

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Ն Ք Բ Ա Կ Ա Ն Ե Կ Ո Ւ Ե Ք Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալյուշյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Տ. Քաղեկոյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Զ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմոյան

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

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան, Բարեկամութեան, 24  
Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.33+546.682

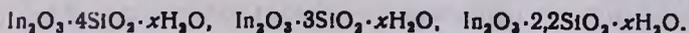
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА ИНДИЯ С МЕТАСИЛИКАТОМ  
 НАТРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Г. Г. БАБАЯН и С. С. ВОСКАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 10 II 1969

Исследовано взаимодействие между метасиликатом натрия и хлоридом индия в зависимости от отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в интервале 0,05—2,1 методами растворимости, измерения плотности, рН, электропроводности растворов и изменения кажущегося объема осадков. Установлено, что при изменении отношения исходных компонентов  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в вышеуказанных пределах имеет место образование трех соединений:



Проведен кристаллооптический анализ, сняты термограммы и ИК спектры полученных силикатов индия.

Рис. 6, табл. 1.

В настоящее время силикаты металлов находят широкое применение в различных областях техники. Сведения о синтезе гидросиликата индия в литературе отсутствуют.

Исходными веществами для синтеза силикатов индия служили хлорид индия и метасиликат натрия марки «ч. д. а.».

К постоянному объему раствора метасиликата натрия (0,4848 г  $\text{SiO}_2$ ) добавлялось возрастающее от опыта к опыту количество раствора  $\text{InCl}_3$ , смесь разбавлялась дистиллированной водой до 14 мл и выдерживалась в воздушном термостате при 20—25°.

Перемешивание осуществлялось механическим встряхиванием. Образование силиката индия происходило быстро при тщательном перемешивании. Фильтрацией отделялся осадок от раствора и определялось содержание  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{SiO}_3^{2-}$  в фильтрате. Кремнезем определялся разложением фильтрата соляной кислотой с последующим промыванием и прокаливанием выпавшего кремнезема, индий — комплексометрическим титрованием трилоном „Б“ после осаждения кремнезема в промывных водах. Состав выпавшего осадка силиката определялся расчетным путем на  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $\text{In}^{3+}$  в исходной смеси и фильтрате. В фильтрате производилось измерение плотности, рН, удельной электропроводности растворов.

Из кривой, характеризующей количество индия в фильтрате (рис. 1), видно, что до отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в исходной смеси, равного от 0,05 до 0,3, индий полностью переходит в осадок.

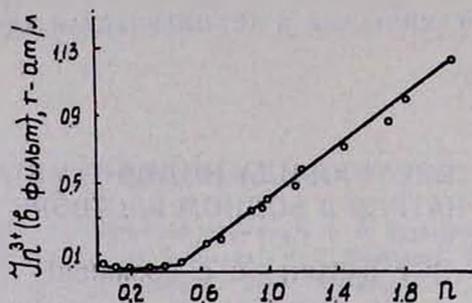


Рис. 1. Влияние отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в исходной смеси на переход индия в осадок.

При изменении отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  (обозначим отношение  $\frac{\text{In}^{3+} \text{ г-ион/л}}{\text{SiO}_3^{2-} \text{ г-ион/л}}$  через  $n$ ) в исходной смеси от 0,05 до 0,3 (рис. 2)

почти весь кремнезем переходит в осадок: содержание  $\text{SiO}_3^{2-}$  в осадке составляет 0,48 г (полное взаимодействие между  $\text{InCl}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). При дальнейшем увеличении отношения исходных веществ от 0,3 до 2,1 кривая растворимости меняет свое направление, становясь параллельной оси абсцисс; весь кремнезем связан в осадке в виде силиката индия. Кремнезем взаимодействует почти всегда полностью, а количество индия в фильтрате увеличивается.

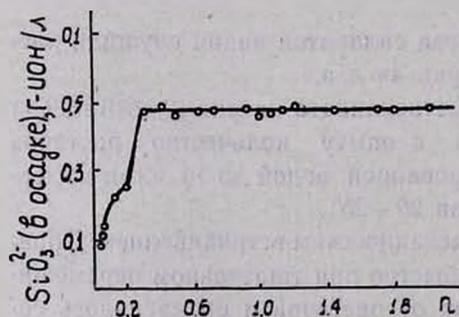


Рис. 2. Влияние отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в исходной смеси на переход кремнезема в осадок.

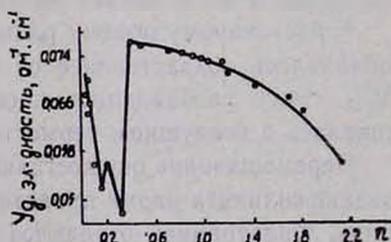


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности от отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$ .

Удельная электропроводность фильтратов определялась компенсационной схемой. На кривой зависимости удельной электропроводности от отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  (рис. 3) имеются два резко выраженных максимума при отношении исходной смеси, равном 0,2 и 0,41.

При отношении исходных компонентов от 0,05 до 0,17 идет образование труднорастворимого соединения — силиката индия состава:  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , от 0,2 до 0,41 —  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и от 0,5 до 2,1 —  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Зависимость плотности раствора от  $n$  (рис. 4) выражается следующей кривой: при изменении отношения исходных компонентов от 0,5 до 0,17 наблюдается уменьшение плотности раствора, а при 0,17 и 0,41 — хорошо выраженный минимум. Дальнейшее изменение отношения исходных компонентов приводит к равномерному возрастанию плотности.

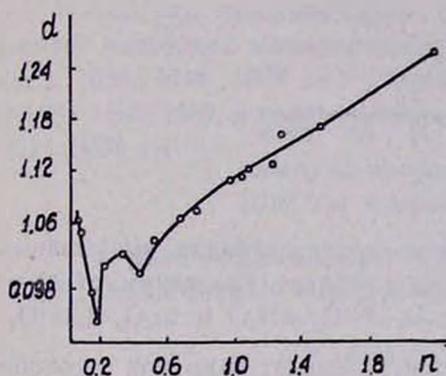


Рис. 4. Влияние отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в исходной смеси на плотность фильтрата.

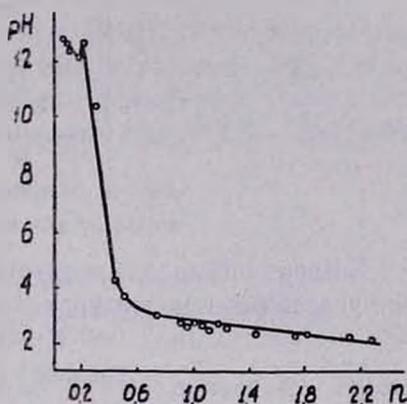


Рис. 5. Зависимость pH растворов от отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$ .

На рисунке 5 приведены данные по изменению концентрации водородных ионов в зависимости от отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  в исходной смеси. С изменением  $n$  от 0,05 до 0,17 pH растворов медленно снижается от 12,9 до 12,2 с образованием силиката  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Резко выраженный максимум при модуле 0,2 указывает на начало образования второго силиката  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . В участке, отвечающем отношению  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  от 0,2 до 0,41, pH раствора резко снижается от 12,8 до 3,6. При изменении  $n$  в исходной смеси от 0,5 до 2,2 pH растворов медленно падает с 3,68 до 2,1 и образуется  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Для определения кажущегося объема осадков в градуированные цилиндры вводился исходный раствор метасиликата натрия в количестве 7 мл и возрастающее от опыта к опыту количество раствора хлорида индия. Содержимое цилиндра доводилось дистиллированной водой до 14 мл. Приготовленная смесь перемешивалась в течение нескольких часов. Затем цилиндры ставились в штатив и через определенное время производился отсчет осадков. Изменения кажущегося объема осадков подтверждают ранее полученные данные (рис. 6).

Таким образом, рассматривая свойства фильтратов и сравнивая с данными химического анализа, можно сделать следующий вывод: в зависимости от исходного отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  можно синтезировать

три силиката:  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Были определены оптимальные условия синтеза силикатов индия в зависимости от температуры. Опыты производились при 20, 40, 60, 80°. Каких-либо изменений в полученном осадке не происходило. Полученный влажный силикат индия сушился при 20, 120, 300 и 500°.

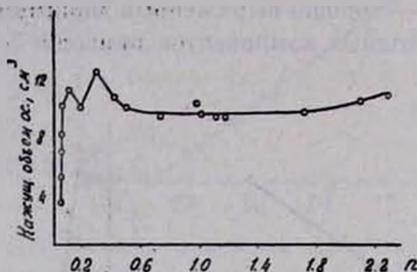


Рис. 6. Зависимость кажущегося объема осадка от мольного отношения  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$ .

Химический анализ и удельные веса силикатов индия, высушенных при указанных температурах, приведены в таблице. Как видим, от 20 до 500° в областях  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  отношение  $\frac{\text{In}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$  не меняется, следовательно при термической обработке до 500° удаляется только вода, другому химическому изменению соль не подвергается, однако цвет ее меняется так: при 300°  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  имеет светло-лимонный цвет, при 500° — светло-желтый, остальные белого цвета.

Таблица

$t, ^\circ\text{C}$	Состав осадка	Уд. вес	Коеф. преломления	$t, ^\circ\text{C}$	Состав осадка	Уд. вес	Коеф. преломления
20	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,41	1,470	300	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3,1\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2,85	1,511
120	"	1,76	1,540	500	"	2,86	1,542
300	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 5,3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2,90	1,585	20	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2,50	1,544
500	"	2,91	1,589	120	"	2,90	1,588
20	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3,0\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,86	1,489	300	"	3,08	1,587
120	"	2,60	1,473	500	"	3,40	1,589

Высушенные при разных температурах силикаты индия были подвергнуты кристаллооптическому исследованию. В таблице приведены коэффициенты преломления полученных силикатов.

Термограмма  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  имеет два эффекта: эндотермический при 93° (начинается выделение кристаллической воды) и экзотермический при 873° (происходит внутреннее превращение).

Термограмма  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  имеет эндотермический эффект при 70°, второй — при 185°, третий — при 330°; полное обезвоживание заканчивается при 450°.

Термограмма  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  имеет два эффекта при 65 и 133°.

Следует отметить, что после промывки полученных силикатов осадок меняет свой состав в сторону увеличения кремнезема. Можно предполагать, что при промывке осадков происходит гидролиз.

Были сняты ИК спектры поглощения силиката индия при 20, 120, 300 и 500°. Их запись производилась в диапазоне от 500 до 650  $\text{см}^{-1}$ , т. е. с использованием сменных призм NaCl и LiF на спектрометре ИКС-14; были приготовлены взвеси этих силикатов в вазелиновом масле.

В спектрах силиката индия, снятых при 20, 120, 300 и 500°, наблюдаются колебания тетраэдрического иона  $\text{SiO}_4$  с полосами поглощения 1028, 1036, 1044, 1028  $\text{см}^{-1}$ . Деформационные колебания группы OH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 1580, 1587, и валентные колебания группы OH ( $\text{H}_2\text{O}$ ) — 3560, 3554, 3594, 3576  $\text{см}^{-1}$ .

**ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԻՆԴԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԵՎ ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ Լ Ս. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

**Ա մ փ ա փ ա լ մ**

Ուսումնասիրված է ինդիումի քլորիդի և նատրիումի մետասիլիկատի փոխազդեցությունը կախված  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  հարաբերությունից (նշանակենք  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$  հարաբերությունը  $n$ -ով)  $n = 0,05$ -ից մինչև 2,1 արժեքների միջավայրում՝ լուծելիության, լուծույթների տեսակարար էլեկտրահաղորդականության, նստվածքների թվացող ժալալների չափման մեթոդներով:

Ապացուցված է, որ երբ  $\text{In}^{3+}/\text{SiO}_3^{2-}$ -հարաբերությունը հավասար է 0,05-ից մինչև 0,17 առաջանում է ինդիումի սիլիկատ՝  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  բաղադրությամբ, իսկ  $n = 0,2$ -ից մինչև 0,41 դեպքում առաջանում է  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  բաղադրությամբ ինդիումի սիլիկատ,  $n = 0,5$ -ից մինչև 2,1 առաջանում է  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 2,2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ : Բերված են կրիստալոսպտիկ, թերմոգրաֆիկ անալիզների տվյալները:

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ  
 $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$  ПРИ 30°C

А. Н. КАРИБЯН, А. С. БУРНАЗЯН, Г. Г. БАБАЯН и Э. Е. ТОРОСЯН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт

Поступило 20 I 1970

Исследованием растворимости и физико-химических свойств растворов—удельной электропроводности, концентрации водородных ионов, показателя преломления, плотности и вязкости, а также определенном кажущихся объемов осадков, изучена система  $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 30°. Показано, что происходит образование тетрагидрата дибората стронция— $\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , девятиводного дистронцийгексабората— $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и пентагидрата гексабората стронция— $\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Твердые фазы исследованы термографически, термогравиметрически, кристаллооптически, рентгенографически. Показана индивидуальность полученных соединений.

Рис. 4, табл. 2, библиография.

Водосодержащие бораты стронция до сих пор мало исследованы. Это объясняется тем, что в природе мало боратов, содержащих стронций.

Из них лишь витчит является чистым минералом [1,2]. Кастеллани [3] изучил взаимодействие  $\text{SrCl}_2$  с  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и получил в осадке диборат стронция. Указание на существование дистронцийгексабората впервые приводится Аттербергом [4].

Исследование системы  $\text{SrO—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$  при температурах 0, 20, 100 и 190° проведено Леманном и Зегером [5]. При 0—20° в твердой фазе выделены диборат стронция— $\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , дистронцийгексаборат— $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и гексаборат стронция— $\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а при 100°—дистронцийгексаборат с шестью молекулами воды— $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Ими же гидротермально при 190° в системе  $\text{SrO—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$  получены моногидрат дибората стронция— $\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$  и два новых соединения стронция  $\text{SrB}_8\text{O}_{13}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Sr}_6\text{B}_{16}\text{O}_{27}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Последнее идентично с витчитом.

Нами впервые проведено физико-химическое изучение системы  $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при 30° и высоких концентрациях гидроокиси стронция. Методика исследования описана ранее [6]. Были взяты гидроокись стронция и борная кислота марки «х.ч.». Достижение равновесия в системе длилось от 2 недель до 4 месяцев. В системе при исходном мольном отношении  $n = 0,25\text{—}10,0$  были выделены три ветви кристаллизации твердых фаз (табл. 1, рис. 1): дибората стронция— $\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , дистронцийгексабората— $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и гексабората стронция— $\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

При взаимодействии гидрата окиси стронция с борной кислотой при модуле  $n = 0,25\text{—}1,1$  выпадает аморфный осадок, который спустя 4—6 дней кристаллизуется в прозрачные призмы. Последние сростаются друг

с другом в пучки. В области  $n=1,2-2,0$  выделяется объемистая масса дистронцийгексабората— $\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , которая, находясь во взаимодействии с маточным раствором, через 4 месяца также не кристаллизуется и остается аморфной.

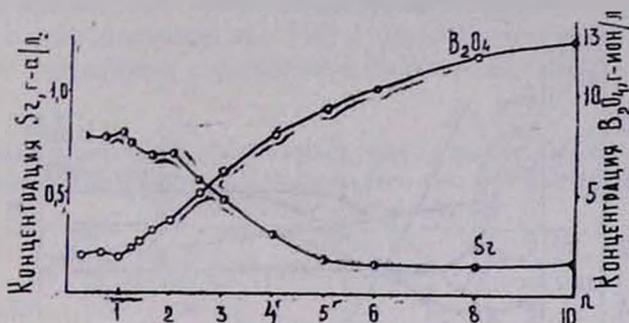


Рис. 1. Растворимость в системе  $[\text{Sr}(\text{OH})_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}]$  при  $30^\circ$ .

Данные по растворимости системы  $\text{Sr}(\text{OH})_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ$

Таблица 1

n	Состав фильтрата, г/л		Состав осадка, %			Твердая фаза
	$\text{B}_2\text{O}_4^-$	$\text{Sr}^{++}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	SrO	$\text{H}_2\text{O}$	
0,25	1,8351	0,7898	40,21	30,25	29,54	$\text{Sr}(\text{OH})_2+$
0,5	1,9021	0,7692	40,85	29,93	29,22	$\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
0,6	1,9311	0,7641	41,36	29,81	28,83	.
0,7	1,8222	0,7736	41,72	28,97	29,31	.
0,8	1,7634	0,7776	42,14	28,44	29,42	.
0,9	1,7241	0,7812	42,25	28,39	29,36	$\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1,0	1,6561	0,7910	42,41	28,35	29,24	.
1,1	2,0227	0,7854	42,27	28,23	29,50	.
1,2	2,3156	0,7561	39,85	32,42	27,73	$\text{SrB}_2\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
1,3	2,5325	0,7325	38,17	33,57	28,26	$\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1,4	2,7189	0,6946	36,02	35,63	28,35	.
1,5	2,8408	0,6805	35,85	36,13	28,02	$\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
1,6	2,9248	0,6728	35,87	36,05	28,08	.
1,7	3,0156	0,6841	35,86	36,12	28,02	.
1,8	3,5034	0,6908	29,27	41,17	29,56	$\text{Sr}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
2,0	3,8027	0,6908	28,63	45,85	25,52	$\text{SrB}_6\text{O}_{20}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
2,5	5,0303	0,5753	26,77	48,72	24,51	.
3,0	6,3446	0,4618	25,75	51,89	22,36	$\text{SrB}_6\text{O}_{20}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
4,0	8,0335	0,3021	25,72	51,83	22,36	.
5,0	9,4126	0,1875	25,87	51,79	22,34	$\text{SrB}_6\text{O}_{20}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
6,0	10,3787	0,1632	26,62	50,84	23,54	$+ \text{H}_3\text{BO}_3$
8,0	12,1311	0,1541	26,43	49,65	23,92	
10,0	12,7245	0,1692	—	—	—	

В пределах  $n=2,5-10,0$  первоначально образуется плотный осадок, который спустя 2—3 дня начинает кристаллизоваться в мелкие кристаллы гексабората стронция— $\text{SrB}_6\text{O}_{10}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . При высоких концентрациях борной кислоты  $n=8,0-10,0$  первоначально выпавший осадок после перемешивания снова растворяется.

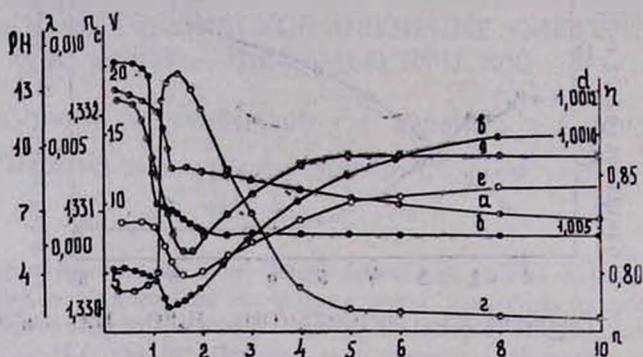


Рис. 2. Зависимость концентрации водородных ионов (а), удельной электропроводности в  $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$  (б), показателя преломления (в), кажущегося объема осадков в  $\text{см}^3$  (г), плотности в  $\text{г/см}^3$  (д) и вязкости в  $\text{спз}$  (е) от исходных мольных отношений  $n$ .

Физико-химическое изучение фильтрата показало, что с изменением мольного отношения исходной смеси свойства фильтрата изменяются закономерно (табл. 2, рис. 2). При  $n=0,25-1,1$  удельная электропроводность фильтрата высокая и находится в пределах  $0,0020-0,0094 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , концентрация водородных ионов изменяется от рН 11,7 до 13,05. С модуля  $n=1,2-2,0$  удельная электропроводность и концентрация водородных ионов резко понижаются и находятся в пределах  $0,0006-0,0020 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , рН=8,55—10,85. В дальнейшем при повышении концентрации борной кислоты при  $n=2,5-10,0$  удельная электропроводность не изменяется, на кривой имеется площадка  $\lambda = 0,0005 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , рН=6,35—8,5. Плотность и вязкость фильтрата (при  $n=0,25-1,1$ ) высокие и изменяются в пределах  $1,008-1,0126 \text{ г/см}^3$ ,  $0,823-0,826 \text{ спз}$ , выделяется кристаллический диборат стронция, значения кажущихся объемов осадков низкие. При  $n=1,3-2,0$  плотность и вязкость понижаются до  $0,805-0,815 \text{ г/см}^3$ ,  $1,005-1,007 \text{ спз}$ , осадок рыхлый, выделяется дистронцийгексаборат, значения кажущихся объемов осадков высокие. При  $n=2,5-10,0$  плотность и вязкость фильтратов вновь повышаются, на кривой имеется площадка, соответствующая образованию гексабората стронция. Осадок получается мелкокристаллический и имеет низкое значение кажущегося объема. Показатель преломления фильтрата изменяется с изменением модуля  $n$  (рис. 2).

Термографические исследования показали, что для дибората стронция (рис. 3а) характерен эндотермический эффект при температуре  $120^\circ$ , связанный с потерей влаги, и экзотермический эффект боратовой

перегруппировки при температуре  $690^\circ$ . На термограмме имеется также небольшой экзотермический эффект при  $610^\circ$ , характер которого не ясен. Термограмма девятиводного дистронцийгексабората (рис. 3б), снятая впервые, характеризуется эндотермическим эффектом при  $105^\circ$ , связанным с обезвоживанием кристаллогидрата, экзотермическим эффектом боратовой перегруппировки при  $715^\circ$  и вторым эндотермическим эффектом при  $975^\circ$ , связанным с плавлением безводной соли.

Таблица 2

Изменение физико-химических свойств фильтрата и кажущихся объемов осадков в зависимости от исходного мольного отношения в системе  $\text{Sr}(\text{OH})_2-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ$

$n$	pH	Уд. электро- проводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Вязкость, $\text{спз}$	Плотность, $\text{г/см}^3$	Показатель преломле- ния, $n_c$	Кажущийся объем осадка, $\text{см}^3$
0,25	13,05	0,0094	0,826	1,012	1,33042	3,0
0,5	12,75	0,0094	0,827	1,012	1,33040	3,0
0,6	12,65	0,0093	0,828	1,012	1,33039	3,0
0,7	12,55	0,0092	0,828	1,011	1,33038	3,2
0,8	12,35	0,0091	0,826	1,010	1,33038	3,8
0,9	12,20	0,0086	0,825	1,009	1,33037	3,8
1,0	12,00	0,0036	0,824	1,008	1,33035	3,8
1,1	11,70	0,0020	0,823	1,007	1,33030	4,2
1,2	10,85	0,0020	0,815	1,006	1,33025	16,2
1,3	9,95	0,0019	0,807	1,005	1,33010	18,2
1,4	9,15	0,0018	0,805	1,0045	1,33001	17,4
1,5	8,95	0,0015	0,800	1,004	1,33003	17,0
1,6	8,80	0,0012	0,795	1,004	1,33005	16,5
1,7	8,95	0,0010	0,790	1,004	1,33010	16,2
1,8	8,95	0,0008	0,780	1,005	1,33015	15,7
2,0	8,55	0,0006	0,805	1,006	1,33022	14,0
2,5	8,50	0,0004	0,811	1,007	1,33045	10,5
3,0	8,25	0,0005	0,815	1,008	1,33072	7,6
4,0	7,8	0,0005	0,827	1,008	1,33110	3,0
5,0	7,45	0,0005	0,836	1,009	1,33135	2,6
6,0	7,05	0,0005	0,840	1,009	1,33150	2,8
8,0	6,60	0,0005	0,843	1,009	1,33179	2,4
10,0	6,35	0,0005	0,844	1,009	1,33182	2,0

Кривая нагревания гексабората стронция (рис. 3в) характеризуется эндотермическим эффектом при  $94^\circ$ , связанным с удалением воды, экзотермическим эффектом боратовой перегруппировки при  $745^\circ$  и вторым эндотермическим эффектом при  $880^\circ$ , связанным с плавлением безводной соли. На кривой нагревания имеются два небольших эндотермических эффекта при  $230$  и  $450^\circ$ . Сняты рентгенограммы гексабората стронция (рис. 4).

Диборат стронция выделен в виде призм,  $N_g=1,567$ ,  $N_p=1,558$ ,  $N_g-N_p=0,009$ . Кристаллы имеют прямое угасание, двухосны, оптически положительны. Девятиводный дистронцийгексаборат получен в виде изотропного вещества с показателем преломления  $N_c=1,491$ .

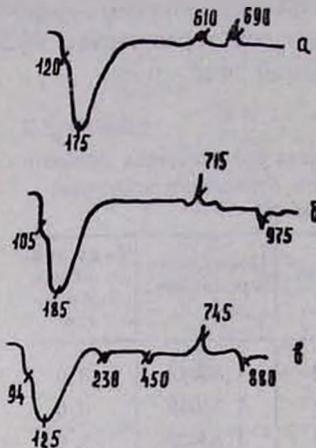


Рис. 3. Термограммы; а—тетрагидрат дибората стронция; б—девятиводный дистронцийгексаборат; в—пентагидрат гексабората стронция.

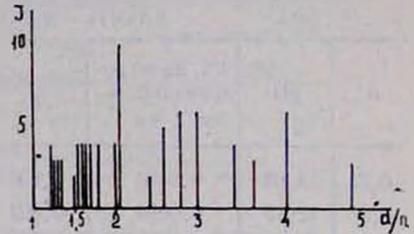


Рис. 4. Рентгенограмма пентагидрата гексабората стронция.

Гексаборат стронция выделяется в виде игольчатых кристаллов, дву-преломление слабое,  $N_g = 1,512$ ,  $N_p = 1,507$ .

30°C-ՈՒՄ  $Sr(OH)_2-H_3BO_3-H_2O$  ՍԻՍՏԵՄԻ  
ՅԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Ն. ՂԱՐԻՅԱՆ, Ա. Ս. ԲՈՒՌՆԱԶՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Է. Ե. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են 30°-ում  $Sr(OH)_2-H_3BO_3-H_2O$  սիստեմի լուծելիությունը և ֆիզիկա-քիմիական հասկությունները (տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը, pH-ը, բեկման ցուցիչը, խտությունը, մածուցիկությունը) և նստվածքների թվացող ծավալները: Ցույց է տրված, որ տեղի ունի ստրոնցիումի բորատի տետրահիդրատի՝  $SrB_2O_4 \cdot 4H_2O$ , դիստրոնցիումահեքսաբորատի նոնահիդրատի՝  $Sr_2B_6O_{11} \cdot 9H_2O$  և ստրոնցիումահեքսաբորատի՝  $SrB_6O_{10} \cdot 5H_2O$  առաջացում:

Նշված բորատներն առանձնացվել և ուսումնասիրվել են թերմոգրաֆիական, բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենադրաֆիական եղանակներով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Кондратьева, Рентгенография минерального сырья, Изд.-во «Недра», Москва, 1966.
2. Г. Н. Милованов, Л. Т. Белякова, Требования промышленности к качеству минерального сырья, Вып. 70, Стронций, Гос. научно-техн. изд. лит. по геологии и охране недр, Москва, 1960.
3. S. Castellani, Atti Reale Accad. naz. Lencci Rend., 17, II, 613 (1968).
4. A. Atterberg, Z. anorg. Chem., 48, 370 (1906).
5. H. A. Lehmann, H. Säger, Z. anorg. Chemie, 326, 32 (1963).
6. А. Н. Карибян, А. С. Бурназян, И. И. Синанян, Г. Г. Бабаян, Арм. хим. ж., 22, 303, (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ РЕАКЦИИ  
ЛЮЦИГЕНИНА С ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА  
В ПРИСУТСТВИИ МАРГАНЦА(II)

Л. И. ДУБОВЕНКО и А. П. ТОВМАСЯН

Киевский ордена Ленина государственный университет им. Т. Г. Шевченко

Поступило 10 VII 1969

В зависимости от условий проведения хемилюминесцентной реакции люцигенина с перекисью водорода марганец может проявлять каталитическое или ингибиторное действие. Высказано предположение, что промежуточным каталитически активным продуктом реакции является ион  $Mn(III)$ . Сопоставление данных о скорости разложения  $H_2O_2$  с кинетикой и продолжительностью свечения позволило выяснить причины гашения свечения в системе  $L_c - Mn(II) - H_2O_2$ .

Предложена методика определения марганца по его ингибиторному эффекту. Оптимальные условия реакции:  $[L_c] = (3-4) \cdot 10^{-4}$ ;  $[H_2O_2] = (4-8) \cdot 10^{-3}$  моль/л; pH 11,5. Чувствительность реакции составляет 0,01—0,02 мкг Mn в 1 мл раствора.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 10.

Хемилюминесцентную реакцию люцигенина ( $N,N'$ -диметилбиакридилнитрата—  $L_c$ ) с перекисью водорода в щелочной среде катализируют ионы многих металлов. Одним из них является ион  $Mn(II)$  [1]. Одновременно марганец известен как хороший катализатор разложения перекиси водорода в этих условиях [2]. В связи с этим представляет интерес подробное исследование роли марганца в хемилюминесцентной реакции и сопоставление полученных результатов с данными по разложению перекиси водорода в присутствии  $Mn(II)$  при различных значениях pH.

