

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Գ. Աղբալյան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելրոնյան, Հ. Հ. Չարիկյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Բրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбалаян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопчян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабалян, Г. О. Григорян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмолян, 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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամություն, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943+547.532

ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

1. КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ФЕНОЛА В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО
 ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА

А. А. МАНТАШЯН, О. М. НИАЗЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 XII 1970

Изучена реакция термического окисления бензола в фенол. Найдены кинетические закономерности накопления фенола в зависимости от концентрации реагентов в пустом и заполненном кварцевым бом сосудах.

Выявлены новые факты. Для их объяснения сделано предположение, что фенол образуется в результате цепной разветвленной реакции, в которой обрыв цепей происходит эффективнее разветвления. Рассмотрен вероятный механизм. Показано, что скорость накопления фенола описывается уравнением типа $W = N(1 - e^{-\varphi t})$.

Рис. 7, библи. ссылок 25.

Окисление бензола в газовой фазе все еще недостаточно исследовано.

В основном изучена феноменология процесса [1—14]. Показано, что процесс подчиняется закономерностям вырожденно-разветвленных цепных реакций. Определены некоторые макрокинетические параметры [8,13]: энергия активации по максимальной скорости [7,14], порядки по компонентам [6,13] и т. д. Только в работах Иоффе [10,11], Норриша и Тейлора [12] предложена конкретная схема образования промежуточного продукта реакции—фенола. Однако эта схема основана на сравнительно небольшом экспериментальном материале и поэтому не может рассматриваться как окончательно установленная.

В данной работе сделана попытка более подробно изучить кинетические закономерности накопления фенола на начальных стадиях окисления бензола.

Опыты проводились в струевых условиях на установке атмосферного давления, описанной в работе [8]. Реактором служил кварцевый сосуд объемом 22 см³, предварительно промытый плавиковой кислотой. Струя бензола регулировалась изменением температуры в испарителе бензола. Кислород подавался из баллона. Реагирующая смесь разбавлялась азотом, подаваемым из баллона. Предварительно подогретая газовая смесь поступала в реактор. Конденсируемые продукты реакции вместе с бензолом вымораживались в ловушках, погруженных в жидкий азот. Определение фенола производилось фотокolorиметрически [15].

На рисунке 1 представлены кинетические кривые накопления фенола для реагирующей смеси состава: $P_{C_6H_6} = 170$, $P_{O_2} = 85$, $P_{N_2} = 425$ мм рт. ст., полученные при различных температурах (600, 640, 660°). Как видно, накопление фенола, в соответствии с данными работ [8,12], происходит с ускорением. Замедление накопления, по-видимому, связано с дальнейшим окислением [16] или распадом фенола.

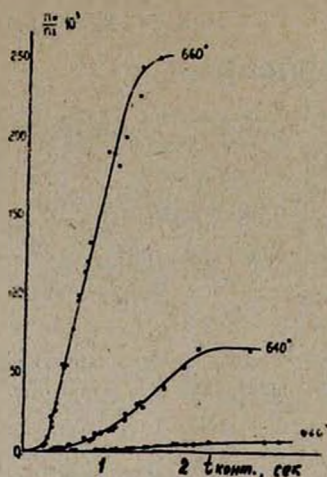


Рис. 1. Кинетика накопления фенола при 600, 640 и 660°. $P_{C_6H_6} = 170$ мм рт. ст., $P_{O_2} = 85$ мм рт. ст., $P_{N_2} = 425$ мм рт. ст., $\frac{n_F}{n_B}$ — мольное отношение фенола к исходному бензолу.

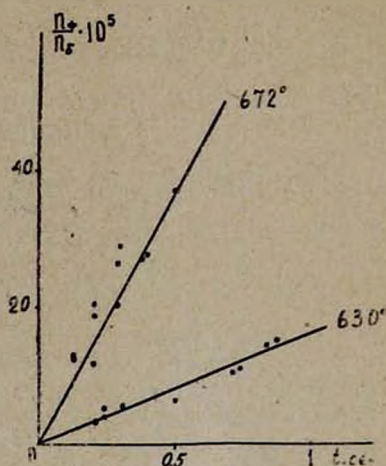


Рис. 2. Кинетика накопления фенола в заполненном реакторе (свободный объем 7 мл) при 630 и 672°, $P_{C_6H_6} = 170$ мм рт. ст., $P_{O_2} = 85$ мм рт. ст., и $P_{N_2} = 425$ мм рт. ст., $\frac{n_F}{n_B}$ — мольное отношение фенола к исходному бензолу.

В работе [8] было показано, что изменение S/V (S —поверхность, V —объем реакционного сосуда) влияет на скорость окисления бензола. Нами были поставлены опыты по установлению влияния поверхности на кинетические закономерности накопления фенола. На рисунке 2 приводится кинетика накопления фенола при 630 и 672° в заполненном кварцевым боем сосуде. Как видно из этих данных, увеличение поверхности привело к уменьшению максимальной скорости и исчезновению периода индукции. Этот результат является несколько неожиданным, так как увеличение S/V должно было привести к увеличению периода индукции, а не к сокращению его.

Из данных предыдущих исследований известно, что отношение O_2/C_6H_6 влияет на выход фенола [8], а максимальный выход наблюдается при $O_2/C_6H_6 = 1$ [12]. Следует отметить, что относительно влияния концентрации кислорода на скорость окисления бензола имеются разноречивые данные [6, 8, 12, 13]. Исходя из этого, в настоящей работе подробно изучено влияние концентрации кислорода на скорость накопления

фенола. Опыты проводились при постоянном общем давлении реагирующей смеси и постоянном парциальном давлении бензола. Концентрация кислорода варьировалась изменением содержания азота.

На рисунке 3 приводится зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода при 600° , $P_{C_6H_6} = 304$ мм рт. ст. и $t_{\text{конт.}} = 0,76$ сек (кр. 1). Как видно из приведенных результатов, с увеличением концентрации кислорода скорость накопления фенола растет, достигая предельного значения и далее не меняется. Интересно, что при относительно больших временах контакта ($t_{\text{конт.}} = 2,9$ сек) изменение концентрации кислорода в широких пределах не приводит к изменению скорости накопления фенола (кр. 2).

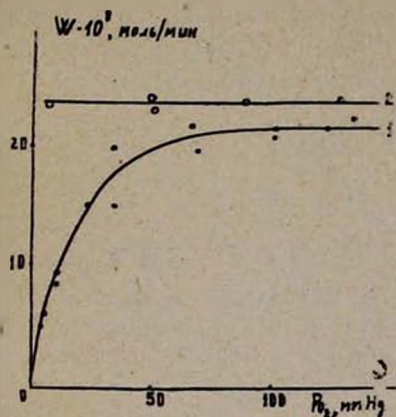


Рис. 3. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода при 600° : 1 — $t_{\text{конт.}} = 0,76$ сек., $P_{C_6H_6} = 304$ мм рт. ст., 2 — $t_{\text{конт.}} = 2,9$ сек., $P_{C_6H_6} = 345$ мм рт. ст.

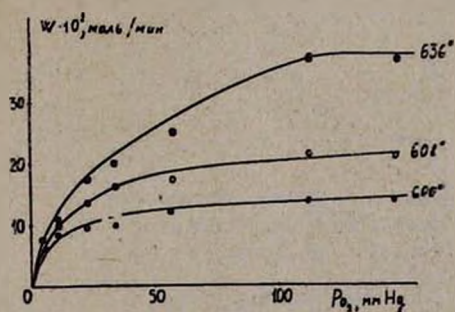


Рис. 4. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации кислорода в заполненном реакторе (свободный объем 7 мл) при различных температурах и $t_{\text{конт.}} = 0,22 \div 0,24$ сек., $P_{C_6H_6} = 306$ мм рт. ст.

Результаты опытов в заполненном кварцевым боем сосуде приводятся на рисунке 4. В этом случае зависимость скорости накопления фенола наблюдается в более узком интервале изменения содержания кислорода и при меньших временах контакта ($t_{\text{конт.}} = 0,24 + 0,22$ сек), чем в пустом сосуде (рис. 3). Сопоставление данных, полученных при различных температурах, приводит к выводу, что с увеличением температуры расширяются пределы концентрации кислорода, в которых наблюдается изменение скорости накопления фенола.

В связи с наблюдаемыми закономерностями изучалось также влияние содержания кислорода в реагирующей смеси на период индукции (в пустом сосуде). На рисунке 5 представлены кинетические кривые, полученные при 636° , различных содержаниях кислорода, постоянных содержаниях бензола и общем давлении. Из кинетических кривых видно, что увеличение концентрации кислорода сокращает период индукции.

Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола изучалась при 600° . Опыты проводились при $t_{\text{конт.}} = 1,65 \text{ сек}$ и постоянном содержании кислорода ($P_{O_2} = 100 \text{ мм рт. ст.}$). Из рисунка 6 видно, что с увеличением концентрации бензола скорость накопления достигает максимального значения и далее не меняется. Порядок реакции по бензолу при малых его концентрациях оказался равным единице.

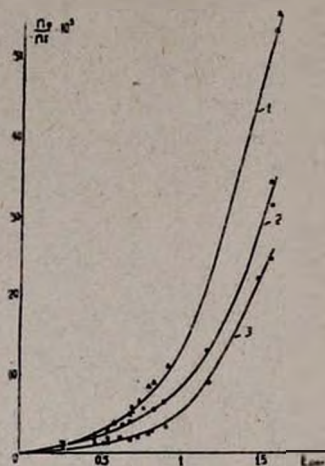


Рис. 5. Кинетика накопления фенола при различных содержаниях кислорода и 636° .

$\frac{n_{\text{ф}}}{n_0}$ — молярное отношение фенола к исходному бензолу.

1 — $P_{C_6H_6} : P_{O_2} : P_{N_2} = 2 : 2 : 4$;

2 — $P_{C_6H_6} : P_{O_2} : P_{N_2} = 2 : 1 : 5$;

3 — $P_{C_6H_6} : P_{O_2} : P_{N_2} = 2 : 0,25 : 5,75$.

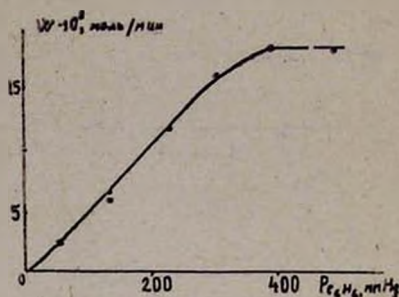


Рис. 6. Зависимость скорости накопления фенола от концентрации бензола при $T = 600^\circ$, $P_{O_2} = 100 \text{ мм рт. ст.}$, $t_{\text{конт.}} = 1,65 \text{ сек}$.

Обсуждение результатов

Накопление фенола в пустом сосуде происходит с ускорением (рис. 1), что характерно для цепных разветвленных и вырожденно-разветвленных реакций. Исходя из этого, в соответствии с уравнением

$$W = Ne^{\varphi t}, \quad (I)$$

которым описывается протекание указанных реакций во времени [17], по начальным участкам кинетических кривых (рис. 1) определялась величина φ . Оказалось, что при 600° $\varphi = 1,6$, 640° — $2,7$ и 660° — $5,3 \text{ сек}^{-1}$. Пользуясь этими величинами и имея в виду, что скорости образования и накопления фенола могут совпадать практически только на начальных участках кинетических кривых, мы оценили изменение скорости образования фенола при более высоких временах контакта.

Легко убедиться, что при 640° с изменением времени контакта от 0,4 до 3,4 *сек* скорость образования фенола должна возрасти в $10^{3,5}$ раз, а при 660° с изменением времени контакта от 0,3 до 2,3 *сек* — в $10^{1,6}$ раз. Расчет показывает, что в результате этого при 640° к моменту $t_{\text{конт.}} = 3,4 \text{ сек} \sim 30\%$ бензола должно было израсходоваться, превращаясь в фенол (если считать, что из одной молекулы бензола образуется одна молекула фенола), а при 660° к моменту $t_{\text{конт.}} = 2,3 \text{ сек}$ — гораздо большая доля. Однако опыты показали, что при 640° , когда $t_{\text{конт.}} = 3,4 \text{ сек}$ и 660° , когда $t_{\text{конт.}} = 2,3 \text{ сек}$, как и при меньших временах контакта, процент превращения бензола незначителен. В связи с этим противоречием обратим внимание на то, что обычно вырожденно-разветвленные реакции характеризуются сравнительно малыми значениями φ [17]. В частности, величина φ , вычисленная по данным Хиншельвуда [1], для общего процесса окисления бензола (изменение ΔP во времени) оказывается равной $0,0075 \text{ сек}^{-1}$ [17].

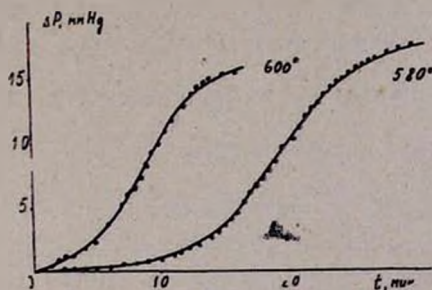


Рис. 7. Кинетика окисления бензола при 580 и 600° . $P_{\text{C}_6\text{H}_6} : P_{\text{O}_2} = 2:1$, $P_{\text{O}} = 75 \text{ мм рт. ст.}$

Нами специально изучалось термическое окисление бензола в статических условиях при тех составах реагирующей смеси ($P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 50 \text{ мм рт. ст.}$, $P_{\text{O}_2} = 50 \text{ мм рт. ст.}$), при которых исследовалась кинетика накопления фенола (рис. 1). Полученные результаты при 580 и 600° в координатах $\Delta P - t$ представлены на рисунке 7. Вычисленная из этих данных величина φ при 600° оказалась равной $0,0053 \text{ сек}^{-1}$. Отметим, что период индукции в этом случае $\sim 10^3$ раз больше времени, при котором достигается максимальная концентрация фенола.

Итак, кинетические параметры, характеризующие накопление фенола, и общее превращение бензола не соответствуют друг другу. Отсюда можно сделать вывод, что накопление фенола с отмеченными закономерностями предшествует вырожденно-разветвленному превращению бензола.

Следует обратить внимание на то, что уравнение (1), хотя формально и описывает начальные участки кинетических кривых накопления фенола, тем не менее ряд экспериментальных фактов при этом остается не

объясненным. Кроме приведенной выше оценки и аномального действия поверхности на кинетику накопления фенола укажем и на то, что накопление фенола на значительном участке кинетической кривой происходит с постоянной скоростью (рис. 1).

В выполненных за последнее время исследованиях по механизму фотохимического окисления бензола [21—24] установлен ряд кинетически закономерностей накопления фенола, во многом совпадающих с результатами настоящей работы. В частности, было показано, что при фотохимическом окислении бензола накопление фенола также происходит с ускорением в начале процесса и по линейному закону при более высоких временах контакта; наблюдается аналогичная зависимость скорости от концентрации кислорода и бензола и т. д.

Для объяснения кинетических закономерностей накопления фенола в случае фотохимического окисления одним из нас [19, 20] была выдвинута гипотеза, согласно которой образование фенола происходит в результате цепной разветвленной реакции, в которой разветвления реализуются медленнее обрыва цепей. На основании этого предположения интегрирование дифференциального уравнения по активным центрам $\frac{dn}{dt} = n_0 + fn - gn$ при $g > f$ и граничных условиях $n = 0$ при $t = 0$ приводит к выражению для скорости [17]

$$W = N(1 - e^{-\varphi t}), \quad (II)$$

где $\varphi \equiv g - f$.

Согласно уравнению (II), скорость образования фенола должна возрасти во времени, достигая предельного значения, и далее оставаться постоянной до уменьшения ее из-за выгорания исходных веществ. Кинетическая кривая вначале должна иметь вогнутый участок, затем переходящий в прямую линию (рис. 1). Таким образом, в соответствии с уравнением (II) нелинейное накопление фенола вначале процесса должно быть обусловлено установлением длины цепи, а время достижения максимальной скорости фактически является временем развития цепи.

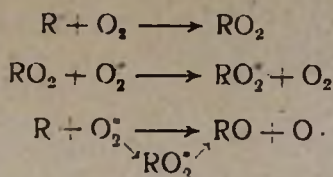
Пользуясь соотношением $t = \Delta\tau \cdot \nu$ (где t — время развития цепи, $\Delta\tau$ — время развития одного звена, а ν — длина цепи), можно показать, что если развитие цепи происходит в результате бимолекулярной реакции с энергией активации 25—30 ккал/моль и если длина цепи составляет ~ 100 звеньев (по аналогии с окислением метана [18]), в условиях нашего эксперимента время развития цепи может достигать 0,5—1 сек (что соответствует полученным нами экспериментальным значениям).

Из уравнения (II) следует, что увеличение S/V должно приводить к уменьшению времени установления цепи. Действительно, с увеличением S/V увеличивается g^* , а следовательно, уменьшается время, при котором экспоненциальный член становится пренебрежимо малым. Кроме того, уменьшится и максимальная скорость, так как

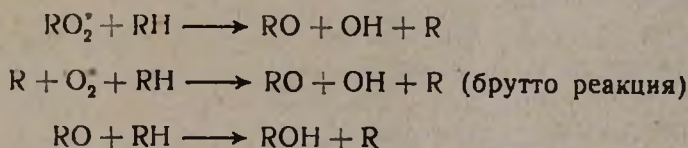
член, стоящий перед скобкой, обратно пропорционален $(g - f)$. Именно эти закономерности наблюдаются на опыте (рис. 2).

Наблюденные на опыте зависимости скорости накопления фенола от концентрации реагентов при различных временах контакта также можно объяснить с помощью уравнения (II) при рассмотрении конкретных реакционных схем.

В случае фотохимического окисления бензола были рассмотрены следующие вероятные реакции, приводящие к образованию фенола [19,20].



или



Участие фенильных и соответствующих им перекисных радикалов в образовании фенола при фотохимическом окислении бензола было показано методом ЭПР [21].

Полученные в настоящей работе закономерности можно объяснить, в частности, при допущении существования следующих элементарных реакций с участием фенильных радикалов.

- | | |
|--|--|
| 1. $R + O_2 \longrightarrow RO + O$ | 5. $O + RH \longrightarrow OH + R$ |
| 2. $R + O_2 \longrightarrow \text{продукт} + R'$ | 6. $OH + RH \longrightarrow H_2O + R$ |
| 3. $R' + RH \longrightarrow \text{продукт} + R$ | 7. $R + \text{ст.} \longrightarrow \text{гибель}$ |
| 4. $RO + RH \longrightarrow ROH + R$ | 8. $R' + \text{ст.} \longrightarrow \text{гибель}$ |

Зарождение цепей может происходить гомогенным или гетерогенным путями.

Рассматриваемая здесь реакция разветвления (1) эндотермична на $\sim 26\text{--}28$ ккал/моль и поэтому будет протекать примерно с такой же энергией активации (см. сделанную выше оценку).

В результате элементарного акта (3) (и других возможных реакций с участием R' , не рассмотренных здесь) могут образоваться низкомолекулярные соединения, обнаруживаемые в продуктах реакции [8, 12, 13]. Приведенная предположительная схема, по-видимому, не включает и другие возможные реакции.

Интерпретирование дифференциального уравнения по радикалу R с применением квазистационарности по остальным центрам в предполо-

жении, что реакция (2) протекает быстрее (1) приводит к следующему выражению для скорости накопления фенола (ROH):

$$W = \frac{K_1 W_0}{\left[\alpha K_2 + \frac{K_1}{(O_2)} - 2K_1 \right]} \left\{ 1 - \exp - \left[\alpha K_2 + \frac{K_1}{(O_2)} - 2K_1 \right] (O_2) t \right\}, \quad (III)$$

где W_0 — скорость зарождения цепей, а $\alpha = 1 - \frac{K_2 (RH)}{K_2 (RH) + K_3}$.

Полученное уравнение удовлетворительно описывает наблюдаемые закономерности накопления фенола. Действительно, при больших содержаниях кислорода и временах контакта скорость накопления фенола будет определяться членом, стоящим перед скобкой. При малых временах контакта и содержаниях кислорода экспоненциальным членом пренебрегать, по сравнению с единицей, нельзя. Отсюда наблюдаемая на опыте зависимость скорости от концентрации кислорода при определенных временах контакта.

Из уравнения (III) следует также, что увеличение концентрации кислорода должно сокращать время достижения максимальной скорости, что на самом деле и наблюдается (рис. 3). Действие поверхности на период индукции и максимальную скорость, согласно уравнению (III), связано с константами K_7 и K_8 . Зависимость скорости от концентрации углеводородов определяется членом α (рис. 6).

Из данных рисунков 1 и 2 можно определить энергию активации по максимальным скоростям накопления фенола в пустом и заполненном сосудах. Оценка показывает, что в первом случае она больше ($\sim 75 \pm 5$ ккал/моль), чем во втором ($\sim 63 \pm 2$ ккал/моль). Этот результат может говорить о том, что в заполненном сосуде инициирование цепей преимущественно протекает гетерогенно на поверхности, поэтому в соответствии с уравнением (III) энергия активации члена, стоящего перед скобкой, уменьшится. Для подтверждения или опровержения рассматриваемой здесь точки зрения необходимы опыты по изучению влияния различных поверхностей на скорость реакции и кинетических закономерностей накопления других промежуточных продуктов.

Наличие этих данных позволит конкретизировать элементарные реакции, с участием которых происходит образование фенола.

