2	—	C ₁₇ H ₂₆ N ₂ O ₂	1,1002	1,5229	83,15	84,03	70,50	70,31	9,19	9,02	9,68	9,64	262—263	185—186	—
C ₆ H ₅ CH ₃	68,7	224—225/2	—	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	—	—	—	—	74,28	74,05	7,18	7,45	8,50	8,63	259—260	173—174	118—119
n-CH ₃ OC ₆ H ₄ CH ₃	62,0	240—242/2	83—84*	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂	—	—	—	—	71,00	71,17	7,38	7,39	7,91	7,90	260—261	149—150	—
n-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄ CH ₃	67,0	261—262/2	54—56*	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂	—	—	—	—	71,66	71,72	7,36	7,66	7,80	7,60	250—251	122—123	—
n-C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CH ₃	54,0	266—267/2	—**	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₂	—	—	—	—	72,38	72,22	8,17	7,90	6,99	7,32	237—238	118—119	—
n-изо-C ₃ H ₇ OC ₆ H ₄ CH ₃	59,5	257—258/2	46—47*	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₂	—	—	—	—	72,06	72,22	7,59	7,90	7,39	7,32	245—246	158—159	—
n-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	58,5	275—276/2	41—42*	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂	—	—	—	—	72,52	72,70	8,36	8,13	7,08	7,06	248—249	185—186	—
n-изо-C ₄ H ₉ OC ₆ H ₄ CH ₃	59,0	270—271/2	—	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂	—	—	—	—	72,92	72,70	8,07	8,13	7,34	7,06	152—153	184—185	—

* Отгон кристаллизуется.

** Тягучие масла, поэтому определить d_4^{20} и p_D^{20} не удалось.

травывают, осадок промывают эфиром, эфирный раствор высушивают над безводным сульфатом натрия, отгоняют растворитель, и остаток перегоняют в вакууме.

При перегонке отделяют начальную фракцию, для одной из которых (вещество строения II) приводится элементарный анализ (табл. 4). Найдено %: С 66,02, Н 7,64, N 7,62, ОН 11,40.

Хлоргидраты и йодакклаты аминов получают по прописи, данной для аминокамидов. $C_{21}H_{26}N_2O_5$. Вычислено %: С 65,25, Н 6,77, N 7,25, ОН 8,80.

Щавелевокислая соль п-метоксибензилпиперазиламида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты. Эквимолекулярные количества аминокамиды и безводной щавелевой кислоты в абсолютном спирте образуют соль, которая осаждается при стоянии. Т. пл. 221—222°. Найдено %: N 6,20. $C_{23}H_{26}N_2O_8$. Вычислено %: N 6,11.

Виннокислая соль п-метоксибензилпиперазил амида 1,4-бензодиоксан-2-карбоновой кислоты получена аналогичным образом; т. пл. 90—91°.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 12 VII 1967

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԲԵՆԶՈՒԴԻՕՔՍԱՆԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ:

II. ԲԵՆԶՈՒԴԻՕՔՍԱՆԻ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԿԻԼ-, ԲԵՆԶԻԼ- ԵՎ Պ-ԱԿԻՕՍԻԲԵՆԶԻԼՊԻԳԵՐԱԶԻԼ- ԱՄԻՆՆԵՐ ԵՎ ԱՄԻԼՆԵՐ

Ա. Լ. ՄԵԶՈՅԱՆ, Վ. Գ. ԱՅՐԻԿՅԱՆ, Մ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, ՅՈՒ. Ն. ՇԵՑՆԿԵՐ, Ռ. Ա. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ,
Ս. Ո. ՎԱՍԻԼՅԱՆ, Հ. Հ. ԿԱԼԻՐԻԿՅԱՆ և Ի. Ա. ԶՐԱՂԱՑՊԱՆՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրության նպատակով սինթեզվել են 1,4-բենզոդիօքսան-2-կարբոնաթթվի N-ալկիլ-, բենզիլ- և պ-ալկոքսիբենզիլպիպերազիլամիդներ և համապատասխան ամիններ: Ամինաամիդները սինթեզվել են 1,4-բենզոդիօքսանկարբոնաթթվի մեթիլէսթերի հետ մոնոտեղակալված N-ալկիլ-, բենզիլ- և պ-ալկոքսիբենզիլպիպերազիլների փոխազդմամբ, անշուր միջավայրում՝ N-ալկիլպիպերազիլների դեպքում և անշուր տոլուոլում՝ N-բենզիլ և պ-ալկոքսիբենզիլպիպերազիլների դեպքում: Ստացված ամինաամիդները լիթիումի ալյումինահիդրիդի միջոցով վերականգնված են համապատասխան ամինների: Ամինաամիդներից և ամիններից սինթեզվել են նրանց քլորաջրածնական աղերը, յոդմեթիլատները և յոդէթիլատները: Ստացված լուծելի աղերի ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ նրանք ունեն կարճատև հիպոտենսիվ հատկություն: Ամինաամիդները ցուցաբերում են թույլ արտահայտված սիմպատոլիտիկ հատկություն, որը համապատասխան ամինների շարքում ուժեղանում է: Այդ շարքի

առանձին միացութիւններ, օրինակ, N-պրոպիլ- և N-իզոպրոպիլպիպերազիլ տեղակալվածները 62—67% -ով վերացնում են հրրորդ կոպի կծկումը: Ամինների ադրենալիտիկ հատկութիւնները նույնպէս ավելի ուժեղ են արտահայտված: Օրինակ, N-պրոպոքսի- և N-իզոպրոպոքսիպիպերազիլ-1,4-բենզոդիօքսան-2-իմեթիլամինները 100% -ով երկու և ավելի ժամով վերացնում են ադրենալինի ազդեցութիւնը աչքի բիբի վրա: Սինթեզված միացութիւնները համարյա չունեն կորոնար անոթները լայնացնող և հակացնցումային հատկութիւններ:

Լ И Т Е Р А Т У Р А

1. A. P. Swain, S. Naegel, J. Am. Chem. Soc., 76, 5091 (1954).
2. M. Schreiber, C. E. Miller, W. H. Shelver, P. Vacik, J. Pharm. Sci., 53, (8), 985 (1964) [C. A., 61, 14665^e (1965)].
3. Ա. Լ. Մնձջոյն, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Լ. Յ. Կազարյան, Տ. Խ. Գեւորկյան, Ն. Ե. Ակոյան, Լ. Խ. Կեչումյան. Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 297 (1965).
4. Ա. Լ. Մնձջոյն, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Մ. Դ. Գրիգորյան, Դ. Ք. Ակոյան, Տ. Ն. Ասրայան, Ն. Ե. Ակոյան, Арм. хим. ж., 20, 289 (1967).
5. Японский пат., 5228 (54) 1955 [C. A., 50, P 6521^a (1956)].
6. E. G. Feldman, W. O. Foye, J. Org. Chem., 22, 713 (1957); T. Sasaki, J. Sci. Research. Inst. Pract. Life, Kyoto [C. A., 53, 7191^e f (1959)].
7. Английский патент, 748812 от 9/V 1956 [C. A., 51, 1308 (1957)].
8. H. G. Morren, S. Trolln, Bull. Soc. chim. Belg., 60, 282 (1951) [C. A., 46, 8661^c (1952)].

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.183.03+553.61

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АВАНСКОЙ
И НОЕМБЕРЯНСКОЙ ГЛИН И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ ДЛЯ
РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННОГО ТРАНСФОР-
МАТОРНОГО МАСЛА

М. А. САРКИСЯН и Ф. Г. ПАЯН

Исследована адсорбционная способность глин аванского и ноябрьянского месторождений Армянской ССР, а также образцов этих глин, активированных серной и соляной кислотами.