Максимальную интенсивность свечения измеряли на установке с фотоумножителем и самописцем, а суммарное свечение—фотографическим методом [3].

*Влияние pH раствора на свечение.* В литературе отмечалось [1,3—6], что с увеличением концентрации металлов-катализаторов максимальная интенсивность свечения увеличивается, а продолжительность свечения уменьшается, вследствие чего уменьшается и суммарное свечение. Такое же явление наблюдалось нами при использовании в качестве катализатора раствора сернокислого марганца. На рисунке 1 представлены кинетические кривые хемилюминесценции при разных концентрациях марганца. Эти данные показывают, что при очень малой экспозиции (1—2 минуты) с увеличением концентрации марганца суммарное свечение увеличивается за счет усиления интенсивности свечения. Если

же измерять суммарное свечение за 20—30 минут, то наблюдается обратная картина: с увеличением концентрации марганца суммарное свечение соответственно уменьшается за счет уменьшения продолжительности свечения (в пробах с концентрацией марганца  $> 10^{-4}$  моль/л наблюдается яркая вспышка, но свечение гаснет уже через 2—3 минуты). В этом случае ион марганца действует как ингибитор.

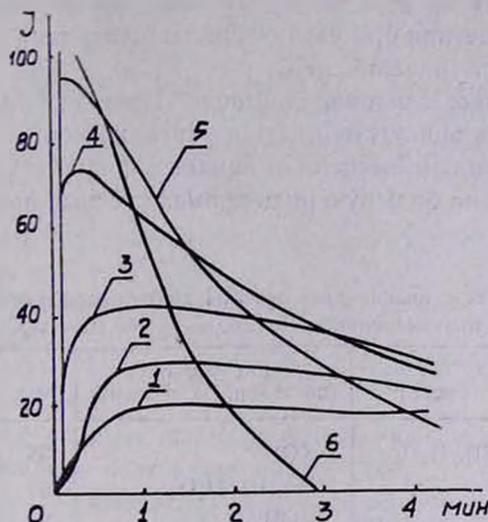


Рис. 1. Кинетические кривые хемиллюминесценции в системе  $L_c - Mn(II) - H_2O_2$  при разных концентрациях  $Mn^{2+}$ : 1—0; 2— $2 \cdot 10^{-5}$ ; 3— $3 \cdot 10^{-5}$ ; 4— $5 \cdot 10^{-5}$ ; 5— $7 \cdot 10^{-5}$ ; 6— $10^{-4}$  моль/л, рН 12,6.

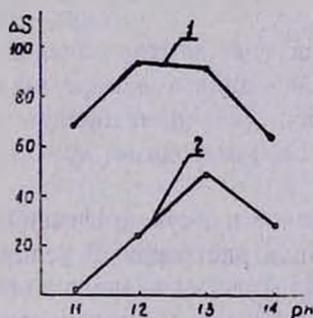


Рис. 2. Влияние рН на свечение в системах 1— $L_c - H_2O_2$ , 2— $L_c - Mn(II) - H_2O_2$ . Общие концентрации компонентов.  $[L_c] = 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $[H_2O_2] = 4 \cdot 10^{-3}$ ;  $[Mn^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л; экспозиция — 30 минут.

Ранее нами [4] была изучена зависимость суммарного свечения ( $\Delta S$ ) в системах  $L_c - H_2O_2$  и  $L_c - Mn(II) - H_2O_2$  от рН при экспозиции 1—2 минуты, т. е. в тех условиях, когда в присутствии марганца суммарное свечение значительно больше. Максимальный каталитический эффект в присутствии марганца наблюдался при рН 13.

На рисунке 2 приведено влияние рН на суммарное свечение в указанных системах, измеренное фотографическим методом при экспозиции 30 минут. Видно, что в этих условиях ион марганца выступает как ингибитор. Максимальный ингибиторный эффект наблюдается при рН 11—11,5; в этих условиях уже незначительные добавки  $Mn(II)$  гасят свечение.

Мы попытались прежде всего выяснить, чем обусловлено уменьшение суммарного свечения при увеличении концентрации марганца в растворе и уменьшении значения рН.

*Влияние порядка сливания раствора.* Предварительные опыты показали, что, как и в присутствии других катализаторов ( $Ag(I)$ ,  $Pb(II)$ ) [7, 8], на выход хемилюминесценции влияет порядок сливания компонентов. Это указывает на большую роль промежуточных продуктов реакции.

Таблица 1

Влияние порядка сливания растворов на максимальную интенсивность и сумму свечения в системе  $L_c - Mn(II) - H_2O_2$

Порядок сливания	Раствор А (исходная смесь)	Раствор Б (последний компонент)	$J_{max}$	$\Sigma$	$\Delta S$
1	$L_c$ ; $Mn(II)$ , $H_2O_2$	КОН	35	1,21	62
2	$L_c$ ; КОН	$Mn(II)$ ; $H_2O_2$	30	1,15	51
3	$L_c$ ; $Mn(II)$	КОН; $H_2O_2$	24	1,05	42
4	$L_c$ ; $H_2O_2$ , КОН	$Mn(II)$	11	0,46	33
5	$L_c$	$Mn(II)$ , $H_2O_2$ ; КОН	11	0,40	20
6	$L_c - Mn(II)$ ; КОН	$H_2O_2$	4	0,08	5
7	$L_c$ ; $H_2O_2$	$Mn(II)$ ; КОН	0	0	5

Методика выполнения этих опытов описана в предыдущих работах [7, 8]. В таблице 1 приведены данные измерения максимальной интенсивности ( $J_{max}$ ) и суммарного свечения, найденного фотоэлектрическим ( $\Sigma$ ) и фотографическим ( $\Delta S$ ) методами, при разном порядке сливания растворов.

Наибольшая интенсивность и сумма свечения наблюдаются при первых трех порядках сливания растворов. В условиях этих опытов, по-видимому, образуются каталитически активные промежуточные продукты. Это может быть ион  $Mn(III)$  или его соединения с компонентами реакции. В литературе [9] есть данные о том, что при окислении  $Mn(II)$  перекисью водорода в щелочной среде в качестве промежуточных продуктов образуются  $Mn(III)$  и радикал  $OH$ . Конечным продуктом окисления является гидратированная форма двуокиси марганца. Известно также [10], что в присутствии органических молекул ион  $Mn(III)$ , присоединяя электрон, может инициировать появление радикалов. Таким образом, появление в реакционной смеси ионов  $Mn(III)$ , безусловно, будет способствовать усилению свечения.

Выше отмечалось, что наибольший каталитический эффект в присутствии марганца наблюдается при рН 13 [4, 6]. Очевидно, эти условия наиболее благоприятны для образования каталитически активных промежуточных продуктов (Mn(III) или его соединения).

Несколько меньший хемилюминесцентный эффект наблюдается при порядке сливания 4. Это может быть объяснено частичным окислением люцигенина перекисью водорода в щелочной среде еще до приливания раствора Б.

Наименьший эффект свечения имеет место при порядках сливания 5, 6 и 7. Это обусловлено тем, что уже в одном из растворов (А или Б) перед их смешиванием образуется твердая фаза (гидратированная двуокись марганца) в виде мути, препятствующая свечению. В этих случаях процесс окисления Mn(II) частично уже миновал стадию образования активного иона Mn(III) еще до сливания растворов А и Б.

Если растворам А и Б перед сливанием дать постоять 20—30 минут, то лишь при порядках сливания 1 и 3 свечение остается таким же, как показано в таблице 1. При порядках сливания 2 и 4 оно значительно меньше или совсем не возникает (порядки 5, 6, 7). Это подтверждает данное выше объяснение.

В исследуемой системе наблюдается некоторый индукционный период: после смешивания всех компонентов вначале свечение очень слабое и лишь через 10—15 секунд достигает максимума, как бы разгораясь, после чего начинает медленно гаснуть. Наличие индукционного периода находится в соответствии с представлением о том, что каталитически активным является ион Mn(III). Действительно, в первоначальных растворах (А или Б) при порядках сливания 1—3 марганец находится в виде (Mn(II)); никаких промежуточных продуктов, препятствующих дальнейшей реакции, нет. При сливании этих растворов свечение вначале очень слабое, по мере же накопления Mn(III) оно усиливается, достигая через несколько секунд максимума. При порядках сливания 5—7 Mn(III) в достаточном количестве образуется уже в одном из растворов (А или Б) и поэтому индукционный период исчезает.

*Связь между скоростью разложения перекиси водорода и хемилюминесцентной реакцией.* Выше отмечалось, что в присутствии марганца продолжительность свечения в системе люцигенин—перекись водорода уменьшается. Мы попытались выяснить причину ускоренного гашения свечения.

Прежде всего интересно было проследить, имеется ли связь между каталитическим действием марганца на хемилюминесценцию и способностью его разлагать перекись водорода в тех же условиях. Для этого изучено влияние Mn(II) на скорость разложения  $H_2O_2$  в присутствии люцигенина при различных значениях рН и 15°. Концентрацию неразложившейся перекиси в отдельных пробах определяли путем титрования перманганатом калия после остановки реакции подкислением серной кислотой. Отдельными опытами установлено, что имеющийся люцигенин не мешает титрованию.

На рисунке 3 представлены кинетические кривые хемилюминесценции, измеренные в этих же условиях реакции. В конце каждой кривой отмечена продолжительность свечения (по визуальным наблюдениям).

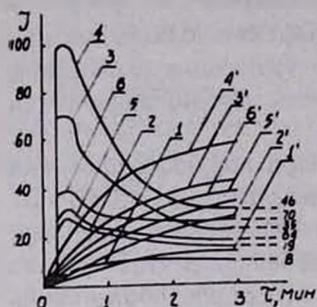
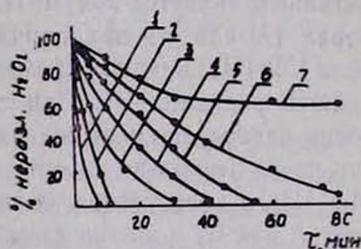


Рис. 3. Кинетические кривые хемилюминесценции в системах: 1'—6' —  $L_c - H_2O_2$ ; 1—6 —  $L_c - Mn(II) - H_2O_2$ . Концентрации компонентов:  $[L_c] = 10^{-5}$ ;  $[Mn^{2+}] = 8 \cdot 10^{-5}$ ;  $[H_2O_2] = 10^{-2}$  моль/л. Значения pH; 1, 1' — 11,5; 2, 2' — 12,0; 3, 3' — 12,5; 4, 4' — 13,0; 5, 5' — 13,5; 6, 6' — 13,8.

Из рисунка 4 видно, что с уменьшением pH от 13 до 11 скорость разложения  $H_2O_2$  увеличивается и достигает максимума при pH 11. В этих концентрационных условиях и pH 11 свечения в присутствии марганца не наблюдается. Следовательно, pH 11 является оптимальным как для скорости каталитического разложения перекиси водорода, так и для максимального ингибиторного эффекта, вызываемого присутствием  $Mn(II)$ . При pH 11,5 уже наблюдается слабое кратковременное свечение (кр. 1, рис. 3); при дальнейшем повышении pH скорость разложения перекиси водорода уменьшается, в соответствии с этим интенсивность и продолжительность свечения увеличиваются.

Рис. 4. Скорость разложения 0,01 моль/л  $H_2O_2$  в присутствии  $10^{-5}$  моль/л люцигенина и  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $MnSO_4$  при различных pH,  $t=15^\circ$ .



Эти опыты и сравнение скорости разложения  $H_2O_2$  с продолжительностью свечения позволяют заключить, что гашение хемилюминесценции при  $pH < 13$  обусловлено, главным образом, расходом перекиси водорода. Подтверждением является то, что при добавлении к уже погасшему раствору в оптимальных условиях концентрации компонентов новой порции перекиси водорода появляется новая вспышка, в то время как добавление к таким же растворам соответственно соли  $Mn(II)$  или люцигенина не вызывает новой вспышки.

Таким образом, при  $pH < 13$  в условиях наших опытов в первую очередь расходуется  $H_2O_2$ , что и приводит к гашению свечения. Этим объясняется максимальный ингибиторный эффект в присутствии марганца при pH 11, когда перекись водорода мгновенно разлагается.

Сравнение скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  при рН 13 с продолжительностью свечения в этих же условиях показывает, что здесь гашение происходит не только по причине расходования  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Действительно, при рН 13,5 свечение продолжается 64 минуты, а к этому времени в растворе есть еще около 20% неразложившейся перекиси; при рН 13,8 количество неразложившейся перекиси после прекращения свечения составляет около 60%.

Таким образом, при рН  $> 13$  гашение свечения частично обусловлено также разложением  $\text{H}_2\text{O}_2$ , но здесь, по-видимому, преобладает другая причина—образование неактивного в отношении хемилюминесценции соединения. Это соединение не является ингибитором. Дополнительные опыты показали, что если к свежеприготовленной светящейся смеси компонентов прибавить немного погасшего раствора, в котором предполагалось накопление ингибитора, то уменьшения интенсивности свечения не наблюдается.

Таким неактивным соединением может быть, по-видимому, двуокись марганца, являющаяся конечным продуктом окисления Мп (II) перекисью водорода. Известно [2], что двуокись марганца является одним из самых активных катализаторов разложения перекиси водорода. Тем не менее, в условиях хемилюминесцентной реакции гасящее действие ее может проявляться и по другим причинам. Прежде всего, дополнительные опыты показали, что двуокись марганца, выпадающая в осадок при больших концентрациях марганца в растворе, может адсорбировать люцигенин, переводя его в неактивную форму. Нами были приготовлены смеси растворов:  $L_c - \text{Mn(II)} - \text{KOH}$ ;  $L_c - \text{Mn(II)} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{KOH}$ ;  $\text{Mn(II)} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{KOH}$  при рН 13 и концентрациях компонентов, в 10 раз превышающих концентрации, при которых измеряется хемилюминесценция. Во всех случаях выпадали осадки коричневого цвета. Качественный анализ показал наличие в них марганца, а в первых двух и люцигенина.

В условиях очень разведенных растворов, необходимых для проведения хемилюминесцентных реакций, когда образования осадков не наблюдается (растворы совершенно прозрачны), образующаяся гидратированная форма двуокиси марганца может находиться в виде коллоида, препятствуя протеканию радикально-цепной реакции. О том, что процесс окисления люцигенина перекисью в присутствии марганца является радикальным процессом, свидетельствуют наши опыты с метилметакрилатом, который гасит свечение в системе  $L_c - \text{Mn(II)} - \text{H}_2\text{O}_2$ , тогда как на хемилюминесценцию люцигенина с  $\text{H}_2\text{O}_2$  он не оказывает влияния.

*Выбор оптимальных условий и определение марганца в растворе.*

В предыдущей работе [4] показана возможность определения марганца по каталитическому эффекту в реакции люцигенина с  $\text{H}_2\text{O}_2$  при рН 13 и экспозиции 1—2 минуты. Предварительные опыты показали, что при измерении суммарного свечения при рН 11,5 и экспозиции 20—30 минут, т. е. в условиях, когда с увеличением концентрации марганца сумма свечения уменьшается, чувствительность реакции на марганец значительно выше.

Для нахождения оптимальных условий реакции изучено влияние концентрации отдельных компонентов—люцигенина и перекиси водорода при рН 11,5 и  $[Mn^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Найдено, что оптимальная концентрация люцигенина равна  $3 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а перекиси водорода —  $4 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Исследование влияния концентрации раствора Mn(II) проводили при общих концентрациях  $[L_c] = 3 \cdot 10^{-4}$  и  $[H_2O_2] = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, рН 11,5. Экспозиция — 30 минут. Общий конечный объем — 5 мл. Результаты приведены на рисунке 5.

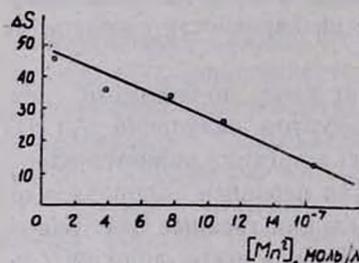


Рис. 5. Влияние концентрации марганца на свечение люцигенина с  $H_2O_2$  при рН 11,5.  $[L_c] = 3 \cdot 10^{-4}$ ;  $[H_2O_2] = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Таблица 2

Результаты определения марганца в растворах. Общие концентрации компонентов, моль/л:  $[L_c] = 3 \cdot 10^{-4}$ ;  $[H_2O_2] = 4 \cdot 10^{-3}$ ; рН 11,5

Взято марганца, мкг/5 мл	$\Delta S$	Найдено марганца, мкг/5 мл	Относит. ошибка, %
0,15	42,5	0,16	+ 6,6
0,38	41,0	0,42	+10,5
	39,0	0,34	-10,5
0,92	28,5	0,88	- 4,3
	31,0	0,75	-18,5
1,15	27,5	0,94	-18,3
	26,0	0,98	-14,8
1,38	20,0	1,30	- 5,8
	22,5	1,18	-14,5

Из полученных данных видно, что с увеличением концентрации марганца в условиях опыта суммарное свечение соответственно уменьшается. Таким образом, ионы марганца катализируют хемилюминесценцию люцигенина с перекисью водорода при рН 11,5 весьма своеобразно: добавки Mn(II) усиливают первоначальную вспышку, причем чем больше в растворе марганца, тем ярче вспышка. Продолжительность же свечения в присутствии марганца соответственно уменьшается, т. е. ионы марганца проявляют ингибиторное действие из-за ускоренного разложения  $H_2O_2$ . Прямолинейная зависимость, имеющаяся между суммой свечения и концентрацией марганца, позволяет заключить о возможности количественного определения марганца фотографическим хемилюминесцентным методом по гашению свечения. Чувствительность реакции составляет 0,01—0,02 мкг Mn в 1 мл раствора. Предельной чувствительностью мы считаем концентрацию марганца, при которой сумма свечения за определенное время на 10% меньше значения  $\Delta S$  в растворе без марганца.

Точность и воспроизводимость метода проверены методом добавок в интервале 0,1—1,5 мкг Mn в 5 мл в отсутствии посторонних

ионов (табл. 2). Анализ производится очень просто и быстро, результаты хорошо воспроизводимы. Точность характеризуется стандартным отклонением, равным 0,2 мкг для указанного интервала концентраций. Средняя относительная ошибка метода составляет  $\pm 13\%$ .

ԼՅՈՒՑԻԳԵՆԻՆԻ ԵՎ ՋՐԱՕՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԽԵՄԻԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ  
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՄԱՆԳԱՆԻ(II) ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Ի. ԴՈՒՐՈՎԵՆԿՈ և Հ. Պ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ մանգանի կոնցենտրացիայի աճման հետ մեծանում է լույսի ինտենսիվությունը, սակայն լույսի տևողությունը և հետևապես լույսի գումարը փոքրանում է: Այդ պատճառով էլ մանգանը կարելի է դիտել որպես ինդիկատոր: Մաքսիմալ ինդիկատորային էֆեկտ դիտվում է pH 11—11,5-ի դեպքում:

Ենթադրվում է, որ խեմիլյումինեսցենտ ռեակցիան արագանում է շնորհիվ կատալիտիկ ակտիվ  $Mn^{3+}$  միջանկյալ իոնի գոյացման:

Ուսումնասիրված է  $H_2O_2$  քայքայման արագությունը մանգանի և լուցիգենինի ներկայությամբ տարբեր pH-ների պայմաններում և ստացված տվյալները նույն պայմաններում համեմատվել են լուսարձակման կինետիկայի և տևողության հետ: Գտնված է, որ pH < 13 դեպքում դիտվում է մանգանի ազդեցության լրիվ համընկնում ինչպես  $H_2O_2$ -ի քայքայման, այնպես էլ խեմիլյումինեսցենտ ռեակցիայի վրա: Լույսի մարման պատճառը այդ պայմաններում, պայմանավորված է  $H_2O_2$ -ի ծախսով: pH  $\geq 13$  դեպքում տեղի է ունենում կոլորիդ վիճակում հիդրատացված մանգանի երկօքսիդի առաջացում, որը կտրում է ռադիկալային շղթան և պատճառ հանդիսանում լույսի մարմանը:

Առաջարկված է մանգանի միկրոքանակների որոշման խեմիլյումինեսցենտ ֆոտոդրաֆիկ մեթոդ: Օպտիմալ պայմաններն են  $[L_c] = (3-4) \cdot 10^{-4}$  մոլ/լ.  $[H_2O_2] = (4-8) \cdot 10^{-3}$  մոլ/լ. pH = 11,5 էքսպոզիցիա 20—30 ըրպե: Ռեակցիայի զգայնությունն է 0,01—0,02 մկգ Mn 1 մլ լուծույթում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Vognar, L. Sipos, Mikrochim. Acta, № 3, 442 (1963).
2. У. Шамб, Ч. Сеттерфильд, Р. Вентворс, Перекась водорода, Москва, ИЛ, 1958.
3. А. К. Бабко, Л. И. Дубовенко, Н. М. Луковская, Хемилюминесцентный анализ, Изд-во «Техніка», Кіев, 1966.
4. Л. И. Дубовенко, А. П. Товмасын, ЖАХ, 25, 942 (1970).
5. J. Vognar, L. Sipos, Mikrochim. Acta, № 5—6, 1066 (1963).
6. А. К. Бабко, Л. И. Дубовенко, А. В. Терлецкая, Укр. хим. ж., 32, 728 (1966).
7. А. К. Бабко, Л. И. Дубовенко, А. В. Терлецкая, Укр. хим. ж., 35, 194 (1969).
8. Л. И. Дубовенко, Л. Д. Гузь, Укр. хим. ж. (в печати).
9. В. А. Луненко-Бурмакина, А. П. Потемская, А. Н. Герасенкова, Химия перекисных соединений, Изд. АН СССР, 1963, стр. 105.
10. Л. А. Николаев, Биокатализаторы и их модели, Изд-во «Высшая школа», Москва, 1968.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.314+547.371

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СОЕДИНЕНИИ  
 АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

VI. ПРИСОЕДИНЕНИЕ АЛКИЛХЛОРМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ К  
 ДВУЗАМЕЩЕННЫМ АЦЕТИЛЕНОВЫМ УГЛЕВОДОРОДАМ

Г. М. МКРЯН и Э. Е. КАПЛЯНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов

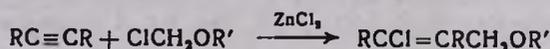
Поступило 7 VII 1969

Осуществлено присоединение алкилхлорметиловых эфиров к двузамещенным ацетиленовым углеводородам. В качестве катализатора применен безводный хлористый цинк. В результате получены 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкены-2 с выходами 50—68,3%.

Табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Ранее сообщалось [1] о возможности присоединения алкилхлорметиловых эфиров к однозамещенным ацетиленовым углеводородам в присутствии безводного хлористого цинка в качестве катализатора. В результате были получены 3-хлоралкен-2-илалкиловые эфиры (65—72%).

С целью расширения области применения указанной реакции мы осуществили присоединение алкилхлорметиловых эфиров к двузамещенным ацетиленам, согласно схеме:



- а.  $R=CH_3$ ,  $R'=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ;    б.  $R=C_2H_5$ ,  $R'=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_4H_9$ ;  
 в.  $R=C_3H_7$ ,  $R'=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ;    г.  $R=C_4H_9$ ,  $R'=CH_3$ ,  $C_2H_5$ .

Кроме 1-алкокси-3-хлор-2-метилбутенов-2 [2], остальные эфиры получены впервые.

Реакцию проводили при  $-5-0^\circ$  в течение 7 часов в присутствии безводного хлористого цинка (2—3%). Выходы 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкенов-2 достигают 50—68,3%.

Реакция сопровождается образованием сложной смеси высококипящих продуктов и смолы. Высококипящие продукты, которые, согласно данным ранних работ [1, 2], по-видимому, являются продуктами присоединения второй молекулы алкилхлорметилового эфира к образовавшемуся 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкеном-2, ближе нами не изучались.

Количество высококипящих продуктов увеличивается при повышении температуры реакции (комнатная и выше).

Структура 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкенов-2 подтверждена окислением 1-этокси-3-хлор-2-метилбутена-2 марганцевокислым калием в этоксиацетон и уксусную кислоту, а также дегидрохлорированием—расщеплением в изопропенилацетилен [3].

Дегидрохлорирование—расщепление эфиров, содержащих высшие 3-хлор-2-алкилалкен-2-ил радикалы, приводящее к изомерным соединениям, нами изучается.

### Экспериментальная часть

*1-Алкокси-3-хлор-2-алкилалкены-2.* К охлажденной до  $-10 \pm -15^\circ$  смеси 0,25 моля диалкилацетилена и 1 г безводного хлористого цинка при перемешивании, не допуская повышения температуры выше  $0^\circ$ , по каплям прибавляли 0,3 моля алкилхлорметилового эфира. После 7-часового перемешивания при  $-5 \text{—} -0^\circ$  к смеси прибавляли воду и продукты реакции отгоняли с водяным паром. Масляный слой отделяли, высушивали хлористым кальцием и фракционировкой выделяли непрореагировавший диалкилацетилен, соответствующий 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкен-2 (см. табл.) и высококипящие продукты реакции.

Таблица



R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	63,8	76—78/70	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> ClO	1,4490	1,0009	36,00	35,95	26,07	26,39
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68,3	80—82/50	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> ClO	1,4470	0,9711	40,62	40,56	23,81	23,90
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	62,1	96—98/46	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> ClO	1,4467	0,9570	45,04	44,79	22,02	21,84
CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	63,2	91—93/21	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> ClO	1,4458	0,9471	49,55	49,80	20,29	20,1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	63,2	80—82/21	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> ClO	1,4578	0,9821	45,12	45,18	21,92	21,84
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67,0	85—87/22	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> ClO	1,4530	0,9521	50,09	49,80	20,18	20,1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	66,1	72—74/2	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ClO	1,4520	0,9350	58,83	59,04	16,96	17,3
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	64,1	71—73/5	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ClO	1,4628	0,9632	54,37	54,42	18,40	18,3
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62,7	74—76/3	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ClO	1,4570	0,9428	59,06	59,24	17,56	17,3
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	50,1	106—109/5	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> ClO	1,4640	0,9423	63,90	63,66	15,92	16,24
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	58,0	109—111/3	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> ClO	1,4585	0,9137	73,09	72,89	14,27	14,4

*Присоединение этилхлорметилового эфира к диметилацетилену.* Из 13,5 г диметилацетилена и 28,3 г этилхлорметилового эфира в присутствии 1 г хлористого цинка в вышеуказанных условиях получили 3,4 г непрореагировавшего исходного диметилацетилена, кипящего при  $26^\circ/680 \text{ мм}$ , 19,1 г ( $68,3\%$ ) в расчете на израсходованный

диметилацетилен) 1-этокси-3-хлор-2-метилбутена-2 с т. кип. 80—82°/50 мм;  $d_4^{20}$  0,9711;  $n_D^{20}$  1,4470 (в лит. [2] т. кип. 79—82°/50 мм;  $d_4^{20}$  0,9733;  $n_D^{20}$  1,4465). Окислением 1-этокси-3-хлор-2-метилбутена-2 марганцевокислым калием получили уксусную кислоту с т. кип. 112—114°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,370 и этоксиацетон, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 162° (в лит. [4] т. пл. 160—161,5°). Дегидрохлорированием—расщеплением ранее разработанным методом [3], получили изопропенилацетилен (75,6%) с т. кип. 29—31°/680 мм.

Выделили также 3,8 г фракции, кипящей при 80—120°/20 мм, и 3,4 г смолистого продукта. Эта фракция, по данным ГЖХ (хроматограф ЛХМ-7А, детектор—катарометр, колонка 2 м, диаметр 4 мм, 20% ПЭГ 4000 на целите 545), содержит шесть разных веществ, которые нами не изучены.

По данным ГЖХ, все синтезированные 1-алкокси-3-хлор-2-алкилалкены-2 являются индивидуальными веществами.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

### VI. ԱԿԻԼՔԼՈՐՄԵԹԻԼԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄ ԵՐԿՏԵՂԱԿԱՎԱՍԹ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԾԵԱԶՐԱՍԻՆՆԵՐԻՆ

#### Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ Լ Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ

#### Ա Վ Փ Ի Ք Փ Ի Ո Ւ Մ

Իրականացված է երկտեղակալված ացետիլենային ածխաջրածիններին —5—0°-ում ալկիլքլորմեթիլեթերների միացումը ջրազուրկ ցինկի քլորիդի ներկայությամբ:

50—68% ելքերով ստացվել են 1-ալկոքսի-3-քլոր-2-ալկիլալկեն-2-ներ: Ռեակցիան ուղեկցվում է բարձր եռացող նյութերի բարդ խառնուրդների և խեժերի առաջացմամբ, որոնց քանակությունը մեծանում է, երբ ռեակցիան կատարվում է ավելի բարձր ջերմաստիճանում:

Բացի 1-ալկոքսի-3-քլոր-2-մեթիլքլորոտեն-2-ներից, մնացած եթերները ստացված են առաջին անգամ:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Волгина, Э. Е. Каплянц, Арм. хим. ж., 23, 419 (1970).
2. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, Э. Е. Каплянц, А. А. Погосян, Арм. хим. ж., 20, 366 (1967).
3. Г. М. Мкрян, Э. Е. Каплянц, Ш. Л. Мнджоян, ЖОрХ, 5, 1566 (1969).
- 4 J. Kenner, G. N. Richards, J. Chem. Soc., 1953, 2242.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### IX. ГИДРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И БУТИН-2-ДИОЛА-1,4 НА РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. ГИДРИРОВАНИЕ ДИМЕТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА НА Pd/CaCO<sub>3</sub> ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ НУЛЯ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Г. В. МОВСИСЯН и Т. А. АЗОВЦЕВА

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный  
институт полимерных продуктов

Поступило 18 VII 1969

Приведены данные по гидрированию диметилэтинилкарбинола (ДЭК) и бутиндиола на Rh/BaSO<sub>4</sub> и Rh/CaCO<sub>3</sub> катализаторах. На родиевых катализаторах, в отличие от палладиевых, не наблюдается ступенчатости в гидрировании тройной и двойной связей. Селективность родиевых катализаторов остается низкой и после модификации ацетатом цинка и проведения реакции в аммиачной среде. Выявлены некоторые закономерности гидрирования ДЭК на Pd/CaCO<sub>3</sub> при температурах ниже нуля.