Совсем недавно появилась работа [25], в которой изучено термическое окисление бензола по изменению общего давления. Авторы, определяя ϕ (макрокинетический параметр общего процесса превращения бензола) при различных составах и давлениях реагирующей смеси, делают конкретные выводы относительно механизма образования одного из промежуточных продуктов реакции — фенола. Интересно, что этот механизм совпадает с рассмотренным в [19,20] механизмом образования фенола для случая фотохимического окисления бензола (материалы симпозиумов [19,20] вышли в свет тогда, когда авторы [25] посылали в печать свою работу, поэтому об этом они могли не знать).

ԴԱՁ ՀԱՁՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄ

1. ԲԵՆԶՈՒԻ ԶԻՐԿՈՒՄԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԲԵՆԶՈՒԻ ԿՈՒՑԱԿՄԱՆ ԿՈՆՏՏԱՆՈՒՄ

Ա. Շ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ո. Մ. ՆԻԱԶՏԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ֆենոլի առաջացումը բենզոլի շերմային օքսիդացման ռեակցիայով: Գտնված են ֆենոլի կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները՝ կախված ռեագենտների կոնցենտրացիաներից, դատարկ և քվարցի կտորտանքներով լցված անոթներում: Ի հայտ են բերված նոր փաստեր: Դրանց բացատրման համար արված է ենթադրություն, որ ֆենոլն առաջանում է ճյուղավորված շղթայական ռեակցիայի հետևանքով, որի ընթացքում շղթաների խզումը պերիշուդ է:

Քննարկված է հավանական մեխանիզմ: Ցույց է տրված, որ ֆենոլի կուտակման արագությունը նկարագրվում է.

$$W = N(1 - e^{-\tau'})$$

տեսքի հավասարումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Fort, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A127, 804, 218 (1930).
2. J. Amlel, C. r., 197, 984 (1933).
3. J. Amlel, Ann. chim., 7, 70 (1937).
4. J. H. Burgoyne, T. L. Tang, D. M. Newitt, Proc. Roy. Soc., A174, 379 (1940).
5. J. H. Burgoyne, Proc. Roy. Soc., A161, 78 (1937).
6. J. H. Burgoyne, Proc. Roy. Soc., A174, 394 (1940).
7. J. H. Burgoyne, Proc. Roy. Soc., A175, 538 (1940).
8. Н. И. Иоффе, Я. С. Левин, Е. В. Соколова, И. Г. Кронич, Н. И. Широкова, ЖФХ, 28, 1386 (1954).
9. Н. И. Иоффе, Я. С. Левин, И. Г. Кронич, ЖФХ, 28, 1395 (1954).
10. Н. И. Иоффе, ЖФХ, 28, 1555 (1954).
11. Н. И. Иоффе, Сб. Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, Москва, 1955.
12. R. G. W. Norrish, G. W. Taylor, Proc. Roy. Soc., A234, 160 (1956).
13. J. Drillet, C. r., 251, 2359 (1960).
14. J. Drillet, P. Zaffitt, C. r., 252, 408 (1961).
15. Н. И. Иоффе, Е. В. Соколова, ЖПХ, 18, 273 (1945).
16. Н. И. Иоффе, ЖФХ, 28, 772 (1954).
17. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, Ленинград, 1934.
18. Н. Н. Семенов, «О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности», Изд. АН СССР, Москва, 1958.
19. А. А. Манташян, Второй Всесоюз. симпозиум по горению и взрыву, Ереван, 1969, стр. 173.

20. A. A. Mantashian, G. L. Grigorian, O. M. Niazian, M. D. Musseridze, A. B. Nalbandian, International Symposium on gas Kinetics, I. Text of contributed Papers, P. 400; II. Text of Plenary Lectures and Discussion 8—11 July, Szeged Hungary, 1969, p. 208.
21. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, 149 (1967).
22. О. М. Ниязян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 671 (1967).
23. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 379 (1969).
25. M. O. Delcourt-Euverte, J. Drillet, Bull. soc. chim. Fr., 1970, 5.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРЫ 2-НЕОПЕНТИЛ- π -АЛЛИЛПАЛЛАДИЙХЛОРИДА

Ереванский государственный университет, Институт элементоорганических соединений АН СССР (Москва)

Проведено рентгеноструктурное исследование 2-неопентил- π -аллилпалладийхлорида. Вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии: Ф. гр. $P2_1$, $N=2$. Структура расшифрована методом тяжелого атома, уточнена методом наименьших квадратов до $R=0,186$. Доказано, что соединение является димером. Молекула имеет не скрученную конформацию, как диктовало химическое поведение вещества, а предельно распрямленную. Центральная часть молекулы не плоская—угол перегиба по линии $Cl...Cl$ составляет $162,2^\circ$. Все четыре расстояния $Pd-Cl$ одинаковы и полученное их значение ($2,41 \text{ \AA}$) хорошо согласуется с литературными данными. Рассматриваемая молекула является истинным π -аллильным комплексом, так как одинаковы все расстояния $Pd-C_{конц.}$ ($2,11 \text{ \AA}$) и $C-C$ в аллиле ($1,40 \text{ \AA}$). Неопентильные группы имеют обычное строение.

Аллильные комплексы переходных металлов представляют большой интерес с практической и теоретической точек зрения.

Они являются промежуточными продуктами в различных реакциях органического синтеза: изомеризация, окисление, гидрирование олефинов, стереоспецифический катализ полимеризации и олигомеризации олефинов и диенов. Их строение необычно, что диктуется сочетанием в них особенностей взаимодействия металл—лиганд, характерных для олефиновых и ареновых комплексов. Эти своеобразно построенные комплексы после их открытия (1959 г. [1,2]) сразу привлекли к себе внимание многих исследователей химии металлоорганических соединений. Много структурных исследований было посвящено «пионеру» этого класса соединений—димерному π -аллилпалладий-хлориду [3, 4, 5, 6].

На основании ЯМР спектров были установлены четыре типа строения аллильных комплексов переходных металлов [7].

Однако для объективного установления характера связи и нахождения закономерностей осуществления того или иного типа связей необходимо детальное определение геометрического строения молекул. В связи с этим нами проведено рентгеноструктурное исследование ряда аллильных комплексов переходных металлов, результаты которых частично уже опубликованы [8, 9, 10].

Указанное в заголовке соединение интересно своим химическим поведением. Это предположительно димерное соединение, впервые синтезированное Хюттелом с соавторами [11], в отличие от других аллильных комплексов палладия, не вступает в реакцию $\pi \rightarrow \pi$ -переноса π -

аллильной группы с атома палладия на атом железа при взаимодействии с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [12]. Можно было предположить, что эти особенности химического поведения неопентильного производного обусловлены экранированием атома палладия объемистыми и разветвленными неопентильными группами при соответствующей ориентации их в молекуле.

Экспериментальная часть

Прозрачные бесцветные кристаллы 2--неопентилаллилпалладийхлорида, вытянутые вдоль оси c , оказались двойниковыми. Индивиды, образующие двойник, срастаются по плоскости (100). Дифракционная картина двойника имеет истинную плоскость симметрии a^*c^* и псевдоплоскость b^*c^* , обусловленную двойникованием. Попоречное сечение (ab) кристалла представляет ромб, очень близкий к квадрату. Из-за отсутствия плоскости спайности нам не удалось выколоть монокристалл (его не удалось получить также разрезанием кристаллов вдоль оси c), что несколько затруднило определение интенсивностей, хотя системы рефлексов, отвечающие каждому из индивидов двойника, были разрешены довольно четко (только рефлексы типа $hk0$ обеих систем точно совпадают).

Вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет следующие параметры элементарной ячейки*:

$$\begin{aligned} a &= 22,87_5 \pm 0,013 \text{ \AA} & M &= 506,4 \\ b &= 8,05_1 \pm 0,005 \text{ \AA} & d_{\text{изм.}} &= 1,56 \text{ г/см}^3 \\ c &= 5,67_7 \pm 0,004 \text{ \AA} \\ \beta &= 97^\circ 5_4 \pm 25' & d_{\text{выч.}} &= 1,63 \text{ г/см}^3 \\ V &= 1038 \text{ \AA}^3 & N &= 2 \end{aligned}$$

Периоды и угол моноклинности определены по эталонированным рентгенограммам вращения Вейссенберга, а также по кфорограммам. Плотность найдена гидростатическим взвешиванием в жидкости Туле.

Систематические погасания указывают на возможные пространственные группы $P2_1/m$ или $P2_1$. Несмотря на отсутствие пьезоэффекта, дальнейший ход структурного анализа подтвердил наличие последнего из них.

Весь экспериментальный материал для расшифровки структуры был получен с двух кристаллов, имеющих поперечные размеры $0,20 \times 0,15 \text{ мм}^2$. Один из них использован для получения разверток hKl с $L = 0 + 4$, а второй — hKl с $K = 0 + 6$.

* Некоторая дополнительная симметрия расположения пятен на рентгенограммах привела нас первоначально к неправильному заключению, что кристаллы принадлежат к ромбической сингонии. Псевдоромбической установке соответствует пространственная группа $C222_1$, в которой мы первоначально и расшифровали структуру (см. [13]).

Развертки получены на неотфильтрованном медном излучении в эквивалентном рентгенгонометре Вейссенберга. Общее число независимых ненулевых отражений 1621. Интенсивности оценены визуально, сравнением со стандартной шкалой почернений. Поправка на поглощение не вводилась из-за малых размеров и почти изометрической формы кристалликов.

Структура расшифрована методом тяжелого атома, уточнена методом наименьших квадратов до $R=0,186$ при $B_{\text{обш.}} = 4,0 \text{ \AA}^2$. Столь высокое значение R -фактора объясняется низким качеством пятен на рентгенограммах из-за двойникования кристаллов.

Таблица 1

Координаты атомов, их индивидуальные изотропные тепловые факторы ($\text{\AA}^2$) и высоты максимумов электронной плотности (ρ_{max} , эл./ $\text{\AA}^3$)

Атом	x	y	z	B_j	ρ_{max}
Pd	0,294	0,083	0,314	3,65	46,2
Pd'	0,212	-0,119	0,692	3,72	44,1
Cl	0,197	0,115	0,430	5,85	16,3
Cl'	0,298	-0,187	0,504	5,73	18,0
C(1)	0,373	0,091	0,157	5,60	6,4
C(2)	0,333	0,254	0,146	4,80	6,8
C(3)	0,293	0,290	0,086	5,50	6,6
C(4)	0,378	0,392	0,318	5,70	6,7
C(5)	0,419	0,511	0,211	5,00	7,0
C(6)	0,447	0,628	0,407	6,10	5,6
C(7)	0,467	0,415	0,105	5,80	5,5
C(8)	0,385	0,616	0,016	6,00	5,8
C(1')	0,135	-0,112	0,860	6,10	6,4
C(2')	0,153	-0,278	0,853	5,55	6,2
C(3')	0,211	-0,337	0,899	5,70	6,6
C(4')	0,114	-0,385	0,675	5,90	5,8
C(5')	0,077	-0,504	0,805	6,00	6,7
C(6')	0,040	-0,613	0,622	6,30	5,9
C(7')	0,037	-0,408	0,950	5,80	6,7
C(8')	0,117	-0,617	0,970	5,10	6,6

Окончательные значения координат даны в таблице 1. Там же приведены индивидуальные температурные факторы и высоты максимумов электронной плотности. Точность определения координат была оценена по формулам Вайнштейна [14]. При $R=0,19$, $B_0=4,0 \text{ \AA}^2$ и $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}=0,65$, ошибки равны: $\varepsilon(x)_{\text{Pd}}=0,004$, $\varepsilon(x)_{\text{Cl}}=0,01$ и $\varepsilon(x)_{\text{C}}=0,04 \text{ \AA}$. Точность определения длин связей таковы: Pd—Cl 0,01, Pd—C 0,04, C—C 0,06 $\text{\AA}$, а точность определения валентных

углов, рассчитанная по Дарлоу [15] — PdClPd 0,4, ClPdCl 0,6, CPdC 1,6, CCC 3,4°.

Таблица 2

Длины связей и валентные углы в молекуле димерного 2-неопентил-*л*-аллил-палладийхлорида

Д л и н ы с в я з е й, Å		
Pd — Cl 2,40	Pd — C(2) 2,19	C(4) — C(5) 1,52
Pd — Cl' 2,42	Pd' — C(2') 2,14	C(4') — C(5') 1,53
Pd' — Cl 2,40	средн. Pd — C _(центр.) 2,16	C(5) — C(6) 1,54
Pd' — Cl' 2,41	C(2) — C(4) 1,55	C(5') — C(6') 1,53
средн. Pd — Cl' 2,41	C(2') — C(4') 1,53	C(5) — C(7) 1,52
Pd — C(1) 2,11	средн. C _(в.л.) — C _(неоп.) 1,54	C(5') — C(7') 1,51
Pd — C(3) 2,11	C(1) — C(2) 1,39	C(5) — C(8) 1,52
Pd' — C(1') 2,10	C(1') — C(2') 1,40	C(5') — C(8') 1,53
Pd' — C(3') 2,11	C(2) — C(3) 1,40	средн. C _(неоп.) — C _(неоп.) 1,53
средн. Pd — C _(конц.) 2,11	C(2') — C(3') 1,40	
	средн. C _(в.л.) — C _(в.л.) 1,40	

В а л е н т н ы е у г л ы, °

PdClPd' 91,0	$\text{C}(2)\text{C}(4)\text{C}(5)$ 114
$\text{PdCl}'\text{Pd}'$ 90,2	$\text{C}(2')\text{C}(4')\text{C}(5')$ 110
средн. PdClPd 90,6	средн. $\text{C}_{(\text{алл.})} \text{C}_{(\text{неоп.})} \text{C}_{(\text{неоп.})}$ 112
ClPdCl' 87,7	$\text{C}(4)\text{C}(5)\text{C}(6)$ 109
$\text{ClPd}'\text{Cl}'$ 88,1	$\text{C}(4')\text{C}(5')\text{C}(6')$ 109
средн. ClPdCl 87,9	$\text{C}(4)\text{C}(5)\text{C}(7)$ 110
$\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(3)$ 122	$\text{C}(4')\text{C}(5')\text{C}(7')$ 110
$\text{C}(1')\text{C}(2')\text{C}(3')$ 126	$\text{C}(4)\text{C}(5)\text{C}(8)$ 111
средн. $\text{CCC}_{(\text{алл.})}$ 124	$\text{C}(4')\text{C}(5')\text{C}(8')$ 110
$\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(4)$ 116	$\text{C}(6)\text{C}(5)\text{C}(7)$ 110
$\text{C}(1')\text{C}(2')\text{C}(4')$ 114	$\text{C}(6')\text{C}(5')\text{C}(7')$ 110
$\text{C}(3)\text{C}(2)\text{C}(4)$ 107	$\text{C}(6)\text{C}(5)\text{C}(8)$ 108
$\text{C}(3')\text{C}(2')\text{C}(4')$ 113	$\text{C}(6')\text{C}(5')\text{C}(8')$ 108
средн. $\text{C}_{(\text{алл.})} \text{C}_{(\text{алл.})} \text{C}_{(\text{неоп.})}$ 115	$\text{C}(7)\text{C}(5)\text{C}(8)$ 109
	$\text{C}(7')\text{C}(5')\text{C}(8')$ 109
	средн. $\text{C}_{(\text{неоп.})} \text{C}_{(\text{неоп.})} \text{C}_{(\text{неоп.})}$ 109

Описание структуры. Длины связей и валентные углы приведены в таблице 2, строение молекулы и внутримолекулярные расстояния — на рисунках 1 и 2.

Молекула, как и ожидалось, представляет димер, состоящий из двух половин (π -C₃H₄) [$\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3)_3$]PdCl, связанных между собой мостиковыми атомами Cl, как и в структуре $[(\pi\text{—C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$. Молекула предельно распрямлена, так что малая реакционная способность не является результатом стерической недоступности атомов Pd, поскольку неопентильные группы не экранируют их.

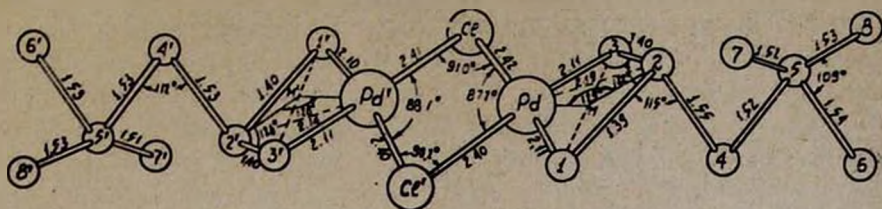


Рис. 1. Геометрия молекулы.

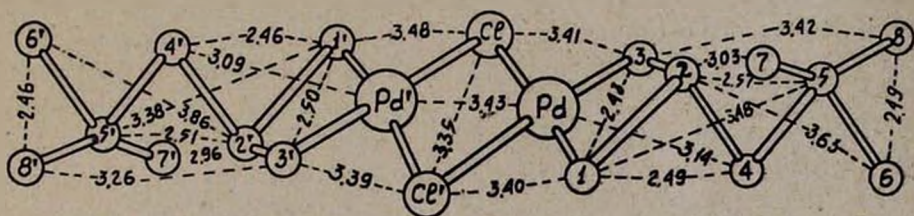


Рис. 2. Расстояния между валентно несвязанными атомами в молекуле.

Собственная симметрия молекулы (не реализующаяся в кристалле) приближается к C_1 , а еще более приближенно — к C_{2h} .

Все четыре расстояния Pd—Cl практически одинаковы (среднее 2,41 Å). Это значение хорошо согласуется с литературными данными (соответствует мостиковой связи Pd—Cl в *транс*-положении к связи олефин—Pd [16]). Углы ClPdCl, равные 88,1°, 87,7°, как и обычно, меньше углов PdClPd, равных 90,2 и 91°. Однако, как нетрудно заключить из приведенных углов (их сумма составляет 357 вместо 360°), центральная часть молекулы — четырехугольник (PdCl)₂ — не плоская, в отличие от случая π -аллилпалладийхлорида. Плоскость, проходящая через атомы Cl, Pd и Cl', образует с плоскостью Cl, Pd', Cl' угол 162,2°. Аналогичный, но заметно больший перегиб четырехугольника (PdCl)₂ по линии Cl...Cl найден также в структуре димерного π -(1,3-диметил)аллилпалладийхлорида [17] с двугранным углом в 150°. Такой перегиб не может объясняться пространственной напряженностью молекул, так как в случае обеих структур нет сокращенных внутримолекулярных контактов, вызывающих деформацию молекул. По-видимому, указанное нарушение копланарности фрагмента (PdCl)₂ вызвано полем кристалла.

Рассматриваемая молекула является истинным π -аллильным комплексом, что доказывается равенством длин связей C—C в аллильных

группах и их симметричным расположением относительно «своих» атомов Pd.

Валентные углы ССС в аллильных группах 122 и 126° (среднее 124°) близки к идеальному значению 120° для Sp^2 -гибридизации углерода, найденное небольшое отклонение от теоретической величины не является необычным для π -аллильных комплексов, где наблюдаются значения как большие, так и меньшие, чем 120°, [18].

Важным геометрическим параметром π -аллильных комплексов переходных металлов является ориентация аллильной группы относительно координационной плоскости металла, содержащей атом металла и другие его лиганды (в нашем случае это плоскости $Cl'PdCl$ и $ClPd'Cl'$). Квантово-химический расчет для $[(\pi-C_3H_5)PdCl]_2$ дает $\varphi = 102-114^\circ$ [19]. Структурные исследования дают значения φ , обычно несколько (а иногда и существенно) превосходящие теоретическое. В нашем случае эти двугранные углы составляют: $ClPdCl'/C(1)C(2)C(3)$ 128° и $ClPd'Cl'/C(1')C(2')C(3')$ 119°. Увеличение углов может быть вызвано сокращенными внутримолекулярными расстояниями $Pd \cdots C(4)$ 3,14 Å и $Pd' \cdots C(4')$ 3,09 Å, которых, разумеется, нет в молекуле $[(\pi-C_3H_5)PdCl]_2$ (где значение $\varphi = 112^\circ$ совпадает с теоретическим).

Неопентильные группы $-CH_2C(CH_3)_3$ имеют обычное строение. Валентные углы при их центральных атомах углерода $C(5)$ и $C(5')$ варьируют в пределах ошибки опыта от 108 до 111°, причем среднее значение 109,4° совпадает с идеальным тетраэдрическим углом. Средняя длина связи $C-C$ в неопентильных группах 1,53 Å (индивидуальные 1,51—1,54 Å) также совпадает со стандартным для ординарной связи $C(Sp^3)-C(Sp^3)$. Длины связей, соединяющих неопентильные и аллильные группы $C(2)-C(4)$ и $C(2')-C(4')$, равны 1,53 и 1,55 Å, соответственно. Валентные углы при атомах $C(4)$ и $C(4')$, являющихся заместителями в аллильных группах, составляют 114 и 110°, соответственно.

Упаковка молекул. Расположение молекул в кристалле показано на рисунках 3 и 4. Как видно, кристаллическая структура димерного 2-неопентил- π -аллилпалладийхлорида является типично молекулярной. Исходная молекула касается двух молекул, связанных с ней трансляцией b , двух, связанных трансляцией c , двух, связанных трансляцией $b+c$, и еще восемью выводимых винтовыми осями $2_1[0y\ 1/2]$, $2_1[1/2y\ 0]$ и $2_1[1/2y\ 1/2]$.

Таким образом, общее координационное число равно 14, т. е. высокое и типичное для плотной упаковки. Несмотря на высокую плотность упаковки, число межмолекулярных касаний сравнительно невелико. Возможно число касаний на самом деле больше, если учесть атомы водорода. Однако в данном случае размещение атомов водорода, исходя из геометрических соображений, затруднительно (неизвестно, как направлены связи $C-H$ метильных групп). Все короткие межмолекулярные расстояния близки к нижнему пределу равновесных значений. Это указывает на отсутствие вращения метильных групп и их наиболее плотное

расположение: выступ касающегося атома входит в впадину между атомами водородо-метильной группы.