На территории Армении имеются месторождения и выходы отбеливающих глин.

Одним из крупных считается месторождение Ноябрьянского района, первые сообщения о котором относятся к тридцатым годам [1]. Тем не менее, Ноябрьянское месторождение до сих пор детально не разведано, а адсорбционные свойства глин мало изучены.

За последние годы, в связи с разработкой Аванского месторождения поваренной соли обнаружены пласты глин, залегающих совместно с солью и содержащих значительное количество, по нашим определениям до 17%, NaCl. После отмывания соли глина выбрасывается как отход.

В настоящей работе мы задались целью изучить адсорбционные свойства ноябрьянских и аванских глин, которые, по некоторым предварительным данным, можно отнести к типу бентонитовых.

Поскольку данное изучение носит предварительный характер, мы использовали по одной усредненной пробе глин ноябрьянского и аванского месторождений, которые испытывались как в природном, так и в активированном виде.

Одним из наглядных показателей адсорбционной активности отбеливающих глин считается их способность поглощать высокомолекулярные краски из водных растворов [2]. Для этой цели обычно берется метиленовая синь (МС), которой мы пользовались. Необходимо было выяснить следующие вопросы:

1. Влияние условий активирования на адсорбционные свойства глин, для чего испытываемые глины активировались серной и соляной кислотами.

Серная кислота бралась в количестве 40% от веса глины, считая на моногидрат. Обе глины активировались растворами серной кислоты с начальной концентрацией 20, 30 и 40% и временем активации 2, 4 и 6 часов для каждой концентрации.

Соляная кислота бралась в количестве 20% от веса глины (из расчета 100% HCl), в виде 10%-ного водного раствора и продолжительностью активации 1, 2 и 4 часа.

2. Для выяснения зависимости адсорбции МС от концентрации и объема раствора последней, а также от времени контакта с адсорбентом, брались 0,1 и 0,2%-ные растворы МС, взятые в количестве 15, 20

и 25 мл на 1 г глины, с проведением контакта раствора с твердой фазой в течение 10, 20 и 30 минут.

Опыты проводились в конических колбах, куда помещался 1 г глины, добавлялся соответствующий объем раствора МС. Содержимое колбы встряхивалось на механической качалке в течение 10, 20 или 30 минут, после чего оставалось до полного отстаивания. Из осветленного слоя отбиралось 10 мл раствора, в котором остаток краски определялся колориметрированием.

Адсорбционная активность природных глин к МС показана на рисунке.

Приведенные кривые показывают, что из 0,2%-ного раствора МС и при объеме 25 мл краски поглощается больше, чем при меньшем содержании МС в растворе. Это объясняется тем, что поверхность адсорбента неровная и при большем содержании краски, вероятность проникновения вглубь адсорбента, т. е. вероятность адсорбции увеличивается. Время контактирования сравнительно мало влияет на погло-

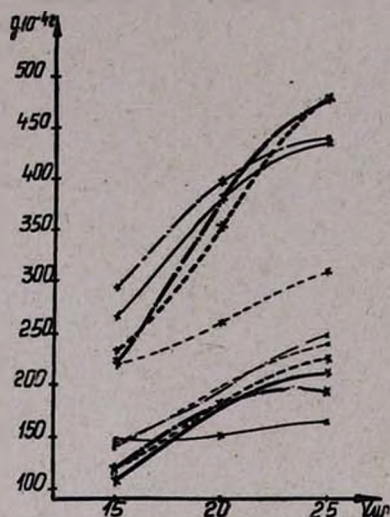


Рис. 1. Тонкие линии — аванская, толстые линии — ноемберьянская глина. — — — время контактирования с МС 10 минут; — · — — 20 минут; · · · — 30 минут.

Кривая для ноемберьянской глины с продолжительностью контактирования с МС равной 10 минут совпадает с кривой для аванской глины с временем контактирования 10 минут на протяжении от 15 до 20 мл, и с ноемберьянской, контактированной 20 минут, на протяжении от 20 до 25 мл.

тительную способность глин. Ноемберьянская природная глина поглощает МС лучше из концентрированных растворов и несколько хуже чем Аванская, если в исходном растворе меньше МС.

Интересные результаты получены при определении влияния активирования на адсорбционную активность глин. Как и следовало ожидать, активирование значительно повышает способность глин поглощать МС, причем тем выше, чем больше краски в исходном растворе. Время контактирования существенного влияния не оказывает.

В таблице 1 приведены данные, показывающие влияние природы кислоты, исходной концентрации ее растворов и времени активиро-

ния на поглотительную способность глин из 0,2%-ного раствора МС при продолжительности контактирования — 10 минут.

Таблица 1

Концентрация р-ра к-ты	Продолжительность активации в часах	Аванская глина			Ноемберянская глина		
		поглощено МС в мг из р-ра 10 ⁻³			поглощено МС в мг из р-ра 10 ⁻³		
		10 мл	20 мл	25 мл	15 мл	20 мл	25 мл
20% H ₂ SO ₄	2	24,4	39,4	49,9	29,8	39,7	49,8
	4	29,8	36,8	42,5	29,8	39,9	49,8
	6	29,9	39,8	48,7	29,7	29,7	42,2
30% H ₂ SO ₄	2	29,9	39,7	49,5	29,9	39,8	49,9
	4	29,7	38,7	47,7	30,0	40,0	48,2
	6	29,2	37,0	40,1	29,6	37,4	49,0
40% H ₂ SO ₄	2	29,8	38,1	39,6	29,9	34,3	32,6
	4	24,8	38,3	38,9	28,5	25,3	33,0
	6	25,3	33,4	30,7	29,8	34,0	36,6
10% HCl Природная	1	29,9	39,9	49,8	29,9	39,6	49,9
	2	29,9	39,7	49,9	29,9	39,9	49,5
	4	29,9	39,8	49,7	29,9	37,1	43,8
		26,5	38,1	38,8	26,1	37,9	47,5

Из данных таблицы видно, что обе изучаемые глины одинаково хорошо активируются как серной, так и соляной кислотой. Лучшие результаты получаются при активации серной кислотой с начальной концентрацией раствора 20 и 30%. Более концентрированный 40%-ный раствор видимо производит необратимые структурные изменения в глинистой породе, ухудшающие ее адсорбционные свойства.

Наконец, важно отметить, что во всех случаях активация в течение 1—2 часов вполне достаточна для повышения адсорбционной активности глин. Приведенные выше данные послужили основанием в следующей серии опытов испытать адсорбционные свойства изучаемых глин при регенерации отработанного минерального масла. С этой целью нами избрано отработанное трансформаторное масло.

К трансформаторным маслам предъявляются строго определенные требования, установленные соответствующим ГОСТ-ом [3]. Отработанное масло подвергается соответствующей обработке, восстанавливаются его ухудшившиеся характеристики и оно вновь может быть применено в тех же хозяйствах [4].

Одним из дешевых и доступных методов регенерации минеральных масел, в частности трансформаторного, является их обработка отбеливающими глинами.

Испытание изучаемых глин проводилось по следующей методике. В стакане брали 100 г отработанного трансформаторного масла (ОТМ) добавляли 10 г испытуемой глины, поместив стакан в термостат (90°), при постоянном перемешивании смеси, выдерживали 1 час. После некоторого отстаивания, масло фильтровалось и определялись соответствующие параметры.