Рис. 5, табл. 2, библ. ссылок 9.

В предыдущих сообщениях нами на примере диметилэтинилкарбинола (ДЭК) и бутиндиола было показано [1], что палладиевые катализаторы в зависимости от условий реакции проявляют способность гидрировать тройную связь исчерпывающе, до предельного, или строго селективно, до этиленового соединения.

В ряду катализаторов на основе металлов VIII группы, как Pt, Pd и другие, наименее исследованными для гидрирования ацетиленовых соединений являются родиевые катализаторы.

Изучение каталитической активности и селективности родиевых катализаторов и, в особенности модифицированных катионами металлов, несомненно представляет большой интерес.

Известна способность родия (Rh/BaSO<sub>4</sub>) в растворах с достаточной скоростью активировать водород [2], что и явилось одной из предпосылок для постановки данного исследования.

Гидрирование, как и в предыдущих работах, изучалось на примере ДЭК и бутиндиола на катализаторах Rh/BaSO<sub>4</sub> и Rh/CaCO<sub>3</sub>, а также на Rh/BaSO<sub>4</sub>, модифицированном ионами цинка. Одновременно в работе сообщаются новые данные по гидрированию ДЭК на Pd/CaCO<sub>3</sub> при температурах ниже нуля.

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методика проведения опытов и анализ ДЭК описаны ранее [1]. В качестве катализаторов использовались Rh/BaSO<sub>4</sub> (5% Rh) и Rh/CaCO<sub>3</sub> (5% Rh). Rh/BaSO<sub>4</sub> приготавлился по методу Зелинского [3], а Rh/CaCO<sub>3</sub>—аналогично Pd/CaCO<sub>3</sub> [4].

Гидрированию подвергался ДЭК с т. кип. 102°/685 мм. Бутиндиол перекристаллизовывался из эфира и имел т. пл. 56°.

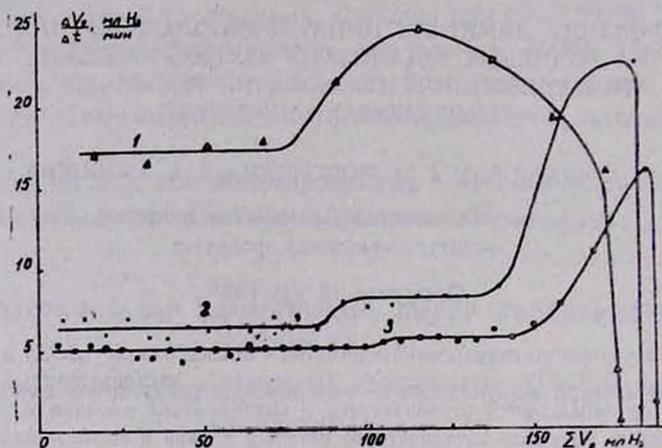


Рис. 1. Гидрирование диметилэтинилкарбинола на катализаторах Rh/BaSO<sub>4</sub>, Rh/CaCO<sub>3</sub> и Pd/CaCO<sub>3</sub>. Условия опытов: растворитель (вода) — 30 мл, ДЭК — 0,40 мл, температура — 25°. 1 — Pd/CaCO<sub>3</sub> (0,05 г); 2 — Rh/BaSO<sub>4</sub> (0,30 г); 3 — Rh/CaCO<sub>3</sub> (0,30 г).

Данные по гидрированию ДЭК на родиевых и палладиевых катализаторах представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

Таблица 1

Гидрирование диметилэтинилкарбинола на катализаторах Rh/BaSO<sub>4</sub>, Rh/CaCO<sub>3</sub> и Pd/CaCO<sub>3</sub>. Условия: Rh/CaCO<sub>3</sub>, Rh/BaSO<sub>4</sub> — 0,30 г, Pd/CaCO<sub>3</sub> — 0,05 г, растворитель (вода) — 30 мл, ДЭК — 0,40 мл ( $A_{2H_2} = 180$  мл),  $t = 25^\circ$

Катализатор	Скорость гидрирования (макс.), мл H <sub>2</sub> /мин		Отношение C≡C/C=C
	C≡C-связь	C=C-связь	
Rh/BaSO <sub>4</sub>	6,40	22,50	0,28
Rh/CaCO <sub>3</sub>	5,10	16,00	0,32
Pd/CaCO <sub>3</sub>	17,20	24,50	0,70
Rh/BaSO <sub>4</sub> + 3·10 <sup>-2</sup> н Zn(OAc) <sub>2</sub>	19,50	17,50	1,11
Rh/BaSO <sub>4</sub> + 6·10 <sup>-2</sup> н Zn(OAc) <sub>2</sub>	18,00	17,00	1,06
Rh/BaSO <sub>4</sub> + 3·10 <sup>-2</sup> н Zn(OAc) <sub>2</sub> + 0,5 н NH <sub>4</sub> OH	11,50	9,30	1,24

На кинетических кривых 2 и 3 гидрирования ДЭК на родиевых катализаторах видны два четко выраженных перелома. Первый излом наблюдается после поглощения 1 моля водорода, второй—1,5 моля. При этом после поглощения 1,6 моля водорода скорость реакции резко возрастает. Как показывают данные хроматографического анализа (рис. 2), при гидрировании ДЭК на родиевых катализаторах, в отличие от палладиевых, не наблюдается ступенчатости в гидрировании тройной и двойной связей. В ходе гидрирования (для построения кривых рис. 2) реакция прекращалась после поглощения 0,58, 1,05, 1,29 и 1,57 моля водорода и пробы катализата подвергались хроматографическому анализу. Согласно полученным данным, во всех пробах, наряду с ДЭК и диметилвинилкарбинолом (ДВК), в начале реакции имелся продукт полного гидрирования ДЭК—третичный амиловый спирт (ТАС). В момент полного исчезновения тройной связи в катализате содержалось 48% ТАС. Таким образом можно предположить, что при гидрировании ДЭК на родиевом катализаторе ацетиленовое соединение частично присоединяет сразу 2 моля водорода без десорбции винилкарбинола в объем.

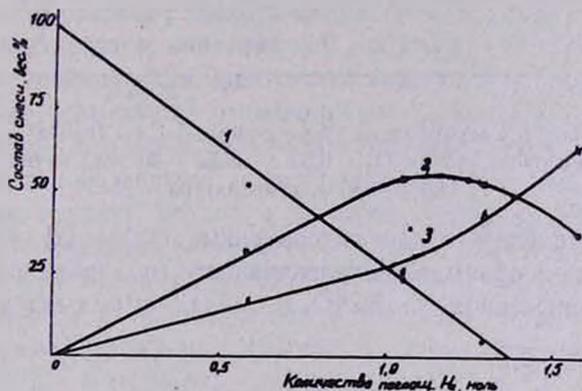


Рис. 2. Зависимость состава катализата от количества поглощенных молей  $H_2$  при гидрировании ДЭК на  $Rh/BaSO_4$ . Условия опытов:  $Rh/BaSO_4$  — 0,30 г, вода — 30 мл, ДЭК — 0,40 мл, температура — 25°. 1 — ДЭК; 2 — ДВК; 3 — диметилэтилкарбинол.

В некоторой степени остается непонятным первый излом на кривых гидрирования. На наш взгляд, одно ясно: в ходе реакции образовавшийся винилкарбинол гидрируется параллельно с тройной связью с достаточной скоростью. В дальнейшем после поглощения 1,5—1,6 моля водорода происходит полное исчезновение тройной связи и перелом в скорости гидрирования: начиная с этого момента гидрируется только двойная связь с большей скоростью.

Приблизительно такая же картина селективности наблюдается и при гидрировании ДЭК на  $Rh/CaCO_3$ . При этом отношение скоростей гидрирования тройной связи к двойной в случае  $Rh/BaSO_4$  составляет 0,28, а  $Rh/CaCO_3$ —0,32. Такое незначительное повышение селективности на  $Rh/CaCO_3$ , по-видимому, объясняется природой его носителя ( $CaCO_3$ ).

Результаты гидрирования бутиндиола на  $Rh/BaSO_4$  представлены на рисунке 3. Из этих данных видно, что после поглощения 1,4 моля водорода скорость реакции резко возрастает, т. е. образовавшийся в ходе реакции бутендиол гидрируется со скоростью 7,7 мл/мин. Отношение скоростей гидрирования тройной связи к двойной составляет 0,39. При этом наблюдается недорасход водорода, что нами наблюдалось и ранее при гидрировании на  $Pd/CaCO_3$  [1]: после поглощения 1,8 моля водорода реакция самопроизвольно останавливалась. По-видимому, процесс гидрирования бутиндиола сопровождается частичным смолообразованием.

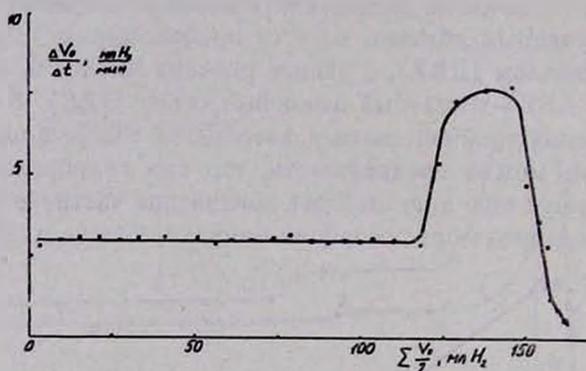


Рис. 3. Гидрирование бутин-2-диола-1,4 на  $Rh/BaSO_4$ .  
Условия:  $Rh/BaSO_4$  — 0,50 г, вода — 30 мл, бутиндиол — 35 г, температура — 25°.

Полученные результаты и литературные данные [2] свидетельствуют о том, что достичь приемлемой селективности гидрирования тройной связи на родии, нанесенном на  $BaSO_4$  и  $CaCO_3$ , весьма затруднительно.

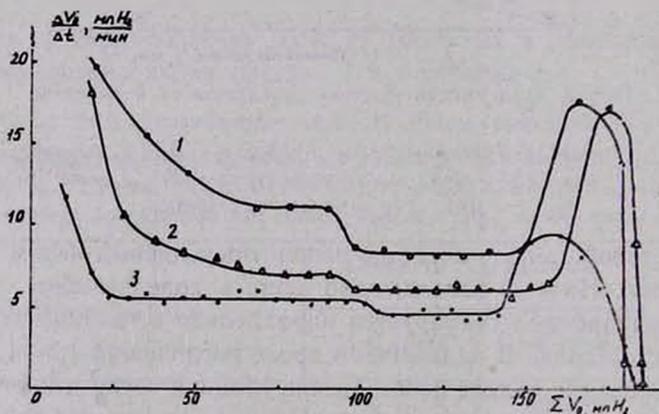


Рис. 4. Гидрирование ДЭК на  $Rh/BaSO_4 + Zn(CH_3COO)_2$ .  
Условия опытов:  $Rh/BaSO_4$  — 0,30 г, растворитель — 30 мл, ДЭК — 0,40 мл, температура — 25°. 1 —  $3 \cdot 10^{-2}$  н  $Zn(OAc)_2$ , 2 —  $6 \cdot 10^{-2}$  н  $Zn(OAc)_2$ ; 3 —  $3 \cdot 10^{-2}$  н  $Zn(OAc)_2 + 0,5$  н аммиак.

В связи с этим представилась необходимость, аналогично Pd-катализаторам [1], модифицировать родиевые катализаторы ионами метал-

лов, в частности цинка (табл. 1, рис. 4). Скорость гидрирования тройной связи ДЭК в растворе ацетата цинка, по сравнению с водным, увеличивается более чем в 3 раза, а при двойной — незначительно падает. В результате отношение скоростей гидрирования тройной связи к двойной резко увеличивается. На кинетических кривых (рис. 4, кр. 1 и 2), в отличие от рисунка 1, после поглощения 1 моля водорода скорость реакции несколько уменьшается. Однако в присутствии ионов цинка после поглощения 1,5 моля водорода скорость реакции резко возрастает, но максимальная скорость гидрирования двойной связи меньше, чем тройной. Увеличение селективности гидрирования ДЭК в присутствии ионов цинка объясняется, по-видимому, специфической адсорбцией последнего на родии, в результате чего, по всей вероятности, увеличивается энергия связи Rh—H и ДВК с грудом реагирует с таким водородом. Увеличение скорости гидрирования тройной связи в присутствии цинка свидетельствует об облегчении активации водорода [5].

По аналогии с Pd-катализаторами [6] с целью полного подавления гидрирования двойной связи карбинола гидрирование ДЭК проводили в 0,5 *н* аммиачном растворе ацетата цинка (рис. 4, кр. 3). Результаты показывают, что характер кинетической кривой не меняется, а скорости гидрирования тройной и двойной связей значительно уменьшаются. При этом несколько повышается отношение скорости гидрирования тройной связи к двойной. Это объясняется увеличением количества адсорбированного цинка и повышением энергии связи родий—водород.

Интересно изучить механизм реакции гидрирования на родиевом катализаторе потенциометрическим методом. Низкая селективность Rh/BaSO<sub>4</sub>, по всей вероятности, объясняется тем, что гидрирование ацетиленовых соединений протекает почти при полном заполнении поверхности катализатора водородом. Смещение потенциала при гидрировании ДЭК на Rh/BaSO<sub>4</sub> в метаноле составляет 25 *мв* для C≡C-связи и 50 *мв* для C=C-связи, а бутиндиола—40 и 60 *мв*, соответственно [2]. Замер потенциала Rh/BaSO<sub>4</sub> в воде показал, что ДЭК гидрируется при смещении потенциала 5 *мв* (C≡C-связь) и 15 *мв* (C=C-связь), а бутиндиол—208 и 155 *мв*, соответственно. При этом в случае гидрирования бутиндиола потенциал катализатора в конце реакции не возвращается к исходному значению и остается аноднее на 150 *мв*. Это, по всей вероятности, связано с хорошей адсорбцией продукта реакции (бутандиола) на родии.

Замер потенциала катализатора показывает, что гидрирование ДЭК на Rh/BaSO<sub>4</sub> в основном протекает за счет молекулярно адсорбированного водорода, что и является основной причиной низкой селективности.

Известно [7], что гидрогенизация ацетиленовых соединений на палладиевом катализаторе при температурах выше нуля сопровождается побочными процессами (изомеризация, полимеризация). Интересно было изучить гидрирование ДЭК на Pd/CaCO<sub>3</sub> при температурах ниже нуля. Результаты опытов представлены в таблице 2 и на рисунке 5.

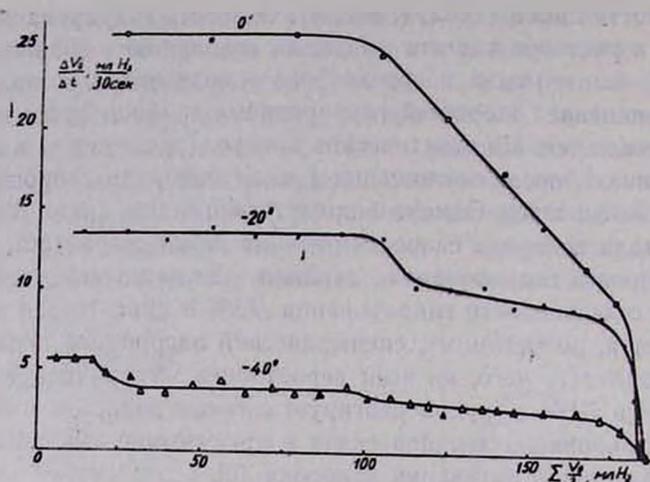


Рис. 5. Гидрирование ДЭК на Pd/CaCO<sub>3</sub> при минусовых температурах. Условия опытов: Pd/CaCO<sub>3</sub>—0,10 г, 96%-ный этанол — 20 мл, ДЭК — 0,40 мл.

Таблица 2

Гидрирование ДЭК при температурах ниже нуля.  
Условия: Pd/CaCO<sub>3</sub> — 0,10 г, 96%-ный этанол — 20 мл,  
ДЭК — 0,40 мл

Температура, °С	Скорость гидрирования (мл H <sub>2</sub> /30 сек) после поглощения,		Отношение C≡C/C=C	Количество поглощенного водорода, моль
	C≡C-связь (45 мл H <sub>2</sub> )	C=C-связь (135 мл H <sub>2</sub> )		
—40	3,8	2,8	1,36	2,00
—20	13,4	9,8	1,37	1,98
0	25,8	18,3	1,41	1,97

Из этих данных вытекает, что при снижении температуры от 0 до —40° скорость реакции уменьшается в 6,8 раз для C≡C-связи и в 6,5 раза для C=C-связи. Казалось бы, что с понижением температуры увеличится селективность гидрирования ДЭК. Однако полученные результаты свидетельствуют о том, что понижение температуры от 0 до —40° практически не влияет на отношение скорости гидрирования C≡C-связи к C=C-связи. Гидрирование ДЭК в спирте при температурах ниже нуля приводит к незначительному снижению селективности гидрирования. Модификация катализатора ацетатом цинка с целью приостановления реакции после поглощения одного моля водорода не удалась. Реакция идет до полного насыщения двойной связи карбинола. При этом не меняется характер кинетической кривой. Это, безусловно, связано с тем, что при минусовых температурах не имеет места адсорбция цинка на палладии (либо Zn адсорбируется очень незначительно). Уменьшение

адсорбции цинка на  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  с понижением температуры от 60 до 20° показано методом спектрального анализа [8].

Все наши попытки осадить цинк при 20—40° и провести гидрирование при 20° также не дали положительных результатов, так как активность катализатора сильно падает и после поглощения 0,5 моля водорода реакция самопроизвольно останавливается. Понижение активности катализатора с ростом разности между температурами реакции и формирования катализатора имеет место и при температурах выше нуля [9]. Интересно отметить, что с понижением температуры от 0 до -40° количество поглощенного водорода увеличивается от 1,97 до 2,0 моля. Можно предполагать, что последнее связано с предотвращением полимеризации при температурах ниже нуля. Замер потенциала  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$  катализатора в интервале от 20 до -40° показал, что изменение температуры не влияет на смещение потенциала. При этом смещения потенциала при гидрировании  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи и образовавшейся  $\text{C}=\text{C}$ -связи почти одинаковы. Однако необходимо отметить, что разность между потенциалом насыщения катализатора и потенциалом в момент исчезновения  $\text{C}=\text{C}$ -связи с понижением температуры от 20 до -40° увеличивается на 70 мв. Это свидетельствует о том, что чем ниже температура реакции гидрирования ДЭК, тем выше адсорбция продукта реакции (ТАС) на катализаторе. Уменьшение скорости реакции с понижением температуры объясняется, по нашему мнению, хорошей адсорбцией продукта реакции, который блокирует некоторые активные центры катализатора. С другой стороны, понижение селективности гидрирования ДЭК в ДВК с уменьшением температуры также объясняется увеличением адсорбции  $\text{C}=\text{C}$ -связи. Это видно из значения смещения потенциала в момент полного гидрирования двойной связи карбинола, вследствие чего потенциал медленно возвращается к исходному значению, но остается аноднее его на 140—175 мв.

### ԱՅՅՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

XI. ԴԻՄԵԹԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԲԵՆՈՒԻ ԵՎ ԲՈՒՏԻՆ-2-ԴԻՈՒ-1,4-Ի ՀԻԴՐՈՒՄ ՌՈԴԻՈՒՄԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ: ԴԻՄԵԹԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԲԵՆՈՒԻ ՀԻԴՐՈՒՄ  $\text{Pd}/\text{CaCO}_3$ -Ի ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ԲԱՑԱՍԿԱՆ ԶԻՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ա. ԶՈՒԵԱԶՅԱՆ, Հ. Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Տ. Ա. ԱԶՈՎՅԵՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ստատիկ պայմաններում, կատալիզատորի պոտենցիալի շարժումով, ուսումնասիրել ենք դիմեթիլէթինիլկարբինոլի (ԴէԿ) և բուտինդիոլ-1,4-ի հիդրումը  $\text{Rh}/\text{BaSO}_4$  և  $\text{Rh}/\text{CaCO}_3$  կատալիզատորների ներկայությամբ: Ռոդիումական կատալիզատորների ընտրողականությունը, պալադիումականների հետ համեմատած, շատ ցածր է: Զերմաստիճանը 20°-ից մինչև 40° իջեցնելը խիստ իջեցնում է ԴէԿ-ի հիդրման արագությունը և կատալիզատորի ընտրողականությունը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Мовсисян, Н. Ф. Носкова, Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 20, 613 (1967); Н. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, Г. В. Мовсисян, Арм. хим. ж., 21, 241 (1968); Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян, Р. С. Ароян, И. Б. Карапетян, Арм. хим. ж., 21, 481 (1968).
2. А. М. Сокольская, К. К. Кузембаев, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1, 78 (1966); А. М. Сокольская, К. К. Кузембаев, Сб. «Каталитические реакции в жидкой фазе», Алма-Ата, 1967, стр. 255; А. М. Сокольская, С. М. Решетников, К. К. Кузембаев, С. А. Рябинина, Э. Н. Баханова, Сб. «Катализаторы жидкофазной гидрогенизации», Алма-Ата, 1966, стр. 57.
3. Н. Д. Зелинский, Избр. труды, т. 3, М., 1955, стр. 271.
4. R. Adams, R. H. Shriner, J. Am. Chem. Soc., 45, 1071 (1925).
5. Н. А. Закарин, Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский, Сб., «Каталитические реакции в жидкой фазе», Алма-Ата, 1967, стр. 328.
6. Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 23 564 (1970).
7. Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1962.
8. Г. А. Чухаджян, Г. В. Мовсисян, Л. Г. Даглян, Д. А. Маргарян, Я. М. Погосян, Арм. хим. ж., 23, № 9 (1970).
9. Г. В. Мовсисян, Г. А. Чухаджян, А. А. Александян, Арм. хим. ж., 21, 474 (1968).

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОКИСЛОТ

V. СИНТЕЗ  $\beta'$ -ЗАМЕЩЕННЫХ  $\alpha$ -АМИНОПРОБКОВЫХ И  
 $\alpha$ -АМИНОСЕБАЦИНОВЫХ КИСЛОТ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН, Л. А. ВОСКАНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 VI 1968

Конденсацией фталимида калия с диэтиловыми эфирами  $\beta'$ -замещенных  $\alpha$ -хлор-пробковых и  $\beta'$ -замещенных  $\alpha$ -хлорсебациновых кислот и кислотным гидролизом продуктов конденсации получены  $\alpha$ -аминопробковая,  $\beta'$ -бутил- $\alpha$ -аминопробковая,  $\alpha$ -аминосебациновая, и  $\beta'$ -пропил- $\alpha$ -аминосебациновая кислоты.

Библ. ссылок 6.

Настоящая работа является продолжением работ, описывающих получение  $\alpha'$ -замещенных  $\alpha$ -аминоглутаровых [1], пимелиновых [2] и -азелаиновых [3] кислот. Она посвящена  $\beta'$ -замещенным  $\alpha$ -аминопробковым и -себациновым кислотам.

$\alpha$ -Аминодикарбоновые кислоты, имеющие скелет с четным числом углеродных атомов, по литературным данным, являются более перспективными в фармакологическом отношении, чем аминодикарбоновые кислоты с нечетным числом углеродных атомов; замещенные  $\alpha$ -аминопробковые и -себациновые кислоты вовсе не исследованы.

В качестве исходных веществ нами использованы диэтиловые эфиры  $\alpha$ -хлор- $\beta'$ -замещенных пробковых и -себациновых кислот, полученные по разработанному методу, окислением 3-замещенных 8,8-дихлороктен-7- и 3-замещенных 10,10-дихлордецен-1-овых кислот и их этиловых эфиров надуксусной кислотой с последующим этерифицированием [4].

Для их перевода в  $\alpha$ -аминодикарбоновые кислоты имеются два пути: аммонолиз и фталимидный метод. В одной из предыдущих работ [2] нами показано, что аммонолиз этиловых эфиров высших  $\alpha$ -хлордикарбоновых кислот обычно заметно протекает при многодневном стоянии со спиртовым аммиаком: выходы несколько ниже, чем при фталимидном методе. Исходя из этого, нами выбран последний.

При взаимодействии фталимида калия с указанными этиловыми эфирами хлордикарбоновых кислот в среде диметилформамида с хорошими выходами образуются диэтиловые эфиры  $\alpha$ -фталимидо- $\beta'$ -замещенных пробковых и себациновых кислот. Интересно отметить, что, несмотря на большие молекулярные веса фталимидных производных, они хорошо перегоняются в вакууме. Гидролиз фталимидных производных протекает очень гладко в соляной кислоте. Полученные гидрохлориды перекристаллизовываются из ледяной уксусной кислоты; из них обработкой анилином или пиридином удалось количественно получить свободные аминодикарбоновые кислоты:



1,5042;  $d_4^{20}$  1,1024;  $M_{R_D}$  найдено 119,56, вычислено 119,15. Найдено %: С 67,52; Н 7,92; N 3,12.  $C_{25}H_{33}NO_6$ . Вычислено %: С 67,41; Н 7,86; N 3,14.

*$\alpha$ -Аминопробковая кислота.* К 15,3 г диэтилового эфира фталимидопробковой кислоты прибавляют смесь 40 мл соляной и 75 мл уксусной кислоты. Нагревают 10 часов при температуре кипения растворителя, упаривают до половины объема, охлаждают до  $-5^\circ$ , отфильтровывают фталевую кислоту. Фильтрат выпаривают, осадок промывают эфиром и получают 9 г (94,2%) гидрохлорида аминокислоты. После перекристаллизации из уксусной кислоты т. пл.  $189-192^\circ$ . Найдено %: С 42,97; Н 7,09; Cl 15,9; N 6,29.  $C_8H_{16}ClNO_4$ . Вычислено %: С 42,57; Н 7,09; Cl 15,74; N 6,16;

Гидрохлорид растворяют в 5 мл воды, прибавляют 3,7 г анилина, нагревают несколько минут на водяной бане, добавляют 15 мл спирта (как правило, сразу выпадает аминокислота) и охлаждают до  $-5^\circ$ .

При этой температуре оставляют несколько часов. Кристаллы отфильтровывают и промывают спиртом до удаления галоген-иона. Выход  $\alpha$ -аминопробковой кислоты 7,3 г (88,1%); т. пл.  $231-232^\circ$ . По литературным данным [5], т. пл.  $233-234^\circ$ .

*$\alpha$ -Амино- $\beta'$ -бутилпробковая кислота.* Смесь 10,3 г диэтилового эфира  $\alpha$ -фталимидо- $\beta'$ -бутилпробковой кислоты с 50 мл соляной и 80 мл уксусной кислот нагревают 12 часов, охлаждают и отфильтровывают фталевую кислоту. После обработки, описанной выше, получают 5,6 г (91,3%) гидрохлорида, т. пл.  $174-175^\circ$  (ледяная уксусная кислота). Найдено %: С 51,29; Н 8,64; Cl 12,75; N 5,12.  $C_{12}H_{24}ClNO_4$ . Вычислено %: С 51,15; Н 8,52; Cl 12,61; N 4,97. К 5,6 г гидрохлорида прибавляют 5 мл воды и 1,9 г анилина, нагревают несколько минут на водяной бане, добавляют 15 мл спирта и охлаждают. Кристаллы отфильтровывают и промывают до удаления галоген-иона. Выход  $\alpha$ -амино- $\beta'$ -бутилпробковой кислоты 4,6 г (82,6%), т. пл.  $223-224^\circ$ . Найдено %: С 58,92; Н 9,46; N 5,86.  $C_{12}H_{22}NO_4$ . Вычислено %: С 58,77; N 9,37; N 5,71.

*$\alpha$ -Аминосебацಿನовая кислота.* Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 10,0 г диэтилового эфира  $\alpha$ -фталимидосебацಿನовой кислоты получено 5,0 г (90,2%) гидрохлорида аминокислоты с т. пл.  $154-156^\circ$  (ледяная уксусная кислота). Найдено %: С 47,41; Н 7,92; Cl 14,18; N 5,63.  $C_{10}H_{20}ClNO_4$ . Вычислено %: С 47,33; Н 7,87; Cl 14,04; N 5,52.