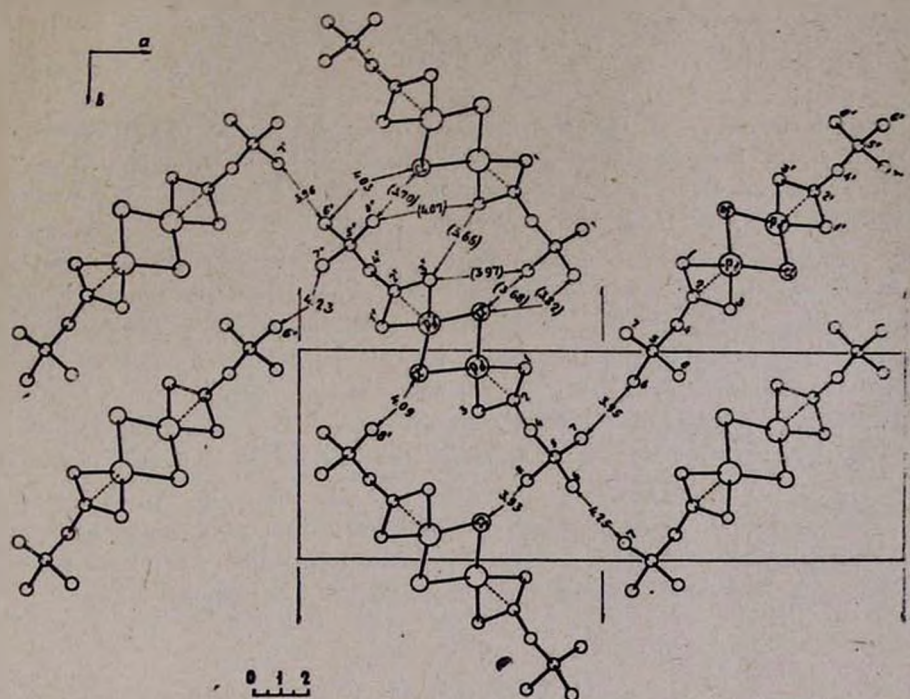


Рис. 3. Проекция структуры на грань ab . Цифры в скобках означают расстояния между двумя атомами соседних молекул, удаленных на трансляции c .

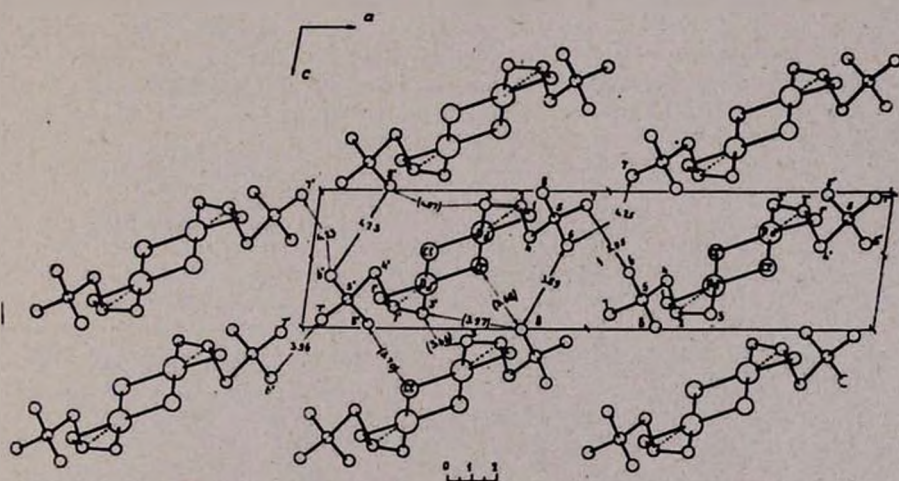


Рис. 4. Проекция структуры на грань ac . Цифры в скобках означают расстояния между двумя атомами соседних молекул, удаленных на трансляции b .

2-ՆԵՈՊԵՆՏԻԼ- π -ԱԼԼԻԼՊԱԼԱԴԻՈՒՄՔԼՈՐԻՏԻ ԲՅՈՒՐՆՂԱԿԱՆ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱՄՔԸ

Մ. Խ. ՄԻՆԱՍՅԱՆՑ և ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կատարված է 2-նեոպենտիլ- π -ալլիլպալադիումքլորիդի լրիվ ռենտգենախառցվածքային անալիզը: Նյութը բյուրեղանում է մոնոկլինային սինգոնիայում: Տարրական բլիշի պարամետրերն են՝ $a = 22,875$, $b = 8,051$, $c = 5,677$ Å, $\beta = 96^\circ 54'$, Φ . խմբ. $P2_1$, $d_{111} = 1,56$ գ/սմ³, $N = 2$: Կառուցվածքն որոշված է ծանր ատոմի մեթոդով, ճշտված է փոքրագույն քառակուսիների մեթոդով մինչև R ֆակտորի 0,186 արժեքը: Ապացուցված է, որ միացութունը դիմեր է: Մոլեկուլն ունի ոչ թե պարուրված կառուցվածք, ինչպես թելադրում է նյութի քիմիական վարքը, այլ ուղղված (ձգված): Մոլեկուլի կենտրոնական մասը $(PdCl)_2$ քառանկյունին՝ հարթ չէ: $Cl \cdots Cl$ գծով ծալման անկյունը կազմում է $162,2^\circ$, Բոլոր չորս $Pd-Cl$ հեռավորութունները միանման են ($2,41$ Å) և համապատասխանում են գրական տվյալներին:

Քննարկվող մոլեկուլն իսկական π -ալլիլային կոմպլեքս է, քանի որ նրա բոլոր $Pd-C_{1,4}$ ($2,14$ Å) և $C-C$ երկարութունները ալլիլում ($1,40$ Å) իրար հավասար են: Նեոպենտիլային խմբերը սովորական կառուցվածք ունեն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Моисеев, Э. Л. Федоровская, Я. К. Сыркин, ЖНХ, 4, 2641 (1959).
2. J. Schmidt, W. Hafner, Angew. Chem., 71, 284 (1959).
3. J. M. Rowe, Proc. Chem. Soc., 1962, 66.
4. В. Ф. Левдик, М. А. Порад-Кошиц, ЖСХ, 3, 472 (1962).
5. W. E. Oberhansli, L. F. Dahl, J. Organomet. Chem., 3, 43 (1965).
6. A. E. Schmith, Acta crystallogr., 18, 33 (1965).
7. М. И. Лобач, Б. Д. Бабицкий, В. А. Кромер, Усп. хим., 7, 1158 (1967).
8. М. Х. Минасянц, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 3, 481 (1968).
9. М. Х. Минасянц, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 4, 665 (1968).
10. М. Х. Минасянц, В. Г. Андрианов, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 6, 1055 (1968).
11. R. Hüttel, F. Kratzer, M. Rechter, Chem. Ber., 94, 766 (1961).
12. А. Н. Несмеянов, А. З. Рубежов, С. П. Губин, Изв. АН СССР, ОХН, 1966, 194.
13. М. Х. Минасянц, С. П. Губин, Ю. Т. Стручков, ЖСХ, 6, 1108 (1967).
14. Б. К. Вайнштейн, ЖЭТФ, 27, 44 (1954).
15. S. F. Darlow, Acta crystallogr., 13, 683 (1960).
16. F. R. Holden, N. C. Baenziger, ACHS, 77, 4987 (1958).
17. G. R. Davies, S. O'Brien, R. C. Owston, Chem. Commun., 22, 1151 (1967).
18. Ю. Т. Стручков, Структурная химия комплексов переходных металлов, Методы элементоорганической химии, т. 13, Изд. «Наука», Москва, 1969.
19. S. F. Kettle, R. Mason, J. Organom. Chem., 5, 573 (1966).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+546.76

О СОСТАВЕ ОКСАЛАТНОГО, ЦИТРАТНОГО И ТАРТРАТНОГО
КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА(VI)

З. З. ТЕРМЕНДЖЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 III 1971

Методами спектрофотометрии и ионообменной хроматографии исследованы составы оксалатного, цитратного и тартратного комплексов вольфрама (VI). Установлено, что при pH 2.1 молярное отношение вольфрамил-иона к оксалат-, цитрат- и тартрат-ионам равно 1:1. Методом миграции ионов при ионофорезе на бумаге подтвержден отрицательный заряд исследуемых комплексных анионов. Изучением полной обменной емкости (ПОЕ) анионита АВ-17 по исследуемому иону в присутствии лиганда определена величина заряда образующихся комплексных ионов вольфрама (VI).

Предложены формулы, выражающие их состав:

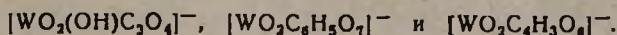


Рис. 6. библи. ссылки 10.

О способности ионов вольфрама(VI) образовывать комплексные соединения с щавелевой, лимонной и винной кислотами, особенно о составе образующихся комплексных соединений, имеются следующие литературные данные.

Методом криоскопии изучено [1] взаимодействие в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{O}$. Показано, что в растворе образуются комплексы с молярным отношением: $\text{WO}_4^{2-}:\text{C}_2\text{O}_4^{2-}=1:1$ и $1:2$, а кондуктометрическим и полярографическим методами [2] — $1:1$ и $1:6$. Спектрофотометрическим методом установлено, что вольфрам при pH 5 образует с лимонной кислотой комплекс с молярным отношением $\text{Na}_2\text{WO}_4:\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7=1:1$, при pH 9 — с отношением $\text{Na}_2\text{WO}_4:\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7=1:2$ [3], а с щавелевой кислотой образует анион комплексной кислоты $[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ [4]. Тем же методом другие авторы [5] пришли к выводу, что эти реакции могут быть отнесены к реакциям нейтрализации, а не комплексообразования. Методом экстракции изучен [6] состав комплексов вольфрама. В интервале концентраций оксикислот 0,001—0,01 моль/л отношение компонентов WO_3 : оксикислота равно 1:1. Изучены [7] оксалатные, малонатные и тартратные комплексы шестивалентного вольфрама. Было установлено, что в кислых растворах образуются комплексные соединения состава 1:1. Исследования [8] раман-спектров винной кислоты, вольфрамата натрия и их смесей показали существование в водных растворах комплекса $\text{Na}_2[\text{WO}_3\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6]$. Поляриметрическим и кондуктометрическим методами [9, 10], потенциометрическим титрованием и измерением ИК спектров изучено [10] комплексообразование вольфрамат-ионов с винной кислотой и подтверждено образование комплексного соединения состава 1:1.

Изложенные выше работы по исследованию оксаладного, цитратного и тартратного комплексов вольфрама(VI) проведены различными методами в разных условиях и поэтому иногда полученные результаты противоречивы.

В настоящей работе описываются результаты исследования состава указанных комплексов вольфрама(VI) при определенной кислотности растворов, а именно, при $\text{pH}=2,1$, при которой катионит КУ-2 количественно поглощает вольфрам(VI) (вольфраamil-ион WO_2^{2+}).

Экспериментальная часть

Раствор вольфрамата натрия готовили растворением перекристаллизованной соли в соответствующем объеме дистиллированной воды. Поскольку полимерные формы образуются при концентрации элементов выше $10^{-5} - 10^{-4} \text{ г-ат/л}$, в дальнейшем при спектрофотометрических исследованиях эти растворы добавочно разбавляли. Растворы щавелевой, лимонной и винной кислот готовили эквимольными растворами вольфрамата. Во избежание наложения кислотно-основного равновесия, концентрацию водородных ионов испытуемых растворов доводили разбавленной соляной кислотой до $\text{pH}=2,1$.

Описанное ниже исследование составов оксаладного, цитратного и тартратного комплексов вольфрама(VI) проведено спектрофотометрическим методом. Для большей надежности был применен и ионообменно-хроматографический метод. Заряд образующихся комплексных ионов был установлен методами миграции ионов при ионофореze на бумаге и ионообменно-хроматографическим.

Все измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-4А.

Спектрофотометрическое исследование взаимодействия вольфраamil-иона с щавелевой, лимонной и винной кислотами в водном растворе. Для определения мольного отношения вольфраamil-иона к оксалад-, цитрат- и тартрат-ионам были использованы методы мольных отношений и логарифмический Бента и Френча.

Возможность применения этих методов к исследуемым системам: вольфраamil-ион—щавелевая кислота, вольфраamil-ион—лимонная кислота и вольфраamil-ион—винная кислота, была подтверждена снятием спектров поглощения в ультрафиолетовой области в интервале длин волн 218—232 нм (рис. 1).

Из приведенных на рисунке данных следует, что растворы щавелевой, лимонной и винной кислот (рис. 1, кр. 1, 2, 3), в отличие от раствора, содержащего вольфрам(VI) (рис. 1, кр. 4), почти не проявляют способности светопоглощения в указанной области спектра.

Спектры поглощения эквимольных смесей растворов вольфрама(VI) со щавелевой, лимонной и винной кислотами, т. е. растворов образующихся комплексных соединений (рис. 2, кр. 1, 2, 3), обладают меньшим.

по сравнению с раствором вольфрама (VI), светопоглощением и тем самым указывают на отклонение от аддитивности. На этом основании к исследуемым системам был применен метод мольных отношений (рис. 3, кр. 1, 2, 3).

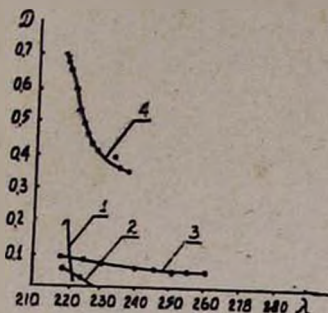


Рис. 1. Спектры поглощения растворов: 1 — щавелевой; 2 — лимонной; 3 — винной кислот; 4 — вольфрама(VI).

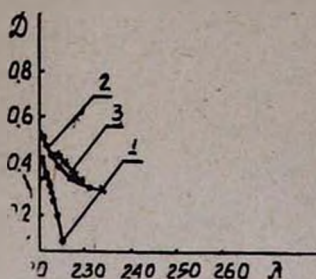


Рис. 2. Спектры поглощения эквимольных смесей растворов вольфрама(VI) с кислотами: 1 — щавелевой; 2 — лимонной; 3 — винной.

Перегиб на кривых светопоглощения для трех систем: вольфрамил-ион—щавелевая кислота, вольфрамил-ион—лимонная кислота и вольфрамил-ион—винная кислота с достаточной четкостью отмечается при отношении компонентов 1:1.

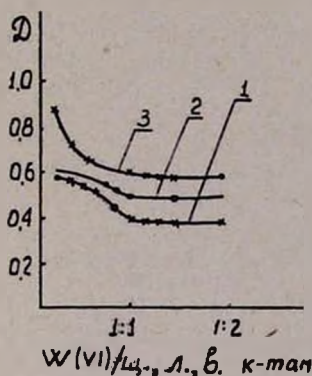


Рис. 3. Определение состава оксалатного, цитратного и тартратного комплексов вольфрама(VI) методом мольных отношений, $\lambda = 218$ нм. 1 — система вольфрам(VI)—щавелевая кислота, $[W(VI)] = [щавел. к-та] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М; 2 — система вольфрам(VI)—лимонная кислота, $[W(VI)] = [лимон. к-та] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М; 3 — система вольфрам(VI)—винная кислота, $[W(VI)] = [вин. к-та] = 1,2 \cdot 10^{-5}$ М.

Результаты, полученные логарифмическим методом Бенга и Френча, представлены на рисунках 4, 5 и 6.

На основании данных, полученных двумя различными спектрофотометрическими методами, можно принять, что при избранной кислотности ($pH=2,1$) вольфрамил-ион взаимодействует с оксалат-, цитрат- и тартрат-ионами в отношении 1:1.

Исследование взаимодействия вольфрамат-иона с щавелевой, лимонной и винной кислотами ионообменно-хроматографическим методом. Методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге были доказаны отрицательные заряды исследуемых комплексных ионов. Величины зарядов

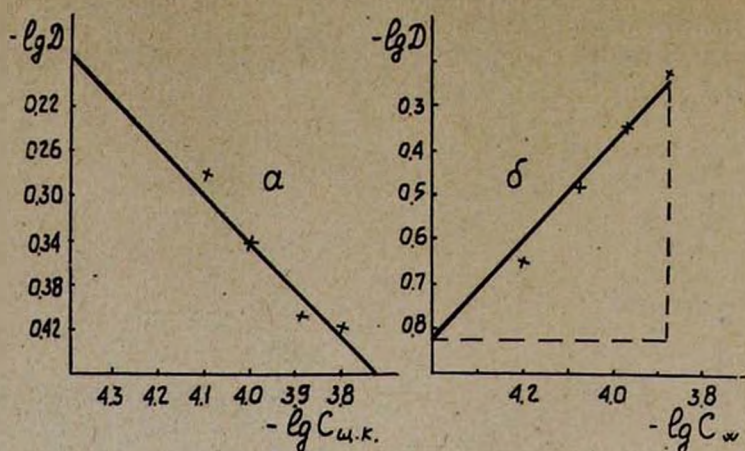


Рис. 4. Определение состава оксалатного комплекса вольфрама логарифмическим методом Бенга и Френча. а — система вольфрам(VI)—щавелевая кислота, $[\text{щавел. к-та}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; б — система щавелевая кислота—вольфрам(VI), $[\text{W(VI)}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

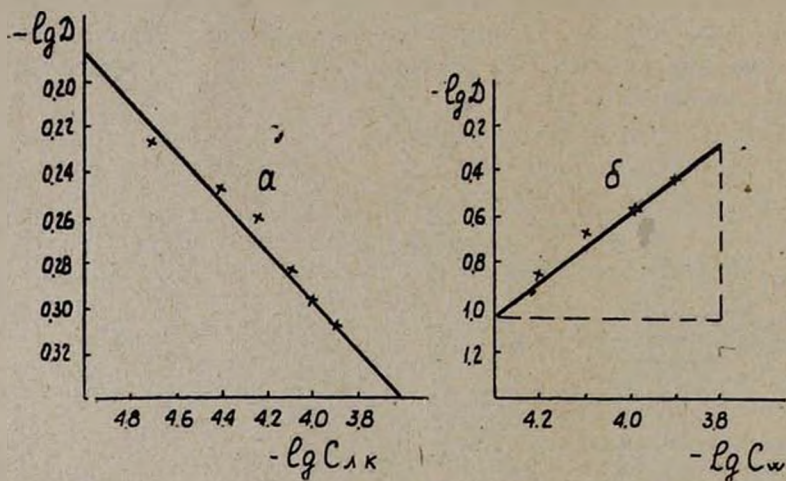


Рис. 5. Определение состава цитратного комплекса вольфрама логарифмическим методом Бенга и Френча. а — система вольфрам(VI)—лимонная кислота, $[\text{W(VI)}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; б — система лимонная кислота—вольфрам(VI), $[\text{лимон. к-та}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

этих ионов определяли динамическим методом, путем изучения полной обменной емкости (ПОО) анионита АВ-17 по исследуемому иону в присутствии лиганда и стандартному иону с известной величиной заряда (в качестве такового был использован хлор-ион). Для этого через колонку размерами $0,5 \times 10 \text{ см}$, содержащую 1 г анионита АВ-17, в одном случае в оксалатной, а в других цитратной и тарпратной формах, пропустили 0,1 н соляную кислоту до прекращения поглощения Cl^- . При этом

было найдено, что ПОЕ по Cl^- равна в среднем 2,95 мг-экв/г. Затем через такую же колонку пропускали в одном случае оксалатный, в следующих цитратный и тартратный растворы вольфрама (VI) с $\text{pH}=2,1$ до прекращения поглощения вольфрама (VI) анионитом. ПОЕ по оксалатному комплексному аниону вольфрама оказалась равной 2,90, по цитратному 2,86, по тартратному—3,02 мг-экв/г.

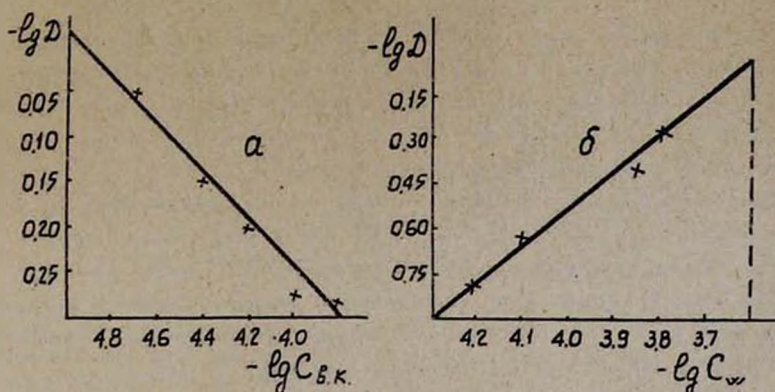


Рис. 6. Определение состава тартратного комплекса вольфрама логарифмическим методом Бенга и Френча. а — система вольфрам(VI)—винная кислота, $[\text{W(VI)}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; б — система винная кислота—вольфрам(VI), $[\text{вин. к-та}] = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Величины зарядов оксалатного, цитратного и тартратного комплексных ионов вольфрама определялись по отношениям:

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{W}_{\text{O. комп.}}}} = \frac{2,95}{2,90} = 1,01,$$

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{W}_{\text{Ц. комп.}}}} = \frac{2,95}{2,86} = 1,03,$$

$$Z = \frac{\text{ПОЕ}_{\text{Cl}^-}}{\text{ПОЕ}_{\text{W}_{\text{Т. комп.}}}} = \frac{2,95}{3,02} = 0,97.$$

Одновременно полученные результаты указывают и на молярное отношение вольфрамового иона к оксалат-, цитрат- и тартрат-ионам.