Одним из важных признаков является цветность масла. Отработанное масло обычно значительно темнее свежего.

2 часа. Показатели, полученные с другими образцами обеих глин, выше допустимой нормы.

Таблица 3

Испытанные образцы	Продолжительность активации в часах	Кислотное число в мг КОН	
		аванская	ноemberянская
Природная глина		0,038	0,132
Активиров. 20% H_2SO_4	2	0,009	0,027
"	4	0,029	0,076
" 30% H_2SO_4	2	0,089	0,013
"	4	0,089	0,040
"	6	0,058	0,031
" 10% HCl	1	0,049	0,054
"	2	0,047	0,013
"	4	0,018	0,070

Натровая проба имеет целью определить степень помутнения щелочной вытяжки масла после последующего подкисления соляной кислотой и ставится по общепринятой методике, а результат оценивается баллами 1,2,3,4. Допустимой нормой является балл 1.

Оценки натровой пробы регенерированного нами масла приводятся в таблице 4.

Таблица 4

Испытанные образцы	Продолжительность активации в часах	Б а л л ы	
		аванская	ноemberянская
природная глина		1	2
актив. 20% H_2SO_4	2	2	2
"	4	2	2
" 30% H_2SO_4	2	2	2
"	4	3	1
" 10% HCl	1	2	2
"	2	1	2
"	4	1	2

Из этих данных видно, что допустимые показатели получаются при регенерации аванской природной глиной, активированной 10%-ной HCl за 2 и 4 часа и ноemberянской, активированной 30%-ной H_2SO_4 за 4 часа.

Далее определялось количество водорастворимых кислот в водных вытяжках регенерированного масла.

Смесь 50 г масла и 50 мл дистиллированной воды нагревается при постоянном взбалтывании, затем отстаивается, из водной вытяжки отбирается 25 мл и титруется

0.025 н раствором КОН. Результат, с вычетом кислотности чистой дистиллированной воды, выражается в граммах КОН, которые пошли на нейтрализацию кислот, извлеченных водой из 1 г масла.

По условиям стандарта, регенерированное масло должно быть нейтральным. Однако, такой результат нами получен лишь при регенерации масел природными глинами, остальные образцы, как видно из таблицы 5, оставляют в масле некоторую кислотность.

Таблица 5

Испытанные образцы	Продолжительность активации в часах	Количество кислоты в г	
		аванская	ноemberянская
Природная глина		нейтральн.	нейтральн.
Активиров. 20% H_2SO_4	2	0,0045	0,0081
"	4	0,0045	0,0018
"	6	0,0027	0,0009
" 30% H_2SO_4	2	0,0027	0,0045
"	4	0,0054	0,0027
" 10% HCl		0,0027	0,0063
"	2	0,0027	0,0036
"	2	0,0011	0,0076

Наконец, нами определялась температура вспышки масла регенерированного некоторыми образцами испытываемых глин. Определение производилось в приборе Мартенса—Спенса по общеизвестной методике [3]. Допустимой считается температура не ниже 140° , а для испытанных нами образцов получены следующие результаты: Аванская, активированная 10%-ной HCl за 2 ч — 140° , за 4 ч — 145° ; Ноемберянская, активированная 30%-ной H_2SO_4 за 4 ч — 143° .

Ереванский государственный
университет

Поступило 21 III 1967

ԱՎԱՆԻ ԵՎ ՆՈՅՆԵՐԵՅԱՆԻ ԿԱՎԵՐԻ ԱԴՍՈՐԲԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՕԳՏԱԳՈՐԾԱՄ ՏՐԱՆՍՖՈՐՄԱՏՈՐԱՅԻՆ ՑՈՒՂԻ ՌԵԳԵՆԵՐԱՅՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Մ. 2. ՍԱՐԿԻՅԱՆ, Ֆ. Գ. ՓԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են բնական և ակտիվացրած վիճակում Ավանի և Նոյեմբերյանի կավերի ադսորբցիոն հատկութիւնները ջրային լուծույթից մեթիլենային կապույտի կլանումով և օգտագործված տրանսֆորմատորային յուղի վերականգնումով:

Պարզված է, որ Ավանի կավը և բնական վիճակում և 10%-անոց HCl-ով ակտիվացվելուց հետո, ինչպես նաև 4 ժամ 30%-անոց H_2SO_4 -ով ակտիվաց-

րած նոյնքերյանի կազը տալիս են դրական արդյունք: Հետևապես նրանք կարելի է հանձնարարել որպես սրտանի և էժան կլանիչներ՝ օգտագործված յուղի վերականգնման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Твалчрелидзе, Сб. «Отбеливающие земли СССР», Москва—Ленинград, 1933, стр. 301—312. Изд. АН СССР.
2. С. М. Веллер, А. Х. Арутюнян, ЖПХ, 6, 571 (1933). М. А. Саркисян, Диссертация, Ереван, 1946, Г. С. Асратян, Диссертация, Ереван, 1950.
3. Нефтепродукты, Методы испытаний, Стандартгиз, 1963.
4. П. И. Шашкин, Регенерация отработанных нефтяных масел. Москва, Гостоптехиздат, 1960.
5. Б. В. Лосиков, Физико-химические основы регенерации масел. Москва—Ленинград, Гостоптехиздат, 1948.

СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

II. О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

А. Е. АКОПЯН, В. К. БОЯДЖЯН и В. К. ЕРИЦЯН

Изучен механизм образования побочных продуктов при синтезе винилацетата в псевдоожиженном слое катализатора. Исследовано влияние паров воды на процесс синтеза винилацетата и разложение его в среде азота. Исследованы процессы разложения уксусной кислоты и винилацетата в среде гелия, а также винилацетата в среде ацетилена. Указаны возможные пути образования побочных продуктов реакций.

Рассмотрены также теоретические основы синтеза винилацетата в псевдоожиженном слое катализатора.

В предыдущем сообщении приводились данные по технологическому оформлению процесса синтеза винилацетата в псевдоожиженном слое катализатора [1]. В данной работе рассматриваются некоторые теоретические основы процесса.

Изучению кинетики и механизма реакции парофазного синтеза винилацетата из ацетилен и уксусной кислоты в стационарном слое катализатора посвящен ряд работ.

По данным Фурукава [2], синтез винилацетата на цинкацетатном катализаторе при 200° и приточной системе описывается уравнением

$$W = K \cdot P_{C_2H_2}^{1.65} \cdot P_{CH_3COOH}^{0.65}$$

а при циркуляционной системе — уравнением

$$W = K \cdot P_{C_2H_2}$$

При изучении синтеза винилацетата в температурном интервале 165—210° и различных концентрациях исходных компонентов Янда [3] вывел уравнение

$$W = K \cdot P_{C_2H_2} \cdot P_{CH_3COOH}$$

т. е. синтез винилацетата протекает по реакции второго порядка.

При учете процесса адсорбции ацетилен и уксусной кислоты цинкацетатным катализатором и его носителем — активированным углем, реакция описывается уравнением

$$W = \frac{K \cdot P_{C_2H_2} \cdot P_{CH_3COOH}}{(1 + K \cdot P_{CH_3COOH})^2}$$

Флид и сотрудники [4] изучали кинетику синтеза винилацетата в приточной системе на окиси цинка, нанесенной на окись алюминия в интервале температур 230—270° и нашли, что реакция описывается уравнением второго порядка.