К 5 г гидрохлорида прибавляют 5 мл воды и 1,8 г анилина, нагревают несколько минут на водяной бане, добавляют 10 мл спирта и охлаждают. Кристаллы аминокислоты отфильтровывают, промывают спиртом до удаления галоген-иона; 4 г (80%), т. пл.  $226-228^\circ$  (вода). По литературным данным [6], т. пл.  $228-229^\circ$ .

*$\alpha$ -Амино- $\beta'$ -пропилсебацಿನовая кислота.* Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 6,6 г диэтилового эфира  $\alpha$ -фталимидо- $\beta'$ -

пропилсебациновой кислоты получено 3,9 г (87,4%) гидрохлорида амнинокислоты с т. пл. 148—152° (ледяная укусуная кислота). Найдено %: С 51,84; Н 8,89; Cl 12,27; N 4,84.  $C_{13}H_{25}ClNO_4$ . Вычислено %: С 52,79; Н 8,80; Cl 12,01; N 4,73.

$\alpha$ -Амино- $\beta'$ -пропилсебациновая кислота получена аналогично предыдущему. Взято 3,8 г гидрохлорида и 1,4 г анилина. Получено 2,7 г (77%) аминокислоты с т. пл. 211—212° (вода). Найдено %: С 60,48; Н 9,78; N 5,58.  $C_{13}H_{25}NO_4$ . Вычислено %: С 60,23; Н 9,65; N 5,40.

## ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

Վ.  $\beta'$ -ՏԵՂԱԿԱՎԱՍ  $\alpha$ -ԱՄԻՆԱԽՅԱՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԵՎ  $\alpha$ -ԱՄԻՆԱՍԵՐԱՅԻՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՈՍԿԱՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նախորդ աշխատանքներում նկարագրված է տեղակալված  $\alpha$ -ամինապիմեխինա- և  $\alpha$ -ազելախինաթթուների ստացումը: Ներկա աշխատանքում խնդիր է դրվել ստանալու տեղակալված զուլդ ածխածնով ամինադիկարբոնաթթուներ, որպես ելանյութ օգտագործելով  $\beta'$ -տեղակալված  $\alpha$ -քլորիցանա- և  $\alpha$ -սեբացինաթթուների դիէթիլէսթերները, որոնք դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում ռեակցիայի մեջ են մտցվել կալիումի ֆթալիմիդի հետ:

Բարձր ելքերով ստացվել և թորվել են  $\beta'$ -տեղակալված  $\alpha$ -ֆթալիմիդախցանաթթուների և  $\beta'$ -տեղակալված  $\alpha$ -ֆթալիմիդասեբացինաթթուների դիէթիլէսթերները: Վերջիններիս հիդրոլիզը կատարվել է աղաթթվով, Ամինաթթուների անջատումը հիդրօքլորիդներից կատարվել է անիլինի միջոցով:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Մ. Шахназарян, Л. А. Саакян, М. Т. Дангян, ЖОРХ, 2, 1790 (1966).
2. Գ. Մ. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 827 (1967).
3. Գ. Մ. Шахназарян, Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 20, 893 (1967).
4. Л. А. Восканян, М. Т. Дангян, Գ. Մ. Шахназарян, Арм. хим. ж., 21, 851 (1968).
5. J. Wood, V. Vigeaud, J. Am. Chem. Soc., 67, 210 (1945).
6. M. Augustin, Acta Chim. Hung., 46, 85 (1965).

## СИНТЕЗ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА Г-ХЛОРКРОТИЛГЛИЦИДИЛМАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Э. Г. МЕСРОПЯН, З. Т. КАРАПЕТЯН, Ю. А. БУНИАТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 IX 1969

Синтезирован диэтиловый эфир  $\gamma$ -хлоркротилглицидилмалоновой кислоты действием эпихлоргидрина на натриевое производное  $\gamma$ -хлоркротилмалонowego эфира в среде абсолютного эфира. Кислотным гидролизом полученного оксирана выделен  $\alpha$ -карбэтокси- $\alpha$ -( $\gamma$ -хлоркротил)- $\delta$ -окси- $\gamma$ -валеролактон, окислением которого получен спиро- $\gamma$ , $\gamma$ -дилактон.

Структура спиро- $\gamma$ , $\gamma$ -дилактона доказана встречным синтезом — окислением диэтилового эфира  $\gamma$ -хлоркротилглицидилмалоновой кислоты.

Библ. ссылок 6.

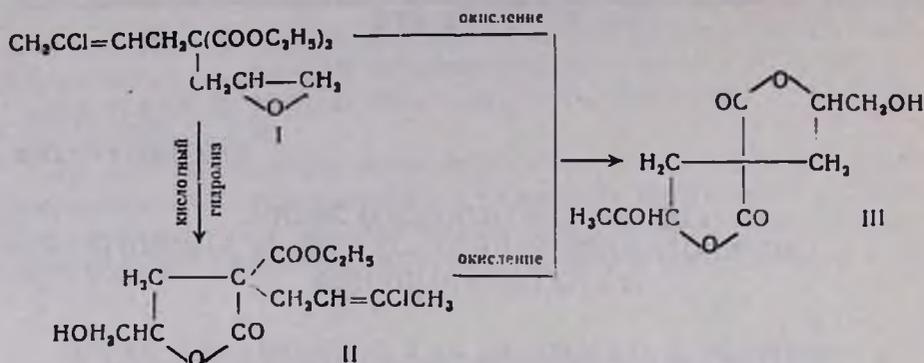
Соединения с двумя лактонными кольцами обладают ярко выраженными физиологическими свойствами; так, дикумарон является препаратом, понижающим свертываемость крови [1, 2].

В настоящее время не имеется общего метода получения спиро- $\gamma$ , $\gamma$ -дилактонов, являющихся малоизвестными соединениями [3—6].

При взаимодействии диэтилового эфира  $\gamma$ -хлоркротилмалоновой кислоты с эпихлоргидрином в присутствии натрия в среде абсолютного эфира образуется эфир  $\gamma$ -хлоркротилглицидилмалоновой кислоты (I). Структура полученной окиси доказана спектральными данными и химическими превращениями.

Кислотным гидролизом синтезированного оксирана с хорошим выходом получен  $\alpha$ -карбэтокси- $\alpha$ -( $\gamma$ -хлоркротил)- $\delta$ -окси- $\gamma$ -валеролактон (II). Окислением этого лактона перекисью водорода в среде уксусного ангидрида получен спиро- $\gamma$ , $\gamma$ -дилактон (III), структура которого доказана встречным синтезом; при окислении перекисью водорода в среде уксусного ангидрида эфира I образуется тот же  $\alpha$ -ацетил- $\alpha'$ -оксиметил- $\gamma$ , $\gamma$ -спиродилактон.

Дилактон III охарактеризован спектральными данными, физико-химическими константами и в виде 2,4-динитрофенилгидразона.



### Экспериментальная часть

**Взаимодействие эпихлоргидрина с диэтиловым эфиром  $\gamma$ -хлоркротилмалоновой кислоты.** К 6,6 г измельченного натрия в 300 мл абсолютного эфира при перемешивании прикапывается 71,6 г (0,28 моля)  $\gamma$ -хлоркротилмалонового эфира. Далее при комнатной температуре добавляется 26,6 г эпихлоргидрина. Реакционная смесь кипятится до полной нейтрализации (на конго), после чего образовавшаяся соль отделяется от эфирного слоя, который высушивается над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняется в вакууме. Получается 30 г I (50%) с т. кип. 155—155°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4699;  $d_4^{20}$  1,1420;  $M_{RD}$  найдено 74,228, вычислено 74,08. Найдено %: Cl 11,29.  $C_{14}H_{21}O_5Cl$ . Вычислено %: Cl 11,65. Хроматографирование в тонком слое окиси алюминия (этанол—бензол, 10:0,2, проявление парами йода) дало одно пятно с  $R_f = 0,51$ .

**Окисление  $\gamma$ -хлоркротилглицидилмалонового эфира.** К 10 г (0,03 моля) I при перемешивании по каплям добавляется смесь 40 мл уксусного ангидрида с 14 мл перекиси водорода. Реакционная смесь нагревается при 55—65° в течение 16 часов. После удаления уксусного ангидрида остаток перегоняется в вакууме. Получается 4,8 г  $\gamma,\gamma$ -спиродилактона (65%); т. кип. 216—220°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4860;  $d_4^{20}$  1,3484;  $M_{RD}$  найдено 48,58, вычислено 48,85. Найдено %: C 52,80; H 5,68.  $C_{10}H_{12}O_6$ . Вычислено %: C 52,63; H 5,21.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 96—97° (спирт). Найдено %: N 13,26.  $C_{18}H_{16}O_6N_4$ . Вычислено %: N 13,72.

**$\alpha$ -( $\gamma$ -Хлоркротил)- $\alpha$ -карбэтокси- $\beta$ -окси- $\gamma$ -валеролактон.** Смесь 4 г (0,001 моля) I, 0,1 мл концентрированной серной кислоты и 25 мл воды нагревается при 75—80° в течение 3 часов, затем нейтрализуется небольшим количеством поташа, экстрагируется эфиром. Эфирные вытяжки высушиваются над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняется в вакууме. Получается 2,9 г II (50%) с т. кип. 187—193°/1 мм;  $n_D^{20}$  1,4830;  $d_4^{20}$  1,2058;  $M_{RD}$  найдено 65,48, вычислено 64,67. Найдено %: C 52,50; H 6,7; Cl 12,2.  $C_{13}H_{17}O_6Cl$ . Вычислено %: C 52,05; H 6,1; Cl 12,8.

*Окисление α-(γ-хлоркротил)-α-карбэтокси-δ-окси-γ-валеролак-тона.* Аналогично вышеописанному окислению γ-хлоркротилглицидил-малонового эфира, из 1 г (0,0003 моля) II, 1,4 мл перекиси водорода, 4 мл уксусного ангидрида получается 0,45 г III (54,9%) с т. кип. 210—225°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4860; физико-химические константы этого ди-лактона полностью совпали с константами вышеописанного образца; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 96°.

γ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼՄԱԼՈՆԱԹԵՔՎԻ ԴԻԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ  
ԵՎ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Զ. Բ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԲՈՒՆԻԱՏՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրվել է ջրածնի գերօքսիդով քացախաթթվի անհիդրիդի մի-ջավայրում γ-քլորկրոտիլգլիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի օքսիդացման ռեակցիան:

Ապացուցվել է, որ ստացվում է սպիրո-γ,γ-դիլակտոն, Ստացված դի-լակտոնի կառուցվածքը հաստատվել է հանդիպակած սինթեզով՝ γ-քլորկրո-տիլգլիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերի թթվալին հիդրոլիզով ստացված α-(γ-քլորկրոտիլ)-α-կարբէթօքսի-ն-օքսի-γ-վալերալակտոնը ջրածնի գերօքսի-դով քացախաթթվի անհիդրիդի միջավայրում օքսիդացնելով:

Իրկու ճանապարհով ստացված նույն սպիրո-γ,γ-դիլակտոնի ֆիզիկա-քիմիական հաստատունների և 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազոնների համաձայն կե-տերը համընկել են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Dyson, J. Chem. Soc., 51, 63 (1867).
2. R. Fittig, Dyson, Lieb. Ann., 255, 275 (1889).
3. R. Fittig, Hjelt, Lieb. Ann., 216, 61 (1883).
4. H. Leuchis, H. Lemcke, Ber., 47, 2579 (1914).
5. G. M. Bennett, J. Chem. Soc., 127, 1277 (1925).
6. М. Т. Данян, С. В. Аракелян, Науч. тр. ЕГУ, 44, 36 (1954).

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
СОЧЕТАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВI. СИНТЕЗ И ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ  
 $\alpha,\gamma$ -ДИЭФИРОВ ГЛИЦЕРИНА И АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ

Л. А. АКОПЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 VI 1969

Синтезированы диэфиры глицерина и ацетиленовых спиртов, проведена их окислительная дегидрополиконденсация. Диэфир глицерина и диметилэтинилкарбинола, как и его ацетат, в отличие от *бис*-пропаргиловых производных образуют плавкие растворимые полимеры. На основании измерения молекулярных весов показана возможность образования полимерных макроциклов при поликонденсации.

Библ. ссылок 4.

Окислительной конденсацией диацетиленовых соединений с концевыми тройными связями можно получить как разнообразные циклические соединения (при высоких разбавлениях), так и полимерные вещества, содержащие диацетиленовые группировки [1]. Однако полимеры, полученные таким путем, большей частью нерастворимы, что затрудняет изучение их свойств и строения. Нерастворимость полимеров типа  $(-C\equiv CArC\equiv C-)_n$  можно объяснить жесткостью цепей [2]. Однако это объяснение не приемлемо для полимеров типа  $(-C\equiv CCH_2OROCCH_2C\equiv C-)_n$  [3]. В этом случае, на наш взгляд, важную роль играет побочная окислительная реакция за счет активного водорода, находящегося в  $\alpha$ -положении к ацетиленовой связи, приводящая к поперечному сшиванию и структурированию. С этой точки зрения для получения растворимых полимеров путем окислительной дегидрополиконденсации необходимо исходить из мономеров, не содержащих подвижного  $\alpha$ -водорода, концевые ацетиленовые группы которых соединены гибкой цепью.

С целью проверки этих предположений в настоящей работе изучена окислительная поликонденсация диацетиленов как с концевыми пропаргиловыми группами (III, R=H), так и с третичными ацетиленовыми группами (III, R=CH<sub>3</sub>). Диацетилены с указанными структурами синтезированы из пропаргилового спирта и диметилэтинилкарбинола по следующей схеме:



лученных полимеров не приводит к заметному увеличению молекулярного веса.

### Экспериментальная часть

*Конденсация пропаргилового спирта с эпихлоргидрином.* К 28 г (0,5 моля) пропаргилового спирта, содержащего 0,25 мл эфирата  $\text{BF}_3$ , при охлаждении ледяной водой прибавляли 9,2 г (0,1 моля) эпихлоргидрина. На следующий день добавляли 0,5 мл триэтиламина для нейтрализации катализатора и реакционную смесь разгоняли в вакууме. Получено 12,3 г (82,8%) 1-этинилметокси-3-хлорпропанола-2 (I, R=H); т. кип.  $102^\circ/10$  мм;  $n_D^{20}$  1,4762;  $d_4^{20}$  1,1730. Найдено %: Cl 23,60;  $\text{MR}_D$  35,74.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ . Вычислено %: Cl 23,86;  $\text{MR}_D$  35,94.

*Глицидиловый эфир пропаргилового спирта.* К 9,0 г (0,16 моля) порошкообразного едкого кали и 10 мл эфира при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор 9,6 г (0,065 моля) хлоргидрина (I, R=H) в 10 мл эфира. Перемешивание продолжали 1 час при комнатной температуре и 1 час при  $40-50^\circ$ , после чего реакционную смесь обрабатывали водой, отделяли эфирный слой, а водный слой экстрагировали эфиром. Экстракты сушили прокаленным серноокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 5,8 г (80,1%) глицидилового эфира (II, C=H); т. кип.  $63-64^\circ/9$  мм;  $n_D^{20}$  1,4486;  $d_4^{20}$  1,0303. Найдено %: C 64,11; H 7,30;  $\text{MR}_D$  29,19.  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ . Вычислено %: C 64,27; H 7,19;  $\text{MR}_D$  28,99.

*Одностадийный синтез глицидилового эфира пропаргилового спирта.* Смесь 5,6 г (0,1 моля) пропаргилового спирта, 18,5 г (0,2 моля) эпихлоргидрина, 14,0 г (0,25 моля) порошкообразного едкого кали и 30 мл сухого эфира интенсивно перемешивали при  $45^\circ$  в течение 5 часов, после чего обрабатывали водой, продукт высаливали поташом, экстрагировали эфиром и сушили прокаленным серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 6,1 г (54,5%) глицидилового эфира (II, R=H); т. кип.  $63-64^\circ/9$  мм;  $n_D^{20}$  1,4486.

*$\alpha,\gamma$ -Дипропаргильный эфир глицерина.* К 14,0 г (0,25 моля) пропаргилового спирта, содержащего 0,12 мл эфирата  $\text{BF}_3$ , при охлаждении ледяной водой прибавляли 5,6 г (0,05 моля) глицидилового эфира (II, R=H). На следующий день добавляли 0,5 мл триэтиламина и разгоняли в вакууме. Получено 6,1 г (72,2%) дипропаргильного эфира (III, R=H); т. кип.  $88^\circ/0,5$  мм;  $n_D^{20}$  1,4752;  $d_4^{20}$  1,0751. Найдено %: C 63,98; H 7,36;  $\text{MR}_D$  44,06.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3$ . Вычислено %: C 64,27; H 7,19.  $\text{MR}_D$  44,57.

*$\alpha,\gamma$ -Ди(диметилэтинилметилловый) эфир глицерина.* Аналогичным образом из 84 г (1,0 моля) диметилэтинилкарбинола, содержащего 0,25 мл эфирата  $\text{BF}_3$ , и 14 г (0,1 моля) глицидилового эфира (II, R=CH<sub>3</sub>) [4] получено 14,6 г (65,1%) диацетиленового эфира глицерина (III, R=CH<sub>3</sub>); т. кип.  $87^\circ/1$  мм;  $n_D^{20}$  1,4545;  $d_4^{20}$  0,9723. Найдено

%, С 69,66; Н 9,10;  $MR_D$  62,53.  $C_{13}H_{20}O_3$ . Вычислено %: С 69,61; Н 8,99;  $MR_D$  63,03.

*Ацетат  $\alpha,\gamma$ -ди(диметилэтилметилового) эфира глицерина.* Смесь 12 г (0,053 моля) диацетиленового эфира (III,  $R=CH_3$ ), 10,9 г (0,107 моля) уксусного ангидрида и каталитического количества  $ZnCl_2$  интенсивно перемешивали при  $100^\circ$  в течение 3,5 часов. После охлаждения до комнатной температуры нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром, высушили прокаленным сернокислым магнием. Получено 11,6 г (81,7%) ацетата диацетиленового эфира (III,  $R=CH_3$ ); т. кип.  $96,0-96,5^\circ/1$  мм;  $n_D^{20}$  1,4450;  $d_4^{20}$  0,9852. Найдено %: С 67,42; Н 8,41;  $MR_D$  71,95.  $C_{15}H_{22}O_4$ . Вычислено %: С 67,04; Н 8,32;  $MR_D$  72,40.

*Окислительная дегидрополиконденсация диацетиленового эфира (III,  $R=CH_3$ ).* 0,3 г однохлористой меди растворяли в 30 мл пиридина и добавляли 3 г диацетиленового эфира (III,  $R=CH_3$ ). При интенсивном перемешивании через реакционную смесь при  $30^\circ$  в течение 3 часов пропускали медленный ток сухого кислорода. Продукт поликонденсации тщательно очищали осаждением последовательно из пиридинового раствора водой, из ацетонэвого раствора разбавленной (1:10) соляной кислотой и еще раз из ацетонового раствора водой, сушили в вакууме (12 мм) при  $76^\circ$ . Получено 2,6 г (87,5%) полимера; т. разм.  $60-68^\circ$ . Найдено %: С 70,25, Н 8,05.  $(C_{13}H_{18}O_3)_n$ . Вычислено %: С 70,24, Н 8,16.

*Окислительная дегидрополиконденсация ацетата диацетиленового эфира (III,  $R=CH_3$ ).* Аналогичным образом из 3 г ацетата диацетиленового эфира (III,  $R=CH_3$ ) в 30 мл пиридина в присутствии 0,3 г  $Cu_2Cl_2$  получено 2,3 г (77,2%) каучукоподобного полимера. Найдено %: С 67,83; Н 7,86.  $(C_{15}H_{20}O_4)_n$ . Вычислено %: С 68,16; Н 7,63.

*Окислительная дегидрополиконденсация диацетиленового эфира (III,  $R=H$ ).* Аналогично проводили окислительную дегидрополиконденсацию 4 г диэфира (III,  $R=H$ ), в 40 мл пиридина в присутствии 0,4 г однохлористой меди. Нерастворимый полимер темно-коричневого цвета выделяли, выливая реакционную смесь в воду, тщательно промывали водой и сушили в вакууме (12 мм) при  $54^\circ$ . Выход 2,6 г (65,8%). Найдено %: С 62,80; Н 6,60.  $(C_9H_{10}O_2)_n$ . Вычислено %: С 65,05; Н 6,06.

*Определение молекулярных весов полимеров.* Измерение среднечислового молекулярного веса проводили в эбулиоскопе конструкции Рея в растворе бензола. Для гарантии точности измерений к эбулиоскопу был приспособлен водоотделитель Дина—Старка, обеспечивающий самоочищение бензольного раствора от воды.

Определение молекулярных весов по концевым ацетиленовым группам проводили графическим методом. Для построения графиков зависимости между концентрацией  $\equiv$ СН-групп и интегральной интенсивностью ИК спектров поглощения ( $3310$  см $^{-1}$ ) в качестве моделей использовались соответствующие мономеры.

ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՕՔՍՒԴԱՑՈՒՑԻՉ ՀԱՄԱԿՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ  
ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

1. ԳԼԻՑԵՐԻՆԻ ԵՎ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ 2,7-ԴԻԵԹԵՐԵՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՕՔՍՒԴԱՑՈՒՑԻՉ  
ԳԵՃՈՒԴՈՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ս. Դ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ու մ

Սինթեզված են գլիցերինի և ացետիլենային սպիրտների՝ դիմեթիլէթինիլ-  
կարբինոլի և պրոպարգիլալկոհոլի դիեթերները. իրականացված են նրանց օք-  
սիդացուցիչ դեհիդրոպոլիկոնդենսումը: Ցույց է տրված, որ գլիցերինի և դի-  
մեթիլէթինիլկարբինոլի դիեթերը, ինչպես նաև նրա ացետատը, ի տարբերու-  
թյուն քիս-պրոպարգիլային ածանցյալների, առաջացնում են լուծելի և հալվող  
պոլիմերներ: Պոլիմերների մոլեկուլային կշիռների որոշման հիման վրա տար-  
բեր եղանակներով ցույց է տրված պոլիկոնդենսման ժամանակ պոլիմերային  
մակրոցիկլերի առաջացման հնարավորությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Успехи органической химии, т. 4, Изд. «Мир», Москва, 1966; *И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер*, Реакции ацетиленовых соединений, Изд. «Наука», Новосибирск, 1967.
2. *И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин*, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 950; *И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, Е. С. Домнина*, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1905; *И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, Б. Г. Круглов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 184; *В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев*, Высокомол. соед., 2, 1824 (1960); ДАН СССР, 144, 115 (1962); Высокомол. соед., 5, 793 (1963).
3. *А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов*, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1343; *В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев*, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1852; *В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. Г. Махсумов*, Высокомол. соед., 6, 1570 (1964).
4. *С. Г. Мацюян, Л. А. Акопян*, Арм. хим. ж., 19, 275 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

XXXIX. СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ бис-ГАЛОИДМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

**А. Л. МНДЖОЯН**, Г. Л. ПАПАЯН и Г. Е. ГАБРИЕЛЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 6 VI 1969

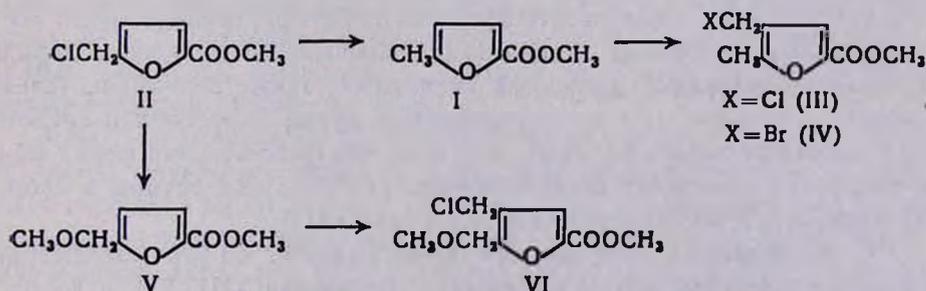
Из метилового эфира 4-хлор(бром)метил-5-метилфуран-2-карбоновой кислоты синтезированы 5-бромметильные производные, а хлорметилированием 5-алкоксиметилфуран-2-карбоновых эфиров—4-хлорметильные производные (табл. 1). Хлорметильная группа в 5-этоксиметилпроизводном восстановлена в метильную.

Галоидметильные производные эфиров фуран-2-карбоновой кислоты переведены в соответствующие аминопроизводные; получены их гидразиды, один из которых восстановлен в замещенный гидразин.

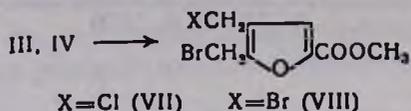
Табл. 2, библиографические ссылки 7.

В литературе почти нет данных о синтезе вицинальных ди(галоидметильных) соединений с помощью реакции галоидметилирования. Вещества такого строения обычно получают галоидированием соединений, содержащих 1,2-диоксиметильные или 1,2-диметильные группы.

Для синтеза подобных соединений в ряду фурана нам представилось целесообразным галоидировать метильные группы в 5-метил-4-галоидметилфуран-2-карбоновых эфирах (III, IV) [1] или же использовать 5-метоксиметилфуран-2-карбоновый эфир (V) [2], хлорметилирование которого и последующее отщепление метокси группы привело бы к желаемому соединению.



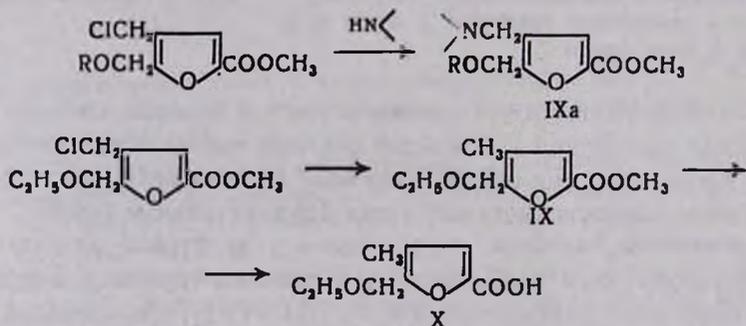
Замещение водорода в метильной группе III, IV галогеном было осуществлено действием брома или же N-бромсукцинимидом в присутствии перекиси бензоила.



Наиболее высокие выходы получены при использовании брома. Упрощением процесса бромирования явилось применение в качестве бромирующего агента диоксандибромида [3], также давшего высокий выход.

Хлорметилирование V сопровождалось образованием некоторого количества исходного I, в связи с чем выход 4-хлорметильного производного оказался низким. Поэтому применение V в качестве исходного продукта в указанном синтезе не представляло практического интереса. Поведение же других алкоксиметильных производных в этой реакции не было аналогичным, так как в продуктах реакции I не был обнаружен (табл. 1); тем не менее выходы хлорметильных производных оставались низкими.

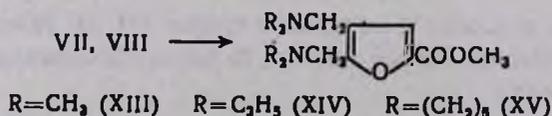
Взаимодействием 4-хлорметил-5-алкоксиметилфуран-2-карбоновых эфиров с вторичными аминами синтезированы 4-диалкиламинометильные производные IXa (табл. 2). Осуществлено также восстановление хлорметильной группы в 5-этоксипроизводном до метильной IX; омылением IX получена соответствующая кислота X.



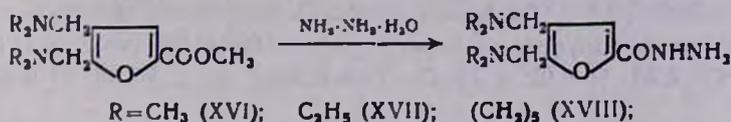
Ввиду наличия некоторой аналогии между реакциями хлорметилирования и Фриделя-Крафтса поведение алкокси групп в фурановых соединениях проверялось также в последней реакции.

По-видимому, в результате превращений этокси группы, выход 5-этоксиметилфурил-2-фенил кетона (XI), полученного из хлорангидрида 5-этоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты [4], также был сравнительно низким, в то время как из хлорангидрида фуран-2-карбоновой кислоты [5] с высокими выходами были получены соответствующие фенил [6] и *n*-хлорфенил кетоны [7]. Восстановление карбонильной группы в кетоне XI привело к 2-бензил-5-этоксиметилфурану (XII).

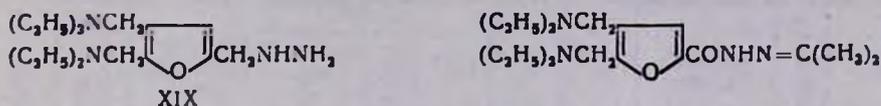
С вторичными и гетероциклическими аминами 4,5-бис-галоидметилфуран-2-карбоновые эфиры образовали соединения XIII, XIV и XV,



гидразиды которых XVI, XVII, XVIII были получены взаимодействием XIII, XIV, XV с гидратом гидразина.



Аминогидразид XVI восстановлен по карбинольной группе до производного гидразина XIX.