Таким образом, результаты исследования составов оксалатного, цитратного и тартратного комплексов вольфрама (VI) в растворах с $\text{pH}=2,1$, проведенного спектрофотометрически и ионообменно-хроматографическим методом, однозначны.

На основании всего изложенного состав образующегося при $\text{pH}=2,1$ вольфрам-оксалатного комплексного иона можно выразить формулой $[\text{WO}_2(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4]^-$, цитратного — $[\text{WO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$, тартратного — $[\text{WO}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_8]^-$.

ՎՈԼՖՐԱՄԻ(VI) ԹԹԵԼՋԿԱԹԹՎԱՅԻՆ, ԿԻՏՐՈՆԱԹԹՎԱՅԻՆ ԵՎ
ԳԻՆԵՆԹԹՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԲԱՂԱԳՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՔՑԻ ՄԱՍԻՆ

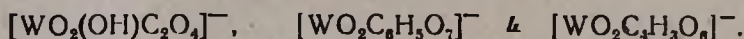
Ձ. Ձ. ՏԵՐՄԵՆՋՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Սպեկտրաֆոտոմետրիկ և իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի եղանակներով ուսումնասիրված է վոլֆրամի(VI) թրթնջկաթթվային, կիտրոնաթրթվային և գինեթթվային կոմպլեքսների բաղադրությունը, Հաստատված է, որ $pH=2,1$ -ի դեպքում վոլֆրամիլ-իոնի և օքսալատ-, ցիտրատ- և տարտրատ-իոնների մոլային հարաբերությունը հավասար է 1:1:

Թղթի իոնաֆորեզի ժամանակ իոնների տեղաշարժի եղանակով հաստատված է հետազոտվող կոմպլեքսային անիոնների բացառական լիցքը:

Ուսումնասիրելով լիգանդի ներկայությամբ AB-17 անիոնիտի լրիվ փոխանակային տարրողությունը ըստ հետազոտվող իոնի, որոշված է վոլֆրամի(VI) առաջացրած կոմպլեքսային իոնների լիցքի մեծությունը: Առաջարկված են նրանց բաղադրությունը արտահայտող բանաձևեր՝



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. В. Улько, Вісник Київск. ун-ту, Сер. Фіз.-на хім., № 6, 106 (1966).
2. R. Ripan, A. Duca, J. Ceteanu, Studii si cercetări chim. Acad. RPR Fil. Cluj, 10, № 1, 31 (1959); РЖХ, 14, 56489 (1960).
3. X. P. Рахимов, А. Бердихаликов, Научн. тр. Ташкентского ун-та, 264, 142 (1964).
4. O. Vartapetian, P. Sakellaridis, C. r., 234, 1621 (1952).
5. Г. С. Савченко, Химия редких элементов, вып. 2, 68 (1955).
6. И. В. Пятницкий, Л. Ф. Кравцова, Укр. хим. ж., 34, 760 (1968).
7. К. Б. Яцимирский, К. Е. Прят, ЖХХ, 7, 1589 (1962).
8. M. Theodoresco, C. r., 203, 668 (1936); [C. 1937, 11, 4197].
9. S. Prasad, K. S. R. Krishnalah, J. Proc. Inst. Chemists (India), 33, 5, 239 (1961), РЖХ, '19B, 39 (1962).
10. M. J. Baillie, D. K. Brown, J. Chem. Soc., 1961, 3691.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.474.3

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИЭТИЛОВЫХ
 ЭФИРОВ АЛКИЛГЛИЦИДИЛМАЛОНОВЫХ КИСЛОТ

Э. Г. МЕСРОПЯН, З. Т. КАРАПЕТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 XI 1970

Описывается синтез новых оксиранов—аддуктов натриевых производных алкил(аллил)малоновых эфиров с эпихлоргидрином. Исследованы некоторые превращения алкил(аллил)глицидилмалоновых эфиров, приводящие к образованию замещенных γ -валеролактонов и спиро- γ , δ -дилактона.

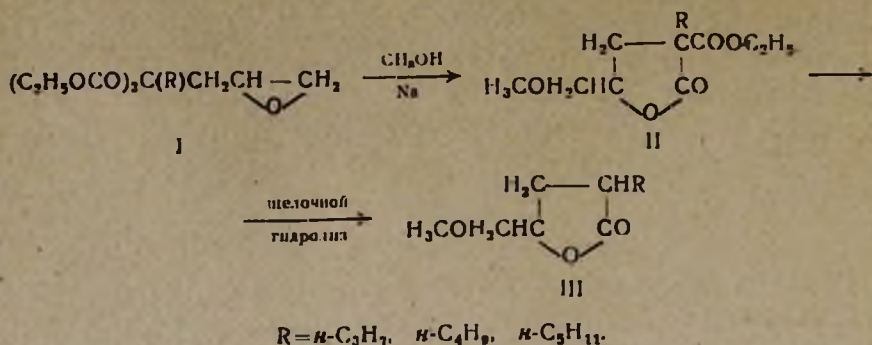
Табл. 4, библиограф. ссылок 15.

Ранее сообщалось о получении оксиранов нового ряда и их производных [1]. Данная работа является продолжением этих исследований; в ней описан ряд новых оксиранов и некоторые их химические превращения.

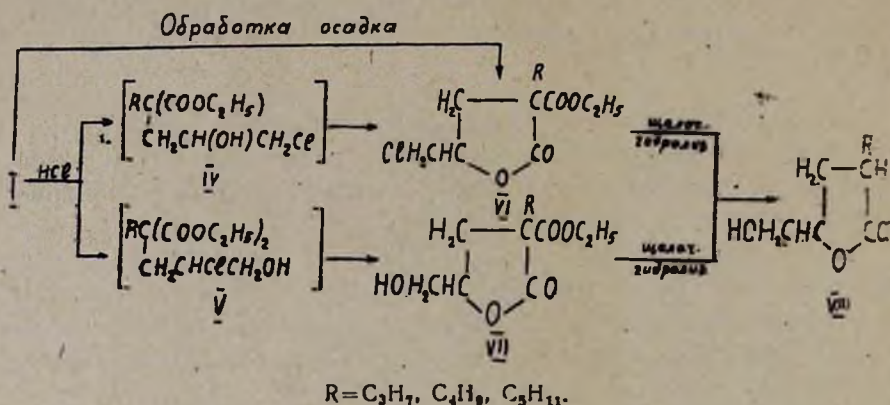
В литературе имеется много сообщений о взаимодействии несимметричных α -окисей со спиртами [2—10]. Нам казалось интересным изучить порядок присоединения спирта к оксиранам нового ряда. С этой целью изучалась конденсация метилового спирта с оксиранами I в присутствии натрия.

В ИК спектре продукта присоединения ($R=C_4H_9$) обнаружены полосы поглощения при 1771 (CO в пятичленном лактоне), 1727 (сложноэфирная группа) и 1291—1232 cm^{-1} ($C-O-C$). На основании этих, а также аналитических данных и химических превращений установлена структура II продуктов присоединения; согласно правилу Красуского [11], оксигруппа присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода. Структуру II подтверждает и то обстоятельство, что нами не обнаружены δ -лактоны, которые должны были бы образоваться при обратном порядке присоединения.

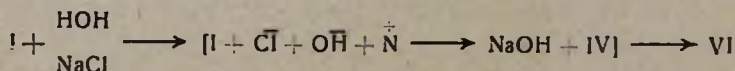
Щелочным гидролизом соединений II получены α -алкил- δ -метоксиг-валеролактоны III.



При реакции оксиранов с эфирным раствором хлористого водорода [12] в основном получены α-алкил-α-карбэтоксид-δ-хлор-γ-валеролактоны IV, т. е. присоединение хлористого водорода происходит в соответствии с правилом Марковникова [13]. В случае соединения с пропильным радикалом нам удалось в малом количестве выделить также лактон V [14].

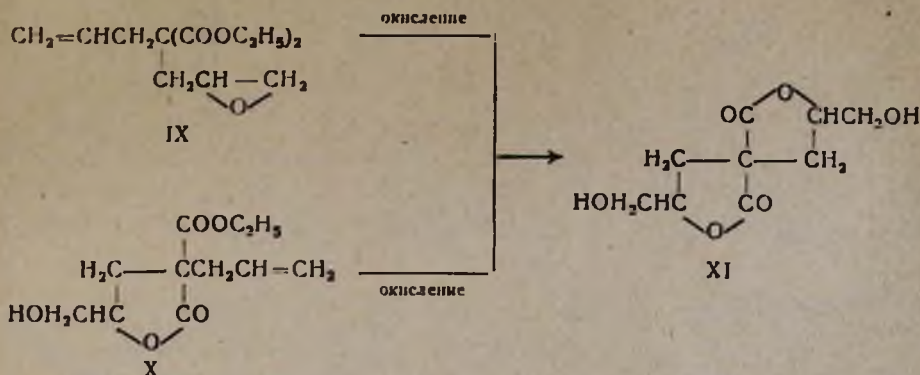


В ИК спектре лактона VI с R = C₄H₉ обнаружены полосы поглощения при 1770 (CO в пятичленном лактоне), 1730 (сложноэфирная группа) 1228 см⁻¹ (C—O—C). Строение VI подтверждено и щелочным гидролизом в описанные ранее [1] α-алкил-δ-окси-γ-валеролактоны, а также встречным синтезом; осадок хлористого натрия, образовавшийся при синтезе оксирана I и пропитанный им [1], обрабатывается серной кислотой и экстрагируется эфиром; при этом с низкими выходами получены лактоны VI:



Ранее сообщалось о синтезе α-ацетил-α'-оксиметил-γ,γ-спиродиллактона [15]. Продолжая исследования в этом аспекте, мы синтезировали аллилглицидилмалоновый эфир IX. Кислотным гидролизом окиси был получен α-аллил-α-карбэтоксид-δ-окси-γ-валеролактон X, ко-

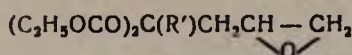
торый окислением перекисью водорода в среде уксусного ангидрида переведен в α, α' -диоксиметил- γ, γ -спиродилактон XI. Структура последнего подтверждена данными ИК спектроскопии [в спектре обнаружены полосы при 1741—1734 (C=O), 1232, 1195, 1045 (C—O—C) и 3433—3254 см^{-1} (ОН-спиртовая)] и встречным синтезом: при окислении окиси IX перекисью водорода в среде уксусного ангидрида выделен тот же спиро- γ, γ -дилактон XI.



Экспериментальная часть

Алкилглицидилмалоновые эфиры. Известным способом [1] получены новые оксираны. Константы и данные элементарных анализов приведены в таблице 1.

Таблица 1

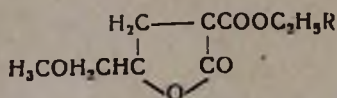


R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	C		H	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₅ H ₁₁	52,4	136—140/2	C ₁₅ H ₂₆ O ₅	1,4433	1,0123	74,99	74,22	62,67	62,90	8,91	9,09
C ₇ H ₁₅	54,3	149—151/0,5	C ₁₇ H ₃₀ O ₅	1,4456	1,0036	83,38	83,46	65,12	64,96	9,42	9,55
C ₈ H ₁₇	55,4	154—157/1	C ₁₈ H ₃₂ O ₅	1,4470	0,9884	88,67	88,08	65,23	65,85	9,11	9,75
CH ₂ =CHCH ₂ -	52,5	119—121/1	C ₁₃ H ₂₀ O ₅	1,4540	1,0727	64,60	64,53	61,34	60,93	8,13	7,81

α -Алкил- α -карбэтокси- δ -метокси- γ -валеролактоны. К смеси 23 мл метилового спирта и 0,23 г натрия добавляют 20,5 г (0,07 моля) амилглицидилмалонового эфира; реакционную смесь нагревают в течение 6 часов при 50°, отгоняют избыток спирта, остаток промывают водой, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают безводным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток разго-

няют в вакууме. Физико-химические константы и данные элементарных анализов приведены в таблице 2.

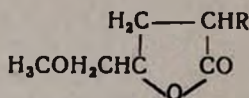
Таблица 2



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	C		H	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₃ H ₇	65,2	135—140/2	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	1,4470	1,0885	59,80	60,38	58,42	59,01	8,24	8,19
C ₄ H ₉	66,3	140—143/1	C ₁₃ H ₂₂ O ₃	1,4531	1,0779	64,70	65,00	61,02	60,46	8,63	8,52
C ₅ H ₁₁	67,5	145—147/2	C ₁₄ H ₂₄ O ₃	1,4540	1,0642	69,13	69,92	61,82	61,76	8,46	8,82

α-Алкил-δ-метокси-γ-валеролактоны (щелочной гидролиз). Смесь 4,32 г едкого натра, 5,6 мл воды и 10 г (0,037 моля) α-амил-α-карбэтоксид-метокси-γ-валеролактона нагревают на кипящей водяной бане в течение 4 часов, после чего добавляют 10 мл воды, экстрагируют эфиром, подкисляют соляной кислотой (на конго) и снова экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки высушивают над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

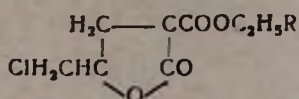
Таблица 3



R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %			
						найдено	вычислено	C		H	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₃ H ₇	59,2	124—125/1	C ₉ H ₁₆ O ₃	1,4495	1,0368	44,67	44,87	65,51	62,70	9,12	9,30
C ₄ H ₉	54,5	125—126/1	C ₁₀ H ₁₈ O ₃	1,4500	1,0159	49,45	49,49	64,32	64,51	9,45	9,67
C ₅ H ₁₁	52,4	122—126/0,5	C ₁₁ H ₂₀ O ₃	1,4502	0,9900	54,28	54,11	65,98	66,00	9,85	10,00

α-Алкил-α-карбэтоксид-δ-хлор-γ-валеролактоны. К 10 г (0,035 моля) амилглицидилмалонового эфира при охлаждении добавляют 10 мл 5,9 н эфирного раствора хлористого водорода. Реакционную массу оставляют в течение 48 часов при 20—22°, затем перегоняют в вакууме. Физико-химические константы полученных соединений и данные элементарных анализов приведены в таблице 4.

Таблица 4



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Анализ, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₃ H ₇ *	50,2	160—165/1	C ₁₁ H ₁₇ O ₄ Cl	1,4635	1,1497	59,56	58,98	13,61	14,29
C ₄ H ₉	51,2	162—165/1	C ₁₂ H ₁₉ O ₄ Cl	1,4632	1,1241	64,33	63,60	12,88	13,52
C ₅ H ₁₁	60,1	165—170/1	C ₁₃ H ₂₁ O ₄ Cl	1,4641	1,1035	69,15	68,22	12,51	12,83

* В случае пропилового радикала нам удалось выделить α-пропил-α-карбэтоксид-β-окси-γ-валеролактон с константами, соответствующими литературным данным [1].

Щелочный гидролиз α-алкил-α-карбэтоксид-β-хлор-γ-валеролактонов. Аналогично вышеописанному щелочному гидролизу, из 5,47 г (0,02 моля) α-бутил-α-карбэтоксид-β-хлор-γ-валеролактона, 3,4 г едкого натра и 3 мл воды получено 3 г α-бутил-β-окси-γ-валеролактона; т. кип. 148°/1 мм; n_D^{20} 1,4610 [1].

Из 7 г (0,02 моля) α-амил-α-карбэтоксид-β-хлор-γ-валеролактона, 3,4 г едкого натра и 3 мл воды получено 4,5 г α-амил-β-окси-γ-валеролактона; т. кип. 160°/1 мм; n_D^{20} 1,4600.

Окисление аллилглицидилмалонового эфира. К 6,5 г (0,02 моля) аллилглицидилмалонового эфира по каплям добавляют 40 мл уксусного ангидрида с 14 мл перекиси водорода. Реакционную смесь нагревают при 55—65° в течение 16 часов. После удаления избытка уксусного ангидрида остаток перегоняют в вакууме. Получено 3 г (54,5%) IX; т. кип. 225—230°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4860; d_4^{20} 1,3285; MR_D найдено 46,51, вычислено 45,76. Найдено %: С 50,39, Н 5,95. C₉H₁₂O₆. Вычислено %: С 50,00; Н 5,55.

α-Аллил-α-карбэтоксид-β-окси-γ-валеролактон X. Смесь 9 г (0,03 моля) аллилглицидилмалонового эфира, 0,1 мл концентрированной серной кислоты, 25 мл воды нагревают при 78—80° в течение 3 часов. Затем нейтрализуют небольшим количеством поташа, экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки высушивают безводным сернокислым магнием. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получено 4 г (56,1%) X; т. кип. 143—150°/0,5 мм; n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,1529; MR_D найдено 55,88, вычислено 55,20. Найдено %: С 57,44; Н 7,44. C₁₁H₁₆O₅. Вычислено %: С 57,89; Н 7,01.

Окисление α-аллил-α-карбэтоксид-β-окси-γ-валеролактона. Аналогично вышеописанному, из 1 г лактона X, 2,9 мл перекиси водорода и 3 мл уксусного ангидрида получено 0,5 г (50,5%) XI; т. кип. 224—240°/1 мм; n_D^{20} 1,4865.

ԱԼԿԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼՈՒԱԲԹՈՒՆՆԵՐԻ ԴԻԷԹԻԼՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Յ. Դ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Մ. Դ. ԴԱՆԳՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Աշխատանքում նկարագրված է նոր օքսիրանների սինթեզ՝ ալկիլ(ալիլ)-մալոնաթթուների դիէթիլսթերների նատրիումական ածանցյալների և էսիլ-էլորհիդրիների փոխազդմամբ: Հետազոտված են ալկիլ(ալիլ)գլիցիդիլմալոնաթթուների դիէթիլսթերների որոշ փոխարկումները, որոնց արդյունքները հանդիսացել են տեղակալված Գ-վալերալակտոնների և սպիրո-Գ,Գ-դիլակտոն:

Ստացված միացությունները և նրանց որոշ սվայաները ներկայացված են շորս աղյուսակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Յ. Դ. Կարապետյան, Մ. Դ. Դանգյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 22, 905 (1969).
2. Լ. Ա. Մухамедова, Դ. Մ. Մալիշկո, Բ. Բ. Շագիդուլլին, Կ. Վ. Կեպտին, *ՀԴՏ* 1968, 195.
3. Մ. Ս. Մալինովսկի, *Окисы олефинов и их производные*, Госхимиздат, Москва, 1961, стр. 152.
4. A. Weissberger, A. Rosovsky, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, N. Y.—London—Sydney, 1, 1964, 289.
5. Ա. Ա. Սետրով, *ՀՕՄ*, 10, 981 (1940).
6. Ա. Ա. Կաշևա, *Կր. Վորոնեժսկ. ին-տ*, 9, 140 (1937).
7. Ա. Մ. Սուդովիկ, Ս. Գ. Դենիսևա, *ՀՕՄ*, 27, 2363 (1957).
8. Լ. Ա. Մухамедова, Դ. Մ. Մալիշկո, *Իզվ. ԱՄ ՍՍՏՐ, ՕՄՆ*, 1964, 2042.
9. Ա. Ա. Սետրով, ՍԵ. «Վոփրոսы քիմիչեսկոյ կինետիկի, կատալիզի և ռեակցիոննոյ սփոսոբնոստի», Իզդ. ԱՄ ՍՍՏՐ, 1955. ժր. 782.
10. Լ. Ա. Մухамедова, Մ. Մ. Կուդրյաշևա, *ՀԴՏ*, 1968, 579.
11. Կ. Ա. Կրասուսկի, *ՀՐՄՕ*, 39, 460, 1969 (1907); Ա. Ա. Սետրով, Ե. Մ. Սրիտա, *ՀՔՄ*, 28, 556 (1955).
12. Լ. Ա. Մухамедова, Դ. Մ. Մալիշկո, *ՀԴՏ*, 1968, 195.
13. Վ. Վ. Մարկովնիկով, *ՀՐՄՕ*, 8, 22 (1876); Կ. Ա. Կրասուսկի, *ՀՐՄՕ*, 32, 84 (1900); Վեյ., 39, 530 (1907).
14. Մ. Ս. Մալինովսկի, *Окисы олефинов и их производные*, Госхимиздат, Москва, 1961, стр. 196.
15. Յ. Գ. Մեսրոպյան, Յ. Դ. Կարապետյան, Մ. Դ. Դանգյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 23, 714 (1970).

УДК 542.955+547.239.2+547.316

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

II. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТРИХЛОРАЦЕТОНИТРИЛА К НЕКОТОРЫМ ДИЕНАМ И ЕНИНАМ

Ш. О. БАДАНЯН, К. Л. САРКИСЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 VI 1970

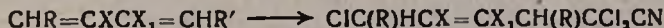
Реакция присоединения трихлорацетонитрила к диенам и енинам, инициируемая окислительно-восстановительными системами, приводит к образованию нитрилов галогенсодержащих алкеновых и аллиловых кислот, соответственно.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Среди молекул, вступающих в реакцию радикального присоединения, особое место занимают производные пергалондкарбоновых кислот, способные давать продукты присоединения с непредельными системами [1,2]. Между тем, имеются лишь скудные данные относительно присоединения соединений указанного типа к диенам и енинам [3,4]. Это побудило нас к исследованию реакции полигалондсоединений с диеновыми и винилацетиленовыми углеводородами и их производными.

В настоящей статье рассматривается свободнорадикальное присоединение трихлорацетонитрила к диенам и енинам, инициируемое окислительно-восстановительными системами.