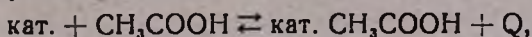
Изучение кинетики реакции синтеза винилацетата при столь высоких температурах, на наш взгляд, не может привести к получению результатов, отражающих действительный механизм процесса, так как значительная часть исходной уксусной кислоты и продуктов реакции в указанном температурном интервале разлагается.

Имеющиеся в указанных работах расхождения результатов измерений Васильева, Гельбштейн и сотрудники [5] объясняют недостаточным обеспечением изотермичности слоя катализатора, так как тепловой эффект реакции значителен (12, 18 кал/моль) [6].

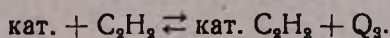
В указанных выше работах имеется расхождение также в мнениях о механизме катализа. Одни считают, что лимитирующей стадией процесса является хемсорбция ацетилена катализатором [3]; по мнению других [7], реакция протекает через винилкарбониевый ион, доказательством чего является дейтерообмен между ацетиленом и уксусной кислотой.

В данной работе эти теоретические представления рассматриваются, исходя из экспериментальных данных, полученных при изучении синтеза винилацетата в кипящем слое катализатора, что позволяет вести процесс в изотермических условиях.

Результаты наших исследований позволяют считать более вероятным механизм образования винилацетата через промежуточные соединения, которые возникают между молекулами катализатора и ацетилена или уксусной кислоты:



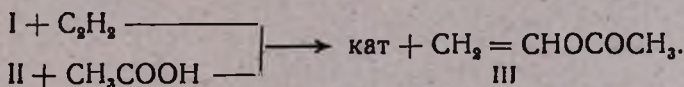
I



II

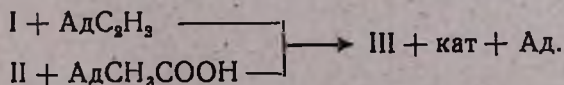
Как известно, эффективными катализаторами при парофазном синтезе винилацетата являются ацетаты цинка и кадмия, осажденные на носители (активированный уголь, силикагель, окись алюминия и др.). Однако в отдельности ни эти соли, ни носители каталитического действия не оказывают. Разница заключается лишь в том, что носители адсорбируют ацетилен и уксусную кислоту, а соли нет; причем адсорбированное количество уксусной кислоты, например, цинкацетатным катализатором на активированном угле при 200°, в тысячи раз превосходит количество адсорбированного ацетилена.

В таком случае винилацетат может образоваться в результате следующих реакций:



III

Однако следует отметить, что этот механизм является весьма упрощенным, так как на каталитическую активность исключительно эффективное влияние оказывает также свободная поверхность носителя. Поэтому можно допустить, что винилацетат образуется также за счет взаимодействия между промежуточными соединениями и адсорбированными молекулами ацетилена и уксусной кислоты:



Адсорбированные же на свободной поверхности носителя молекулы ацетилена и уксусной кислоты в реакцию со свободными молекулами, конечно, вступать не могут. В противном случае носители также проявляли бы каталитическую активность.

Процессы комплексообразования и хемосорбции являются обратными и находятся в сильной зависимости от температуры синтеза. Этим, по-видимому, можно объяснить совершенно различное влияние изменения парциальных давлений ацетилена и уксусной кислоты на скорость реакции образования винилацетата.

Ранее было показано [1], что скорость реакции образования винилацетата прямо пропорциональна парциальному давлению ацетилена в парогазовой смеси, в то время как повышение парциального давления паров уксусной кислоты приводит к замедлению реакции:

$$W = \frac{K_1 P_{C_2H_2}}{K_2 P_{CH_3COOH}}.$$

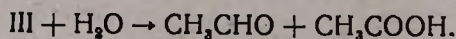
Торможение синтеза винилацетата уксусной кислотой, очевидно, может быть объяснено слишком высокой поглотительной способностью носителя, в частности активированного угля, в отношении уксусной кислоты, что приводит к уменьшению свободной поверхности носителя, и следовательно, концентрации адсорбированного на ней ацетилена. Из этого вытекает, что в реакции синтеза винилацетата наиболее медленной стадией является адсорбция ацетилена катализатором.

Торможение синтеза винилацетата уксусной кислотой значительно уменьшается при более высоких температурах (220—230°). В этих условиях скорость реакции описывается уравнением первого порядка:

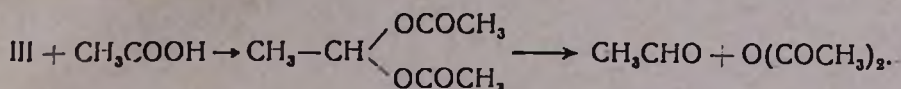
$$W = K_1 P_{C_2H_2}.$$

При парофазном синтезе винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты на цинкацетатном катализаторе, кроме винилацетата, получают также некоторые побочные продукты, механизм образования которых отражен в ряде работ [8—9]. Однако по этому вопросу также имеются большие расхождения в мнениях.

Мы попытались на основании экспериментальных данных, полученных при изучении синтеза винилацетата в „кипящем“ слое катализатора, осветить некоторые пути образования побочных продуктов реакции. Из побочных продуктов самым значительным является ацетальдегид, содержание которого в винилацетате-сырце нередко достигает 1,5—2,0%. Он прежде всего возникает в результате прямой реакции гидролиза винилацетата:

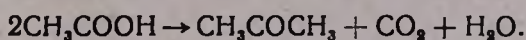


Вторым источником образования ацетальдегида является взаимодействие винилацетата с уксусной кислотой, которое, возможно, протекает через этилидендиацетат:



Реакция гидратации ацетилена с образованием ацетальдегида в условиях синтеза винилацетата практического значения не имеет. Прямым доказательством этого может служить проведенный нами опыт, при котором через катализатор пропусклся ацетилен, содержащий 5 и 10% паров воды. При температуре 200° в получаемом конденсате ацетальдегид не был обнаружен, а при 230° содержание его составляло 0,02%.

Миядзава также считает, что реакция гидратации ацетилена не является источником образования ацетальдегида, так как последний образуется также при использовании абсолютно сухих исходных компонентов. Важной реакцией образования побочных продуктов является также разложение уксусной кислоты:



Зависимость скорости этой реакции от температуры отчетливо видна из данных, полученных при проведении синтеза винилацетата на цинкацетатном катализаторе (табл. 1).

Таблица 1
Влияние температуры на состав конденсата

Температура реакции, °C	Содержание ацетона в конденсате, %	Содержание CO ₂ в реакциях, %
180	0,02	2,0
200	0,04	3,4
220	0,12	5,8
230	0,37	7,4
240	1,35	11,6
250	2,37	18,4

Эти данные показывают, что разложение уксусной кислоты на катализаторе ускоряется особенно при температурах, выше 220°. Повышение температуры приводит к одновременному повышению также содержания CO₂ в реакционных газах.

Значительная часть побочных продуктов возникает также за счет реакций, протекающих между продуктами синтеза и примесями, в частности между винилацетатом и водой. Так например, влияние концентрации воды в исходной уксусной кислоте на состав конденсата отчетливо видно из приведенных ниже данных, полученных при хроматографическом анализе конденсатов. Конденсаты получались при проведении синтеза винилацетата при 20С° и строгом постоянстве остальных параметров процесса, за исключением концентрации воды, которая варьировалась в пределах 0—10%.