Взаимодействием XVII с ацетоном получен изопропилиденгидразон XX.

### Экспериментальная часть

*Метилловый эфир 4,5-бис-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты (VIII)*. Смесь 10,65 г (0,05 моля) метилового эфира 5-метил-4-бромметилфуран-2-карбоновой кислоты (т. пл. 32—33°) в 50 мл сухого четыреххлористого углерода и 12,4 г (0,05 моля) диоксидброма нагревали при перемешивании 6 часов. По охлаждении смесь промыли холодной водой до нейтральной реакции промывных вод. После высушивания нал сульфатом натрия и отгонки растворителя остаток закристаллизовался. Сырой продукт имел т. пл. 76—77°, перекристаллизованный (метанол—вода), 80—81°. Выход 12,5 г (80%). Таков же выход и при действии брома в присутствии перекиси бензоила. Найдено %: Br 51,69. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вычислено %: Br 51,28.

*4-Хлорметил-5-бромметилфуран-2-карбонный эфир (VII)*. Получен из 4-хлорметил-5-метилфуран-2-карбонного эфира [1] с применением брома в присутствии перекиси бензоила; выход 83%; т. пл. 78—80°.

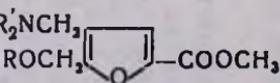
*Метилловый эфир 4-хлорметил-5-метоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты (V)*. Из 15,4 г (0,1 моля) метилового эфира 5-метоксиметилфуран-2-карбоновой кислоты [2], 5,5 г ZnCl<sub>2</sub> и 9 г параформа получен VIII; выход 50%, т. кип. 102—103°/2 мм. Светло-желтое. масло. Найдено %: Cl 16,01. C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ClO<sub>4</sub>. Вычислено %: Cl 16,23. Остальные хлорметилпроизводные получены аналогично (табл. 1).

*4-Метил-5-этоксиметилфуран-2-карбоновая кислота (X)*. К 23,2 г (0,1 моля) метилового эфира 4-хлорметил-5-этоксиметилфуран-2-карбонной кислоты в 60 мл 90%-ной уксусной кислоты в течение 1,5 часа при перемешивании и кипячении добавили 25 г цинковой пыли. Смесь нагревали 6 часов. Затем добавили холодную воду и выделившееся масло экстрагировали эфиром. Экстракты промыли водой, затем 5%-ным раствором двууглекислого натрия, снова водой и высушили сернокислым натрием. После отгонки растворителя эфир IX перегнали в вакууме при 83—85°/2 мм. Выход 15 г (78,2%). Прозрачная подвижная жидкость;



R	R'	Выход, %	Т. кип. °C/мм	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	М
						вычислено
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	69,1	114—115/4	1,1015	1,4970	58,74
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70,0	117—118/3	1,0549	1,4890	67,98
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	70,5	123—124/4	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	74,3	135—136/4	1,0209	1,4850	72,59
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	77,0	124—126/3	1,0405	1,4830	67,98
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71,8	136—137/3	1,0060	1,4818	77,21
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	64,8	121—123/3	1,0405	1,4808	67,98
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67,9	129—131/3	1,0105	1,4810	77,21
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	75,2	138—140/3	1,0243	1,4798	72,59
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	78,1	148—150/3	0,9985	1,4785	81,83
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	76,0	131—133/3	1,0151	1,4815	72,59
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73,6	143—144/3	1,0022	1,4795	81,83

Таблица 2



R <sub>D</sub>	Молекулярная формула	А н а л и з, %						Т. пл. солей, °С		
		С		Н		N		гидро-хлоридов	подметилатов	под-этилатов
		вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено			
60,36	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>	58,15	58,31	7,52	7,43	6,15	6,13	176—177	196—197	134—135
69,84	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	61,16	61,84	8,28	8,23	5,48	5,55	160—161	150—151	144—145
—	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	59,75	61,09	7,88	8,33	5,81	5,98	138—139	194—195	127—128
75,45	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	62,45	62,55	8,55	8,53	5,20	4,98	150—151	111—112	145—146
70,05	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	61,16	61,86	8,28	8,05	5,48	5,40	122—123	137—138	64—66
80,24	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	63,58	63,50	8,89	8,60	4,94	5,89	108—109	85—86	133—135
69,78	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	61,16	61,18	8,28	8,04	5,48	5,44	123—125	176—177	119—121
79,77	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub>	63,58	63,27	8,89	8,60	4,94	5,21	126—127	73—75	130—132
74,67	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	62,42	62,53	8,60	8,50	5,28	5,18	151—152	86—87	74—76
84,40	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	64,62	64,58	9,14	9,29	4,71	4,82	105—106	97—98	149—150
75,60	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	62,64	62,53	8,60	8,50	5,28	5,51	170—171	149—151	97—99
84,60	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	64,62	64,77	9,14	9,71	4,71	4,57	124—126	110—111	138—139

бромгидрата диметиламина вещество охарактеризовано в виде пикрата, т. пл. 132—133° (ацетон, эфир). Найдено %: С 41,25; Н 3,30; N 16,20.  $C_{24}H_{26}N_8O_3$ . Вычислено %: С 41,26; Н 3,72; N 16,04.

В аналогичных условиях были получены и метиловые эфиры 4,5-бис-диэтиламино- (XIV) и бис-пиперидилметил (XV) фуран-2-карбоновых кислот. Выход XIV 67,6%. Т кип. 189—191°5 мм. Найдено %: С 64,84; Н 9,47; N 9,76.  $C_{16}H_{28}N_2O_3$ . Вычислено %: С 64,86; Н 9,46; N 9,46. Дигидрохлорид с т. пл. 186—187°. Найдено %: Cl 19,18.  $C_{16}H_{18}N_2O_3 \cdot 2HCl$ . Вычислено %: Cl 19,23. Дигидробромид с т. пл. 168—169°. Найдено %: Br 34,71.  $C_{16}H_{28}N_2O_3 \cdot 2HBr$ . Вычислено %: Br 34,93. Пикрат; т. пл. 187—188°. Найдено %: N 14,31.  $C_{22}H_{31}N_5O_{10}$ . Вычислено %: N 14,25. Выход (XV) 65,4%. Т кип. 120—122°/2 мм. Дигидрохлорид; т. пл. 164—165°. Найдено %: Cl 18,03; N 7,24.  $C_{18}H_{28}N_2O_3 \cdot 2HCl$ . Вычислено %: Cl 18,06; N 7,02. Пикрат не плавится выше 300°.

Гидразид 4,5-бис-диметиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты (XVI). Смесь 2,4 г (0,01 моля) XIII в 30 мл абсолютного спирта и 8 мл гидразингидрата нагревали 10 часов. Выход 1,6 г (62,5%). Вещество охарактеризовано в виде пикрата; т. пл. 70—71°. Найдено %: С 39,81; Н 3,75; N 20,24.  $C_{23}H_{28}N_{10}O_{16}$ . Вычислено %: С 39,54; Н 3,72; N 20,05. Гидрохлорид и цитрат гигроскопичны.

Так же получено XVII. После отгонки растворителя растиранием остатка с эфиром получены гигроскопичные кристаллы; выход 71,2%. Продукт охарактеризован в виде пикрата, т. пл. 97—99°. Найдено %: С 42,82; Н 4,68; N 18,87.  $C_{27}H_{34}N_{10}O_{16}$ . Вычислено %: С 42,97; Н 4,50; N 18,57. Гидрохлорид с т. пл. 152—153°. Бромгидрат; т. пл. 44—45°.

Гидразид 4,5-бис-N-пиперидилметилфуран-2-карбоновой кислоты (XVIII)—кристаллическое вещество с т. пл. 103—104°. Выход 3,0 г 64,6%. Найдено %: С 63,77; Н 8,76; N 17,37.  $C_{17}H_{28}N_4O_2$ . Вычислено %: С 63,75; Н 8,75; N 17,50. Гидрохлорид; т. пл. 78—79°. Пикрат; т. пл. 181—182°. Найдено %: С 45,10; Н 3,99; N 17,10.  $C_{29}H_{34}N_{10}O_{16}$ . Вычислено %: С 44,73; Н 4,37; N 16,71.

4,5-бис-Диэтиламинометил-2-фурфурилгидразин (XIX). Получен восстановлением XVII алюмогидридом лития. Вещество охарактеризовано в виде пикрата; т. пл. 140—141°. Найдено %: С 43,91; Н 5,12; N 18,39.  $C_{27}H_{36}N_{10}O_{16}$ . Вычислено %: С 43,78; Н 4,36; N 18,91.

Изопропилиденгидразид 4,5-бис-диэтиламинометилфуран-2-карбоновой кислоты (XX). 2,9 г (0,01 моля) XVII в избытке ацетона и капли ледяной уксусной кислоты нагревали 5 часов. Пикрат гидразида плавится при 51—52°; выход 3,4 г (77,4%). Найдено %: С 42,59; Н 4,43; N 18,95.  $C_{26}H_{30}N_{10}O_{16}$ . Вычислено %: С 42,27; Н 4,06; N 18,97.

ՀԵՏԱԶՁՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՀՈՒՐԱՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXIX. ՀՈՒՐԱՆԻ ԲԻՍ-ՀԱԼՈԳԵՆԱՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ  
ՈՐՈՇ ՓՈՒՍԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Լ. ՄՆԶՈՑԱՆ, Զ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ և Գ. Ն. ԳԱՐԻԵԼՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

4-Քլոր(բրոմ)մեթիլ-5-մեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի էսթերներից սինթեզվել ենք 5 բրոմմեթիլ ածանցյալներ: Քլորմեթիլման ենթարկված 5-ալկոբսիմեթիլֆուրան կարբոնաթթվի էսթերներից ստացվել են համապատասխան դիմեթիլ- և դիէթիլամինամիացությունները:

4,5-Բիս-հալոգենամիացությունների, դիմեթիլ և դիէթիլամինների, ինչպես նաև պիպերիդինի կոնդենսումով ստացված միացություններն օգտագործել ենք համապատասխան հիդրազիդներ սինթեզելու համար:

4,5-Բիս-դիէթիլամինամեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթվի հիդրազիդի վերականգնումով ստացվել է համապատասխան հիդրազինային ածանցյալը:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Синтезы гетероциклических соединений, 2, АН АрмССР, Ереван, 1957, стр. 47.
2. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян, А. Н. Оганесян, ДАН АрмССР, 17: 129 (1953).
3. А. Е. Фаворский, ЖРХО, 38, 741 (1906).
4. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. А. Дохилян, Г. Л. Папаян, ДАН АрмССР, 17, 145 (1953).
5. P. F. Frankland, F. W. Aston, J. Chem. Soc., 79, 516 (1901); E. Baum, Ber., 37, 2951 (1904); N. N. Maxim, Bull. Soc. Chim. Romania, 12, 33 (1930); [C. A. 25, 513<sup>a</sup> (1931), A. Л. Мнджоян, ЖОХ, 16, 751 (1946).
6. Л. Л. Гольдфарб, Л. М. Сморгонский, ЖОХ, 8, 1523 (1938); H. D. Hartough, A. J. Kosak, J. Am. Chem. Soc., 69, 3093, 3098 (1947); R. Marguls, C. r., 111 (1899).
7. А. Л. Мнджоян, Г. Л. Папаян, Л. С. Галстян, Арм. хим. ж. (в печати).

УДК 547.362+547.322+547.33

## О ЗАМЕЩЕНИИ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ В ДВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ГАЛОГЕНИДАХ

С. А. ВАРТАНЯН, Ш. О. БАДАНЯН и Р. Г. АГАБАБЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

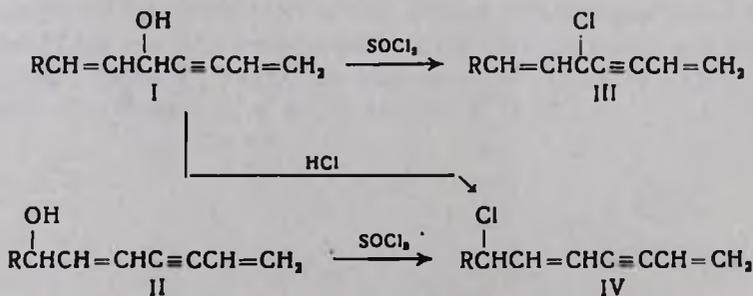
Поступило 27 X 1969

При взаимодействии дивинилацетиленовых галогенидов III, IV с аминами при наличии возможности протекания ацетилен-аллен-кумуленовой и аллильной перегруппировок предпочтительно протекает аллильная перегруппировка. Синтезирован и охарактеризован ряд ненасыщенных хлоридов и аминов.

Библ. ссылок 9.

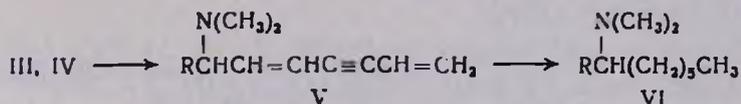
Предыдущими работами нашей лаборатории было показано, что замещение галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах протекает через ацетилен-аллен-кумуленовую перегруппировку с образованием винилацетиленовых и кумуленовых аминов [1—3]. Было установлено, что увеличение молекулярного веса исходных хлоридов способствует увеличению выхода продуктов реакции [4], а заместители в  $\alpha$ -положении винильной группы затрудняют реакцию перегруппировки [5].

В продолжение этих исследований нами изучена реакция замещения галогена аминами в таких винилацетиленовых галогенидах, в которых, наряду с винилэтинильной, присутствует и винильная группа. В качестве объектов исследования нами избраны дивинилацетиленовые галогениды III и IV, получаемые из соответствующих карбинолов I и II. Взаимодействие хлористого водорода с карбинолом I и хлористого тионила с карбинолом II привело к образованию дивинилацетиленовых хлоридов IV. Отметим, что карбинол (I, R=H) с хлористым тионилем дает в основном дивинилацетиленовый хлорид (III, R=H).



Строение полученных хлоридов III, IV доказано как изучением их ИК спектров, так и некоторыми химическими превращениями и идентификацией известных образцов (IV, R=CH<sub>3</sub>) [6]. В ИК спектрах хлоридов III найдены частоты сопряженных двойной (1600—1630 см<sup>-1</sup>) и тройной связей (2230 см<sup>-1</sup>) и несопряженной двойной связи (1650 см<sup>-1</sup>), а в случае хлоридов IV—характерные частоты сопряженных двойных связей (1610, 1620 см<sup>-1</sup>), незамещенной винильной группы (910, 990, 3100 см<sup>-1</sup>) и сопряженной тройной связи (2200 см<sup>-1</sup>).

Реакция хлоридов III с диметил- и диэтиламинами привела к образованию соответствующих дивинилацетиленовых аминов V с сопряженными кратными связями, т. е. произошла аллильная перегруппировка, в то время как взаимодействие вторичных аминов с хлоридами IV приводит к образованию продуктов нормального замещения.



В ИК спектрах аминов V найдены частоты при 1590—1600, 2190—2210, 910, 990, 3100 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют аписываемым им структурам. Кроме того, гидрирование аминов V (R=H; CH<sub>3</sub>) в присутствии платинового катализатора в растворе этилового спирта привело к образованию диметилгептиламина (VI, R=H) [6] и 2-диметиламинооктана (VI, R=CH<sub>3</sub>), соответственно [7].

Приведенные данные подтверждают, что при наличии возможности параллельного протекания аллильной и ацетилен—аллен—кумуленовой перегруппировок при замещении галогена аминами в винилацетиленовых галогенидах протекает аллильная перегруппировка.

### Экспериментальная часть

*1-Хлор-2,6-гептадиен-4-ин (IV, R=H).* В 10 г карбинола I (R=H) [8] пропущен ток хлористого водорода. Поглощено 3,5 г. После удаления образовавшейся воды реакционная смесь высушена хлористым кальцием, перегнана в вакууме. Выделено 5,2 г (44,44%) 1-хлор-2,6-гептадиен-4-ина. Т. кип. 63—66°/10 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5462; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9779; MR<sub>D</sub> найдено 40,96, вычислено 36,45. Найдено %: Cl 29,36. C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl. Вычислено %: Cl 28,06.

*3-Хлор-1,6-гептадиен-4-ин (III, R=H).* К смеси 14 г карбинола I (R=H) и 22 г пиридина добавлено 15,7 г хлористого тионила при 10—20°. Затем реакционная смесь перемешивалась при 20—23° в течение 4 часов. После обработки выделено: первая фракция 4,1 г 3-хлор-1,6-гептадиен-4-ина; т. кип. 54°/12 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5150; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,9612; MR<sub>D</sub> найдено 39,68, вычислено 36,45. Найдено %: Cl 28,13. C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl. Вычислено %: Cl 28,06. Вторая фракция — 1,5 г вышеописанного 1-хлор-2,6-гептадиена-4-ина; т. кип. 47—48°/3 мм; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5450.

*2-Хлор-3,7-октадиен-5-ин (IV, R=CH<sub>3</sub>). 1. Из 4-окси-2,7-октадиен-5-ина.* а) Из 24 г карбинола (I, R=CH<sub>3</sub>) [8] и 24 г хлористого тионила в присутствии 32 г пиридина вышеописанным способом получено 13 г (47,1%) 2-хлор-3,7-октадиен-5-ина (т. кип. 73—75°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,5405), константы которого хорошо совпадают с литературными данными [9]. б) В 12,3 г карбинола (I, R=CH<sub>3</sub>) пропущен ток хлористого водорода. Поглощено 3,6 г. После обработки выделено 11 г (71,4%) 2-хлор-2,7-октадиен-5-ина (т. кип. 72—74°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,5400).

*II. Из 2-окси-3,7-октадиен-5-ина.* а) Из 8 г карбинола (II, R=CH<sub>3</sub>) [8] и 8 г хлористого тионила в присутствии 10 г пиридина получено 6,5 г (70,6%) 2-хлор-3,7-октадиен-5-ина; т. кип. 73—74°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,5395. б) Из 11,5 г карбинола (II, R=CH<sub>3</sub>) и 3,4 г хлористого водорода получено 8 г (60,5%) 2-хлор-3,7-октадиен-5-ина; т. кип. 72—74°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,5396.

*1-Диметиламино-2,6-гептадиен-4-ин (V, R=H).* а) Из 1-хлор-2,6-гептадиен-4-ина. Смесь 3 г монохлорида (IV, R=H), 5 г диметиламина в растворе 20 мл эфира оставлена в запаянной ампуле в течение 4 дней. После удаления избытка диметиламина остаток подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, эфирный экстракт высушен сульфатом магния. После отгонки эфира в колбе ничего не обнаружено. Водный раствор гидрохлорида амина нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния; выделено 2,1 г (65,6%) 1-диметиламино-2,6-гептадиен-4-ина. Т. кип. 55—57°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,5185;  $d_4^{20}$  0,8385;  $M_{RD}$  найдено 48,81, вычислено 44,76. Найдено %: N 10,50. C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N. Вычислено %: N 10,37. Пикрат плавится при 111° (из спирта).

б) Из 3-хлор-1,6-гептадиен-4-ина. Из 1,5 г монохлорида (III, R=H) и 3 г диметиламина в 10 мл эфира вышеописанным образом получено 1,1 г (69,00%) 1-диметиламино-2,6-гептадиен-4-ина (V, R=H), т. кип. 64—65°/8 мм;  $n_D^{20}$  1,5190. Пикрат плавится при 111° и не дает депрессии с предыдущим образцом.

*Гидрирование 1-диметиламино-2,6-гептадиен-4-ина.* 1 г 1-диметиламино-2,6-гептадиен-4-ина (V, R=H) гидрировался в 7 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено 0,7 г (66%) 1-диметиламиногептана (VI, R=H), т. кип. 163°/760 мм;  $n_D^{20}$  1,4172. Пикрат плавится при 83° [6].

*1-Диэтиламино-2,6-гептадиен-4-ин (V, R=H).* а) Из 1-хлор-2,6-гептадиен-4-ина. Смесь 5 г хлорида (IV, R=H) и 6 г диэтиламина оставлена в запаянной ампуле в течение 24 часов. После обработки получено 3 г (46,9%) 1-диэтиламино-2,6-гептадиен-4-ина; т. кип. 106°/11 мм;  $n_D^{20}$  1,5140;  $d_4^{20}$  0,8467.  $M_{RD}$  найдено 57,94, вычислено 54,00. Найдено %: N 8,69. C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N. Вычислено %: N 8,59.

б) Из 3-хлор-1,6-гептадиен-4-ина. В вышеописанных условиях из 5 г 3-хлор-1,6-гептадиен-4-ина (III, R=H) и 6 г диэтиламина полу-

чено 3,2 г (50%) 1-диэтиламино-2,6-гептадиен-4-ина; т. кип. 103—105°/12 мм;  $n_D^{20}$  1,5135.

2-Диметиламино-3,7-октадиен-5-ин (V, R=CH<sub>3</sub>). Из 2-хлор-3,7-октадиен-5-ина. Из 8 г 2-хлор-3,7-октадиен-5-ина (IV, R=CH<sub>3</sub>) и 5,2 г диметиламина в 15 мл эфира выделено 4,1 г (48,6%) известного [9] 2-диметиламино-3,7-октадиен-5-ина (V, R=CH<sub>3</sub>), т. кип. 63—64°/3 мм;  $n_D^{20}$  1,5150.

Гидрирование 2-диметиламино-3,7-октадиен-5-ина. 3 г 2-диметиламино-3,7-октадиен-5-ина (V, R=CH<sub>3</sub>) гидрировалось в 15 мл этилового спирта в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Выделено 1,5 г (48,3%) 2-диметиламинооктана (VI, R=CH<sub>3</sub>); т. кип. 175°/680 мм;  $n_D^{20}$  1,4290; т. пл. йодметилата 223°, что совпадает с литературными данными [7].

ԳԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻԳԵՐՈՒՄ ՀԱԼՈԳԵՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐՈՎ  
ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍԻՆ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Շ. Հ. ԲԱԴՅԱՆ և Ռ. Գ. ԱՂԱԲԱՅԱՆ

Ա մ ֆ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ դիվինիլացետիլենային հալոգենիդներում (III, IV) ուր հնարավոր է ացետիլեն-ալկեն-կումոլենային և ալլիլային վերախմբավորումների ընթանում, հալոգենի ամիններով տեղակալման ռեակցիան գնում է ալլիլային վերախմբավորմամբ: Սինթեզվել և բնութագրվել են մի շարք չհագեցած բլորիդներ և ամիններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 307 (1962).
2. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 505 (1964).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 861 (1966).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, М. Р. Бархударян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967).
6. Bellst., 4, (385).
7. G. Mann, J. Reid, J. Chem. Soc., 1950, 3384.
8. И. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, ЖОХ, 20, 1107 (1950); E. Rh. Jones, B. Cl. Weedon, I. M. Heilbron, J. Chem. Soc., 1944, 140.
9. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, А. Н. Любимова, Арм. хим. ж. (в печати).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,5-ТРИМЕТИЛ-5-АЛКИЛ-4-МЕТИЛЕНФУРАНИДОНОВ-3

С. А. ВАРТАНЯН, Ш. Л. ШАХБАТЯН, Р. А. АКОПЯН и М. М. ВАРТАНЯН

Иститут тонкой органической химии АН Армянской ССР

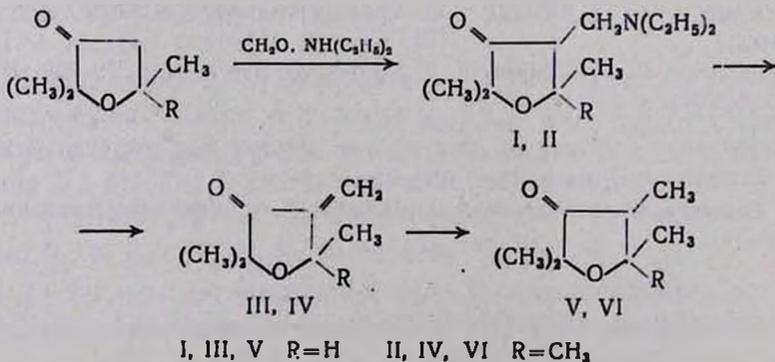
Поступило 28 III 1969

Аминометилированием 2,2,5-триметил- и 2,2,5,5-тетраметилфуранидонов-3 и последующим отщеплением аминогруппы получены соответствующие метиленфуранидоны. Осуществлены реакции присоединения аминов, а также реакции конденсации с соединениями, имеющими активную метиленовую группу. Изучены некоторые превращения полученных продуктов. Установлено, что метиленфуранидоны с гидразином и фенилгидразином образуют ожидаемые пиразолины.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

В предыдущих сообщениях [1, 2] был описан ряд превращений 2,2,5-триметил- и 2,2,5,5-тетраметилфуранидонов-3.

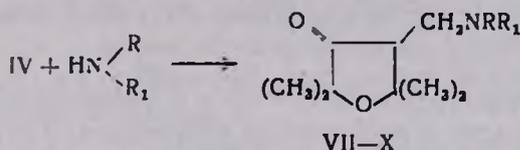
В данной работе мы изучали некоторые превращения этих фуранидонов. Аминометилирование 2,2,5-триметил- и 2,2,5,5-тетраметилфуранидонов-3 гладко проходит при нагревании смеси параформальдегида, диэтиламина с исходными фуранидонами-3 в растворе диоксана. Прибавление к реакционной смеси незначительного количества безводного хлорного железа увеличивает выход продукта реакции. При этом получают соответствующие аминифуранидоны I, II, которые в вакууме (6 мм) перегоняются без разложения, однако при перегонке в небольшом вакууме (12—14 мм) отщепляют молекулу диэтиламина с образованием соответствующих 4-метиленфуранидонов-3 (III, IV). Отщепление происходит также при нагревании аминокетона II с водой.



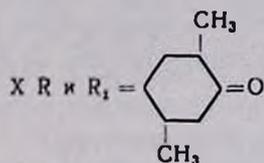
Структура метиленфуранидонов-3 (III, IV) установлена спектрально. В ИК спектрах найдены характерные полосы C=C-связи в области  $1640\text{ см}^{-1}$ , карбонильной группы  $1730\text{ см}^{-1}$ , винилиденовой группы,  $3080\text{ см}^{-1}$  и группы C—O—C,  $1065\text{ см}^{-1}$ .

Метиленфуранидоны, как  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны, были подвергнуты ряду превращений. При гидрировании метиленфуранидоны III, IV в растворе этилового спирта в присутствии Pt-катализатора поглощают по одной молекуле водорода с образованием соответствующих насыщенных фуранидонов V, VI.

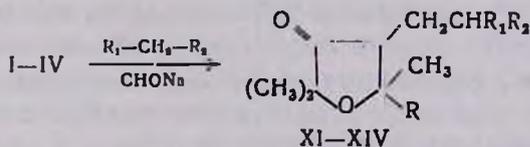
Присоединение аминов к 4-метиленфуранидону-3 (IV) приводит к образованию соответствующих  $\beta$ -аминокетонов (II, VII—X):



VII R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; VIII R=H, R<sub>1</sub>=*n*-C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>; IX R и R<sub>1</sub>=пентаметилен;

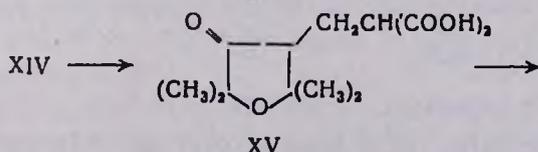


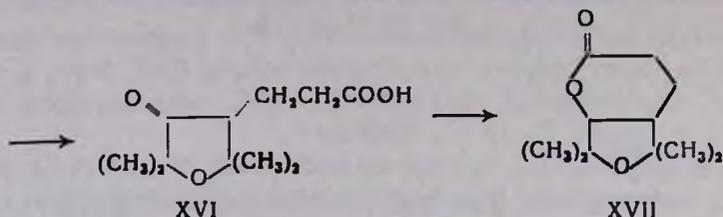
Метиленфуранидоны III, IV, а также соответствующие им диэтил-аминофуранидоны I, II, конденсируются с ацетоуксусным и малоновым эфирами в присутствии метилата натрия с образованием дикетозэфиров XI, XII и кетодиэфиров XIII, XIV, соответственно:



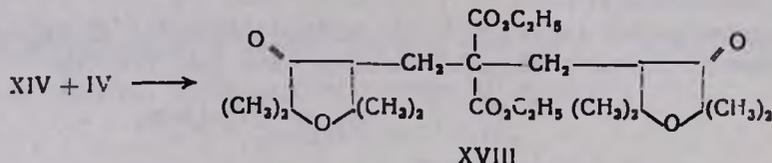
XI R=H, R<sub>1</sub>=COCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; XII R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=COCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  
XIII R=H, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; XIV R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Продукт конденсации с малоновым эфиром XIV подвергнут омылению с образованием дикарбоновой кислоты XV, декарбоксилирование которой приводит к кетонокислоте XVI. Гидрирование последней привело к получению фуранолактона XVII:

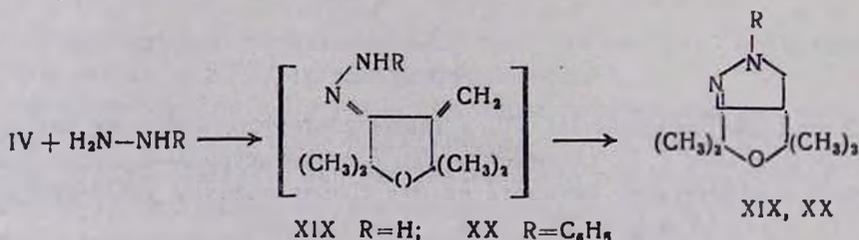




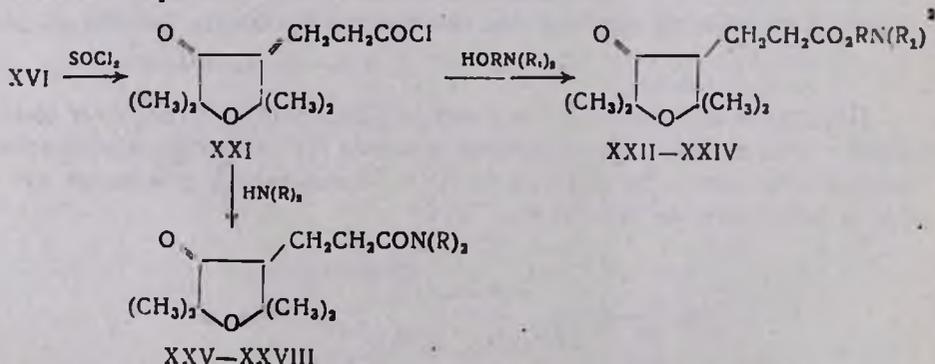
Кетодиэфир XIV конденсирован с новой молекулой метиленфуранидона IV; при этом получен дикетодиэфир XVIII.