Оказалось, что соли одновалентной меди в ацетонитрильном или метанольном растворах хорошо катализируют реакцию присоединения трихлорацетонитрила к хлоропрену, 2,3-дихлорбутадиену, изопрену, пиперилу, бутадиену и циклогексадиену; при этом с хорошими выходами получают нитрилы галогенсодержащих гексеновых кислот.



I. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{X}=\text{X}_1=\text{Cl}$; II. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{X}=\text{H}$; $\text{X}_1=\text{CH}_3$;

III. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{X}=\text{H}$; $\text{X}_1=\text{Cl}$; IV. $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$; $\text{X}=\text{X}_1=\text{H}$;

V. $\text{R}=\text{R}'=\text{H}$; $\text{X}=\text{X}_1=\text{H}$; VI. R и $\text{R}'=\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{X}=\text{X}_1=\text{H}$.

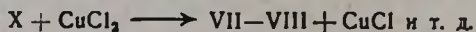
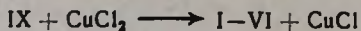
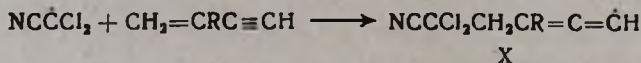
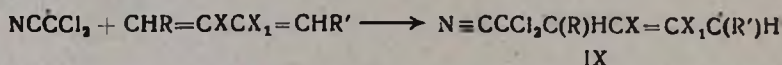
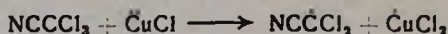
Трихлорацетонитрил в аналогичных условиях присоединяется также к винил- и изопропенилацетиленам с образованием нитрилов галогенсодержащих алкеновых кислот.



VII. $\text{R}=\text{H}$; VII. $\text{R}=\text{CH}_3$.

Строение полученных соединений подтверждено их ИК спектрами. В ИК спектрах нитрилов хлорсодержащих алкеновых кислот I—VI обнаружены полосы поглощения в области 2250—2260 ($C \equiv N$), 1650—1660 $см^{-1}$ ($C=C$) средней интенсивности. В спектрах нитрилов алкеновых кислот VII—VIII найдены интенсивные частоты, характерные для $C \equiv N$ -, $C=C=C$ - и $=CHCl$ -групп, соответственно, при 2257, 1963 и 3069, 991, 909 $см^{-1}$.

Реакция присоединения трихлорацетонитрила к диенам и енинам, по сравнению с присоединением к моноолефинам, обладает рядом особенностей, обусловленных, в первую очередь, малой реакционной способностью генерируемого радикала. Так, ни в одной из вышеописанных реакций нам не удалось выделить теломерный продукт. Видимо, это объясняется тем, что аллильный и алленильный радикалы в значительной мере стабилизированы π -электронами аллильной и винильной систем. Этим объясняется и тот факт, что указанная реакция легче протекает в присутствии солей металлов переменной валентности (галогениды железа и меди, являющиеся эффективными передатчиками цепи по схеме передачи лиганда).



Экспериментальная часть

Присоединение трихлорацетонитрила к диенам и енинам. Смесь 0,045 моля диена (енина), 0,45 моля трихлорацетонитрила, 0,1 г хлористой меди в 20 мл ацетонитрила нагревалась при 60° в течение 20 часов. Реакционная смесь разбавлялась 15 мл воды, затем экстрагировалась эфиром, высушивалась сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме.

Константы полученных хлорсодержащих непредельных нитрилов приведены в таблице.

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/ мм	Молекулярная формула	n_D^{20}	d_4^{20}
I	87,5	112/4	$C_8H_4Cl_3N$	1,5350	1,5070
II	97,6	96/4	$C_7H_7Cl_3N$	1,4930	1,2420
III	95,2	97/3	$C_8H_5Cl_4N$	1,5084	1,4107
IV	84,0	80—82/2,5	$C_7H_7Cl_3N$	1,4850	1,2140
V	56,8	91/4	$C_8H_8Cl_3N$	1,4870	1,2493
VI	50,0	93/3	$C_8H_8Cl_3N$	1,5290	1,2955
VII	62,5	87/5	$C_8H_4Cl_3N$	1,5160	1,3329
VIII	98,0	69—70/2	$C_7H_8Cl_3N$	1,5200	1,2906

Таблица

MR _D		Анализ, %							
найде- но	вычис- лено	найде-но				вычис-лено			
		C	H	Cl	N	C	H	Cl	N
55,19	53,59	26,92	1,65	65,90	5,75	26,92	1,49	66,85	5,27
48,69	48,49	39,90	3,58	50,50	6,49	39,57	3,77	50,12	6,58
49,22	48,73	31,73	2,53	59,90	5,94	30,90	2,14	60,90	6,02
49,92	48,47	38,82	3,69	50,80	7,29	39,52	3,76	50,11	6,54
45,67	44,23	36,50	3,00	52,97	7,20	36,27	3,02	53,60	7,05
53,45	50,90	41,80	3,79	46,55	7,01	42,76	3,57	47,43	6,23
44,52	43,39	36,56	2,23	52,00	7,03	36,63	2,04	53,87	7,12
49,58	49,01	39,61	3,13	50,58	6,20	39,95	2,95	50,59	6,65

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

II. ԴԻՆԵՆԵՐԻՆ ԵՎ ՆԵՆԵՆԵՐԻՆ ՏՐԻԶԼՈՐԱՑԵՏՈՆԻՏՐԻԼԻ ՄԻԱՑՈՒՄ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Կ. Լ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ տրիքլորքացախաթթվի նիտրիլը պղնձի մոնոքլորիդի ներկայությամբ ացետոնիտրիլի կամ մեթանոլի միջավայրում բավական սահուն միանում է զուգորդված դիեններին (քլորապրեն, 2,3-դիքլորքուտադիեն, իզոպրեն, բուտադիեն, պիպերիլեն և ցիկլոհեքսադիեն) և ենիններին (վինիլացետիլեն և իզոպրոպենիլացետիլեն), գոյացնելով քլոր պարունակող համապատասխան ալկենային և ալլենային թթուների նիտրիլներ:

Լ И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Уоллинг, Э. Хойзер, Орг. реакции, ИЛ, Москва 13, 103 (1966).
2. Ф. У. Стем, Дж. Х. Гаррис, Орг. реакции, ИЛ, Москва, 13, 170 (1966).
3. И. Б. Афанасьев, Г. И. Самохвалов, Усп. хим., 38, 687 (1969).
4. Մ. Օ. Բադանյան, Ա. Ն. Տեփանյան, Ա. Ա. Գևորգյան, Арм. хим. ж., 24, 498 (1971).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИДРОКСИЛ- И КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

III. СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЕ НАБУХАНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛ—МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

В. А. ДАНИЕЛЯН, В. Г. БАРХУДАРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван),
Ереванский политехнический институт

Поступило 3 VII 1970

Методом светорассеяния в трех растворителях определен средневесовой молекулярный вес привитого сополимера полидиметилвинилэтилкарбинол—метакриловая кислота, содержащего 54 вес. % привитых цепей. Измерением вязкости растворов изучено полиэлектролитное набухание сополимера в бинарных растворителях метанол—вода. Показано, что, вследствие двойной роли воды в исследованных системах (осадителя для поликарбинольного скелета и среды диссоциации для поликислотных ветвей), значения приведенных вязкостей растворов привитого сополимера в зависимости от состава бинарного растворителя проходят через экстремальные точки. Этому способствуют также разные качества воды и метанола как растворителей гомополимеров, составляющих привитый сополимер.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Поведение привитых сополимеров полиэлектролитного характера в растворах почти не изучено. Представлялось интересным исследование структуры и полиэлектролитных свойств привитого сополимера полидиметилвинилэтилкарбинол—метакриловая кислота, синтезированного разработанным нами способом [1]. Был исследован привитый сополимер (ПС), содержащий 54 вес. % полиметакриловой кислоты. Такое содержание ПМАК недостаточно для солюбилизации не растворимого в воде полидиметилвинилэтилкарбинольного (ПДМВЭК) скелета ПС, вследствие чего последний не растворяется в воде. Нами были найдены только три растворителя для ПС—метанол, этанол и диметилформамид.

Диссоциация и полиэлектролитное набухание отчетливо заметны лишь в бинарных смесях указанных растворителей с водой. В частности мы остановились на системе метанол—вода; при этом верхний предел содержания воды ограничивается составом бинарной смеси, при котором ПС осаждается. Зависимость приведенных оптических и гидродинамических параметров растворов ПС в безводных растворителях линейна. Это позволило нам измерением света, рассеянного растворами ПС в указанных трех растворителях, определить истинный средневесо-

вой молекулярный вес $\overline{M}_w$ ПС на основе экспериментальных, кажущихся величин $\overline{M}_{w \text{ каж.}}$. Согласно теории рассеяния света растворами сополимеров [2]

$$\overline{M}_{w \text{ каж.}} = \overline{M}_w + 2P \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0} + Q \left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0} \right)^2,$$

где ν_A , ν_B и ν_0 — инкременты показателя преломления $\frac{\partial n}{\partial c}$ соответственно гомополимеров, мономеров А, В и сополимера данного состава в данном растворителе. P и Q являются мерой дисперсности сополимера по массе или композиции.

Измеренные значения ν_A (ПДМВЭК), ν_B (ПМАК), ν_0 и соответственно вычисленные величины $\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0} \right)$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Рефрактометрические данные привитого сополимера
в разных растворителях

Растворитель	n_D^{20}	ν_A	ν_B	ν_0	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu_0}$
Метанол	1,32801	0,175	0,213	0,1954	-0,1945
Этанол	1,36278	0,157	0,133	0,1440	0,1667
Диметилформамид	1,42922	0,085	0,071	0,0766	0,1432

При измерении светорассеяния методом асимметрии в растворителях, в которых полиэлектролитные эффекты (ПЭ) не проявляются, в нашем случае с хорошей аппроксимацией могут быть применены табулированные для клубков факторы внутренней интерференции P_{90}^{-1} .

В таблице 2 приведены вычисленные по данным таблицы 1 константы Дебая K для различных растворителей (при длине волны падающего света 436 $m\mu$), измеренные отношения $(KC/R_{90})_{c \rightarrow 0}$, характеристические асимметрии $[Z]$, а также значения P_{90}^{-1} и $\overline{M}_{w \text{ каж.}}$.

Таблица 2

Светодисперсионные параметры привитого сополимера
в разных растворителях

Растворитель	$K \cdot 10^7$	$\left(\frac{KC}{R_{90}} \right)_{c \rightarrow 0}$	$[Z]$	P_{90}^{-1}	$\overline{M}_{w \text{ каж.}} \cdot 10^{-6}$
Метанол	6,13	$0,20 \cdot 10^{-5}$	2,02	1,840	0,93
Этанол	3,58	$0,158 \cdot 10^{-5}$	1,84	1,642	1,04
Диметилформамид	0,99	$0,176 \cdot 10^{-5}$	1,95	1,785	1,01

Совместным решением трех уравнений $\bar{M}_{w \text{ каж.}} = f\left(\frac{v_A - v_B}{v_0}\right)$ были получены значения $\bar{M}_w = 0,887 \cdot 10^6$, $P = 0,2 \cdot 10^6$ и $Q = 3,31 \cdot 10^6 \cdot \bar{M}_w$ для ПДМВЭК (скелета прививки), измеренный двойной экстраполяцией по Зимму, составлял $2,56 \cdot 10^5$.

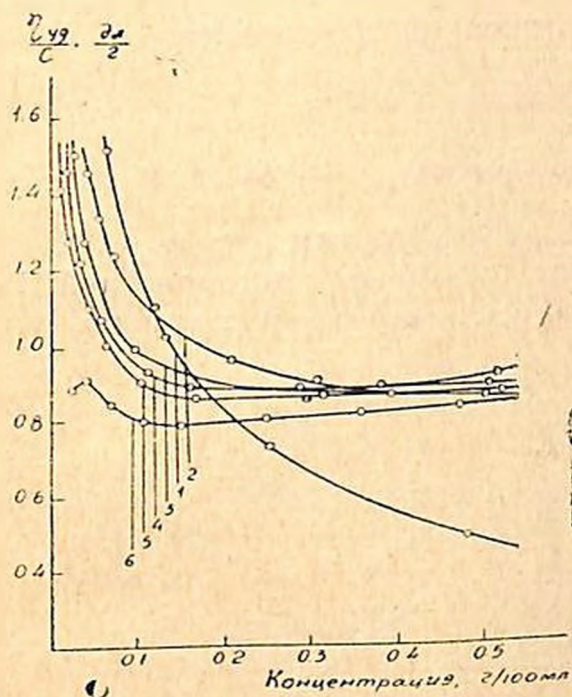


Рис. 1. Зависимость $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ для ПМАК при объемных процентах воды в смесях метанол—вода: 1 — 100; 2 — 41; 3 — 23,1; 4 — 16,8; 5 — 9,1; 6 — 0.

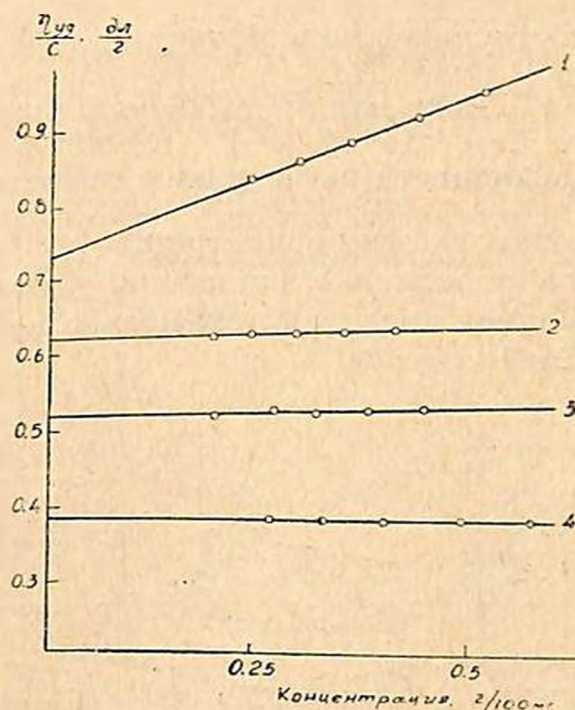


Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ для ПДМВЭК при объемных процентах воды в смесях метанол—вода: 1 — 0; 2 — 9,1 и 10,7; 3 — 23,1; 4 — 28,6.

В литературе имеются данные по поведению неполиэлектrolитных сополимеров в смешанных растворителях [3—6]. Для изучения полнэлектrolитного набухания ПС прежде всего необходимо было изучить гидродинамическое поведение составных гомополимеров ПДМВЭК и ПМАК в метаноле, воде и в их разных смесях. При этом необходимо оценить растворитель с термодинамической стороны («качество» растворителя) и с точки зрения возбуждения электростатических сил вдоль полиэлектrolитных цепей (диссоциация). При этом разбавление растворов смешанными растворителями метанол—вода постоянного состава в пределах одного опыта обеспечивало проявление ПЭ только за счет «разрежения» облака противоионов. Рисунок 1 показывает, что с термодинамической точки зрения метанол для ПМАК лучший растворитель, чем вода. Несмотря на явно выраженный ПЭ в воде, лишь при концентрациях меньше 0,2 г/100 мл вязкость водных растворов больше вязкости метанольных растворов.

Как и следовало ожидать, введение воды в растворы ПДМВЭК в метаноле закономерно уменьшает вязкость вследствие ухудшения растворителя и сворачивания клубков макромолекул ПДМВЭК (рис. 2).

При изучении вязкостей растворов ПС ярко выражается двойная роль воды в смесях метанол—вода, где вода, с одной стороны, уменьшает вязкость сворачиванием ПДМВЭК-ного скелета, с другой, увеличивает вязкость вследствие ПЭ. Эти конкурентные факторы, приводят к прохождению вязкости через экстремальные значения в узком интервале соотношений вода—метанол. Другим следствием является неприменимость уравнения Фуюсса и нарушение линейной зависимости $\frac{C}{\eta_{уд}}$ от $C^{1/2}$ даже для явно ПЭ участков графиков на рисунке 3. Для большей наглядности на рисунке 4 приведена зависимость $\frac{\eta_{уд}}{C}$ от состава растворителя при концентрации ПС 0,4 г/100 мл (по данным рис. 3). Уверенное подавление ионизации подкислением бинарных растворителей 1*н* соляной кислотой показывает, как ожидалось, выпрямление кривых (кр. 12 и 13 рис. 3).

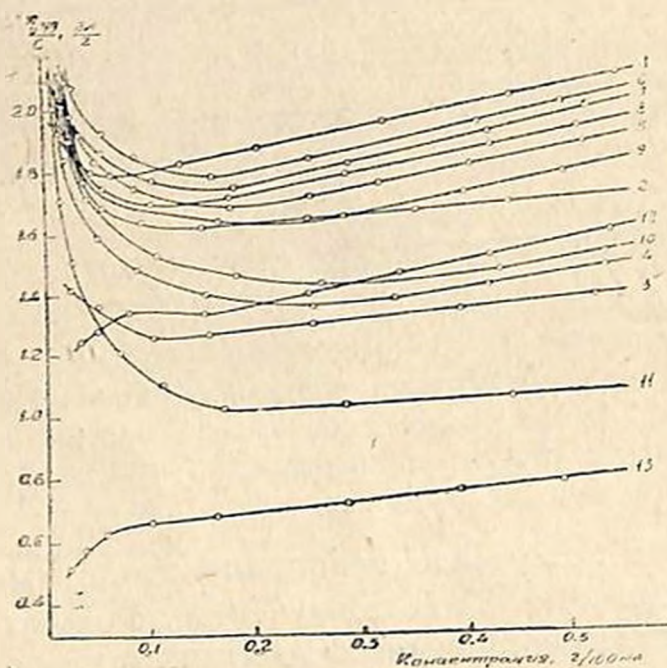


Рис. 3. Зависимость $\eta_{уд}/C = f(C)$ для привитого сополимера при объемных процентах воды в смесях метанол—вода: 1 — 0; 2 — 4,75; 3 — 9,1; 4 — 9,5; 5 — 9,9; 6 — 10,7; 7 — 13; 8 — 16,8; 9 — 23,1; 10 — 28,6; 11 — 35,4; 12 — 28,6 (1*н* HCl); 13 — 33,2 (1*н* HCl).

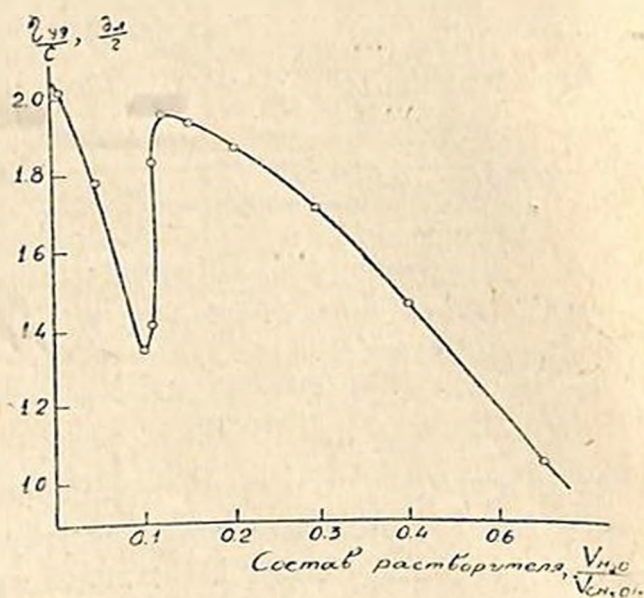


Рис. 4. Зависимость $\eta_{уд}/C$ от состава бинарного растворителя метанол—вода при концентрации привитого сополимера 0,4 г/100 мл.

Конечно было бы желательно непосредственно определить размеры макромолекул ПС в смешанных растворителях оценкой радиуса инерции. Такая попытка сделана Орофино и Флори [7] для определения изменения радиуса инерции ПМАК в водных растворах в присутствии солей при разных ионных силах по угловой зависимости рассеянного света на графиках двойной экстраполяции к координатам $\left(\frac{KC}{R_0}\right)_{c \rightarrow 0}$.

$= f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2}\right)$. Однако при малых ионных силах отклонения от линейности настолько значительны, что экстраполяция становится очень неопределенной и данные трудно интерпретируются.

В нашем случае возможность такой, хотя бы приближенной оценки размеров исключается, по крайней мере, по трем причинам: а) обязательное применение бинарного растворителя представляет большие теоретические и экспериментальные трудности [8]; б) в разных бинарных смесях радиусы инерции получаются кажущимися, как и отрезки $1/M_w$ на основе которых они вычисляются; в) уверенная экстраполяция к нулевому углу требует применения больших ионных сил растворов, параллельно которым погашается вклад ПЭ набухания в изменении размеров макромолекул.

Экспериментальная часть

Синтезированный указанным в [1] способом ПС дважды осаждался в 10-кратном объеме воды, промывался водой на стеклянном фильтре и высушивался до постоянного веса.

Вязкости растворов определялись вискозиметром типа Уббелюде при 20°. Для измерения инкрементов показателей преломления (на рефрактометре ИРФ-23) использовались растворители одинаковых партий. Использованная посуда, а также кюветы для светорассеяния обеспыливались конденсацией паров растворителей, а последние очищались и обеспыливались перегонкой. Растворы полимеров отфильтровывались через стеклянные фильтры Шотта № 5. Чистота растворителей проверялась отсутствием асимметрии индикатрисы светорассеяния под углами 45 и 135°. Измерение светорассеяния растворов производилось фотоэлектрическим нефелометром ФПС-1 конструкции ЦКБ АН СССР.