Таблица 2

Зависимость состава винилацетата-сырца от содержания воды в уксусной кислоте

Наименование веществ	Содержание воды в исходной уксусной кислоте, %		
	0,0	5,0	10,0
Ацетальдегид	1,27	5,73	6,87
Ацетон	0,04	1,78	2,84
Винилацетат	69,89	44,54	39,22
Кротоновый альдегид	0,07	0,20	0,45
Уксусная к-та	30,46	47,52	50,52
Этилидендиацетат	0,26	0,22	0,07

Увеличение содержания ацетальдегида в конденсате при увеличении концентрации паров воды возможно только за счет реакции гидролиза винилацетата, так как реакция гидратации ацетилена, как уже было показано, в этих условиях не протекает.

С целью уточнения механизма образования побочных продуктов реакции проводились специальные опыты, при которых с инертными газами, например, азотом или гелием, через катализатор пропускались либо уксусная кислота, либо винилацетат. В других опытах через катализатор пропускалась смесь ацетилена и винилацетата или к смеси инертного газа и винилацетата добавлялось определенное количество воды. Все опыты проводились при 210° в кипящем слое катализатора. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Состав исходного винилацетата, уксусной кислоты и полученных конденсатов, %

Винил-ацетат	Ацетальдегид	Ацетон	Кротоновый альдегид	Уксусная кислота	Этилидендиацетат	CO ₂ в конт. газе	H ₂ O в конденсате
1	2	3	4	5	6	7	8

Исходный винилацетат

99,88	0,05	0,06	—	следы	—	—	—
-------	------	------	---	-------	---	---	---

Исходная уксусная кислота

—	следы	—	следы	99,83	—	—	—
---	-------	---	-------	-------	---	---	---

Гелий + винилацетат

85,69	2,65	6,69	1,59	1,78	—	—	0,25
88,45	3,15	6,75	1,42	1,05	—	—	0,25

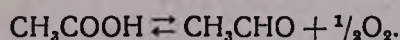
Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
Ацетилен + винилацетат							
95,85	0,89	2,22	0,09	0,34	0,07	3,0	0,25
97,68	0,76	1,06	0,18	0,14	0,14	3,0	0,25
Азот + винилацетат + 5% H ₂ O							
65,8	8,47	0,48	0,59	24,67	—	—	2,8
Азот + винилацетат + 10% H ₂ O							
57,05	12,5	1,89	0,52	28,42	—	—	11,4
Гелий + уксусная кислота							
следы	0,43	—	—	98,80	—	2,0	0,9
следы	0,34	—	—	98,08	—	1,9	0,67

На основании этих данных можно прийти к следующим выводам

1. При пропускании смеси гелия и уксусной кислоты происходит частичное разложение уксусной кислоты с образованием ацетальдегида, воды и углекислого газа.

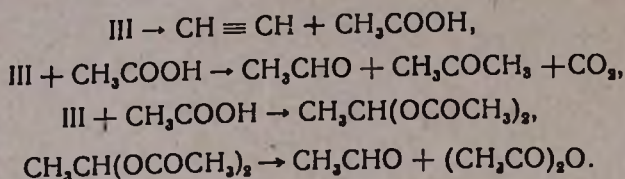
Разложение уксусной кислоты до ацетальдегида и кислорода, возможно, протекает по следующей схеме:



2. При пропускании смеси гелия и винилацетата или смеси ацетилена и винилацетата последний подвергается частичному разложению в гораздо большей степени, чем уксусная кислота. Однако степень разложения винилацетата значительно изменяется также в зависимости от среды. Так, в среде гелия содержание ацетальдегида и ацетона в конденсате достигает соответственно 3,0 и 6,7%, а в среде ацетилена всего 0,80 и 2,22%. Аналогичная картина наблюдается также с другими продуктами, какими, например, являются кротоновый альдегид, уксусная кислота и др.

Таким образом, винилацетат в тех же условиях в среде ацетилена разлагается в меньшей степени, чем в среде гелия. Это явление, безусловно, связано с поверхностью катализатора, которая, будучи инертной в отношении гелия, является активным адсорбентом ацетилена. Адсорбированные на поверхности катализатора молекулы ацетилена препятствуют доступу молекул винилацетата к поверхности катализатора и этим самым уменьшают степень его разложения.

Механизм образования продуктов разложения винилацетата сложен, однако не исключается возможность течения следующих реакций:



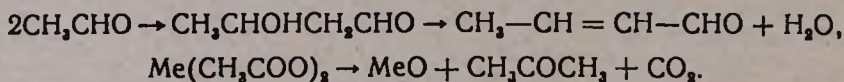
Промежуточные продукты — этилидендиацетат и ангидрид уксусной кислоты в условиях опыта неустойчивы и, по-видимому, разлагаются до ацетальдегида, ацетона и CO_2 .

3. Наличие паров воды в смеси азота и винилацетата и увеличение их концентрации приводят к резкому повышению содержания ацетальдегида и уксусной кислоты и к снижению содержания винилацетата в конденсате.

Если в системах ацетилен + винилацетат и гелий + винилацетат содержание уксусной кислоты в конденсате составляло 0,14—0,34%, то в системе азот + винилацетат + вода содержание ее доходило до 24—28%.

Эти данные ясно показывают, что пары воды вызывают гидролиз винилацетата с образованием 8—12% ацетальдегида и 24—29% уксусной кислоты. Поэтому использование обезвоженных исходных компонентов при синтезе винилацетата является очень важным фактором с точки зрения уменьшения выхода побочных продуктов.

Из других побочных реакций существенными являются:



Кротоновый альдегид весьма нежелательный продукт. Его наличие в винилацетате, даже в незначительных количествах, значительно снижает качество получаемых из него полимеров, а наличие в возвратной уксусной кислоте приводит к смолообразованию, что является одной из причин снижения активности и срока службы катализатора.

В продуктах реакции иногда обнаруживается также незначительное количество бензола, который может быть результатом ароматизации ацетиленом.

Таким образом, основными побочными продуктами при синтезе винилацетата являются ацетальдегид, ацетон и углекислый газ, выходы которых значительно снижаются при повышении степени чистоты исходных компонентов, т. е. ацетилена и уксусной кислоты, а также возвратного ацетилена и регенерированной уксусной кислоты.

Другим, еще более важным, путем подавления побочных реакций является интенсификация процесса теплоотвода, устранение местных перегревов катализатора и сужение температурного интервала ведения синтеза. С этой точки зрения более совершенным является ведение синтеза винилацетата в псевдоожигенном слое катализатора.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍԻՆԹԵԶ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ «ԵՌԱՑՈՂ» ՇԵՐՏՈՒՄ

II. ՌԵԱԿՏԻԱՏԻ ԿՐԵՏԻԿԱՏԻ ԵՎ ՄԵԿԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Հ. Ե. ՇԱԿՈՐՑԱՆ, Վ. Կ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ Ե Վ. Կ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հետազոտված են կատալիզատորի «եռացող» շերտում վինիլացետատի սինթեզի ժամանակ ստացվող կողմնակի նյութերի առաջացման մեխանիզմները՝

Ուսումնասիրված են՝ ջրի գոլորշիների ազդեցությունը վինիլացետատի ստացման պրոցեսի վրա, վինիլացետատի քայքայումը կատալիզատորի «եռացող» շերտում ազոտի, հելիումի և ացետոնի միջավայրում, ինչպես նաև քաղախաթթվի քայքայման պրոցեսը հելիումի միջավայրում:

Քննարկված են նաև կատալիզատորի «եռացող» շերտում վինիլացետատի ստացման տեղական հիմունքները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Е. Бадалян, В. К. Бояджян, Л. С. Григорян, В. К. Ерицян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20, 68 (1967).
2. J. Furukawa, Chem. High. Polymers (Japan) 6, 116 (1949); [C. A., 46, 1338 (1952)]; J. Furukawa, H. Ozawa, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., 26, 93 (1951); [C. A. 48, 8018 (1954)].
3. Y. Yanda, Chemickl Zvesti, VIII, 11, 478 (1957); N. Yamada, A. Koboyoshi, Chemickl Zvesti, IX, 12, 658 (1958).
4. Р. М. Флид, В. В. Басова, А. В. Чурикова, Научные доклады высшей школы, «Химия и химическая технология» № 1, 117 (1959).
5. Н. В. Васильева, А. М. Гельбштейн, И. Н. Толстикова, Дао Ван Тьонг, «Кинетика и катализ» АН СССР Сибирское отделение, V, 1, 144 (1964).
6. Ch. Matsumoto, Science (Japan), 19, 426 (1940); [C. A., 45, 5506 (1951)].
7. N. Yamada, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 78, 252 (1957); N. Yamada, A. Koboyoshi, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 76, 722 (1955); [РЖ Хим., 71591 (1956)].
8. S. Miyazawa, Kogyo Kagaku Zasshi, 68 (12), 2384 (1965); C. A., 65, 3736 [(1966)].
9. M. Yano, M. Matsumoto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 55, 498 (1952); [C. A., 46, 3202 (1954)].
10. B. Takigawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 57, 471 (1954); [C. A., 49, 14637 (1955)].

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

НИЖНИЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В РЕАКЦИИ
ФТОРА С ВОДОРОДОМ

А. В. ПАРИЙСКАЯ, В. И. ВЕДЕНЕЕВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

В работе [1] был обнаружен верхний предел воспламенения в реакции газообразных фтора и водорода с небольшими добавками кислорода. Предел имеет форму, характерную для второго предела в цепных разветвленных реакциях. Нам представлялось интересным обнаружить нижний предел самовоспламенения.

Методика экспериментов и результаты

В колбу с впаянным тонкостенным капилляром для термопары при температуре жидкого азота по мембранному манометру набирались сначала водород, а затем фтор. Состав смеси во всех опытах был $F_2:H_2 = 3:1$. Затем сосуд с жидким азотом убирался, и на кривой нагревания, записываемой на потенциометре ЭПП—09, фиксировалась температура воспламенения по разогреву в момент вспышки. Водород для очистки пропускался через ловушку с активированным углем, погруженную в жидкий азот. Фтор перед каждым опытом очищался от кислорода пропусканием через разряд при температуре жидкого азота. Вакуумная установка откачивалась до давления 10^{-5} мм рт. ст.

На рисунке 1 показаны пределы самовоспламенения смеси $F_2:H_2 = 3:1$. Кривая 1 отвечает пределу, снятому в кварцевом сферическом сосуде диаметром 6 см.

Вследствие плохой воспроизводимости опыты по нахождению предела при каждой температуре приходилось повторять несколько раз. Каждая экспериментальная точка на кривой, есть усредненный результат нескольких измерений.

Вряд ли могут быть сомнения в том, что реакция фтора с водородом является цепной реакцией, протекающей с участием атомов. Более того, результаты работы [1] указывают на цепной разветвленный характер этой реакции, что подтверждается также фактом обнаруженного нами нижнего предела самовоспламенения.

Поскольку, как видно из рисунка. 1, нижний предел лежит в области низких концентраций (соответствующих давлению $\sim 1-3$ мм рт. ст.) и низких температур, можно было думать, что невозпроизводимость опытов связана с тем, что гибель атомов происходит в кинетической области, т. е. эта гибель должна сильно зависеть от состояния стенок реакционного сосуда. Мы постарались, поэтому, перейти в диффузионную область. Это можно сделать двумя способами: 1) повысить давление путем добавления инертного газа и 2) увеличить константу скорости гибели атомов на поверхности за счет соответствующей ее обработки.

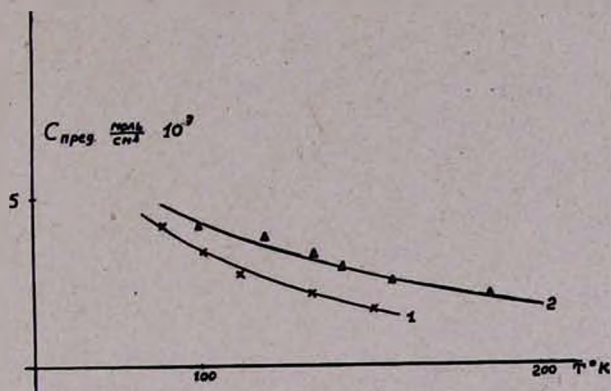


Рис. 1. Пределы воспламенения смеси $\text{F}_2 \cdot \text{N}_2 = 3:1$.
1. Кварцевый сосуд, диаметр 6 см. 2. Посеребренный
сосуд, диаметр 6 см.

К сожалению, нам не удалось снять предел с добавками инертного газа, поскольку в этом случае самовоспламенение происходит при столь низких концентрациях реагентов, что наша экспериментальная методика не позволила нам точно зафиксировать предельные давления. Работа в этом направлении в настоящее время проводится.

Чтобы увеличить константу гибели атомов на поверхности, мы посеребрили поверхность реакционного сосуда. Кривая 2 рисунка 1 отвечает пределу, полученному в сферическом сосуде диаметром 6 см с посеребренными стенками. Как видно, предел в этом случае расположен несколько выше, чем в кварцевом сосуде, что свидетельствует об увеличении скорости гибели. Тем не менее, воспроизводимость попрежнему осталась плохой.

Если кривые пределов экстраполировать до температуры жидкого азота, то значения предельных концентраций смеси должны быть около $5 \cdot 10^{-7}$ моль/см $^{-3}$. В действительности, нам не удалось зафиксировать самовоспламенения при $T = 77^\circ \text{K}$ даже при концентрациях, в несколько раз превосходивших эту величину. Этому факту мы не можем дать объяснения.

Выводы: обнаружены нижние пределы самовоспламенения в системе $F_2:H_2$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 16 XI 1967

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Каприлова, Е. М. Трофимова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, т. 6, стр. 977 (1965).

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ γ -ГЛИКОЛЕЙ И МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

II. МОНО- И ДИАЦЕТАТЫ ТРЕТИЧНЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ — ВОЗМОЖНЫЕ АТТРАКТАНТЫ НАСЕКОМЫХ

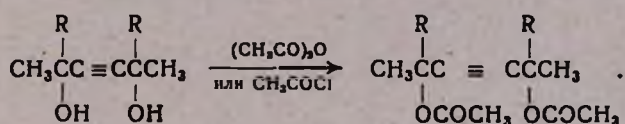
В. Д. АЗАТЯН и М. В. ВАСИЛЯН

Среди появившегося за последние годы значительного количества сообщений о разнообразной биологической активности ряда ацетиленовых соединений мы не нашли упоминания об их активности в качестве аттрактантов.

Работая с ацетиленовыми гликолями и их сложными эфирами и учитывая относительное сходство некоторых аттрактантов с моноацетатами ацетиленовых гликолей (в смысле ненасыщенности молекулы и наличия в ней гидроксильной и ацетильной групп), мы сочли интересным синтезировать моно- и диацетаты ацетиленовых гликолей и проверить их в качестве возможных аттрактантов.

В настоящей работе сообщается о синтезе четырёх диацетатов и семи моноацетатов третичных ацетиленовых γ -гликолей симметричного строения, не описанных в литературе, переданных вместе с четырьмя известными диацетатами на испытание.