Реакция метиленфуранидона-3 (IV) с гидразингидратом и фенилгидразином приводит к образованию пиразолинов XIX, XX. Структура пиразолинов установлена спектрально. В ИК спектрах обнаружены поглощения, характерные для  $\text{C}=\text{N}$ - ( $1630 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{NH}$ - ( $3300 \text{ см}^{-1}$ ) групп. (Последнее для продукта, полученного из гидразингидрата). Характерная частота винилиденовой группы не обнаружена.



При нагревании кетокислоты XVI с хлористым тионилем в растворе абсолютного бензола получен хлорангидрид XXI, который без очистки введен в реакцию с аминспиртами; получены аминокислоты XXII—XXIV. Взаимодействием аммиака, диметил- и диэтиламинов с хлорангидридом XXI синтезированы амиды XXV—XXVII:



XXII R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; XXIII R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; XXIV R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; XXV R=H; XXVI R=CH<sub>3</sub>; XXVII R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; XXVIII (R)<sub>2</sub>=пентаметилен.

## Экспериментальная часть

**Аминометилирование 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3.** В колбу помещено 11,5 г параформа, 42 мл диэтиламина, 75 мл диоксана, 54 г 2,2,5,5-тетраметилфуранидона-3 [3] и 1,5 г тщательно растертого хлорного железа. Смесь при перемешивании нагревалась на кипящей водяной бане в течение 6 часов. Охлажденная смесь отделена от катализатора. После отгонки диоксана остаток перегнан в вакууме. Получено 16 г (27,1%) 2,2,5,5-тетраметил-4-метиленфуранидона-3 (IV) (см. ниже) и 52 г (60%) 2,2,5,5-тетраметил-4-диэтиламинометилфуранидона-3 (II). Константы приведены в таблице 1.

**Аминометилирование 2,2,5-триметилфуранидона-3.** Из 25 г 2,2,5-триметилфуранидона-3 [4] в 50 мл диоксана, 14 мл диэтиламина, 5,2 г параформа и 1 г  $\text{FeCl}_3$  вышеописанным способом получено 24 г (57,5%) аминифуранидона I и 6 г (22%) метиленфуранидона-3 (III) (см. ниже). Константы приведены в таблице 1.

**2,2,5,5-Тетраметил-4-(N-пиперидил)метиленфуранидон-3 (IX).** К 5 г метиленфуранидона IV при комнатной температуре добавлено 5 г пиперидина. Температура реакционной смеси поднялась до 40°. Продукт отогнан. Получено 6,9 г (89%) аминифуранидона IX. Получение остальных аминифуранидонов VII, VIII, X проведено аналогичным образом. Константы полученных аминифуранидонов приведены в таблице 1.

При перегонке 44 г 2,2,5,5-тетраметиламинометилфуранидона (II) получено 27 г (91%) 2,2,5,5-тетраметил-4-метиленфуранидона-3 (IV). Т. кип. 54°/16 мм;  $n_D^{20}$  1,4370;  $d_4^{20}$  0,9263.  $M_{RD}$  найдено 43,54, вычислено 42,74. Найдено %: С 69,81; Н 9,23.  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 70,1; Н 9,09.

Смесь 5 г аминометилфуранидона-3 (II) и 25 мл воды нагревалась на водяной бане при 60° в течение 1 часа. Смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,3 г (97%) метиленфуранидона IV. Константы совпали с константами вышеописанного образца.

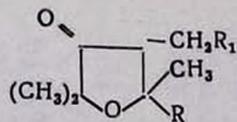
При перегонке 21 г аминометилфуранидона I получено 10,9 г (79%) метиленфуранидона III. Т. кип. 42°/10 мм;  $n_D^{20}$  1,4350;  $d_4^{20}$  0,9494;  $M_{RD}$  найдено 38,47, вычислено 38,13. Найдено %: С 68,41; Н 8,10.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Вычислено %: С 68,50; Н 8,57.

**2,2,4,5,5-Пентаметилфуранидон-3 (VI).** 5 г метиленфуранидона IV гидрировано в присутствии Pt-катализатора в растворе этилового спирта. Поглощено 0,9 л водорода вместо требуемых по теории 0,8 л. Получено 4,2 г фуранидона VI.

Гидрирование метиленфуранидона III проведено аналогично предыдущему. Из 4 г получено 3,2 г фуранидона V. Константы фуранидонов V, VI приведены в таблице 1.

**2,2,5,5-Тетраметил-4-( $\beta$ -ацетил- $\beta$ -карбэтоксизтилфуранидон-3 (XII).** а) К 10 г метиленфуранидона IV прибавлено 8,5 г ацетоуксусного эфира и 0,5 мл 7%-ного раствора метилата натрия. Наблюдается рез-

Таблица 1



R	R <sub>1</sub>	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %						Пикрат		
								найдено	вычислено	найдено			вычислено			т. пл., °С	анализ на N, %	
										С	Н	N	С	Н	N		най-дено	вычис-лено
H	H	80	47/14	—	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	1,4140	0,9204	38,37	38,59	67,49	9,63	—	67,60	9,85	—	—	—	—
CH <sub>3</sub>	H	83	52/14	—	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1,4240	0,9202	43,25	43,21	69,00	10,55	—	69,23	10,25	—	—	—	—
H	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	60	89/6	—	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N	1,4490	0,9328	61,01	61,24	67,83	11,01	6,33	67,60	10,79	6,57	122	12,13	12,67
CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	61	97,5/6	—	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> N	1,4510	0,9286	65,82	65,92	68,84	10,95	6,06	68,72	11,01	6,16	130	11,83	12,28
CH <sub>3</sub>	пиперидил	90	98/2,5	—	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> N	1,4685	0,9755	68,17	68,11	70,00	10,50	5,90	70,20	10,40	5,85	154	12,00	11,90
CH <sub>3</sub>	HN—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	79	134/3,5	—	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> N	1,5260	—	—	—	73,40	8,25	5,39	72,93	8,50	5,66	146	11,40	11,80
CH <sub>3</sub>	п-НН-С <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -СН <sub>3</sub>	43	139/3,5	—	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> N	—	—	—	—	—	—	5,50	—	—	5,36	143	11,60	11,45
CH <sub>3</sub>		90	150/4	89	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> N	—	—	—	—	67,90	9,80	5,31	68,32	9,60	4,98	—	—	—
H	HC $\begin{cases} \text{COCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	73	145/6,5	—	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> O <sub>5</sub>	1,4520	1,0630	68,24	67,97	62,00	8,05	—	62,22	8,15	—	—	—	—
CH <sub>3</sub>	HC $\begin{cases} \text{COCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	81,3	135/4	—	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub>	1,4615	1,0597	73,50	72,59	63,71	8,75	—	63,38	8,45	—	—	—	—
H	CH(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	80	150/5	—	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	1,4480	1,0839	74,34	74,22	60,10	8,40	—	60,00	8,00	—	—	—	—
CH <sub>3</sub>	CH(CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	88	147/3,5	—	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	1,4510	1,0522	79,35	78,85	61,10	8,26	—	61,14	8,62	—	—	—	—
CH <sub>3</sub>	CH(COOH) <sub>2</sub>	—	—	126	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	—	—	—	—	55,80	7,50	—	55,81	6,99	—	—	—	—
—	CH <sub>2</sub> COOH	62	154/4	54	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	—	61,30	8,60	—	61,68	8,41	—	—	—	—

кое повышение температуры смеси. Затем к смеси было добавлено 6 мл воды, смесь экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 15 г дикетоэфира XII.

Конденсация метиленфуранидонов III, IV, а также диэтиламинометилфуранидонов I, II с ацетоуксусным и малоновым эфирами проведена аналогичным образом. В случае диэтиламинометилфуранидонов смесь нагревается при 55—60° в течение 1,5 часа. Константы полученных соединений приведены в таблице 1.

К 4 г кетодиэфира XIV прибавлено 2 г метиленфуранидона IV и 0,5 мл раствора  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . После обычной обработки и отгонки эфира остаток закристаллизовался. Получено 4,8 г (80%) дикетодиэфира XVIII. т. пл. 118° (из петролейного эфира). Найдено %: С 64,35; Н 8,25.  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_8$ . Вычислено %: С 64,1; Н 8,54.

*2,2,5,5-Тетраметил-4-карбоксиэтилфуранидон-3 (XVI)*. К смеси 12,5 г КОН и 65 мл  $\text{CH}_3\text{OH}$  при комнатной температуре добавлено 25 г кетодиэфира XIV. Наблюдается разогревание смеси. Через 3 часа вся масса закристаллизовалась. После подкисления смесь экстрагирована эфиром. После отгонки эфира остаток закристаллизовался. Взято 2 г кристаллов, т. пл. 126° (из бензола). Остальная часть перегнана в вакууме. При 150° произошла бурная реакция декарбоксилирования. Получено 10,5 г (62%) кетокислоты XVI. Т. пл. 54° (из гептана). Константы приведены в таблице 1.

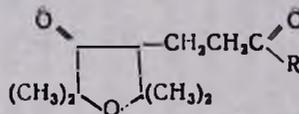
*Фуранолактон XVII*. К смеси 3,5 г кетокислоты XVI и 50 мл абсолютного этилового спирта при 8° маленькими кусками в течение 1,5 часа добавлено 2,5 г натрия, после чего смесь нагревалась в течение 20 минут при 45°. После отгонки спирта в слабом вакууме при охлаждении водой к остатку добавлена концентрированная соляная кислота до слабой реакции (конго). Получено 2,5 г (79%) фуранолактона XVII. Т. кип. 128°/7 мм;  $n_D^{20}$  1,4450;  $d_4^{20}$  1,0443;  $M_{RD}$  найдено 51,43, вычислено 51,89. Найдено %: С 66,98; Н 9,30.  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Вычислено %: С 66,66; Н 9,09.

*4,4,6,6-Тетраметилфуранидинопиразолин-2 (XIX)*. К 18 г 2,2,5,5-тетраметил-4-метиленфуранидона-3 при комнатной температуре добавлено 6 г гидразингидрата. При этом наблюдалось резкое повышение температуры. Через 10 минут вся смесь закристаллизовалась. Получено 17,6 г (89%) пиразолина XIX. Т. пл. 80° (из смеси петролейного эфира и бензола). Найдено %: С 63,87; Н 9,29; N 17,02.  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2$ . Вычислено %: С 64,28; Н 9,52; N 16,66.

Из 10 г винилкетона IV и 8,2 г фенилгидразина аналогичным образом получено 13,9 г (88%) пиразолина XX. Т. пл. 116° (из декана). Найдено %: С 73,52; Н 8,32; N 11,03.  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ON}_2$ . Вычислено %: С 73,77; Н 8,19; N 11,47.

*Хлорангидрид кетокислоты XVI*. К смеси 7,2 г кетокислоты XVI и 40 мл абсолютного бензола при 60—65° по каплям в течение 15 минут добавлено 8 г тионилхлорида, растворенного в 15 мл абсолютного бензола. Смесь нагревалась в течение 5 часов. После отгонки бензола оста-

Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	MR <sub>D</sub>		Анализ, %						Т. пл., °C		Анализ, %			
							найдено	вычислено	найдено			вычислено			оксалат	подметля	найдено		вычислено	
									С	Н	N	С	Н	N			N	J	N	J
CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	83	134/1,5	—	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> N	1,4580	1,0137	76,68	76,51	62,90	9,18	4,98	63,15	9,47	4,91	108	93	3,88	30,20	3,73	29,74
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	93	150/2	—	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> O <sub>4</sub> N	1,4570	0,9858	86,45	85,75	65,07	10,30	4,75	65,10	9,90	4,47	100	79	3,90	28,28	3,47	27,91
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	70	164/3	—	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> O <sub>4</sub> N	1,4531	0,9738	90,77	90,37	65,83	10,31	4,01	66,05	10,09	4,28	96	95	3,68	27,50	3,35	27,10
NH <sub>2</sub>	90	—	53	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	—	—	—	—	62,33	8,68	6,43	61,97	8,92	6,57	—	—	—	—	—	—
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	92	—	71	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> N	—	—	—	—	64,61	9,85	5,71	64,73	9,54	5,80	—	—	—	—	—	—
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	88	148/3	—	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> N	1,4680	0,9994	74,80	74,87	67,37	9,68	5,12	66,90	10,03	5,20	—	—	—	—	—	—
	90	—	67	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> O <sub>3</sub> N	—	—	—	—	68,57	9,63	4,77	68,32	9,60	4,98	—	—	—	—	—	—

ток перегнан в вакууме. Получено 6,4 г (79%) хлорангидрида XXI. 1. кип. 96° при 3 мм. Продукт введен в реакцию с аминоспиртами в сыром виде.

**Получение аминоэфира XXII.** К смеси 6,4 г хлорангидрида XXI и 30 мл абсолютного бензола при 5° по каплям в течение 10 минут добавлено 5,4 г диметиламиноэтанола, растворенного в 5 мл абсолютного бензола. Смесь нагревалась в течение 5 часов. После подкисления соляной кислотой (10 мл) бензольный слой отделен от воды. Водная часть высолена углекислым калием, экстрагирована эфиром и высушена сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 6,5 г (83%) аминоэфира XXII. Другие аминоэфиры получены аналогичным способом. Константы приведены в таблице 2.

**Синтез амида XXV.** Через смесь 1 г хлорангидрида XXI и 30 мл сухого эфира пропущен ток сухого аммиака. Сразу выпадают белые кристаллы хлористого аммония. После отгонки эфира из фильтра осталось 0,8 г (90%) белых кристаллов (из гептана). Другие амиды синтезированы аналогично. Константы полученных амидов приведены в таблице 2.

## ԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

2,2,5-ՏՐԻՄԵԹԻԼ-5-ԱԼԿԻԼ-4-ՄԵԹԻԼԵՆՖՈՒՐԱՆԻՆ-3-ՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Շ. Լ. ՇԱՂԱԹՅԱՆ, Ռ. Հ. ՀԱԿՈՐՑԱՆ և Մ. Մ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Մմինամեթիլման ռեակցիան երեք- և չորստեղակալված տետրահիդրոֆուրանիդոնների հետ կատարելով ստացվում են դիալկիլամինամեթիլֆուրանիդոններ (I, II), վերջիններս թորելիս կամ ջրային միջավայրում տաքացնելիս ճեղքվում են, առաջացնելով 4-մեթիլենֆուրանիդոններ (III, IV), որոնք խիստ ռեակցիոնընդունակ միացություններ են: Նրանց օգնությամբ կարելի է սինթեզել բազմաթիվ միացություններ: Ալկոհոլատի ներկայությամբ կոնդենսվում են ակտիվ մեթիլեն խումբ պարունակող միացությունների հետ (ացետոքացախաթթվական և մալոնաթթվական էսթերներ): Իրագործված է մի շարք ամինների միացումը 4-մեթիլենֆուրանիդոններին (VII—X): Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների զանազան փոխարկությունները: Սինթեզված են այդ փոխարկումներից ստացված β-(2,2,5-տետրամեթիլ-տետրահիդրոֆուրանիդոն-3-իլ-4)պրոպիոնաթթվի (XVI) մի շարք ամինաէսթերներ և ամիդներ: Պարզված է, որ տետրատեղակալված 4-մեթիլենտետրահիդրոֆուրան-3-ը հիդրազինի և ֆենիլհիդրազինի հետ առաջացնում է սպասվելիք բիցիկլիկ պիրազոլիններ (XIX, XX):

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, С. Г. Мацюян, С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 27, 2961 (2957).
2. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Э. Л. Асоян, Арм. хим. ж., 20, 438, 741 (1967).
3. G. Dupont, Ann. chim., 30, 485 (1913).
4. C. Mannich, C. Hellner, Ber., 55, 360 (1922).

ХИМИЯ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ

IV. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ Δ<sup>2</sup>-ПИРРОЛИНОНА-5

Л. А. НЕРСЕСЯН и С. Г. АГБАЛЯН

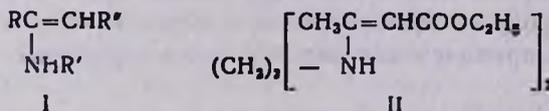
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 6 VI 1969

Изучено взаимодействие некоторых первичных и вторичных енаминов и диенаминов с малеиновым и цитраконовым ангидридами. Высказано предположение о том, что механизм реакции, заключающийся в присоединении малеинового или цитраконового ангидридов по β-углероду енамина с последующим внутримолекулярным ацилированием и образованием производных Δ<sup>2</sup>-пирролинона-5, является общим для енаминов строения I, II.

Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами была изучена реакция β-аминокротонового и N-замещенных β-аминокротоновых эфиров с малеиновым и цитраконовым ангидридами [1], приводящая к образованию производных Δ<sup>2</sup>-пирролинона-5. С целью дальнейшего изучения реакции мы провели ее с первичными и вторичными енаминами I и диенаминами II:



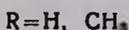
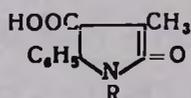
R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCCH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O; R'=H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
 R''=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CN.

Во всех случаях реакции енаминов различного строения с малеиновым ангидридом идут в более мягких условиях, чем с цитраконовым. Элементарный состав, данные УФ и ИК спектров, а также изучение некоторых превращений синтезированных соединений подтверждают образование Δ<sup>2</sup>-пирролинонов-5.

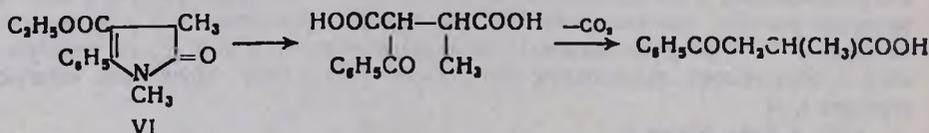
УФ спектры конечных соединений по характеру кривой и расположению максимума при 280—295 мμ сходны с УФ спектрами Δ<sup>2</sup>-пирролинонов-5, известных в литературе [2]. В ИК спектрах конечных соединений найдены полосы поглощения, характерные для двойной связи (1620—1630 см<sup>-1</sup>), амидного карбонила (1660—1690 см<sup>-1</sup>), сложнэфирного карбонила (1720—1740 см<sup>-1</sup>) (при R''=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OOCCH<sub>2</sub>), вторичного амина (3200—3340 см<sup>-1</sup>, при R'=H). В ИК спектрах соединений VIII, IX, XIV найдены полосы поглощения, характерные для нитрильной группы, сопряженной с двойной связью (2220 см<sup>-1</sup>). По-

лосы поглощения, характерные для кислотного карбонила ( $1705 \text{ см}^{-1}$ ) и гидроксильной группы ( $3000\text{--}3100 \text{ см}^{-1}$ ), были обнаружены в спектрах соединений VIII—XIV, не подвергшихся декарбоксилированию.

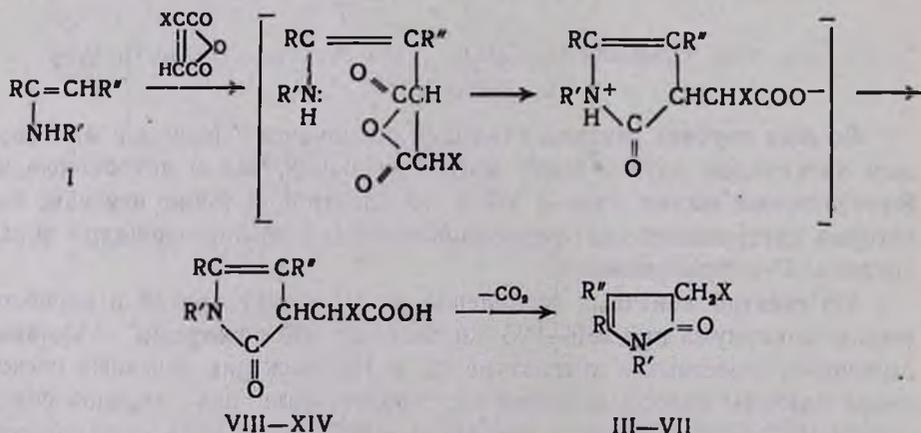
Из  $\Delta^2$ -пирролинонов-5, содержащих сложноэфирную группу, синтезированных ранее [1] и в данной работе, получены гидразиды. Омылением эфиров водной щелочью при  $50^\circ$  получены соответствующие кислоты:



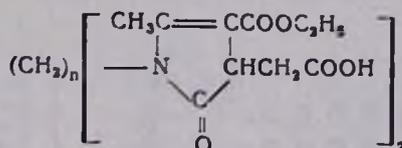
При серноокислотном гидролизе VI произошло разрушение гетероциклического кольца, сопровождающееся декарбоксилированием



Разрушение гетероциклического кольца, приводящее к образованию соответствующего дикарбонильного соединения, характерно для производных  $\Delta^2$ -пирролинонов-5 [3]. На основании приведенных данных можно полагать, что механизм реакции, предложенный нами ранее и заключающийся в первоначальном присоединении ангидридов ненасыщенных кислот по  $\beta$ -углероду енамина с последующим внутримолекулярным ацилированием продукта присоединения с образованием производных  $\Delta^2$ -пирролинона-5, приемлем для всех енаминов строения I:



Взаимодействие диенаминов строения II с малеиновым ангидридом приводит к образованию производных полиметилена-бис- $\Delta^2$ -пирролинонов-5.



В ИК спектрах этих соединений найдены полосы поглощения, характеризующие амидный карбонил (1672—1684  $\text{см}^{-1}$ ), кислотный карбонил (1702—1709  $\text{см}^{-1}$ ), гидроксильную группу (3200—3400  $\text{см}^{-1}$ ) и двойную связь (1618—1623  $\text{см}^{-1}$ ).

### Экспериментальная часть

*Енамины (I) и диенамины (II) синтезированы по прописям [4] 1-R'-2-R-3-R''-4-метил- $\Delta^2$ -пирролиноны-5.* Смешивали 0,02 моля соответствующего енамина с 1,96 г (0,02 моля) малеинового ангидрида в колбе Клайзена. После завершения экзотермической реакции конечные продукты выделяли двукратной перегонкой в вакууме (табл. 1).

*1-R'-2-R-3-R-4-(карбоксиметил)- $\Delta^2$ -пирролиноны-5.* 0,01 моля соответствующего енамина добавляли к 0,98 г (0,01 моля) малеинового ангидрида. Реакция шла бурно с выделением тепла. По окончании образовавшуюся твердую массу растворяли в сухом ацетоне и осаждали сухим эфиром. Конечные продукты осаждали в виде порошков (табл. 2).

*1-R'-2-R-3-R''-4-мето-4'-карбоксиметил- $\Delta^2$ -пирролиноны-5.* 0,02 моля енамина смешивали в колбе Клайзена с 2,24 г (0,02 моля) цитраконового ангидрида. Реакционную смесь нагревали на металлической бане при 120—140° в течение 3—4 часов, затем перегоняли в вакууме. После двух перегонок в вакууме выделяли конечные продукты (табл. 3).

*1,4-Диметил-2-фенил-3-карбокси- $\Delta^2$ -пирролинон-5.* 0,65 г (0,0025 моля) 1-метил-2-фенил-3-карбэтокси-4-метил- $\Delta^2$ -пирролинона-5 растворили в 15 мл 4 н NaOH, оставили на 0,5 часа при комнатной температуре, затем нагрели до 60°; при этом наблюдалось исчезновение масляного слоя. Реакционную смесь подкислили 2 н соляной кислотой при охлаждении ледяной водой. Выпавший осадок отфильтровали и промыли водой. Получили 0,4 г (70,0%) 1,4-диметил-2-фенил-3-карбокси- $\Delta^2$ -пирролинона-5; т. пл. 189—190°. Найдено %: С 67,31; Н 6,01; N 6,30.  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ . Вычислено %: С 67,56; Н 5,67; N 6,05. Аналогично получен 2-фенил-3-карбокси-4-метил- $\Delta^2$ -пирролинон-5. Выход (5,55%); т. пл. 143° (водный этанол). Найдено %: С 66,47; Н 5,89; N 6,37.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ . Вычислено %: С 66,35; Н 5,56; N 6,44.

*Гидразиды 1-R'-2-R-4-R''- $\Delta^2$ -пирролинон-5-карбоновых кислот-3.* 0,01 моля 1-R'-2-R-3-карбэтокси-4-R''- $\Delta^2$ -пирролинона-5 и 1,2 г (0,02 моля) 80%-ного гидразингидрата кипятили в спирте 4 часа, затем упаривали на водяной бане. Чистые гидразиды получили перекристаллизацией сырых продуктов из смеси сухой ацетон—эфир. По этой прописи получили:

Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм
III	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCCH <sub>2</sub>	H	18	178—182/3
IV	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	16	184—187/3
V	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	25	т. пл. 145
VI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	17	168—170/2
VII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	35	180—185/2

$$\begin{matrix} R'' \\ | \\ R \end{matrix}$$

Соединения	R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C
VIII	CH <sub>3</sub>	H	CN	29	175—177 (со вспен.)
IX	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CN	27	120—125 (с разд.)
X	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	26	89

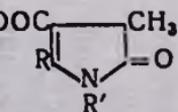


Таблица 1

Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	най д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> N	56,59	7,1	5,70	56,42	6,50	5,48
C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>5</sub> N	57,62	7,2	5,43	57,37	7,11	5,79
C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	69,00	6,30	5,92	68,63	6,12	5,70
C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	69,80	6,85	5,53	69,47	6,60	5,39
C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N	58,12	7,73	6,20	58,13	7,53	6,15

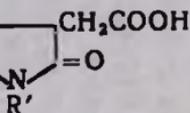
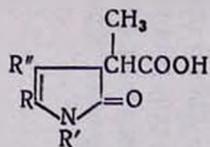


Таблица 2

Молекулярная формула	А н а л и з, %					
	най д е н о			в ы ч и с л е н о		
	С	Н	Н	С	Н	Н
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	53,99	4,47	15,81	53,33	4,47	15,54
C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	65,30	4,61	11,20	65,62	4,71	10,92
C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub> N	50,90	5,90	5,51	51,35	5,87	5,44

Таблица 3



Соединение	R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
							най д е н о			в ы ч и с л е н о		
							С	Н	Н	С	Н	Н
XI	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	16	180—183/2	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub> N	63,89	5,95	4,52	63,35	5,64	4,61
XII	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15	195—198/2	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> N	64,57	6,30	4,79	64,31	6,035	4,41
XIII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OOCCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	23	208—210/2	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>7</sub> N	55,24	6,77	4,57	55,03	6,46	4,27
XIV	CH <sub>3</sub>	H	CN	19	т. пл. 238—240 (с разлож.)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N	55,84	5,30	14,79	55,66	5,18	14,42

Таблица 4

п	Выход, %	Т. пл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				най д е н о			в ы ч и с л е н о		
				С	Н	Н	С	Н	Н
2	42	168—170	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	54,88	6,18	6,13	54,98	5,87	5,83
4	62	160—162	C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	56,81	6,17	5,88	56,68	6,34	5,50
6	32	157—158	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> O <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	58,38	6,88	5,42	58,19	6,57	5,21

1. Гидразид 1,2,4-триметил- $\Delta^2$ -пирролинон-5-карбоновой кислоты-3. Выход 36,26%; т. пл. 213—215°. Найдено %: N 22,56.  $C_{18}H_{13}N_3O_2$ . Вычислено %: N 22,93.

2. Гидразид 1-бензил-2,4-диметил- $\Delta^2$ -пирролинон-5-карбоновой кислоты-3. Выход 65,53%; т. пл. 68—70°. Найдено %: N 16,77.  $C_{14}H_{17}N_3O_2$ . Вычислено %: N 16,99.