ՀԻՊՐՈԲՍԻԼ ԵՎ ԿԱՐԲՈԲՍԻԼ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՎ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԳՏՆՎՈՂ
ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

III. ՊՈԼԻՄԵՐԵԼԵԿԹՐԵԼԵՆԻԿԱՐԲՈՆ-ՄԵՏԱԿՐԻԱԹՅՈՒ ՊԱՏՎԱՏՎԱԾ ՀԱՄԱՏԵՂ
ՊՈԼԻՄԵՐ ԼՈՒՍԱՑՐՈՒՄԸ ԵՎ ՊՈԼԵԼԵԿՏՐԱԼԻՏԱՅԻՆ ՈՒՌՉՈՒՄԸ

Վ. Հ. ԳԱՆԻՍՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐԽՈՒԴԱՐՅԱՆ Ե Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ս. մ փ ո փ ո լ մ

Ըստ Բենուայի տեսության պատվաստված համատեղ պոլիմերի թվացող միջին կշռային մոլեկուլային կշիռները որոշվել են լուսացրման եղանակով, երբ լուծիչներում (մեթանոլ, էթանոլ, դիմեթիլֆորմամիդ): Այդ տվյալների հիման վրա որոշվել է համատեղ պոլիմերի միջին կշռային մոլեկուլային կշիռը: Մեթանոլ-ջուր երկապի խառնուրդներում, որոնց մեջ մակրոմոլեկուլների չափսերը փոփոխվում են՝ կախված այդ խառնուրդների կազմից, մաժուցիկու-

թյան շափման միջոցով ուսումնասիրված է նաև պատվաստված համատեղ պոլիմերի պոլիէլեկտրալիտային ուղղումը:

Գտնվել է, որ ջրի երկակի դերի հեռեանքով (նստեցուցիչ՝ պոլիկարբինոլային կմախքի համար և դիսոցման միջավայր՝ պոլիթթվային ճյուղերի համար), կախված երկակի լուծիչի կազմից, համատեղ պոլիմերի բերված մածուցիկություններն անցնում են էքստրեմալ արժեքների վրայով:

Քննարկվում են նաև պոլիէլեկտրալիտային բաղադրիչ պարունակող համատեղ պոլիմերի շափսերի որոշման հետ կապված մի քանի հարցեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 905 (1970).
2. W. Bushuk, H. Benoit, C. r., 246, 3167 (1958); Can. J. Chem., 36, 1616 (1958).
3. J. Gallot, M. Leng, H. Benoit, P. Rempp, J. chem. phys., 59, 1093 (1962).
4. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, J. chim. phys., 62, 821 (1965).
5. D. Froelich, H. Benoit, Makromolek. Chem., 92, 224 (1966).
6. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 4, 116 (1962).
7. T. A. Orofino, P. J. Flory, J. Phys. Chem., 63, 283 (1959).
8. E. F. Casassa, H. Eisenberg, J. Phys. Chem., 64, 753 (1960).

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

ЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ О-α-АЛКОКСИ-β,β,β-ТРИХЛОРЭТИЛГЛИКОЛЕВЫХ КИСЛОТ

В. В. ДОВЛАТЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 22 XII 1970

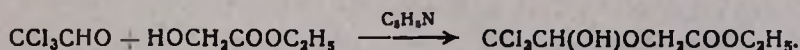
Этиловый эфир гликолевой кислоты с хлоралем в присутствии каталитических количеств пиридина образует карбэтоксиметилполуацеталь хлорала.

Продукт хлорирования последнего со спиртами претерпевает реакцию перэтерификации с образованием этиловых эфиров О-α,β,β,β-тетрахлорэтилгликолевой кислоты.

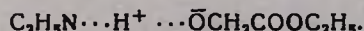
Между тем, α,β,β,β-тетрахлорэтилалкилэфиры реагируют с этиловым эфиром гликолевой кислоты с образованием этиловых эфиров О-α-алкокси-β,β,β-трихлорэтилгликолевых кислот.

Табл. 1, библиографические ссылки 4.

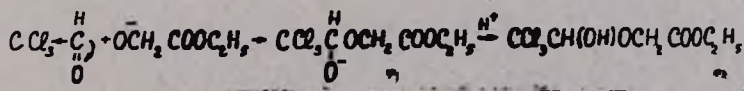
Согласно нашим предыдущим опытам, хлораль с циангидринами альдегидов и кетонов, а также с ацетиленовыми диолами образует соответствующие неустойчивые полуацетали, которые при вакуум-перегонке разлагаются с превращением в исходные продукты [1]. Было интересно изучить взаимодействие хлорала с этиловым эфиром гликолевой кислоты. Опыты показали, что ожидаемый при этом карбэтоксиметилполуацеталь хлорала может быть получен с удовлетворительными выходами только в присутствии каталитических количеств пиридина:



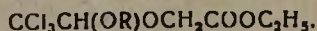
Полученный полуацеталь, в противоположность полуацеталам, содержащим циангруппу или тройную связь, при вакуум-перегонке устойчив. Каталитическое действие пиридина, по-видимому, обусловлено возникновением водородной связи между пиридином и этиловым эфиром гликолевой кислоты:



В полученном таким образом активированном комплексе поляризация связи Н-О усилена, что способствует нуклеофильному присоединению к хлоралу по схеме:

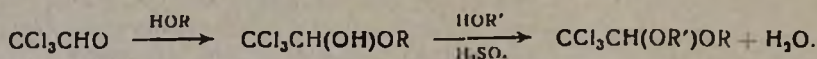


С целью получения соединений с гербицидной активностью нами изучалась возможность синтеза на основе полученного полуацетата этиловых эфиров α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот:

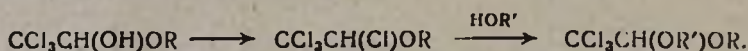


которые, ввиду структурного родства с ранее синтезированными этиловыми эфирами О- α -N-ацетиламино- β,β,β -трихлорэтилгликолевой кислоты [2], могли представлять определенный интерес в качестве гербицидов.

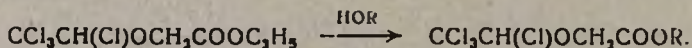
Поскольку намеченные соединения являются полными смешанными ацетатами хлорала, нами были предприняты попытки применить описанные в литературе способы их получения. Согласно одному из известных способов [3], указанные соединения образуются каталитической этерификацией полуацеталей хлорала по схеме:



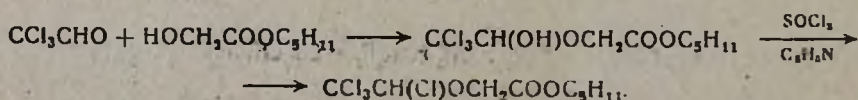
По второму способу полуацетали хлорала превращают в соответствующие хлориды, переходящие в полные ацетали при нагревании со спиртами при высокой температуре:



Нами установлено, что первая из приведенных выше схем неприменима для синтеза этиловых эфиров α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот. Детально был изучен второй путь синтеза. Было установлено, что исходный полуацеталь под действием хлористого тионила и пиридина гладко превращается в этиловый эфир α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты, который со спиртами не образует намеченных продуктов. Как показали опыты, при указанном взаимодействии не выделяется хлористый водород. Поэтому продукты реакции отличаются сравнительно высоким содержанием хлора. Вместе с тем, по своим физико-химическим константам полученные соединения резко отличаются от исходных веществ. Эти данные навели на мысль, что исходный этиловый эфир О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты под действием спиртов претерпевает переэтерификацию, что приводит к получению алкиловых эфиров О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты:

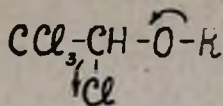
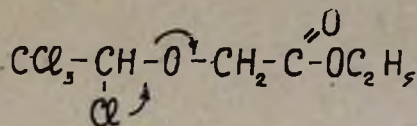


Кроме хороших аналитических данных и M_{R_D} , строение этих эфиров было подтверждено встречным синтезом на примере амилового эфира α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты по схеме:

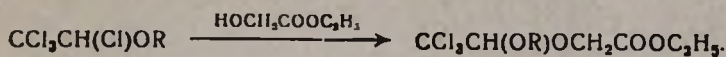


Результаты этих опытов указывают на то, что атом хлора в этиловом эфире О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты менее подвижен, чем в α,β,β,β -тетрахлорэтилалкилэфирах.

Это различие следует, по-видимому, объяснить уменьшением поляризации связи С—Сl в этиловом эфире α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты по причине электроотрицательной индукции карбонила карбэтоксильной группы и ослаблением той же связи в α,β,β,β -тетрахлорэтилалкилэфирах под действием электроположительной индукции алкильного радикала:



Исходя из этих соображений, справедливо было полагать, что α,β,β,β -тетрахлорэтилалкилэфиры с этиловым эфиром гликолевой кислоты будут реагировать легче, чем этиловый эфир О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты. Действительно, в первом случае реакция протекает очень бурно, с выделением хлористого водорода и приводит к получению этиловых эфиров О-алкокси- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот с низкими выходами:



Экспериментальная часть

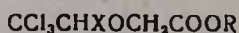
Карбэтоксиметилполуацеталь хлораля. Смесь 6,8 г (0,046 моля) хлораля, 4,8 г (0,046 моля) этилового эфира гликолевой кислоты с т. кип. 152°/680 мм и 0,2 г пиридина нагревают на водяной бане в течение 5 часов и оставляют на ночь. На следующий день продукт реакции перегоняют и получают 7,8 г (67,8%) карбэтоксиметилполуацетала хлораля с т. кип. 51°/3 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 1,3970. Найдено %: Cl 42,11. $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_4$. Вычислено %: Cl 42,36. В ИК спектре соединения найдены полосы поглощения, характерные для следующих групп: $\nu_{\text{C=O}}$ 1044, 1056, 1107, $\nu_{\text{C-OH}}$ 1256, $\nu_{\text{C=O}}$ 1720 cm^{-1} .

Этиловый эфир О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты. К 13,8 г (0,054 моля) карбэтоксиметилполуацетала хлораля в 25 мл абсолютно-го бензола при перемешивании и охлаждении по каплям приливают 9,3 г (0,078 моля) хлористого тионила в 10 мл абсолютного бензола. Продолжают перемешивание и через 10 минут прибавляют 6,21 г (0,078 моля) пиридина. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения сернистого газа (4 часа), затем к смеси приливают охлажденную воду, экстрагируют эфиром и эфирный экстракт высушивают над серноокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняют и получают 9,7 г (65,5%) этилового эфира

О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты с т. кип. $127^\circ/4$ мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,4553. Найдено %: Cl 52,80. $C_6H_5Cl_4O_3$. Вычислено %: Cl 52,59.

Алкиловые эфиры О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты. Смесь 27 г (0,1 моля) этилового эфира α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты и 0,2 моля алкилового спирта нагревают при 150° в течение 15 часов. По окончании реакции содержимое колбы перегоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы полученных алкиловых эфиров О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты приведены в таблице. Чистота препаратов проверена хроматографированием на окиси алюминия второй степени активности: подвижная фаза — ацетон—петролейный эфир, 1:5, проявление йодом, значение R_f в пределах 0,86—0,899.

Таблица



R	X	Молекулярная формула	Т. кип., °С/мм	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Анализ Cl, %	
							найденно	вычислено
C_2H_5	Cl	$C_7H_{10}Cl_4O_3$	147/5	69,4	1,4810	1,4120	50,36	50,00
изо- C_3H_7	Cl	$C_7H_{10}Cl_4O_3$	133/5	75,8	1,4790	1,4075	50,21	50,00
C_4H_9	Cl	$C_9H_{12}Cl_4O_3$	148/1	84,6	1,4770	1,3650	47,23	47,65
C_5H_{11}	Cl	$C_9H_{14}Cl_4O_3$	163/2	76,0	1,4764	1,3260	45,81	45,50
изо- C_5H_{11}	Cl	$C_9H_{14}Cl_4O_3$	156/2	70,0	1,4760	1,3230	45,30	45,50
γ -Cl крот.	Cl	$C_8H_9Cl_5O_3$	163—165/4	60,0	—	—	53,12	53,70
C_2H_5	C_2H_5	$C_8H_{13}Cl_3O_4$	137/2	38,1	1,4650	1,3012	37,92	38,10
C_3H_7	C_3H_7	$C_9H_{15}Cl_3O_4$	148/2	34,0	1,4630	1,2674	36,01	36,28
C_4H_9	C_4H_9	$C_{10}H_{17}Cl_3O_4$	159/2	35,8	1,4620	1,2320	34,26	34,63
C_5H_{11}	изо- C_5H_{11}	$C_{11}H_{19}Cl_3O_4$	166/3	41,2	1,4600	1,1982	32,85	33,12

Этиловые эфиры О- α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот. Смесь 10,4 г (0,1 моля) этилового эфира гликолевой кислоты и 0,1 моля α,β,β,β -тетрахлорэтилалкилэфира при перемешивании нагревают при 145 — 150° в течение 16 часов, после чего продукт реакции перегоняют в вакууме и получают этиловые эфиры О- α -алкокси- β,β,β -трихлорэтилгликолевых кислот, выходы и физико-химические константы которых приведены в таблице.

Амиловый эфир α -окси- β,β,β -трихлорэтилгликолевой кислоты. Смесь 8,0 г (0,054 моля) амилового эфира гликолевой кислоты, 8,1 г (0,054 моля) хлораля и 0,2 г пиридина нагревают на водяной бане в течение 5 часов и оставляют на ночь. На следующий день продукт реакции перегоняют в вакууме и получают 9,7 г (63,8%) амилового эфира α -окси- β,β,β -трихлорэтилгликолевой кислоты с т. кип. $84^\circ/7$ мм;

n_D^{20} 1,440, d_4^{20} 1,1694. Найдено %: Cl 35,93. $C_9H_{15}Cl_3O_4$. Вычислено %: Cl 36,28.

Амиловый эфир α,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты. К 13 г (0,046 моля) этилового эфира α -окси- β,β,β -трихлорэтилгликолевой кислоты в 25 мл абсолютного бензола при перемешивании и охлаждении по каплям приливают 6,66 г (0,056 моля) хлористого тионила в 10 мл абсолютного бензола. Продолжают перемешивание и через 10 минут прибавляют 4,45 г (0,056 моля) пиридина. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения сернистого газа, затем к смеси приливают охлажденную воду, экстрагируют эфиром и высушивают над серноокислым магнием. После удаления растворителя остаток перегоняют и получают 9 г (81,7%) амилового эфира α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты с т. кип. 165°/7 мм; n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 1,3220. Найдено %: Cl 45,18. $C_9H_{14}Cl_4O_3$. Вычислено %: Cl 45,51.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Օ- α -ԱԼԿՈԲՍԻ- β,β,β -ՏՐԻԽԼՈՐԷԹԻԼԳԼԻԿՈԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱՋՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ գլիկոլաթթվի էթիլային էսթերը պիրիդինի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ քլորալի հետ առաջացնում է քլորալի կարբէթօքսիմեթիլիկիտացետալ: Վերջինիս քլորման պրոդուկտն ալկահոլների հետ փոխազդելիս ենթարկվում է վերաէսթերացման, առաջացնելով Օ- α,β,β,β -տետրաքլորէթիլգլիկոլաթթվի ալկիլային էսթերներ, մինչդեռ α,β,β,β -տետրաքլորէթիլալկիլէթերները գլիկոլաթթվի էթիլային էսթերի հետ ռեակցիայի մեջ մտնելիս առաջացնում են Օ- α -ալկօքսի- β,β -տրիքլորէթիլգլիկոլաթթուների էթիլային էսթերներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Д. А. Жостанян, Арм. хим. ж., 22, 596 (1969).
2. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 21, 842 (1968).
3. Ш. Мамедов, Г. Лернер, ЖОХ, 32, 403 (1962).

ХИМИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

ЛХХХІХ. СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛ- -Δ^{3,4}-ДИГИДРОФУРАН-3-ЭТИНИЛАЛКИЛКАРБИНОЛОВ

С. А. ВАРТАНЯН, Э. Л. АСОЯН и В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

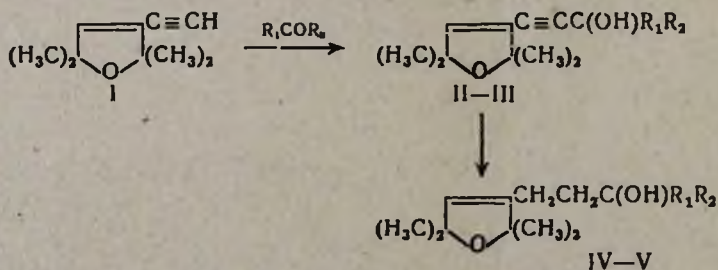
Поступило 15 VII 1970

Конденсацией 2,2,5,5-тетраметил-Δ^{3,4}-дигидрофуран-3-ацетилен (I) с масляным альдегидом и метилэтилкетонотом получены соответствующие винилацетиленовые карбинолы II, III. Изомеризацией последних синтезированы дивинилкетоны VI, VII, взаимодействием которых с алкиламинами и сероводородом получены 4-пиперидоны X, XI, XII и тиопираноны XIII, XIV.

Библ. ссылок 3.

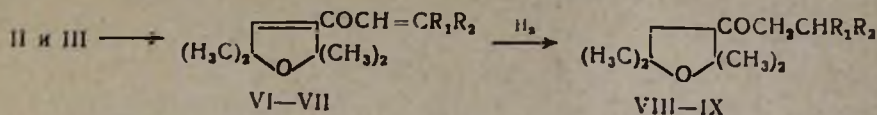
В продолжение исследований по синтезу разнообразных гетероциклических соединений—физиологически активных веществ на базе производных ацетиленов, в настоящей статье приводятся результаты работы, посвященной превращениям ацетиленовых спиртов тетрагидрофуранового ряда.

Конденсацией ацетиленов с фуранидоном и последующей дегидратацией последнего с помощью хлорокиси фосфора в пиридине [1, 2] получен с хорошим выходом дигидрофуранилацетилен I. Конденсация магнийбромдигидрофуранилацетиленов с масляным альдегидом протекает гладко и приводит к получению карбинола II. Взаимодействием енина I с метилэтилкетонотом в присутствии порошкообразного едкого кали без растворителя получен ожидаемый винилацетиленовый карбинол III [3]. При гидрировании полученных спиртов в присутствии платинового катализатора поглощаются по три молекулы водорода и получаются соответствующие предельные карбинолы IV, V.



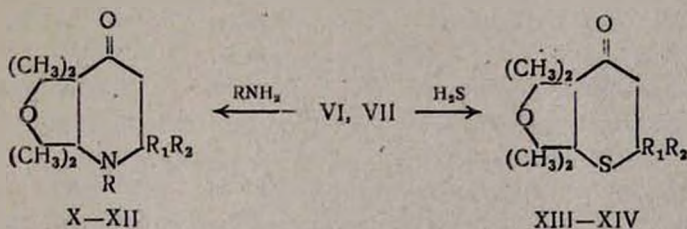
II, IV. R₁=H, R₂=C₃H₇; III, V. R₁=CH₃, R₂=C₂H₅.

Карбинолы II, III в водно-метанольном растворе в присутствии серной кислоты и сернокислой ртути при 80—90° подвергаются изомеризации с образованием дивинилкетонов VI, VII. Строение их подтверждено ИК спектром. Гидрированием дивинилкетонов получены соответствующие предельные кетоны VIII, IX.



VI, VIII. $\text{R}_1=\text{H}$; $\text{R}_2=\text{C}_3\text{H}_7$; VII, IX. $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$.

При взаимодействии дивинилкетонов VI, VII с водным раствором метил- и этиламинов получены N-алкилпиперидоны X, XI, XII. Нагреванием дивинилкетонов VI, VII в водно-метанольном растворе сероводорода, подкисленном серной кислотой, получены соответствующие тетрагидро-4-тиопираноны XIII, XIV. Установлено что N-алкилпиперидоны X, XI, XII и тетрагидро-4-тиопираноны XIII, XIV образуются в виде двух стереоизомеров.



X. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{C}_3\text{H}_7$; XI. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{C}_3\text{H}_7$;

XII. $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$; XIII. $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{C}_3\text{H}_7$; XIV. $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$.

Экспериментальная часть

Конденсация енина I с масляным альдегидом. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 12 г магниевых стружек и 60 г бромистого этила в 130 мл абсолютного эфира при комнатной температуре по каплям прибавлялся 21 г енина I. Содержимое колбы перемешивалось 3 часа. На следующий день смесь нагревалась в течение часа при кипении эфира, затем по каплям прибавлялось 30 г масляного альдегида при 20° в течение 5 часов. Смесь оставлялась на ночь, охлаждалась до -10° и гидролизовалась 150 мл 12%-ной соляной кислоты. Эфирный экстракт нейтрализовался раствором соды, промывался водой и высушивался сульфатом магния. После удаления эфира перегонялось 30 г (96,5%, при расчете на енин) карбинола II; т. кип. 125—128°/5 мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9414. M_{RD} найдено 67,28, вычислено 65,35. Найдено %: C 75,24; H 10,03. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Вычислено %: C 75,63; H 9,97.

Конденсация енина I с метилэтилкетон. К 15 г едкого кали при интенсивном перемешивании прибавлялось 24 г енина при 0°. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 1 час, затем нагревалась при 30° в течение часа, охлаждалась и при -4° к ней по каплям прибавлялось 32 г метилэтилкетона. После обычной обработки получен 31 г (87,0%) карбинола III; т. кип. 116°/7 мм; n_D^{20} 1,4840; d_4^{20} 0,9186. MR_D найдено 68,99, вычислено 65,35. Найдено %: С 76,01; Н 9,94. $C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 75,63; Н 9,97.