Диацетаты синтезировались действием на гликоли как хлористого ацетила, так и ангидрида уксусной кислоты:



Моноацетаты получались их частичным гидролизом с помощью водного раствора едкого кали. В отличие от остальных диацетатов, диацетат бутин-2-диола-1,4 нам не удалось подвергнуть частичному гидролизу ни с помощью едкого кали, ни с помощью поташа или едкого натра.

По данным предварительных испытаний всех синтезированных исходных гликолей и большей части их моно- и диацетатов, проведенных в Институте защиты растений МСХ АН АрмССР, 6,9-диметилдодецин-7-диол-6,9 проявил активность по отношению к дынной мухе (*Myopardalis pardalina* Big.), а моно- и диацетаты 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5, 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6 и диацетат 7,10-диметилгексадецин-8-диола-7,10 — по отношению к кольчатому шелкопряду.

Работа в этом направлении продолжается.

Экспериментальная часть

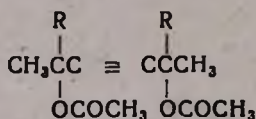
Метил-*n*-пентил- и метил-*n*-гексил кетоны приготовлены по прописи [1] и [2], соответственно.

Синтез ацетиленовых гликолей осуществлен по описанному ранее способу [3]

Диацетаты. К гликолям в абсолютном бензоле, в присутствии каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты прибавлялся, при нагревании на водяной бане, уксусный ангидрид. После кипячения смеси с обратным холодильником в течение 10—12 часов реакционная смесь обрабатывалась 20%-ным раствором бикарбоната натрия, промывалась водой, затем насыщенным раствором поваренной соли. Органический слой сушился над безводным сернокислым магнием; после удаления растворителя остаток перегонялся в вакууме.

Синтезированные диацетаты, некоторые их константы и данные элементарного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1

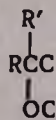


R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная формула	MR _D		Анализ, %			
						найденно	вычислено	C		H	
								найденно	вычислено	найденно	вычислено
<i>n</i> -C ₄ H ₉	80,6	154/9	0,9452	1,4488	C ₁₈ H ₃₀ O ₄	87,90	86,6	70,43	69,64	9,85	9,74
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	73,2	137/5	0,9744	1,4482	C ₁₈ H ₃₀ O ₄	85,2	86,6	69,72	69,64	9,53	9,67
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	68,0	162/7	0,9437	1,4496	C ₂₀ H ₃₄ O ₄	96,06	95,87	71,48	70,97	10,09	10,12
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	61,7	148/2	0,9299	1,4480	C ₂₂ H ₃₈ O ₄	105,24	105,10	73,13	72,69	10,52	10,45

Кроме указанных в таблице, были приготовлены также известные диацетаты: 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5, 3,6-диметилоктин-4-диола-3,6, 3,6-диэтилоктин-4-диола-3,6 и 4,7-ди-*n*-пропилдецин-5-диола-4,7.

Моноацетаты гликолей получались частичным гидролизом диацетатов кипячением в течение 3—4 часов с рассчитанным количеством 50%-ного водного раствора едкого кали, затем экстрагировались эфиром. Эфирный экстракт высушивался, и после отгонки эфира остаток перегонялся.

Константы и данные элементарного анализа моноацетатов представлены в таблице 2.



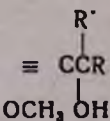
R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}
CH ₃	CH ₃	55,5	88/13	0,9867	1,4466
CH ₃	C ₂ H ₅	78,3	90,2	0,9782	1,4510
CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	79,7	—*	—	1,4480
CH ₃	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	88,2	142/9	0,9351	1,4566
CH ₃	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	73,3	157/7	0,9237	1,4578
CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	84,0	155/1**	—	1,4601
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	70,7	92/7***	—	1,4501

* Темп. плавления 46—48°.

** Темп. плавления 22—22°.

*** Темп. плавления 65—66°.

Таблица 2



Молекулярная формула	MR _D		А н а л и з, %			
	най- дено	вычис- лено	С		Н	
			най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
C ₁₀ O ₁₆ O ₃	49,77	49,56	66,21	65,20	8,84	8,75
C ₁₂ H ₂₀ O ₃	58,34	58,79	68,16	67,90	8,7	9,4
C ₁₆ H ₂₆ O ₃	—	—	72,17	71,6	10,4	10,4
C ₁₆ H ₂₈ O ₃	78,50	77,26	71,48	71,6	10,38	10,4
C ₁₈ H ₃₂ O ₃	87,50	87,40	72,50	72,9	11,25	10,8
C ₂₀ H ₃₆ O ₃	—	—	77,05	76,9	11,21	11,5
C ₁₄ H ₂₄ O ₃	—	—	71,21	70,0	10,9	10,06

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *A. J. Vogel, Practical Organic Chemistry. Longmans, Green & Co. London, New York—Toronto, 1948, стр. 466.*
2. Там же, стр. 336.
3. *В. Д. Азатян, М. В. Василян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 493 (1962).*

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.582.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БЕНЗОНИТРИЛА
 С 1-ФЕНИЛ-3-ХЛОРЕПОКСИБУТАНОМ

При изучении сополимеризации вышеуказанных соединений под действием катализаторов Фриделя — Крафтса, кроме сополимера, образуется хлористоводородная соль 2-фенил-бензилметилоксазола, что доказывается ИК спектрами оксазола и его соли.

Данные анализов соответствуют составам $C_{17}H_{15}CN$ и $C_{17}H_{15}ONCl$.

Полученное нами основание поглощает при 1640—1650, 1560 и 920 $см^{-1}$. Согласно литературным данным [1], замещенные оксазольные кольца поглощают при 1656, 1555—1563 и 916—937 $см^{-1}$. Некоторое снижение частоты поглощения при 1656 $см^{-1}$ связано с тем, что в 2-фенил-замещенном оксазоле сопряжение с фенильной группой снижает частоту поглощения.

Хлористоводородная соль полученного соединения поглощает при 1700, 1590 945 $см^{-1}$; следовательно, происходит смещение поглощений оксазольного кольца к высоким частотам, что согласуется с литературными данными [2], согласно которым при солеобразовании частота $\text{>C} = \text{N}$ связи несколько повышается.

Т. пл. основания = 54—56°, т. пл. соли = 139—141°. 1-Фенил-3-хлор-2,3-эпоксибутан получен согласно описанию [3].

А. А. АВЕТИСЯН,
 А. А. ДУРГАРЯН,
 М. Т. ДАНГЯН,
 Л. М. КОДЖОЯН

Ереванский государственный
 университет

Поступило 15 I 1968

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Bassignaeu, C. Cogrossi, M. Ganallno, Spectrochim. Acta, 19, 1885 (1963).
2. Л. Беллами, „Инфракрасные спектры сложных молекул“, ИЛ, Москва, 1963 г., стр. 387.
3. А. А. Дургарян, С. А. Титанян, Изв. АН АрмССР. ХН, 13, 263 (1960).