3. Гидразид 1,4-диметил-2-фенил- $\Delta^2$ -пирролинон-5-карбоновой кислоты-3. Выход 53,06%; т. пл. 85—87°. Найдено %: N 17,34.  $C_{13}H_{15}O_2N_3$ . Вычислено %: N 17,08.

4. Гидразид 1,4-диметил-2-карбэтоксиметил- $\Delta^2$ -пирролинон-5-карбоновой кислоты-3. Выход 64,46%; т. пл. 170°. Найдено %: N 19,34.  $C_9H_{11}O_3N_3$ . Вычислено %: N 20,09.

*Сернокислотный гидролиз 1,4-диметил-2-фенил-3-карбокси- $\Delta^2$ -пирролинона-5.* 1,3 г IV кипятили 8 часов с 20%-ным раствором  $H_2SO_4$ . Образовавшиеся после охлаждения кристаллы отфильтровали, промыли водой и перекристаллизовали из водного спирта. Получили 0,6 г  $\alpha$ -метил- $\beta$ -бензоилпропионовой кислоты с т. пл. 135° (литературные данные 135—136° [5]).

*Полиметил-бис- $\Delta^2$ -пирролиноны-5.* Смешивали 0,01 моля соответствующего диенамина с 0,02 моля малеинового ангидрида. После окончания экзотермической реакции реакционную смесь охлаждали. Для удаления исходных веществ образовавшуюся твердую массу кипятили с бензолом. Полиметил-бис- $\Delta^2$ -пирролиноны-5 выделялись в виде порошков (табл. 4).

## ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

### VI. $\Delta^2$ -ՊԻՐՈՒԼԻՆՈՆ-5-Ի ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

#### 1. Ա. ՆԵՐՍԻԱՅԱՆ Լ Ա. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է տարբեր առաջնային և երկրորդային ենամինների փոխադրեցությունը մալեինաթթվի և ցիտրակոնաթթվի անհիդրիդների հետ:

Ուլտրամանուշակագույն, ինֆրակարմիր սպեկտրների և էլեմենտար անալիզի արդյունքների, ինչպես նաև սինթեզված միացությունների քիմիական փոխարկումների հիման վրա ցույց է տրված, որ ռեակցիայի մեխանիզմը, ըստ որի մալեինաթթվի անհիդրիդի միացումը կատարվում է ըստ ենամինի  $\beta$ -ածխածնի՝ հետագա ներմուկեկուլային ացիլմամբ, առաջացնելով  $\Delta^2$ -պիրրոլինոն-5, ընդհանուր է I, II տիպի կառուցվածք ունեցող ենամինների համար:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Азбалаян, Л. А. Норсесян. Арм. хим. ж., 22, 40 (1969).
2. С. А. Grob, P. Anklil, Helv. Chim. Acta, 32, 2023 (1949).
3. R. Lukeš, A. Zobačova, Coll., 24, 3189 (1959); W. O. Emery, Ber., 23, 3762 (1890); R. Lukeš, R. Blaha J. Kloubek, Chem. Lysty, 50, 278 (1956); S. U. Gllickman, A. C. Core, J. Am. Chem. Soc., 67, 1017 (1945); H. Adkins, G. W. Whitman, J. Am. Chem. Soc., 64, 150 (1942).
4. A. T. Mason, Ber., 20, 274 (1887).
5. T. Klobb, VI [3], 23, 511. A. Oppenheim, Ber., 34, 4228 (1901).

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

LXXXVIII. О ЗАМЕЩЕНИИ ГАЛОГЕНА АМИНАМИ В  
 ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ  
 ГАЛОГЕНИДАХ

С. А. ВАРТАНЯН, Э. А. АБГАРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

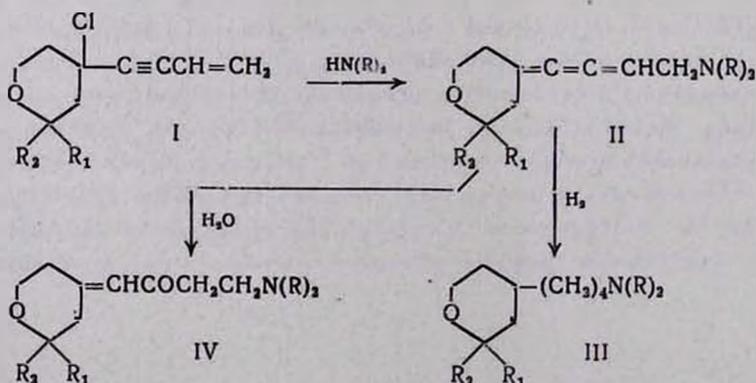
Институт органической химии АН Армянской ССР,  
 Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 14 X 1969

Реакция замещения хлора аминами в гетероциклических винилацетиленовых галогенидах приводит к образованию аминокумуленов. При гидрировании последних получены насыщенные амины, при гидратации же—β'-амино-α,β-непредельные кетоны. Библ. ссылок 7.

При изучении реакции замещения галогена аминами в алифатических [1] и алициклических [2] винилацетиленовых галогенидах нами было установлено, что она протекает через ацетилен—аллен—кумуленовую перегруппировку с образованием винилацетиленовых и кумуленовых аминов. Причем с увеличением объема заместителей у углерода, связанного с галогеном, реакция направляется в сторону образования лишь кумуленовых аминов [2,3].

Для выяснения влияния гетероциклических заместителей на реакцию кумуленообразования нами изучено замещение хлора аминами в гетероциклических винилацетиленовых галогенидах—4-хлор-4-винилэтинил-2,2-диалкилтетрагидропиранах (I). Оказалось, что при оставлении смеси вышеуказанных галогенидов со вторичными аминами при комнатной температуре в течение 6—8 дней получают кумуленовые амины II с удовлетворительными выходами:



Строение полученных аминокумуленов II доказано изучением их ИК спектров и рядом превращений. В ИК спектрах обнаружена интенсивная полоса поглощения при  $2065\text{ см}^{-1}$ , которая характеризует кумуленовую группировку. В спектрах найдены также очень слабые полосы в области  $2200$  и  $1950\text{ см}^{-1}$ , характерные для ацетилена и аллена, соответственно. Эти данные говорят о том, что полученные кумуленовые амины частично загрязнены алленовыми и винилацетиленовыми аминами. Аминокумулены II, аналогично другим, гладко гидрируются в присутствии смеси окиси платины и никеля Ренея под давлением водорода ( $18\text{ атм}$ ), превращаясь в аминсоединения III, из которых амин (III,  $R=R_1=R_2=\text{CH}_3$ ) оказался идентичным с известным образцом [4]. Кумуленовые амины II в водных растворах в присутствии серной кислоты и серноокислой ртути присоединяют одну молекулу воды с образованием  $\beta$ -амино- $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов (IV), из которых кетон (IV,  $R=R_1=R_2=\text{CH}_3$ ) идентифицирован с известным образцом [4].

Полученные данные подтверждают строение аминокумуленов II.

Синтез исходных винилацетиленовых хлоридов осуществлен из соответствующих винилацетиленовых спиртов [5] по ранее разработанной методике [6-7]. Их ИК спектры имеют поглощения в области  $990$ ,  $1620$ ,  $3095$  и  $2220\text{ см}^{-1}$ , т. е. характерны для сопряженных связей (двойной и тройной) с незамещенной винильной группой.

### Экспериментальная часть

*4-Хлор-4-винилэтинил-2,2-диметилтетрагидропиран.* К смеси  $49\text{ г}$  ( $0,27$  моля) 4-винилэтинил-2,2-диметилтетрагидропиранола-4,  $20\text{ мл}$  сухого эфира и  $2\text{ мл}$  пиридина при перемешивании в течение  $1,5$  часа добавлено  $36\text{ г}$  ( $0,3$  моля) хлористого тионила так, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась ниже  $20^\circ$ . После отгонки эфира реакционная масса нагревалась при  $70^\circ$  в течение  $1$  часа; после добавления  $50-60\text{ г}$  льда экстрагирована эфиром, нейтрализована раствором поташа, высушена хлористым кальцием; после отгонки эфира выделен  $31\text{ г}$  ( $55,6\%$ ) 4-хлор-4-винилэтинил-2,2-диметилтетрагидропирана ( $I$ ,  $R=R_2=\text{CH}_3$ ); т. кип.  $64-66^\circ/2,5\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$   $1,5210$ ;  $d_4^{20}$   $1,0084$ ;  $M_{RD}$  найдено  $59,93$ , вычислено  $54,85$ . Найдено  $\%$ : Cl  $17,62$ .  $C_{11}H_{13}ClO$ . Вычислено  $\%$ : Cl  $17,88$ .

*4-Хлор-4-винилэтинил-2-метил-2-этилтетрагидропиран.* Аналогично из  $19,4\text{ г}$  ( $0,1$  моля) 4-винилэтинил-2-метил-2-этилтетрагидропиранола-4, растворенного в  $10\text{ мл}$  эфира и  $12\text{ г}$  ( $0,1$  моля) хлористого тионила, в присутствии  $1\text{ мл}$  пиридина получено  $8\text{ г}$  ( $37,5\%$ ) 4-хлор-4-винилэтинил-2-метил-2-этилтетрагидропирана ( $I$ ,  $R_1=\text{CH}_3$ ,  $R_2=\text{C}_2\text{H}_5$ ); т. кип.  $93-95^\circ/3,5\text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$   $1,5152$ ;  $d_4^{20}$   $1,9994$ ;  $M_{RD}$  найдено  $64,13$ , вычислено  $59,46$ . Найдено  $\%$ : Cl  $16,19$ .  $C_{12}H_{17}ClO$ . Вычислено  $\%$ : Cl  $16,72$ .

*1-Диметиламино-4-(2',2'-диметил-4'-тетрагидропиранилиден)бутандиен-2,3.* Смесь  $13,9\text{ г}$  ( $0,07$  моля) 4-хлор-4-винилэтинил-2,2-диметилтетрагидропирана,  $7,9\text{ г}$  ( $0,18$  моля) диметиламина и  $1,3\text{ г}$  воды после про-

дувки азотом оставлена в запаянной ампуле при комнатной температуре в течение 6 дней. После удаления непрореагировавшего диметиламина остаток подкислен соляной кислотой, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и после отгонки эфира выделено 6 г исходного хлорида\*. Водный раствор органических оснований нейтрализован поташом, экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и, после отгонки эфира, остаток разогнан в вакууме. Получено 3,5 г (24,9%) 1-диметиламино-4-(2',2'-диметил-4'-тетрагидропиранилиден)бутадиена-2,3 (II,  $R=R_1=R_2=CH_3$ ): т. кип.  $83-85^\circ/1,5$  мм;  $n_D^{20}$  1,5380;  $d_4^{20}$  0,9414.  $MR_D$  найдено 68,77, вычислено 64,21. Найдено %: N 7,35.  $C_{12}H_{22}ON$ . Вычислено %: N 6,76. Йодметилат плавится при  $118-119^\circ$  (из смеси ацетона с эфиром).

*1-Диэтиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадие-2,3.* Аналогично из смеси 39,6 г (0,2 моля) 4-хлор-4-винилэтинил-2,2-диметилтетрагидропирана, 36,5 г (0,5 моля) диэтиламина и 3,8 г воды выделено 8 г (18,8%) 1-диэтиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 (II,  $R_1=R_2=CH_3$ ,  $R=C_2H_5$ ): т. кип.  $115-117^\circ/3$  мм;  $n_D^{20}$  1,5360;  $d_4^{20}$  0,9484;  $MR_D$  найдено 77,34, вычислено 73,44. Найдено %: N 5,50.  $C_{15}H_{25}ON$ . Вычислено %: N 5,96.

*1-Диметиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадие-2,3.* Аналогичным образом из смеси 31,7 г (0,15 моля) 4-хлор-4-винилэтинил-2-метил-2-этилтетрагидропирана, 18 г (0,4 моля) диметиламина и 4 г воды получено 8,5 г (25,4%) 1-диметиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 (I,  $R_1=R=CH_3$ ,  $R_2=C_2H_5$ ), т. кип.  $125-127^\circ/4$  мм;  $n_D^{22}$  1,5315;  $d_4^{20}$  0,9643;  $MR_D$  найдено 70,96, вычислено 68,83. Найдено %: N 6,35.  $C_{14}H_{23}ON$ . Вычислено %: N 6,33.

*1-Диэтиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадие-2,3.* Из смеси 22,22 г (0,1 моля) 4-хлор-4-винилэтинил-2-метил-2-этилтетрагидропирана, 18,2 г (0,25 моля) диэтиламина и 1,8 г воды выделено 2,9 г (13,2%) 1-диэтиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 (II,  $R=CH_3$ ,  $R_2=R=C_2H_5$ ): т. кип.  $131-132^\circ/3,5$  мм;  $n_D^{23}$  1,5305;  $d_4^{20}$  0,9472;  $MR_D$  найдено 81,26, вычислено 78,06. Найдено %: N 6,02.  $C_{16}H_{27}ON$ . Вычислено %: N 5,61.

*Гидрирование 1-диметиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3.* 3,8 г 1-диметиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 гидрировалось в присутствии смеси окиси платины и никеля Ренея в 10 мл этилового спирта под давлением водорода 18 атм. Выделено 2,2 г (56,4%) 4-(4'-диметиламинобутил)-2,2-диметилтетрагидропирана (III,  $R=R_1=R_2=CH_3$ ): т. кип.  $70^\circ/2,5$  мм;  $n_D^{20}$  1,4500;  $d_4^{20}$  0,8923 [4].

*Гидрирование 1-диметиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3.* Аналогично из 1,8 г 1-диметиламино-

\* В последующих опытах также выделено 5—10 г исходных хлоридов.

-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 получено 0,7 г (36,7%) 4-(4'-диметиламинобутил)-2-метил-2-этилтетрагидропиранина; (III,  $R=R_1=CH_3$ ,  $R_2=C_2H_5$ ); т. кип. 94—98°/4 мм;  $n_D^{20}$  1,4640;  $d_4^{20}$  0,8902. Найдено %: N 5,82.  $C_{14}H_{16}ON$ . Вычислено %: N 6,25.

Гидратация 1-диметиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3. Смесь 8 г 1-диметиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3, 50 мл 10%-ного раствора серной кислоты и 1,5 г сернокислой ртути при перемешивании нагревалась при 55—60° в течение 8 часов. После обработки выделено 3,8 г (43,7%) 1-диметиламино-4-(2',2'-диметилтетрагидропиранилиден-4')бутанона-3 (IV,  $R=R_1=R_2=CH_3$ ); т. кип. 105—107°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4880 [4].

Гидратация 1-диметиламино-4'(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3. Вышеописанным образом из 8,5 г 1-диметиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутадиена-2,3 получено 3,8 г 1-диметиламино-4-(2'-метил-2'-этилтетрагидропиранилиден-4')бутанона-3 (IV,  $R=R_1=CH_3$ ,  $R_2=C_2H_5$ ); т. кип. 107—108°/2 мм  $n_D^{20}$  1,4952;  $d_4^{20}$  0,9826;  $M_{RD}$  найдено 72,13, вычислено 69,77. Найдено %: N 5,09.  $C_{14}H_{25}O_2N$ . Вычислено %: N 5,86. Пикрат плавится при 179—180° (из спирта).

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXVIII. ՀԵՏԵՐՈՑԻՎԻԿ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱԼՈԳԵՆԻՐՆԵՐՈՒՄ  
ՀԱԼՈԳԵՆԸ ԱՄՆԵՆԵՐՈՎ ՏԵՂԱԿԱՆԵԼՈՒ ՄԱՍԻՆ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Է. Ա. ԱՐԳԱՐՅԱՆ Է Շ. Հ. ԲԱԴՅԱՆՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ու մ

Շարունակելով ուսումնասիրություններն ացետիլեն-ալլեն-կոմուպենային վերախմբավորման ուղղությամբ, ցույց ենք տվել, որ հետերոցիկլիկ տեղակալիչներ պարունակող վինիլացետիլենային հալոգենիդների հալոգենն ամիններով տեղակալելու ռեակցիան հանգեցնում է միայն ամինակոմուպենների առաջացման: Ստացված ամինակոմուպենները հեշտությամբ հիդրատացվում են, առաջացնելով  $\alpha, \beta$ -չհագեցած- $\beta'$ -ամինակետոններ: Նրանց հիդրոմը հանգեցրել է համապատասխան հագեցած ամինների գոյացման:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, Изв. АН АрмССР, ХН, 15, 305 (1962); С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964); S. A. Vartanjan, Sch. O. Badanjan, Angew. Chem., 75, 1035 (1963).

2. С. А. Вартамян, Э. А. Арутюнян, Э. А. Абгарян, Ш. О. Бадаян, Арм. хим. ж., 22, 998 (1969).
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадаян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 864 (1966); С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Бадаян, Арм. хим. ж., 22, 476 (1969).
4. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 141 (1960).
5. И. Н. Назаров, И. В. Торгов, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 129; С. А. Вартамян, Ш. О. Бадаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 133 (1960).
6. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Бадаян, Арм. хим. ж., 23, 31 (1970).
7. И. Н. Назаров, Я. М. Янбиков, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 66.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.61+552.12

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАЕМОСТИ БАЗАЛЬТОВ  
КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

А. В. АБРАМЯН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт

Поступило 26 VIII 1969

Исследована степень выщелачиваемости окислов из различных зерен естественного базальта. Показано, что стехиометрическое количество концентрированного раствора азотной кислоты при 80—85° в течение 2 часов извлекает в раствор до 50% окислов, находящийся в кремнеземистом скелете базальта. Извлечение окислов происходит эквивалентно исходному содержанию их в базальте и почти не зависит от размеров зерен исходного материала. Полученные растворы содержат 25—30 г/л окислов или 125—150 г/л солей.

Табл. 3, библиограф. ссылки 2.

Ранее нами исследовалась выщелачиваемость стеклобазальта растворами азотной кислоты, содержащими 500—750 г/л  $\text{HNO}_3$  и разрабатывались условия получения кремнегидратов и других продуктов из зерен стеклобазальта с размерами 2,0—2,5 мм [1].

Исследованием выщелачиваемости естественного базальта с размерами зерен 0,5 мм слабыми растворами кислот показано, что наиболее эффективным реагентом являются растворы азотной кислоты. Извлечение окислов при этом не всегда протекает эквивалентно [2].

В настоящей работе приведены результаты изучения степени выщелачиваемости естественного базальта (извлечение окислов из его скелета) в зависимости от поверхности соприкосновения реагента с твердой фазой, т. е. от размеров зерен.

Исследования проводились на зернах базальта, имеющих размер 2,0, 0,5, 0,25, 0,085 мм, т. е. с поверхностью 3,14, 0,196, 0,049, 0,0055 мм<sup>2</sup>, выщелачиваемых концентрированным раствором азотной кислоты (739 г/л) в тех же условиях, что и в предыдущих исследованиях [1, 2].

Некоторые физико-технические данные зерен приведены в таблице 1.

Проводилось выщелачивание базальта следующего химического состава (%):  $\text{SiO}_2$ —45,49;  $\text{TiO}_2$ —1,17;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —16,32;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —9,88;  $\text{CaO}$ —12,86;  $\text{MgO}$ —9,98;  $(\text{K,Na})_2\text{O}$ —0,35.

Таблица 1

Диаметр, мм	Поверхность, мм <sup>2</sup> × 10 <sup>-3</sup>	Объем, мм <sup>3</sup> × 10 <sup>-3</sup>	Вес, г × 10 <sup>-3</sup>	Количество в 100 г базальта, × 10 <sup>3</sup>	Общая поверхность 100 г, мм <sup>2</sup> × 10 <sup>4</sup>
-2,5 — +2	3140	41,70	12	0,0834	0,26
-1 — +0,5	196	160	0,45	2,22	4,44
-0,5 — +0,25	49	7,5	0,02	50	25
-0,1 — +0,055	5,5	0,11	0,0003	3334	200

Таблица 2

Обработка базальта раствором азотной кислоты (739 г/л) (базальта 100 г, кислоты с уд. весом 1,35—300 мл)

Размер зерен, мм	Наименование фазы	Состав продуктов выщелачивания, %								Сумма окислов
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	(K, Na) <sub>2</sub> O	
+2	Осадок	44,43	0,80	8,87	4,91	2,68	10,77	8,32	2,00	82,78
	Раствор	0,31	—	7,15	1,80	—	2,46	2,35	1,10	15,17
	Сумма	44,71	0,80	16,02	6,71	2,68	13,23	10,67	3,10	97,95
+0,5	Осадок	43,70	0,71	7,15	4,43	2,14	9,74	6,36	1,43	75,66
	Раствор	0,35	—	9,07	2,51	—	3,86	3,88	1,67	21,34
	Сумма	44,05	0,71	16,22	6,94	2,14	13,60	10,24	3,10	97,00
+0,25	Осадок	40,56	0,76	6,40	2,72	1,20	7,77	4,58	1,38	65,37
	Раствор	2,62	—	9,84	5,68	—	5,20	6,78	1,86	31,98
	Сумма	43,18	0,76	16,24	8,40	1,20	12,97	11,36	3,24	97,35
+0,085	Осадок	42,56	0,65	7,17	4,32	2,15	9,39	5,50	1,45	73,19
	Раствор	0,54	—	9,02	3,22	—	3,38	5,31	1,55	23,02
	Сумма	43,10	0,65	16,19	7,54	2,15	12,77	10,81	3,00	96,21

Результаты выщелачивания естественного базальта концентрированными растворами азотной кислоты приведены в таблице 2, из которой видно, что при больших размерах зерен извлечение падает в ряду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, а при размере зерен 0,25 мм — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O.

Если при выщелачивании базальтов с размерами зерен 0,5 мм и выше степень извлечения окислов изменяется без значительных колебаний, прямолинейно, то при размере зерен 0,25 мм извлечение окислов MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO увеличивается почти в 1,5 раза. При разложении порошкообразного базальта (0,085 мм и меньше) извлечение окислов снова уменьшается и становится равным степени извлечения окислов из базальта с размером зерен 0,5 мм. Это явление объяснимо, если принять, что по мере выщелачивания на зернах базальта образуется кремнеземистая макроплёнка, которая, постепенно увеличиваясь, затрудняет диффузию раствора через слой и через определенное время создает барьер изоконцентрированного раствора, вследствие чего прекращается процесс выще-

лачивания. Для продолжения процесса требуется механическое удаление макропленки.

Изменение относительной степени извлечения окиси кальция при выщелачивании зерен базальта с размерами 0,25 мм, по-видимому, является результатом вторичных процессов — поглощения СаО кремнеземистым слоем и образования силиката кальция.

Извлекаемое количество окислов из базальта, без учета перехода в раствор кремнезема составляет 32%, а с учетом перехода кремнезема — 50%.

Таким образом, для полного извлечения окислов требуется двойное количество кислоты, по сравнению со стехиометрическим. При этом почти все окислы перейдут в раствор; следовательно обрабатывая базальт более концентрированными растворами азотной кислоты, можно получить чистый кремнезем и другие продукты.

Как видно из приведенных данных, все окислы извлекаются почти однозначно. Так, например, при применении стехиометрического количества кислоты извлекаются окислы (%):  $Al_2O_3$ —57,  $Fe_2O_3$ —57, СаО—40, MgO—57, (Na, K)<sub>2</sub>O—57.

Эти данные подтверждают, что частицы базальта гомогенны и одинаково подвергаются химическому выветриванию. При выщелачивании естественного базальта концентрированным раствором азотной кислоты выщелоченный раствор получается концентрированным (25—32 г/л окислов или 125—150 г/л солей).

Удельный выход извлеченных окислов с поверхности в 1 мм<sup>2</sup> приведен в таблице 3.

Таблица 3

Р а з м е р ы з е р е н, м м			
+2	+0,5	+0,25	+0,085
$\frac{15,17 \cdot 10^6}{2,6 \cdot 10^4} = 6 \cdot 10^2$	$\frac{21,34 \cdot 10^6}{4,44 \cdot 10^4} = 5 \cdot 10^2$	$\frac{32 \cdot 10^6}{25 \cdot 10^4} = 1,28 \cdot 10^2$	$\frac{25 \cdot 10^6}{200 \cdot 10^4} = 0,125 \cdot 10^2$

С увеличением общей поверхности базальта при его выщелачивании выход (г/см<sup>2</sup>) с поверхности выщелачивания постепенно понижается в соотношении 50 : 40 : 10 : 1. Это, на первый взгляд, парадоксальное положение объясняется тем, что измельченные частицы базальта плотно упаковываются, увеличивая сопротивление зерен и задерживая процесс выщелачивания.

На основе результатов предыдущих [1, 2] и настоящего исследований заключаем, что изменением размеров зерен менее 1 мм не удастся получить более эффективных технологических результатов.

Основными критериями выщелачивания базальтов и извлечения из них окислов остаются время соприкосновения реагентов, удаление образующего кремнеземистого слоя, перемешивание и удаление раствора,

**ԽԻՏ ԱԶՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎՈՎ ԲԱԶԱԼՏՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ  
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄՆԵՐ**

Ա. Վ. ԱՐԲԱՀԱՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հոդվածում շարադրված են ազոտական թթվով բազալտների մշակման հետազոտությունների արդյունքները: Ցույց է տրված որ, ստեխիոմետրիկ քանակով խիստ ազոտական թթվի (739 գ/լ) լուծույթով՝ բազալտներից կարելի է արտածել բազադրիչ օքսիդների 50%-ը:

Օքսիդների արտածումը տեղի է ունենում համամասնական քանակով: Ստացված լուծույթը լինում է խիտ և պարունակում է 25—32 գ/լ օքսիդներ, կամ 125—150 գ/լ աղ: Ցույց է տրված, որ օքսիդների արտածումը ավելի շատ կախված է պրոցեսի պայմաններից, քան թե վերցված ելանյութի մակերեսի չափերից:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Ա. Վ. Աբրամյան, Науч. тр. НИГМИ, вып. V, Ереван, 1966, стр. 197.
2. Ա. Վ. Աբրամյան, Научн. тр. НИГМИ, вып. VII, Ереван, 1968, стр. 247.

## СОВМЕСТНАЯ ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДОМ

### III. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА

А. Г. САЯДЯН, Дж. А. СИМОНЯН и Э. Б. САФАРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 25 IX 1969

Синтез диаллилцианамида можно осуществлять в гетерогенной среде путем барботирования хлористого аллила через водный раствор цианамида натрия при температуре кипения смеси. При этом исключается необходимость применения вспомогательных материалов (этилового спирта, бензола, сульфата натрия), намного упрощается процесс и значительно увеличивается выход целевого продукта.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Ранее нами была показана возможность синтеза линейно-циклического сополимера из пары мономеров винилацетат — диаллилцианамид (ДАЦ) с некоторыми ценными физико-механическими свойствами [1, 2].

ДАЦ нами синтезировался известным методом [3], имеющим следующие недостатки: необходимость применения довольно больших количеств этилового спирта (10 л на кг ДАЦ) для создания гомогенной среды реакции и промывки осадка, бензола (4 л на кг ДАЦ) для экстракции целевого продукта из реакционной массы и сульфата натрия для обезвоживания экстракта; применение большого числа (12) операций и сравнительно небольшой выход целевого продукта (52% по цианамиду кальция и 58% по бромистому аллилу). Согласно одному патентному указанию, выход ДАЦ при указанном методе можно довести до 78%, если в реакционную среду добавить небольшое количество хлористой меди [4].

Есть основание предполагать, что в ближайшем будущем ДАЦ приобретет практическую ценность для синтеза сополимеров, обладающих высокими физико-механическими свойствами. В этой связи усовершенствование метода его получения представляет практический интерес. Решение этого вопроса мы видели в проведении процесса в гетерогенной среде. Это позволило бы исключить применение вспомогательных материалов (этилового спирта, бензола), что, в свою очередь, привело бы к устранению ряда трудоемких и дорогостоящих операций. При этом можно было ожидать также увеличение выхода целевого продукта.

*Приготовление водного раствора цианамида натрия.* Для выяснения влияния концентрации цианамида натрия на скорость реакции и выход ДАЦ были приготовлены водные растворы цианамида натрия различной концентрации. При этом выяснилась также степень извлечения

цианамиды натрия из реакционной массы. В двухтубусную колбу загружалось определенное количество воды, 400 г технического цианамиды кальция, содержащего 54% последнего, при перемешивании медленно добавлялось 450 г 50%-ного водного раствора едкого натра. После 3-часового перемешивания при комнатной температуре реакционная масса подвергалась фильтрованию в вакууме. Осадок содержал около 45% влаги и значительную часть цианамиды натрия. Полученный фильтрат и осадок взвешивались и в них известным методом [5] определялось содержание цианамиды натрия. В указанный метод нами были внесены небольшие коррективы, позволяющие применять его для определения цианамиды натрия в водном растворе и осадке.