Гидрирование карбинола II. 4 г свежеперегнанного карбинола в 25 мл абсолютного этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 1,35 л вместо 1,29. Получено 3,5 г (85,1%) предельного карбинола IV; т. кип. 107—108°/3 мм; n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 0,9221. MR_D найдено 67,35, вычислено 67,82. Найдено %: С 73,61; Н 11,89. $C_{14}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 73,63; Н 12,35.

Гидрирование карбинола III. 3 г свежеперегнанного карбинола в 15 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,95 л вместо 0,97. Получено 2,5 г (81,0%) предельного карбинола V; т. кип. 91°/4,5 мм; n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 0,9003. MR_D найдено 67,88, вычислено 67,82. Найдено %: С 73,76; Н 12,20. $C_{14}H_{28}O_2$. Вычислено %: С 73,63; Н 12,35.

Изомеризация карбинола II. Смесь 30 г карбинола, 110 мл 10%-ного раствора серной кислоты, 80 мл метанола (прибавлялся до получения гомогенного раствора) и 0,05 г пирогаллола перемешивалась при 80° в течение 30 часов. При этом по порциям прибавлялось 8 г сернокислой ртути. После отгонки избытка метанола реакционный продукт экстрагировался эфиром, нейтрализовался раствором поташа, промывался водой и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира, перегналось 22 г (84,6%) дивинилкетона VI; т. кип. 99—102°/3,5 мм; n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 0,9398. MR_D найдено 65,84, вычислено 65,37. Найдено %: С 75,76; Н 10,10. $C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 75,63, Н 9,97. В ИК спектре обнаружены частоты карбонильной группы (1700 cm^{-1}),

O
||

С=С-связи, сопряженной с карбонильной группой ($-C=C-C-$, 1660 cm^{-1}), и сопряженной винильной группы ($-CH=CH-$, 1620 cm^{-1}). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 101° (из спирта). Найдено %: N 14,3. $C_{20}H_{28}N_4O_5$. Вычислено %: N 13,88. Обратно получено 4 г непрореагировавшего карбинола II; т. кип. 122—124°/5 мм; n_D^{20} 1,4825.

Изомеризация карбинола III. Смесь 30 г карбинола III, 120 мл 10%-ной серной кислоты, 75 мл метанола и 0,05 г пирогаллола перемешивалась при 80° в течение 35 часов; при этом по порциям прибавлялось 10 г сернокислой ртути. После обычной обработки получен 21 г (77,7%) дивинилкетона VII; т. кип. 103—104°/7 мм; n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 0,9099. MR_D найдено 69,52, вычислено 65,37. Найдено %: С 75,99;

Н 9,93. $C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 75,63; Н 9,97. В ИК спектре обнаружены частоты карбонильной группы ($1665-1670\text{ см}^{-1}$ сильное) и сопряженной двойной связи ($1620-1630\text{ см}^{-1}$). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 126° (из спирта). Найдено %: N 14,02. $C_{30}H_{28}N_4O_5$. Вычислено %: N 13,88. Обратно получено 3 г исходного карбинола III; т. кип. $125-128^\circ/5\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4880.

Гидрирование дивинилкетона VI. 2,5 г свежеперегнанного кетона VI в растворе 15 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,60 л вместо 0,58. Получено 1,5 г (58,9%) предельного кетона VIII; т. кип. $120-122^\circ/10\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4540; d_4^{20} 0,9141. MR_D найдено 66,39, вычислено 66,30. Найдено %: С 74,38; Н 11,90. $C_{14}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 74,29; Н 11,58.

Гидрирование дивинилкетона VII. 3 г дивинилкетона VII в 20 мл этанола гидрировалось в присутствии Pt-катализатора. Водорода поглотилось 0,68 л вместо 0,65. Получено 2,2 г (71,8%) кетона IX; т. кип. $87^\circ/7\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 0,9095. MR_D найдено 65,86, вычислено 66,30. Найдено %: С 74,10; Н 11,50. $C_{14}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 74,29; Н 11,58.

Взаимодействие метиламина с дивинилкетонами VI. Смесь 10 г кетона VI, 45 мл 25%-ного водного раствора метиламина, 20 мл этилового спирта и 0,05 г пирогаллола нагревалась при $80-85^\circ$ в течение 56 часов в запаянной ампуле. После обычной обработки получено 3,6 г (48,6%) смеси продуктов. При вторичной перегонке выделены:

I. Фракция, 1,5 г (41,6%), N-метилпиперидон (X); т. кип. $112^\circ/10\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,9281. MR_D найдено 75,30, вычислено 72,66. Найдено %: N 5,28. $C_{15}H_{27}NO_2$. Вычислено %: N 5,53. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 188° (из спирта). Найдено %: N 16,38. $C_{21}H_{31}N_5O_5$. Вычислено %: N 16,16. Пикрат, т. пл. 174° (из спирта). Найдено %: N 12,04. $C_{21}H_{30}N_4O_9$. Вычислено %: N 11,61.

II. Фракция, 1,2 г (33,3%), смесь двух изомеров пиперидона X; т. кип. $115-132^\circ/10\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4720.

III. Фракция, 0,8 г (22,2%), другой изомер пиперидона X; т. кип. $133^\circ/10\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9928. MR_D найдено 72,77. Найдено %: N 5,96. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 199° (из спирта). Найдено %: N 16,20. Пикрат, т. пл. 196° (из спирта). Найдено %: N 11,99. Из нейтрального экстракта перегнано 3,5 г исходного кетона VI; т. кип. $116^\circ/7\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4800.

Взаимодействие этиламина с дивинилкетонами VI. Смесь 10 г кетона VI, 30 мл 25%-ного водного раствора этиламина, 40 мл этилового спирта и 0,05 г пирогаллола в запаянной ампуле нагревалась при $80-85^\circ$ в течение 42 часов. Обработка обычная. Получено 3,8 г (31,6%) смеси продуктов. При вторичной перегонке выделены:

I. Фракция, 0,8 г (21,0%), N-этилпиперидон (XI); т. кип. $70-71^\circ/5\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,9135. MR_D найдено 80,09, вычислено 77,18.

Найдено %: N 5,35. $C_{16}H_{23}NO_2$. Вычислено %: N 5,24. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 175—177° (из спирта). Найдено %: N 16,00. $C_{22}H_{23}N_3O_5$. Вычислено %: N 15,65.

II. Фракция, 1,2 г (31,5%), смесь двух изомеров пиперидона XI; т. кип. 72—110°/4 мм; n_D^{20} 1,4750.

III. Фракция, 1,3 г (34,2%), другой изомер N-этилпиперидона (XI); т. кип. 111—113°/4 мм; n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 0,9417. MR_D найдено 80,25. Найдено %: N 5,49. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 120—122° (из спирта). Найдено %: N 15,45.

Взаимодействие метиламина с дивинилкетона VII. Смесь 10 г кетона VII, 40 мл 25%-ного водного раствора метиламина, 40 мл этилового спирта и 0,05 г пирогаллола в запаянной ампуле нагревалась при 80—85° в течение 60 часов. Обработано обычным способом. Получено 3,4 г (30,5%) смеси продуктов. При вторичной перегонке выделены:

I. Фракция, 0,8 г (23,5%), N-метилпиперидон (XII); т. кип. 86°/10 мм; n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 0,9401. MR_D найдено 73,54, вычислено 72,66. Найдено %: N 5,89. $C_{15}H_{21}NO_2$. Вычислено %: N 5,53. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 103—105° (из спирта). Найдено %: N 16,01. $C_{21}H_{21}N_3O_5$. Вычислено %: N 16,16. Пикрат не образовался.

II. Фракция, 1,4 г (41,1%), смесь двух изомеров пиперидона XII; т. кип. 88—115°/8 мм; n_D^{20} 1,4650.

III. Фракция, 1,1 г (32,3%), представляет другой изомер пиперидона XII; т. кип. 116°/8 мм; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 0,9734. MR_D найдено 73,68. Найдено %: N 5,68. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 126—127° (из спирта). Найдено %: N 16,21. Пикрат т. пл. 118—119° (из спирта). Найдено %: N 11,53. $C_{21}H_{20}N_4O_5$. Вычислено %: N 11,61.

Взаимодействие дивинилкетона VI с сероводородом. Смесь 12 г дивинилкетона VI в 150 мл 90%-ного раствора метанола, 9,8 г серной кислоты и 0,05 г пирогаллола, насыщенная сероводородом, нагревалась в запаянной ампуле в течение 44 часов на кипящей водяной бане. После соответствующей обработки получено 9,2 г (66,4%) тиокетона XIII в виде двух изомеров.

I. Фракция, 1,3 г (14,1%), тиокетон XIII; т. кип. 110—111°/3 мм; n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 0,9716. MR_D найдено 74,80, вычислено 72,02. Найдено %: S 12,30; $C_{14}H_{24}O_2S$. Вычислено %: S 12,50. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 175—176° (из спирта). Найдено %: N 13,22; S 7,82. $C_{20}H_{28}N_4O_2S$. Вычислено %: N 12,84; S 7,35.

II. Фракция, 2,5 г (27,1%), смесь двух изомеров тиокетона XIII; т. кип. 115—131°/3 мм; n_D^{20} 1,4930.

III. Фракция, 0,4 г (58,7%), представляет собой другой изомер тиокетона XIII; т. кип. 132°/3 мм; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,0390. MR_D найдено 72,60. Найдено %: S 12,20. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 191—192°. Найдено %: N 12,52; S 7,05.

Взаимодействие дивинилкетона VII с сероводородом. Опыт со смесью 10 г дивинилкетона VII в 150 мл 90%-ного водного раствора метанола, 9,8 г серной кислоты и 0,05 г пирогаллола, насыщенной сероводородом, проводился аналогично с нагреванием в течение 50 часов; получено 4,7 г (40,7%) тиокетона XIV в виде двух изомеров:

I. 1,7 г (36,1%), тиопиран-4-он (XIV). т. кип. 116—118°/6 мм; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 0,9866. M_{RD} найдено 75,66, вычислено 72,02. Найдено %: S 12,29. $C_{14}H_{24}O_2S$. Вычислено %: S 12,50, 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 116—118° (из спирта). Найдено %: N 13,33; S 7,68. $C_{13}H_{18}N_4O_2S$. Вычислено %: N 12,84; S 7,35.

II. 1,9 г (40,4%), смесь двух изомеров, т. кип. 118—126°/6 мм; n_D^{20} 1,5020.

III. 1,1 г (23,4%), другой изомер тиопиран-4-она (XIV); т. кип. 126—128°/6 мм; n_D^{20} 1,5120; d_4^{20} 1,0240. M_{RD} найдено 75,10. Найдено %: S 12,85. 2,4-Динитрофенилгидразон не образовался.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱ

LXXXIX. 2,2,5,5-ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼ-ՎՅԱ-ԴԻՀԻԴՐՈՖԻՐԱՆ-3-ԷԹԻՆԵԼԱԿԵԼԿԱՐԻՆՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Է. Լ. ԱՍՈՅԱՆ և Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

2,2,5,5-Տետրամեթիլ-ՎՅԱ-դիհիդրոֆուրանիլ-3-ացետիլենը կոնդենսված է պրոպիլալդեհիդի և մեթիլէթիլկետոնի հետ. ստացված են համապատասխան կարբինոլները II, III: Վերջինների իզոմերացմամբ առաջացել են դիվինիլկետոններ VI, VII, որոնք առաջնային ամինների և ծծմբաջրածնի հետ փոխադրելով գոյացրել են 4-պիպերիդոններ X—XII և տետրահիդրոթիոպիրան-4-ոններ XIII, XIV:

Սինթեզված բոլոր չհազեցած միացությունների հիդրմամբ ստացվել են համապատասխան հազեցած միացությունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатьян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 577 (1961).
2. С. А. Вартамян, Э. Л. Асоян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж., 22, 414 (1969).
3. С. А. Вартамян, Ш. Л. Шагбатьян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 95 (1964).

ХИМИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XXV. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ 2-ОКСО- И 2-ТИОТЕТРАГИДРОПИРИМИДИНОВ

Р. М. ХАЧАТРЯН, С. К. ПИРЕНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 26 III 1970

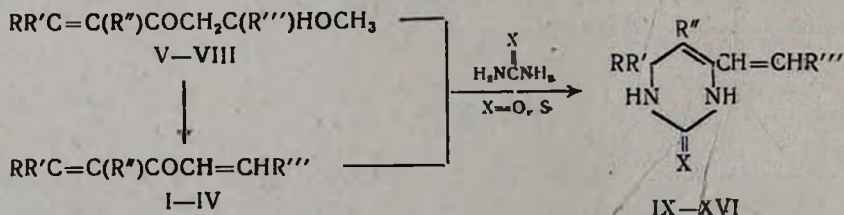
Дивинилкетоны I—IV и метоксидивинилкетоны V—VIII с мочевиной или тиомочевиной в присутствии сухого хлористого водорода при 120—130° образуют 2-оксо- и 2-тиотетрагидропиримидины (IX—XVI), соответственно. Строение полученных соединений подтверждается ИК спектрами и некоторыми химическими превращениями.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Ранее нами было установлено, что изотиоцианкетоны [1] взаимодействуют с аммиаком и первичными аминами, образуя тетрагидро- и гексагидропиримидинтионы-2 [2].

Показано также, что взаимодействие мочевины с β,β-диметил-, β,β-диметилвинил-β'-метоксиэтил-, β,β-диметил-β'-диметиламиноэтилвинилкетонами и 2,2-диметилтетрагидропиран-4-оном в присутствии сухого хлористого водорода при 60—70° приводит к 4,4-диметил-2,8-диоксо-1,3,7,9-тетраазаспиронану [3].

В настоящей работе приводятся данные о взаимодействии дивинилкетонов I—IV и соответствующих метоксидивинилкетонов V—VIII с мочевиной и тиомочевиной в присутствии сухого хлористого водорода при 120—130°. При этом получают 4,4-замещенные 2-оксо- и 2-тиотетрагидропиримидины (IX—XVI).



- I, V, R=R'=CH₃, R''=R'''=H; II, VI, R=CH₃, R'=C₂H₅, R''=R'''=H;
 III, VII, R и R' пентаметилен, R''=R'''=H; IV, VIII, R=H, R'=R''=R'''=CH₃;
 IX, R=R'=CH₃, R''=R'''=H, X=O; X, R=R'=CH₃, R''=R'''=H, X=S;
 XI, R=CH₃, R'=C₂H₅, R''=R'''=H, X=O; XII, R=CH₃, R'=C₂H₅, R''=R'''=H,
 X=S; XIII, R и R' пентаметилен, R''=R'''=H, X=O; XIV, R и R' пентаметилен,
 R''=R'''=H; X=S; XV, R=H, R'=R''=R'''=CH₃, X=O; XVI, R=H,
 R'=R''=R'''=CH₃, X=S.

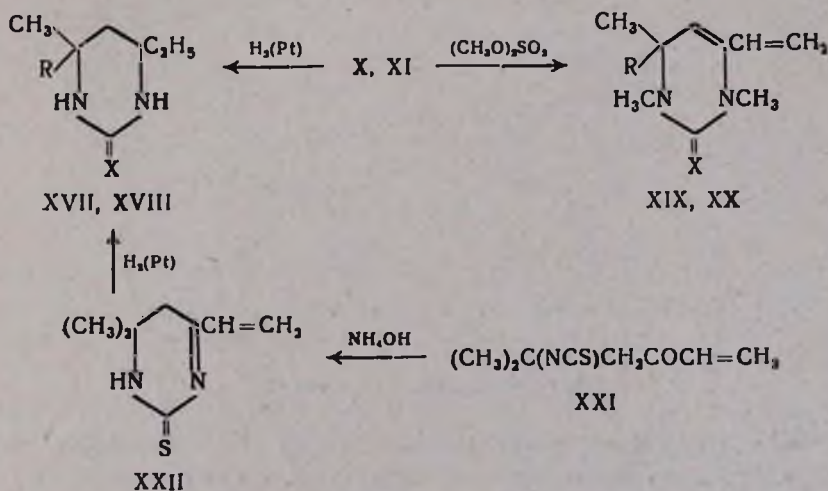
Исходя из существующих данных [4,5], не исключается также образование 2-иминотетрагидро-1,3-тиазингидрохлорида, претерпевавшего в условиях опыта внутримолекулярную перегруппировку с образованием соответствующих 2-тиотетрагидропиримидинов. Эти соображения еще не окончательны и для своего подтверждения требуют дополнительных исследований.

Нами установлено, что в условиях реакции происходит отщепление метанола от метоксикетонов V—VIII с образованием дивинилкетонов I—IV, которые затем реагируют с мочевиной или тиомочевиной, образуя соответствующие оксо- и тиотетрагидропиримидины IX—XVI.

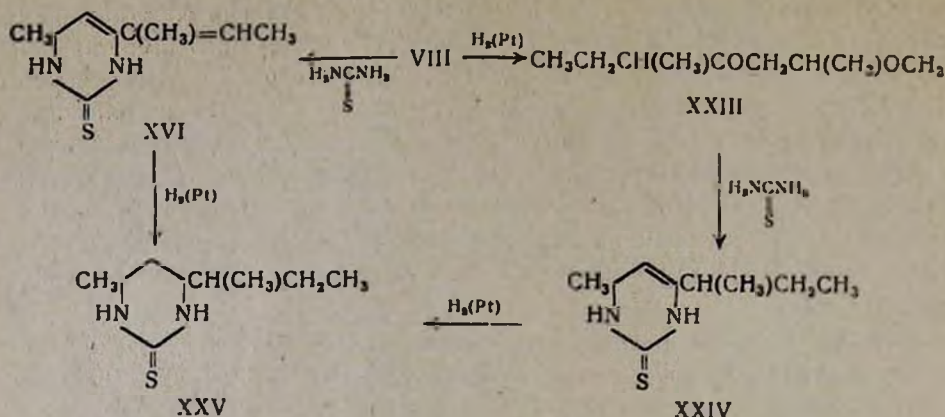
Строение тетрагидропиримидинов IX—XVI доказано спектральным анализом и химическим путем. В ИК спектрах оксопиримидинов найдены полосы поглощения карбонильной ($1650\text{--}1680\text{ см}^{-1}$) и амидной (3200 см^{-1}) групп, сопряженной двойной связи (1630 см^{-1}) и валентные колебания групп $=\text{CH}_2$ (3060 см^{-1}). В ИК спектрах тиопиримидинов вместо карбонильной группы обнаружены частоты поглощения $\text{C}=\text{S}$ (тионной) группы (1075 см^{-1}). При гидрировании соединений X, XI получены соответствующие насыщенные оксо- и тиогексагидропиримидины XVII, XVIII. В ИК спектрах последних отсутствуют полосы поглощения двойной связи.

На примере соединений X, XI показано, что тио- и оксотетрагидропиримидины IX—XVI подвергаются диалкилированию диметилсульфатом в присутствии гидроокиси калия с образованием соответствующих диметилпроизводных XIX, XX.

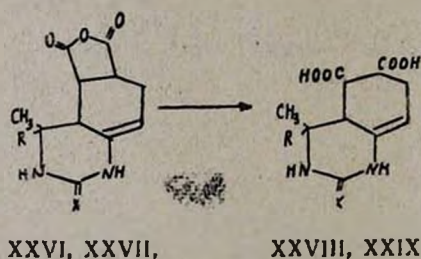
Исходя из β,β -диметилвинил- β -изотиоцианэтилкетона (XXI) и аммиака, синтезирован 2-тиотетрагидропириимидин (XXII), после гидрирования оказавшийся идентичным с соединением XVII; смешанная проба обоих образцов не давала депрессии температуры плавления.



Порядок присоединения мочевины и тиомочевины к метоксидивинилкетону VIII и дивинилкетону IV доказан на примере гидрирования метоксикетона VIII в соответствующий насыщенный метоксикетон XXIII и последующим присоединением тиомочевины. Полученный при этом замещенный тетрагидропиримидинтион-2 (XXIV) при гидрировании над Pt-катализатором образует продукт XXV, тождественный с гексагидротиопиримидином, полученным гидрированием тетрагидротиопиримидина XVI. В ИК спектре соединения XXV отсутствуют полосы поглощения двойной связи



На примере тетрагидропиримидинов X, XI показано, что оксо- и тиотетрагидропиримидины IX—XVI вступают в диеновый синтез с ангидридом малеиновой кислоты с образованием соответствующих аддуктов XXVI, XXVII, образующих при кислотном гидролизе ожидаемые двухосновные кислоты XXVIII, XXIX.



XXVI, XXVIII. R=CH₃, X=S; XXVII, XXIX. R=C₂H₅, X=O.

Экспериментальная часть

2-Оксотетрагидропиримидины IX, XI, XIII, XV. Смесь 0,1 моля мочевины и 0,05 моля замещенного дивинил- или метоксидивинилкетона при энергичном перемешивании нагревают до 80°, пропускают ток сухого хлористого водорода до тех пор, пока температура смеси не достигнет 120—130°. Нагревание продолжают еще 2 часа. После охлаждения реак-

пионную смесь обрабатывают 10%-ным раствором поташа. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, ацетоном, эфиром.

2-Тиотетрагидропиримидины X, XII, XIV, XVI получены аналогично из 0,1 моля тиомочевины и 0,05 моля дивинил- или метоксидивинилкетона. Константы полученных 2-оксо- и 2-тиотетрагидропиримидинов IX—XVI приведены в таблице.

2-Тиотетрагидропиримидин XXIV получен аналогично из 7,9 г (0,05 моля) насыщенного метоксикетона XXIII и 7,6 г (0,1 моля) тиомочевины. Маслообразный 4-метил-6-изобутил-1,2,3,4-тетрагидропиримидинтион-2 (XXIV) промывают несколько раз эфиром. После двухдневного стояния при комнатной температуре вещество кристаллизуется. Выход 3 г (32,6%); т. пл. 197—198° (разл.) (уксусная кислота—ацетон). Найдено %: C 58,70; H 8,70; N 15,22. $C_8H_{16}N_2S$. Вычислено %: C 58,62; H 8,51; N 15,00.