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

- Ն. Մ. Բեյլերյան, Բ. Մ. Սողոմոնյան, Հ. Հ. Զալիկյան — *Ինքուր միջավայրում դիմեթիլֆորմամիդում տրիէթանոլամի հետ բենզոլիլի պերօքսիդի երկու առակցիայի զուգահեռ ընթացքի մասին* 551
- Ն. Մ. Բեյլերյան, Մ. Գ. Գևորգյան, Հ. Հ. Զալիկյան — *Ջրային լուծույթներում պերսուլֆատ-բենզոլիլամին սխառմի կոպից թթվածնի կլանման կինետիկան* 558

Օրգանական բիմիա

- Գ. Ա. Զուխաջյան, Հ. Վ. Մովսիսյան, Լ. Ս. Ավագյան — *Արեոլինային միացությունների հիդրոլիզում ուսումնասիրություն* V. Արեոլինային շարքի ամինների հիդրոլիզում պլազմոլիզային կատալիզատորի օդուլթյամբ 563
- Ս. Ա. Մեյրոնյան, Լ. Գ. Գրիգորյան, Վ. Ն. Ժամագործյան, Ս. Հ. Վարդանյան — *Վինիլացետիլենի քիմիա LXXXIII. Արեոլինային թթուների, արեոլատների և վինիլէթիլկարբոնոլների եթերների ներաշնչում քրոմատոգրաֆիա* 571
- Գ. Ա. Զուխաջյան, Ն. Ֆ. Նոսկովա, Ի. Մ. Ռոստոմյան — *Պոլիարեոլինների ուսումնասիրում* III. Պոլիարեոլինների օքսիդացումը, ըլորացումը, հիդրոլիզը և թերմիկ քայքայումը 575
- Ս. Հ. Վարդանյան, Ֆ. Վ. Դանդյան, Կ. Լ. Սարգսյան — *Ջնագեցած միացությունների քիմիա* XVI. 1,4-Դիհալոգեն-5-արիլհեքսեն-2-ների սինթեզը և փոխարկումները 581
- Լ. Զ. Ղազարյան, Կ. Մ. Թահմազյան, Մ. Խ. Վարդանյան — *N,N-Դիալկիլամինա-արեոլատիլհեքսների դիալկիլարեոլատների սինթեզ* 588
- Հ. Տ. Եսայան, Ա. Հ. Բաբայան, Գ. Ս. Գրիգորյան — *Ց-Նիպրո-4-օքսի- և Ց-Նիպրո-4-մեթօքսի բենզիլքլորիդների փոխարկումները* III. Սուլֆիդների սինթեզ 594
- Ս. Գ. Աղբալյան, Ժ. Ա. Խանամիրյան, Ա. Օ. Նշանյան — *Առաջնային և երկրորդային ենամինների ռեակցիաներ* II. Էթիլտրոֆիլ օլեֆինների հետ ամինակրոտոնային էսթերների փոխազդեցությունն առաջնայինների ուսումնասիրությունը 599
- Ա. Լ. Մնջոյան, Վ. Գ. Աֆրիկյան, Մ. Թ. Գրիգորյան, Ռ. Ա. Ալեքսանյան, Ս. Ս. Վասիլյան, Հ. Հ. Կալդիրկյան, Ի. Ա. Ջրադացապետյան — *Հետադրոտություններ բենզոդիօքսանի ածանցյալների օինթեզի բնագավառում* II. Բենզոդիօքսանի շարքի մի քանի ալկիլ-, բենզիլ- և պ-ալկօքսիբենզիլպիպերազիլամիդներ և ամիններ 603

Քիմիական օեխնոլոգիա

- Մ. Հ. Սարգսյան, Ֆ. Գ. Փայան — *Ալանի և Նոյեմբերյանի կավերի աղտորրցիոն հատկությունների ուսումնասիրությունը և նրանց օգտագործումը օգտագործած տրանսֆորմատորային յուզի ռեգեներացման համար* 615
- Հ. Ս. Հակոբյան, Վ. Կ. Բոյաջյան, Ա. Բ. Երիցյան — *Վինիլացետատի սինթեզ կատալիզատորի ճեղացող շերտում* II. Ռեակցիայի կինետիկայի և մեխանիզմի մասին 622

Նաբն հաղորդումներ

- Ա. Վ. Պարիսկայա, Վ. Ի. Վեդեն, Ա. Բ. Նալբանդյան — *Բոցավառման ստորին սահմանը ջրածնի հետ ֆտորի ռեակցիայում* 630
- Վ. Դ. Ազատյան, Մ. Վ. Վասիլյան — *Արեոլինային Դ-գլիկոլների և բազմատոմ սպիրտների ածանցյալներ* II. Երրորդային արեոլինային մոնո- և դիարեոլատները որպես միջատների հնարավոր առաքկտանտներ 633

Նամականք խմբագրությունը

- Ա. Ա. Ավետիսյան, Ա. Ա. Դուրգարյան, Մ. Տ. Դանդյան, Լ. Մ. Կոշոյան — *1-Ֆենիլ-3-էթօքսիբուտանի հետ բենզոլիտրոլի ռեակցիան* 637

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

- Н. М. Бейлерян, Б. М. Согомонян, О. А. Чалтыкян* — О параллельном протекании двух реакций при взаимодействии перекиси бензоила с триэтанол-амином в диметилформамиде в инертной атмосфере 551
- Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян* — Кинетика поглощения кислорода системой персульфат + бензиламин в водных растворах . . . 558

Органическая химия

- Г. А. Чухаджян, Г. В. Мовсисян, Л. С. Авакян* — Исследование гидрирования ацетиленовых соединений. V. Гидрирование аминов ацетиленового ряда на палладиевом катализаторе 563
- С. А. Мелконян, Л. Г. Григорян, В. Н. Жамагорцян, С. А. Вартамян* — Химия винилацетилена. LXXXIII. Тонкослойная хроматография ацетиленовых кислот, ацетатов и эфиров винилэтинилкарбинолов 571
- Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян* — Изучение свойств полиацетилена. III. Окисление, хлорирование, гидрирование и термическое разложение полиацетилена 575
- С. А. Вартамян, Ф. В. Дангян, К. Л. Саркисян* — Химия непредельных соединений. XVI. Синтез и превращения 1,3-дигалоген-5-арилгексенов-2 . . . 581
- Л. З. Казарян, К. Ц. Тагмазян, Ц. Х. Варданян* — Синтез диалкилацеталей N,N-диалкиламиноацетальдегидов 588
- Г. Т. Есаян, А. А. Бабалян, Г. Е. Григорян* — Превращения 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов. III. Синтез сульфидов 594
- С. Г. Агбалян, Ж. А. Ханамирян, А. О. Ншанян* — Реакции первичных и вторичных енаминов. II. Изучение реакции аминокротоновых эфиров с электрофильными олефинами 599
- А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, М. Т. Григорян, Ю. Н. Шейнкер, Р. А. Алексанян, С. С. Васильян, А. А. Калдрикян, И. А. Джагацпаян* — Исследование в области синтеза производных бензодиоксана. II. Некоторые алкил-, бензил- и *p*-алкоксибензилпиперазиламида и амины ряда бензодиоксана 603

Химическая технология

- М. А. Саркисян, Ф. Г. Паян* — Изучение адсорбционных свойств аванской и ноемберянской глин и применение их для регенерации отработанного трансформаторного масла 615
- А. Е. Аюпян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян* — Синтез винилацетата в псевдо-ожиженном слое катализатора. II. О кинетике и механизме реакции . . 622

Краткие сообщения

- А. В. Парийская, В. И. Веденев, А. Б. Налбандян* — Нижний предел воспламенения в реакции фтора с водородом 630
- В. Д. Азатян, М. В. Василян* — Производные ацетиленовых γ -гликолей и многоатомных спиртов. II. Моно- и диацетаты третичных ацетиленовых гликолей—возможные аттрактанты насекомых 633

Письма в редакцию

- А. А. Аветисян, А. А. Дургарян, М. Т. Дангян, Л. М. Коджоян* — Взаимодействие бензонитрила с 1-фенил-3-хлорэпоксидом 637