Результаты этих опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Количество веществ			Содержание $\text{Na}_2\text{CN}_2$ , вес. %		Процент извлечения $\text{Na}_2\text{CN}_2$
вода, мл	фильтрат, г	осадок, г	в фильтрате	в осадке	
1000	925	845	17,0	6,5	73,4
1250	1187	838	14,1	5,9	76,2
1500	1448	830	12,0	5,1	79,0
2000	1944	822	9,2	4,7	81,0

Как и следовало ожидать, процент извлечения цианамиды натрия из реакционной массы возрастает с уменьшением его концентрации в растворе. При полученных концентрациях потери цианамиды натрия с осадком составляют примерно 20—25%. Несколькими контрольными опытами было показано, что эти потери можно снизить до 7—10%, если осадок промыть водой и полученный слабый раствор использовать для приготовления свежего раствора цианамиды натрия. В одном из опытов через каждые 0,5 часа брались пробы реакционной массы, отфильтровывались, в фильтрате определялось содержание цианамиды натрия. Результаты этого опыта показывают, что реакция образования цианамиды натрия в основном завершается в течение первого часа. За остальные 2 часа прирост концентрации составляет менее 1%. В виду этого в последующих опытах время приготовления растворов цианамиды натрия было сокращено до 1,5 часа.

**Синтез диаллилцианамиды.** Синтез ДАЦ проводился на установке, изображенной на рисунке. Реакционный сосуд 2 представлял собой стеклянный цилиндр (95×230 мм), помещенный в водяную баню 3, температура которой регулировалась циркуляцией воды из термостата. В реактор загружалось постоянное количество (1200 мл) водного раствора цианамиды натрия и при интенсивном перемешивании из мерного сосуда 1 через барботер подавался хлористый аллил, скорость подачи которого регулировалась краном а. Во всех опытах хлористый аллил брался на 10% больше теоретически необходимого количества.

Все опыты проводились при температуре кипения реакционной среды ( $40^\circ$ ). Пары хлористого аллила конденсировались в конденсаторе 4 и обратном холодильнике 5 и через барботер возвращались в реактор. По окончании подачи хлористого аллила процесс продолжался еще 0,5 часа, после чего производилась отгонка не вступившего в реакцию хлористого аллила; при этом закрывался кран б, открывался кран в и температура повышалась до  $50^\circ$ . Отогнанный хлористый аллил собирался в сосуде б и после отделения водного слоя определялось его количество. По окончании отгонки из реакционной массы после часового отстоя в делительной воронке отделялся маслянистый слой, который подвергался вакуум-разгонке. Полученный диаллилцианамид идентифицировался по показателю преломления ( $n_D^{20}=1,4648$ ), удельному весу ( $d^{20}=0,9148$ ) и температуре кипения ( $110^\circ/18 \text{ мм}$ ), а в некоторых опытах также по элементарному анализу на содержание азота.

Был поставлен ряд экспериментов с целью выяснения концентрации цианмида натрия и скорости подачи хлористого аллила на степень его превращения и выход целевого продукта.

В таблице 2 приведены результаты опытов, в которых при прочих равных условиях изменялась концентрация цианмида натрия в водном растворе, при скорости подачи хлористого аллила, равной 150 мл/мин.

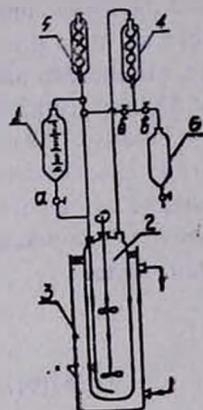


Рис.

Таблица 2  
Влияние концентрации цианмида натрия на конверсию хлористого аллила и выход ДАЦ

Концентр. цианмида натрия, вес. %	Количество цианмида натрия, г	Пропущено хлористого аллила, г	Получено обратно хлористого аллила, г	Процент конверсии	Получено ДАЦ, г	Выход, %	
						по хлористому аллилу	по цианмиду натрия
18,8	263,8	482	80,5	81,2	228,7	66,8	61,0
15,6	215,2	393	99,4	74,7	175,5	70,2	59,0
12,4	178,5	326	90,6	72,2	147,3	73,4	58,3
10,2	134,6	246	80,0	67,5	108,2	76,5	56,7

Из приведенных данных видно, что уменьшение концентрации цианмида натрия в растворе приводит к уменьшению процента конверсии и выхода ДАЦ по цианмиду натрия, в то время как выход по хлористому аллилу при этом возрастает. Судя по этим данным, оптимальная концентрация цианмида натрия в растворе составляет 12—15%. Исходя из этого, последующие опыты проводились с раствором, содержащим цианамид натрия в указанных пределах.

Влияние скорости подачи хлористого аллила на степень его превращения и выход ДАЦ изучалось на растворе, содержащем 13,5% цианамид натрия, при скорости подачи хлористого аллила в пределах 90—180 мл/час. Результаты этих опытов показывают, что процент конверсии хлористого аллила уменьшается с увеличением скорости его подачи. Наряду с этим, как и следовало ожидать, выход ДАЦ по цианамиду натрия уменьшается, а по хлористому аллилу увеличивается. При этих условиях оптимальной скоростью подачи надо считать 120 мл/час или в пересчете на литр раствора—100 мл/час-л. В этом случае степень превращения хлористого аллила будет превышать 80%, а выход ДАЦ по хлористому аллилу и цианамиду натрия составит 72 и 63% [6].

Таким образом, разработанный способ получения диаллилцианамиды выгодно отличается от известного тем, что полностью исключает применение этилового спирта, бензола и сульфата натрия, вдвое сокращает необходимое число операций и значительно увеличивает выход диаллилцианамиды.

## ՎԻՆԻԱՅԵՏԱՏԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻԳԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

### III. ԴԻԱԼԻԳԻԱՆԱՄԻԴԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ԿԱՏԱՐԵԼԱԳՈՐԾՈՒՄԸ

#### Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Զ. Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ Ե Է. Բ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

#### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Պարզված է, որ դիալիցիանամիդի սինթեզը կարելի է իրականացնել տարասեռ միջավայրում: Եղանակի էությունը կայանում է նրանում, որ նատրիումի ցիանամիդի ջրային լուծույթի մեջ, նրա եռման ջերմաստիճանում անց է կացվում ալիլըրոբի: Այսպիսով բավականաչափ պարզեցվում է սինթեզի պրոցեսը, մեծանում է նպատակային պրոդուկտի ելքը և ամրողչովին վերանում օժանդակ նյութերի (էթիլալկոհոլ, բենզոլ, նատրիումի սուլֆատ) օգտագործման անհրաժեշտությունը:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Д. А. Симомян, Арм. хим. ж., 21, 1041 (1968).
2. А. Г. Саядян, Д. А. Симомян, Арм. хим. ж., 22, 528 (1969).
3. «Синтезы органических препаратов». ИЛ, Москва, 1949, стр. 180.
4. Пат. США 2.858.338 [С. А. 53, 6092а, 1959].
5. ГОСТ-1780—56, группа Л15.
6. А. Г. Саядян, Д. А. Симомян, Э. Б. Сафарян, Авт. свид. № 278681, 1970 г.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.954+547.571

КОНДЕНСАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ  
 С ХЛОРАЦЕТАМИДОМ И АЦЕТАНИЛИДОМ

II. СИНТЕЗ ВОЗМОЖНЫХ ГЕРБИЦИДОВ

В. Д. АЗАТЯН и Н. М. ПАЙТАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

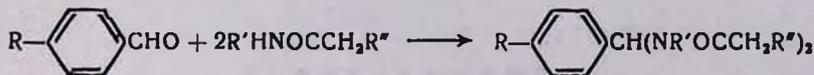
Поступило 26 XII 1969

Осуществлена конденсация бензальдегида и *m*-нитробензальдегида с хлорацетамидом и ацетанилида с *p*-диметиламинобензальдегидом при соотношении 1:2 с получением ожидаемых кристаллических продуктов с 57—98% выходами.

В поисках возможных гербицидов против овсяга (*Avena fatua*) одним из нас совместно с Степанян были синтезированы 3-хлорбутен-2-иловые замещенные хлорацетамида конденсацией хлорацетилхлорида с хлорбутениламинами [1].

Было интересно с этой же целью конденсировать хлорацетамид также с ароматическими альдегидами, затем последние конденсировать и с ацетанилидом. Ожидалось, что поскольку атомы водорода у амидного азота благодаря их большой подвижности и реакционноспособности в присутствии, а в некоторых случаях и в отсутствии катализатора легко вступают в реакцию коьденсации с альдегидами, то, по-видимому, примерно такой же активностью будут обладать и соответствующие водородные атомы в молекуле хлорацетамида.

Проведенные нами опыты подтвердили это. Взаимодействие введенных в реакцию соединений в присутствии катализаторов протекало довольно легко, с образованием ожидаемых продуктов конденсации с 57—98% выходами:



а.  $R=R'=H$ ,  $R''=Cl$ ; б.  $R=m\text{-NO}_2$ ,  $R'=H$ ,  $R''=Cl$ ;

в.  $R=p\text{-(CH}_2)_2\text{N}$ ,  $R'=C_6H_5$ ,  $R''=H$ .

В то время как нагревание бензальдегида с хлорацетамидом в соотношении 1:1 в присутствии нескольких капель уксусного ангидрида привело к образованию продукта конденсации лишь в небольшом количе-

стве, при соотношении компонентов 1:2 в тех же условиях кристаллический продукт конденсации был получен с выходом 98%, в отсутствие же катализатора конденсация не имела места.

В случае *m*-нитробензальдегида и хлорацетамида при их эквимольном соотношении продукт конденсации не образовался. Он был получен при соотношении компонентов 1:2 в присутствии катализатора с выходом 57%.

Конденсация *n*-диметиламинобензальдегида с ацетанилидом осуществлена при их мольном соотношении 1:2, в присутствии спиртового раствора этилата натрия с выходом ожидаемого кристаллического продукта 90%.

### Экспериментальная часть

*Конденсация бензальдегида с хлорацетанидом.* Смесь 5,3 г (0,05 моля) бензальдегида, 9,35 г (0,1 моля) хлорацетамида и нескольких капель уксусного ангидрида нагревалась до 130° в течение 4 часов. Остывшая масса обрабатывалась эфиром, опиртом и хлороформом. Перекристаллизация желтовато-белого фильтра из теплого спирта дала бензальди(хлорацетанид) с т. пл. 204°; выход 12,4 г (97,7%). Найдено %: С 48,00; Н 4,28; Cl 27,37; N 10,69.  $C_{11}H_{12}N_2O_2Cl_2$ . Вычислено %: С 48,00; Н 4,36; Cl 25,82, N 10,18.

*Конденсация m-нитробензальдегида с хлорацетанидом.* Смесь 7,55 г (0,05 моля) *m*-нитробензальдегида и 9,35 г (0,1 моля) хлорацетамида нагревалась до 130—135° 3 часа. Остывшая реакционная масса обработана эфиром. Перекристаллизацией из спирта выделено 9,0 г *m*-нитробензальди(хлорацетамида)—бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 206°; выход 56,7%. Найдено %: С 40,16; Н 3,40; Cl 21,76; N 13,53.  $C_{11}H_{11}O_4N_3Cl_2$ . Вычислено %: С 40,25; Н 3,43; Cl 22,18; N 13,12.

*Конденсация n-диметиламинобензальдегида с ацетанилидом.* Смесь 2,98 г (0,02 моля) *n*-диметиламинобензальдегида, 5,4 г (0,04 моля) ацетанилида и 5 мл спиртового раствора этилата натрия нагревалась до 150° 3 часа. Экстрагированием образовавшейся твердой массы эфиром и перекристаллизацией из бензола получены желтые кристаллы *n*-диметиламинобензальди(ацетанилида) с т. пл. 175°; выход 7,5 г (~90%). Найдено %: С 74,97; Н 6,43; N 9,90.  $C_{25}H_{27}N_3O_2$ . Вычислено %: С 74,81; Н 6,73; N 10,47.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Азатян, А. А. Степанян, Арм. хим. ж., 21, 173 (1968).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.943+547.26+547.212

ОБРАЗОВАНИЕ СПИРТОВ ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОМ,  
 СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОМ ПАРАМИ РТУТИ,  
 ОКИСЛЕНИИ ЭТАНА

Недавно при фотохимическом, сенсibiliзирoванном парами ртути, окислении метана, наряду с ранее установленными продуктами реакции (формальдегидом и гидроперекисью метила), в соизмеримых количествах был обнаружен метиловый спирт [1,2]. Появление этого продукта трудно объяснить на основании принятого в настоящее время принципиального механизма фотохимического окисления простейших углеводородов, согласно которому образование промежуточных продуктов объясняется конкуренцией двух типов реакций перекисного радикала:

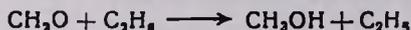
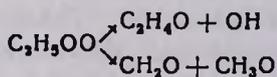


и

$RO_2 \rightarrow$  изомеризация и распад, которые в случае окисления метана не могут привести к образованию метилового спирта.

Безусловно, для выяснения истинного пути образования метилового спирта необходимо подробно изучить кинетические закономерности его накопления [2]. Однако параллельно с этим представляется интересным установить возможность образования этилового спирта при фотохимическом, сенсibiliзирoванном парами ртути, окислении этана.

Известно, что продуктами реакции в этом случае являются гидроперекись этила, ацетальдегид, формальдегид и метиловый спирт [3]. Образование их в полном согласии с общепринятым механизмом хорошо объясняется приведенными выше двумя типами реакций, в которые вступают перекисные радикалы этила.



Однако наши опыты показали, что при фотохимическом, сенсibiliзирoванном парами ртути, окисления этана, наряду с уже известными продуктами, в соизмеримых количествах образуется также этиловый спирт. Кинетика накопления продуктов реакции представлена на рисунке.

Эти данные получены при соотношении  $C_2H_6:O_2=45:5$ , общем давлении смеси в реакторе 50 мм рт. ст., температуре 250° и времени контакта в несколько секунд.

Опыты проводились на вакуумной струевой установке, описанной в [4]. Источником света, как и прежде, служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2.

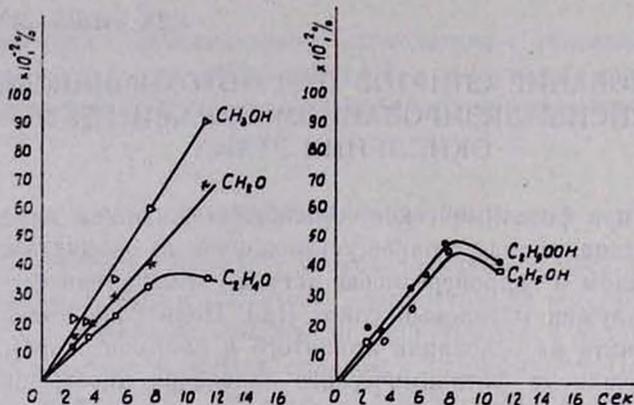


Рис. Кинетические кривые накопления продуктов реакции  $C_2H_6 + O_2$ , полученные при  $t=250^\circ$  и составе реагирующей смеси:  $(C_2H_6)$ —45,  $(O_2)$ —5 мм рт. ст.  $\Delta$  — метиловый спирт,  $\square$  — этиловый спирт, \* — формальдегид,  $\circ$  — ацетальдегид,  $\bullet$  — органическая перекись.

Гидроперекись этила определялась йодометрически, формальдегид—фотокolorиметрически, ацетальдегид—полярографически, метиловый и этиловый спирты—хроматографически. Хроматографический анализ производился на хроматографе ЛМХ-7а (ИОХ АН СССР) с пламенно-ионизационным детектором. Колонка длиной 2 м была заполнена полиэтиленгликолем (с молекулярным весом 400), температура колонки 80°, газ-носитель—азот со скоростью 50 мл/мин, расходы воздуха и водорода составляли соответственно 300 и 30 мл/мин.

Возможность образования спирта при распаде гидроперекиси в колонках хроматографа специально изучалась в работе [2]. Было показано, что в описанном выше хроматографическом режиме распад гидроперекиси не приводит к образованию заметных количеств спирта.

Таким образом, установление путей образования метилового и этилового спиртов при фотохимическом окислении метана и этана становится вопросом специальных исследований.

М. А. БЕЙБУТЯН,  
М. А. МАНТАШЯН,  
А. Б. НАЛБАНДЯН.

Лаборатория химической физики  
АН АрмССР

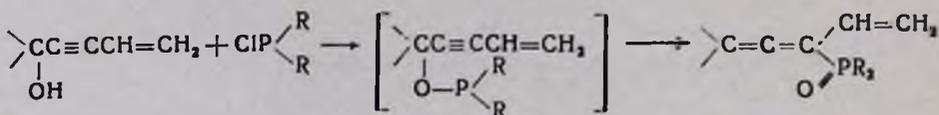
Поступило 16 XII 1969

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 821 (1966).
2. М. Д. Мусеридзе, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 962 (1967).
3. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН Арм. ССР. ХИ. 14, 527 (1961).
4. А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 14, 517 (1961).

ПЕРЕГРУППИРОВКА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
 ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ С ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ  
 СОЕДИНЕНИЯМИ ФОСФОРА

Нами показано, что взаимодействие между фосфорорганическими соединениями типа  $Cl-P=R_2$  и диалкилвинилэтинилкарбинолами приводит к образованию не ожидаемых эфиров P(III), а перегруппированных продуктов, представляющих собой аллены с пентавалентным атомом фосфора.



Строение полученных продуктов доказано данными ИК спектров.

Диэтиловый эфир (γ,γ-диметил-α-винил)алленилфосфоновой кислоты, выход 70,7%; т. кип. 93—94°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4815;  $d_4^{20}$  1,0148. Найдено %: P 11,90.  $C_{11}H_{19}O_3P$ . Вычислено %: P 13,44. ИК спектр  $\nu_{C=C}$  1930,  $\nu_{C-C}$  1606,  $\nu_{-CH_2}$  3110,  $\nu_{PO(V)}$  1252  $cm^{-1}$ .

Диэтиловый эфир (γ-метил-γ-этил-α-винил)алленилфосфоновой кислоты, выход 65,2%; т. кип. 98—101°/2 мм;  $n_D^{20}$  1,4820;  $d_4^{20}$  1,0014. Найдено %: P 12,10.  $C_{12}H_{21}O_3P$ . Вычислено %: P 12,67. ИК спектр  $\nu_{C=C}$  1934,  $\nu_{C-C}$  1608,  $\nu_{-CH_2}$  3110,  $\nu_{PO(V)}$  1246  $cm^{-1}$ .

Дифениловый эфир (γ,γ-диметил-α-винил)алленилфосфоновой кислоты, выход 43,9%; т. кип. 173—176°/1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,5898;  $d_4^{20}$  1,1418. Найдено %: P 9,01.  $C_{19}H_{19}O_3P$ . Вычислено %: P 9,49. ИК спектр:  $\nu_{C=C}$  1934,  $\nu_{PO(V)}$  1246  $cm^{-1}$ .

Аналогично винилэтинилкарбинолам, соответствующие хлориды с соединениями P(III) образуют продукты перегруппировки.

М. Г. ВОСКАНЯН,  
 А. А. ГЕВОРКЯН,  
 Ш. О. БАДАНЯН.

Институт органической химии  
 АН АрмССР

Поступило 11 V 1970

**Անօրգանական և անալիտիկ բիմբիտ**

- 2. Գ. Բարայան, Ս. Ս. Ոսկանյան — Ջրային միջավայրում ինդիումի բլորիդի և նատրիումի մետաֆոսֆատի փոխադրեցուցության ուսումնասիրությունը . . . . . 679
- 2. Ն. Ղարիբյան, Ա. Ս. Բուռնազյան, Հ. Գ. Բարայան, Է. Ե. Թորոսյան — 30°C-ում Sr(OH)<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O սխառեմի ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրությունը . . . . . 684
- 1. Ի. Գուրովենկո, Հ. Պ. Թովմասյան — Մանգանի (II) ներկայությունը լյուցիդիդի և ջրածնի պերօքսիդի խեմիկոմպոզիցիոն առաջնային հետազոտումը . . . . . 690

**Օրգանական բիմբիտ**

- Գ. Ս. Մկրտչյան, Է. Ե. Ղափլանյան — Հետազոտություններ ացետիլենային շաքի միացությունների բնագավառում: VI. Ալիլբլորմիթիլեթիլենների միացում երկուսիցսկալիված ացետիլենային ածխաջրածիններին . . . . . 698
- Գ. Ա. Չուխաջյան, Հ. Վ. Մովսիսյան, Տ. Ա. Ազովցևա — Ացետիլենային միացությունների հիդրման հետազոտություն: IX. Դիմեթիլեթիլենիկարբիտիլ և բուտին-2-դիոլ-1,4-ի հիդրում ոտղոմական կատալիզատորի ներկայությամբ Դիմեթիլեթիլենիկարբիտիլի հիդրում Pd/CaCO<sub>3</sub>-ի ներկայությամբ բացասական փերմաստիկաններում . . . . . 701
- Գ. Ս. Շահնազարյան, Լ. Ա. Ոսկանյան, Մ. Տ. Գանդյան — Հետազոտություններ ամինաթթուների բնագավառում: V. 3-Տեղակալված α-ամինաթթուների և α-ամինաթթուների ստացում . . . . . 709
- Է. Գ. Մեսրոպյան, Զ. Թ. Կարապետյան, Յու. Ա. Բուլհարյան, Մ. Տ. Գանդյան — Դիտրիբուտիլդիդրոլիմալոնաթթվի զիլեթիլեթիլենի սինթեզը և փոխարկումները . . . . . 713
- Լ. Ա. Հակոբյան, Ս. Բ. Գեորգյան, Ս. Գ. Մացոյան — Պոլիմերների սինթեզ օքսիդացուցիչի համակցման եղանակով և նրանց հատկությունների ուսումնասիրություն: I. Դիտրիլենի և ացետիլենային սպիրտների α,γ-դիեթիլենի սինթեզ և օքսիդացուցիչի զեկտրոպոլիկոնզնսում . . . . . 716

- Ա. Լ. Մնջոյան, Հ. Լ. Պատյան, Գ. Ե. Գաբրիելյան — Հետազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագավառում: XXXIX. Ֆուրանի բիս-հալոգենամեթիլային ածանցյալների սինթեզ և նրանց որոշ փոխարկումները . . . . . 721
- Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան, Ռ. Գ. Աղաբաբյան — Դիվինիլացետիլենային հալոգենիդներում հալոգենը ամիններով տեղակալման ռեակցիայի մասին . . . . . 728
- Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Լ. Շաղբաբյան, Ռ. Հ. Հակոբյան, Մ. Մ. Վարդանյան — Չհագեցած միացությունների քիմիա: 2,2,5-Տրիմեթիլ-5-ալիլ-4-մեթիլենֆուրանիդոն-3-ների որոշ փոխարկությունները . . . . . 732
- Լ. Ա. Ներսիսյան, Ս. Գ. Աղբաբյան — Առաջնային և երկրորդային ենամինների քիմիա: IV. Δ<sup>2</sup>-Պիրրոլինոն-5-ի ածանցյալների սինթեզ . . . . . 741
- Ս. Հ. Վարդանյան, Է. Ա. Արզաբյան, Շ. Հ. Բաղդանյան — Վինիլացետիլենի քիմիա: LXXXVIII. Հետերոցիկլիկ վինիլացետիլենային հալոգենիդներում հալոգենը ամիններով տեղակալելու մասին . . . . . 748

**Քիմիական սեխնույզիտ**

- Ա. Վ. Արբանամյան — Խիտ ազոտական թթվով բազալտների քիմիական վերամշակման հետազոտում . . . . . 738
- Հ. Գ. Սալադյան, Զ. Ա. Սիմոնյան, Է. Բ. Սաֆարյան — Վինիլացետատի և դիալիցիտանամիդի համատեղ ցիկլիկ պոլիմերացում: III. Դիալիցիտանամիդի ստացման եղանակի կատարելագործումը . . . . . 737

**Կարճ հաղորդումներ**

- Վ. Գ. Ազատյան, Ն. Մ. Պոստոլյան — Արոմատիկ ալդեհիդների կոնդենսումը ջրը-ացետամիդի և ացետանիլիդի հետ: II. Հնարավոր հերթերիդների սինթեզ . . . . . 781



- А. В. Абрамян* — Исследование выщелачиваемости базальтов концентрированной азотной кислотой . . . . . 753
- А. Г. Саядян, Дж. А. Симонян, Э. Б. Сафарян* — Совместная циклическая полимеризация винилацетата с диаллицилдианидом. III. Усовершенствование способа получения диаллицилдианида . . . . . 757

## Краткие сообщения

- В. Д. Азатян, Н. М. Пайтарян* — Конденсация ароматических альдегидов с хлорацетамидом и ацетанилидом. II. Синтез возможных гербицидов . . . 761

## Письма в редакцию

- М. А. Бейбутян, А. А. Мантаян, А. Б. Налбандян* — Образование спиртов при фотохимическом, сенсбилизированном парами ртути, окислении этана . . . . . 763
- М. Г. Восканян, А. А. Геворкян, Ш. О. Бадалян* — Перегруппировка при взаимодействии винилэтилкарбинолов с трехвалентными соединениями фосфора . . . . . 766

## CONTENTS

## Inorganic and Analytical Chemistry

- H. G. Babayan, S. S. Voskantan* — Interaction of Indium Chloride with Sodium Metasilicate in Aqueous Solution . . . . . 679
- H. N. Ghariblan, A. S. Burnastan, H. G. Babayan, E. Ye. Torossian* — Physicochemical Investigation of  $\text{Sr}(\text{OH})_2\text{—H}_3\text{BO}_3\text{—H}_2\text{O}$  System at 30°C . . . . . 684
- L. I. Dubovenko, H. P. Toumassian* — Studies on Chemiluminescent Reaction of Lucigenine with Hydrogen Peroxide in Presence of Manganese (II) . . . . . 690

## Organic Chemistry

- G. M. Mkrtan, E. Ye. Kaplanian* — Studies on Acetylene Compounds. VI. Addition of Alkyl Chloromethyl Ethers to Disubstituted Acetylene Hydrocarbons . . . . . 698
- G. A. Chukhajian, G. V. Moustssian, T. A. Azovtseva* — Studies on Hydrogenation of Acetylene Compounds. IX. Hydrogenation of Dimethylethynylcarbinol and Butin-2-diol-1,4 on Rhodium Catalysts. Hydrogenation of Dimethylethynylcarbinol on Pd/CaCO<sub>3</sub> below 0° . . . . . 701
- G. M. Shakhnazarian, L. A. Voskantan, M. T. Danghian* — Studies on Amino Acids. V. Synthesis of  $\beta'$ -Substituted  $\alpha$ -Aminosuberic and  $\alpha$ -Aminosebacic Acids . . . . . 709
- E. G. Mesropian, Z. T. Karapetian, Yu. A. Buniatian, M. T. Danghian* — Synthesis and Transformations of Diethyl  $\gamma$ -Chlorocrotylglycidylmalonate . . . . . 713
- L. A. Hakopian, S. B. Gevorkian, S. G. Matsoyan* — Synthesis of Polymers by Oxidative Coupling Method and Investigation of their Properties. I. Synthesis and Oxidative Dehydropolycondensation of  $\alpha,\gamma$ -Diethers of Glycerol and Acetylene Alcohols . . . . . 816
- A. L. Mnjoyan**, *A. L. Papayan, G. Ye. Gabriellian* — Studies on Furan Derivatives. XXXIX. Synthesis and some Transformations of bis-Halogenomethyl Derivatives of Furan . . . . . 721

<i>S. H. Vartanian, Sh. H. Badanlan, R. G. Aghabablan</i> -- Substitution of Halogen by Amines in Vinylacetylenic Halides . . . . .	728
<i>S. H. Vartanian, Sh. L. Shakhbattan, R. H. Hakopian, M. M. Vartanian</i> -- Chemistry of Unsaturated Compounds. Some Transformations of 2,2,5-Trimethyl-5-alkyl-4-methylenefuranidones-3 . . . . .	732
<i>L. A. Nersessian, S. G. Aghbattan</i> -- Chemistry of Primary and Secondary Enamines. IV. Synthesis of $\Delta^2$ -Pyrrolinone-5 Derivatives . . . . .	741
<i>S. H. Vartanian, E. A. Abgarian, Sh. H. Badanlan</i> -- Vinylacetylene Chemistry. LXXXVIII. Substitution of Halogen by Amines in Heterocyclic Vinylacetylenic Halides . . . . .	748

#### Chemical Technology

<i>A. V. Abrahamian</i> -- Treatment of Basalt by Concentric Nitric Acid . . . . .	753
<i>H. G. Sayadlan, J. A. Simontan, E. B. Sofarian</i> -- Cyclic Copolymerization of Vinyl Acetate with Diallylcyanamide. III. Improvement on the Method of Production of Diallylcyanamide . . . . .	757

#### Short Communications

<i>V. D. Azatlan, N. M. Palturian</i> -- Condensation of Aromatic Aldehydes with Chloroacetamide and Acetanilide. II. Synthesis of Potential Herbicides . . . . .	761
---	-----

#### Letters to the Editor

<i>M. A. Belbutlan, A. H. Mantashian, A. B. Nalbandian</i> -- Formation of Alcohols During Photochemical Oxidation of Ethane Sensibilized by Mercury Vapours . . . . .	763
<i>M. G. Voskanian, A. A. Gevorkian, Sh. H. Badanlan</i> -- Rearrangement During Interaction of Vinylthiarylcarbinols with Trivalent Phosphorus Compounds . . . . .	766