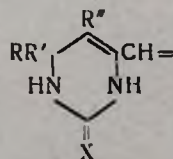
4,4-Диметил-6-винил-2,3,4,5-тетрагидропиримидинтион-2 (XXII). Смесь 4,3 г (0,025 моля) кетона XXI, 30 мл 25%-ной гидроокиси аммония и 6 капель 10 н серной кислоты кипятят при 95° в течение 8 часов. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают водой. Выход пиримидинтиона-2 (XXII) 1,2 г (28,1%); т. пл. 170—171° (разл.) (спирт—вода). Найдено %: C 51,29; H 6,96; N 16,37. $C_8H_{12}N_2S$. Вычислено %: C 51,19; H 7,14; N 16,66.

4,4-Диметил-6-этил-2-тиогексагидропиримидин (XVII). а) Раствор 1 г (0,006 моля) тетрагидропиримидинтиона-2 (X) в 20 мл уксусной кислоты гидрирован над Pt-катализатором. После отгонки растворителя получено 0,6 г (58,65%) продукта; т. пл. 238—239° (спирт—вода). Найдено %: C 56,00; H 9,18; N 16,07. $C_8H_{16}N_2S$. Вычислено %: C 55,81; H 9,30; N 16,28. б) Из 0,2 г (0,0012 моля) тетрагидропиримидина-2 (XXII) получено 0,13 г (65,0%) XVII; т. пл. 239° (спирт—вода).

4-Метил-6-изобутил-2-тиогексагидропиримидин (XXV) получен аналогично из 0,6 г (0,0033 моля) тиотетрагидропиримидина XVI. Выход 0,3 г (50%); т. пл. 141—143° (разл.) (спирт—вода). Найдено %: C 56,98; H 10,0; N 15,34. $C_9H_{18}N_2S$. Вычислено %: C 57,06; H 9,68; N 15,05. б) Из 0,4 г (0,0022 моля) тетрагидропиримидинтиона-2 (XXIV) получено 0,14 г (35,0%) XXV; т. пл. 140—142° (разл.) (спирт—вода). Смешанная проба этих образцов депрессии не дала.

4-Метил-4,6-диэтил-2-оксогексагидропиримидин (XVIII) получен аналогично из (0,006 моля) оксотетрагидропиримидина XI. Выход 0,8 г (78,12%); т. пл. 280—281° (из спирта). Найдено %: C 63,09; H 10,41; N 16,64; $C_9H_{13}N_2O$. Вычислено %: C 63,53; H 10,59; N 16,47.

Алкилирование тетрагидропиримидинов X, XI. К смеси 1,1 г (0,0065 моля) 2-тиотетрагидропиримидина X, 0,8 г гидроокиси калия и 3,8 мл воды при 40° по каплям добавляют 2,5 г (0,02 моля) диметилсульфата. Затем температуру смеси доводят до 85° и перемешивают в течение 5 часов. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Получено 0,8 г (62,50%) 1,3,4,4-тетраметил-6-винил-2-тио-1,2,3,4-тетрагидропиримидина (XIX). Т. пл.



Соединение	R	R'	R''	R'''	X	Дивинил-кетон	Метокси-кетон	Молекулярная формула	Выход, %
IX	CH ₃	CH ₃	H	H	O	I	—	C ₈ H ₁₃ N ₂ O	90,80
IX	CH ₃	CH ₃	H	H	O	—	V	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	92,10
X	CH ₃	CH ₃	H	H	S	I	—	C ₈ H ₁₂ N ₂ S	69,01
X	CH ₃	CH ₃	H	H	S	—	V	C ₈ H ₁₂ N ₂ S	84,52
XI	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	O	—	VI	C ₉ H ₁₄ N ₂ O	96,38
XII	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	S	—	VI	C ₉ H ₁₄ N ₂ S	75,82
XIII	пентаметилен		H	H	O	III	—	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O	90,62
XIII	пентаметилен		H	H	O	—	VII	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O	83,33
XIV	пентаметилен		H	H	S	III	—	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ S	92,30
XIV	пентаметилен		H	H	S	—	VII	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ S	81,73
XV	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	O	—	VIII	C ₈ H ₁₄ N ₂ O	66,26
XVI	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	S	—	VIII	C ₈ H ₁₄ N ₂ S	81,78

Таблица

CHR'''

Т. пл., °C	А н а л и з, %							
	н а й д е н о				в ы ч и с л е н о			
	C	H	N	S	C	H	N	S
293—295	62,71	7,72	18,47	—	63,16	7,89	18,42	—
295—297	63,28	7,76	18,08	—	63,16	7,89	18,42	—
250—251 разл.	56,76	7,23	16,64	18,80	57,14	7,14	16,67	19,02
249—251 разл.	56,48	7,03	16,62	—	57,14	7,14	16,67	19,02
232—233	64,71	8,70	17,20	—	65,06	8,43	16,87	—
153	59,87	7,81	15,52	18,00	59,34	7,69	15,38	17,58
260—261	68,90	8,20	14,34	—	68,75	8,33	14,58	—
260—261	68,45	8,50	15,00	—	68,75	8,33	14,58	—
155—156	62,88	7,70	13,30	15,70	63,46	7,69	13,46	15,38
155—156	62,98	7,80	13,42	—	63,46	7,69	13,46	15,38
156—157	65,40	8,52	16,72	—	65,06	8,43	16,87	—
90—92	58,78	7,54	15,35	16,97	59,34	7,69	15,38	17,58

98—100° (разл.) (спирт—вода). Найдено %: С 61,13; Н 7,96; N 14,35. $C_{10}H_{16}N_2S$. Вычислено %: С 61,22; Н 8,16; N 14,29.

Аналогично из 1,66 г (0,01 моля) 2-оксотетрагидропиримидина XI и 1,2 г гидроокиси калия в 5,7 мл воды и 4,4 г (0,035 моля) диметилсульфата получено 0,8 г (41,24%) 1,3,4-триметил-4-этил-6-винил-2-оксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидина (XX). Т. пл. 249—251° (промыт водой, ацетоном и эфиром). Найдено %: С 67,96; Н 9,07; N 14,28. $C_{11}H_{18}N_2O$. Вычислено %: С 68,04; Н 9,28; N 14,43.

Диеновый синтез. Смесь 0,01 моля хорошо измельченного тетрагидропиримидина X, XI и 0,012 моля малеинового ангидрида в запаянной трубке нагревают при 170—180° в течение 7 часов. Таким образом получен аддукт XXVI с 75,9% выходом. Не плавится до 340° (из спирта). Найдено %: N 10,32. $C_{12}H_{14}N_2O_3S$. Вычислено %: N 10,52. Аддукт XXVII с 88,05% выходом. Т. пл. 278—280° (разл.) (из спирта). Найдено %: N 10,57. $C_{12}H_{16}N_2O_4$. Вычислено %: N 10,66.

Гидролизом (0,03 моля) аддуктов (XXVI, XXVII) 30 мл 10%-ной хлористоводородной кислоты при 90° в течение 3 часов получены соответствующие двухосновные кислоты: 5,6-дикарбокси-8,9-дегидроциклогексано-2-тио-4,4-диметилгексагидропиримидин (XXVIII) с 62,5% выходом. Т. пл. 285° (разл.) (спирт—вода). Найдено %: С 51,00; Н 5,78; N 10,19. $C_{12}H_{16}N_2O_4S$. Вычислено %: С 50,70; Н 5,63; N 9,86. 5,6-Дикарбокси-8,9-дегидроциклогексано-2-оксо-4-метил-этилгексагидропиримидин (XXIX) с 56,47% выходом. Т. пл. 267—268° (разл.) (спирт—вода). Найдено %: С 55,17; Н 6,36; N 10,00. $C_{13}H_{18}N_2O_3$. Вычислено %: С 55,32; Н 6,38; N 9,93.

ՉՀԱԴԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXIV. ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ 2-ՕՔՍՈՆ- ԵՎ 2-ԹԻՈՏՏՅՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ռ. Մ. ԽԱՀԱՏՐՅԱՆ, Ս. Կ. ՓԻՐՆՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Յուլյց է տրված, որ տեղակալված դիվինիլկետոնները I—IV և նրանց համապատասխանող մեթօքսիվինիլկետոնները V—VIII միզանյութի կամ թիոմիզանյութի հետ քլորաջրածնի ներկայությամբ 2—3 ժամ 120—130° տաքացնելիս առաջացնում են համապատասխանաբար տեղակալված 2-օքսո- և 2-թիոտետրահիդրոպիրիմիդիններ IX—XVI, 4,4-դիմեթիլ-6-վինիլ-2-թիո- և 4-էթիլ-6-վինիլ-2-օքսո- 1,2,3,4-տետրահիդրոպիրիմիդինները (X, XI) ԲՆ կատալիզատորի ներկայությամբ հիդրելոլ ստացվել են համապատասխան հեքսահիդրոպիրիմիդինները XVII—XVIII, Միևնույն օրինակների վրա ցույց է տրված, որ տետրահիդրոպիրիմիդինները IX—XVI կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ դիմեթիլսուլֆատով ենթարկվում են արկիլման, առաջացնելով համապատասխան դիարկիլածանցյալները XIX, XX, իսկ մալեինաթթվի անհիդ-

ընդհանուր մեթոդներով և զինքնուրույն սինթեզի մեջ, առաջացնելով համապատասխան ազդեցություններ, որոնց հետագա հիդրոլիզով ստացվել են XXVIII և XXIX հրկհիմն թթուները: Ստացված տեղակալված տետրահիդրոպիրիմիդինների կառուցվածքն ապացուցված է հանդիպակած սինթեզով և ինֆրակարմիր սպեկտրների միջոցով: Սինթեզված 2-օքսո- և 2-թիոտետրահիդրոպիրիմիդինների որոշ հաստատունները բերված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ր. Մ. Խաչատրյան, Ս. Կ. Սիրենյան, Ս. Ա. Վարդանյան, Արմ. քիմ. ժ., 21, 836 (1968).
2. Ր. Մ. Խաչատրյան, Ս. Կ. Սիրենյան, Ս. Ա. Վարդանյան, Արմ. քիմ. ժ., 23, 645 (1970).
3. Ս. Ա. Վարդանյան, Ս. Կ. Սիրենյան, Ր. Մ. Խաչատրյան, Արմ. քիմ. ժ., 21, 177 (1968).
4. C. J. Cavallito, C. M. Martini, F. C. Nachod, J. Am. Chem. Soc., 73, 2544 (1951).
5. R. Zimmermann, H. Hotze, Angew. Chem., 75, 1025 (1963).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 517+678.744.422

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИНТЕЗА ВИНИЛАЦЕТАТА С
 УЧЕТОМ ПРОДУКТОВ ПОБОЧНЫХ РЕАКЦИЙ

Э. В. ОГАНЕСЯН, С. С. ЗАХАРЬЯН и К. А. ШАГИНЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 продуктов (Ереван)

Поступило 10 IX 1970

Сделана попытка получения математического описания реактора для синтеза винил-ацетата в неподвижном слое катализатора. Предлагаемая модель реактора учитывает влияние продуктов побочных реакций на характер протекания процесса и падение активности катализатора. После уточнения значений параметров модель может быть использована для целей управления промышленным реактором.

Ейбл. ссылок 10.

Успешное осуществление функций управления технологическими объектами возможно при наличии алгоритмов, по которым производится соответствующая обработка информации, полученной от управляемого объекта.

Для решения этой задачи, прежде всего, необходимо располагать математической моделью процесса, которую можно получить либо экспериментально-статистическим путем, либо с помощью уравнений химической кинетики, теплового и материального баланса. Преимущество кинетического подхода заключается в том, что вид функциональных зависимостей более или менее обоснован физико-химическими соображениями, которые для ряда процессов достаточно полно освещены в литературе.

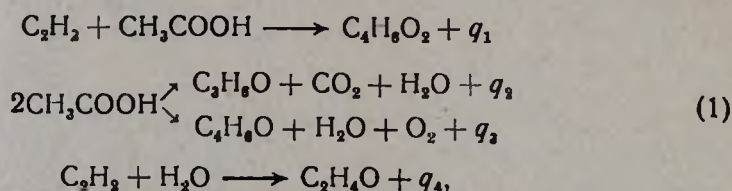
В настоящей работе ставится задача моделирования синтеза винилацетата на неподвижном слое катализатора именно с помощью теоретического подхода, при котором используется сравнительно небольшое число эмпирически определяемых коэффициентов и достаточная информация о реакторе-объекте с распределенными параметрами. Кроме того, кинетический подход для моделирования синтеза винилацетата является единственным практически осуществимым, поскольку сбор экспериментальных данных затруднен большой длительностью цикла (около 100 суток).

Синтез винилацетата осуществляется путем пропускания смеси ацетилен с парами уксусной кислоты через нагретый катализатор. Катализатор в виде мелких частиц (гранул активированного угля АР-3 с содержанием 25% ацетата цинка) диаметром 6—8 мм засыпается в трубки реактора, а в межтрубном пространстве циркулирует хладагент (масло «Вапор»), отводящий тепло экзотермической реакции.

І процессе синтеза меняется активность катализатора, которая компенсируется подъемом температуры реакции с 170 до 220°. Падение активности катализатора вызывается следующими причинами [1,2]: сублимацией ацетата цинка с поверхности катализатора (особенно сильно при нарушении теплового режима в реакторе); его уносом реакционным потоком; отравлением побочными продуктами.

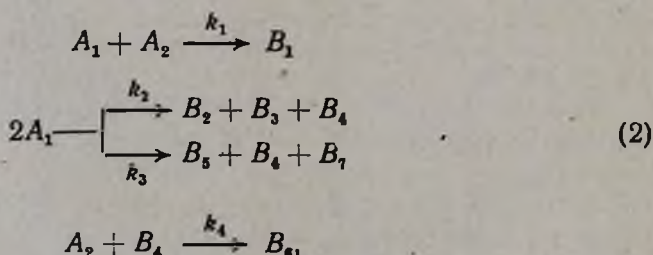
Механизм реакции синтеза винилацетата весьма сложен, поскольку, помимо основной реакции получения целевого продукта—винилацетата, протекают побочные с образованием этилидендиацетата, ацетона, ацетальдегида, кротонового альдегида, двуокиси углерода и др. Как это характерно для органического синтеза, в данном случае число возможных параллельных и последовательных стадий превращения исходного сырья столь велико, что полное кинетическое описание процесса является практически неразрешимой задачей. Механизм основной реакции, уравнение скорости химического превращения, влияние соотношения реагентов и прочих факторов на синтез подробно описаны в литературе [3,4]. Большое влияние на характер протекания синтеза оказывают побочные реакции. В работах [1,5] изучается их влияние на отравление катализатора. Показано, что на старение катализатора влияют главным образом реакции, ведущие к образованию труднолетучих смолообразных продуктов (продуктов полимеризации ацетилена, винилацетата, ацетальдегида). Однако до сих пор при построении математических моделей не учитывалось влияние побочных продуктов на синтез и падение активности катализатора.

На основании предварительного изучения технологии процесса и литературных данных нами выбраны следующие реакции из всех возможных для описания синтеза:



где q_i — тепловой эффект i -ой реакции ($i = 1 + 4$).

Система стехиометрических уравнений будет иметь следующий вид:



где A_1 и A_2 — уксусная кислота и ацетилен, исходные вещества; B_1 — винилацетат, конечный целевой продукт; B_4 — вода, промежуточный побочный продукт; B_2, B_3, B_5, B_6, B_7 — ацетон, двуокись углерода, кротоновый альдегид, ацетальдегид, кислород, побочные конечные продукты.

Для моделирования процесса синтеза винилацетата, протекающего в трубчатом реакторе, выбираем модель идеального вытеснения, которая вполне приемлема для промышленного реактора.

Характер изменения относительных концентраций компонент реакции по длине трубки описывается системой дифференциальных уравнений, которую в матричной форме можно представить в следующем виде [6]:

$$V \frac{d}{dl} \|x_l\| = \|v\| \cdot \|r\|, \quad (3)$$

где V — линейная скорость парогазовой смеси; $\|x_l\|$ — матрица относительных концентраций компонент реакционной смеси; $\|v\|$ — матрица стехиометрических коэффициентов; $\|r\|$ — матрица скоростей реакции.

С целью упрощения математической модели нами сделана попытка сократить до минимума число дифференциальных уравнений, входящих в систему (3). Для этого на основании ранга матрицы стехиометрических коэффициентов выбирались несколько ключевых компонент. Составляющие реакционной смеси, не вошедшие в число ключевых компонент, описывались через последние с помощью дополнительных соотношений. В результате была получена система уравнений (4):

$$\begin{aligned} V \frac{dx_1}{dl} &= -r_1 - 2r_2 - 2r_3; \\ V \frac{dx_4}{dl} &= r_1; \quad V \frac{dx_5}{dl} = r_3; \quad V \frac{dx_9}{dl} = r_4; \\ x_2 &= x_2^0 - x_8 - 1 + x_1 + 2x_4 + 2x_7; \quad x_3 = 1 - x_1 - 2x_4 - 2x_7; \\ x_6 &= x_4; \quad x_8 = x_4 + x_7 - x_9; \quad x_9 = x_7, \end{aligned} \quad (4)$$

где r_i — скорость i -ой реакции ($i = 1 + 4$);

$$\begin{aligned} r_1 &= [A_{10}] \cdot k_1 \cdot x_1; & r_2 &= [A_{10}]^2 \cdot k_2 \cdot x_1^2; \\ r_3 &= [A_{10}]^2 \cdot k_3 \cdot x_1^2; & r_4 &= [A_{10}] \cdot k_4 \cdot x_8. \end{aligned}$$

где $x_1; x_2; x_3; x_4; x_5; x_6; x_7; x_8; x_9$ — относительные концентрации в реакционной смеси, соответственно: уксусная кислота, ацетилен, винилацетат, ацетон, двуокись углерода, вода, кротоновый альдегид, ацетальдегид, кислород; k_i — константа скорости i -ой реакции ($i = 1 + 4$) с граничными условиями:

$$\begin{aligned} l = 0 \quad x_1^0 &= 1; \quad x_2 = x_2^0 \\ x_3^0 &= x_4^0 = x_5^0 = x_6^0 = x_7^0 = x_8^0 = x_9^0 = 0 \end{aligned}$$

Математическая модель процесса, кроме кинетики реакции на зерне катализатора, должна учитывать явления тепло- и массопереноса по длине трубки. Для синтеза винилацетата на мелкозернистом катализаторе вышеуказанные явления могут быть учтены рассмотрением квазигомогенной модели слоя катализатора. При этом система уравнений слоя идеального вытеснения, совместно с уравнением теплового балан-

са для межтрубного пространства, примет вид (в безразмерных величинах):

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\xi} &= \sum_{i=1}^3 \gamma_{1i} \cdot \psi_i; & \frac{dx_4}{d\xi} &= \gamma_{21} \cdot \psi_2; & \frac{dx_7}{d\xi} &= \gamma_{21} \cdot \psi_2; \\ \frac{dx_8}{d\xi} &= \gamma_{21} \cdot \psi_2; & \frac{d\theta}{d\xi} &= \sum_{j=1}^4 \gamma_{3j} \cdot \psi_j - \gamma_{35} \cdot (\theta - \theta_x) \\ \frac{d\theta_x}{d\xi} &= \gamma_{31} \cdot (\theta - \theta_x) \end{aligned} \quad (5)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} \xi = 0 \quad x_1^0 &= 1; \quad x_4^0 = x_7^0 = x_8^0 = 0; \quad \theta^0 = 0 \\ \xi^* &= 1 \quad \theta_x = \theta_x^*, \end{aligned}$$

где

$$\xi = \frac{l}{L}; \quad \theta = \frac{T - T_0}{T_0}; \quad \theta_x = \frac{T_x - T_0}{T_0}$$

γ_{ij} — постоянная величина ($i = 1 + 6$; $j = 1 + 5$)

$$\psi_1 = \exp \left[-\frac{E_1}{RT_0(1+\theta)} \right] \cdot x_1$$

$$\psi_2 = \exp \left[-\frac{E_2}{RT_0(1+\theta)} \right] \cdot x_1^2$$

$$\psi_3 = \exp \left[-\frac{E_3}{RT_0(1+\theta)} \right] \cdot x_1^2$$

$$\psi_4 = \exp \left[-\frac{E_4}{RT_0(1+\theta)} \right] \cdot (x_4 + x_7 - x_8)$$

L — длина трубки; l — текущая длина трубки; T — температура в слое катализатора, °К; T_0 — начальная температура смеси, °К; T_x — текущая температура хладагента, °К; E_i — энергия активации i -ой реакции ($i = 1 + 4$); R — универсальная газовая постоянная.

Полная модель синтеза винилацетата должна учитывать также скорость изменения активности катализатора во времени в зависимости от параметров синтеза.

Как известно, процесс старения очень сложен, зависит от многих факторов и трудно поддается математическому описанию.

В литературе [7, 8, 9] падение активности катализатора учитывается введением дополнительного множителя — параметра старения в выражение для скорости реакции. Вид параметра старения обычно выбирается на основе имеющихся физико-химических соображений и представляется эмпирической формулой, в которую в качестве экспоненциального показателя входят температура реакции, время и эмпирические коэффициенты.

Нами сделана попытка описания падения активности катализатора синтеза винилацетата с помощью дифференциального уравнения вида:

$$-\frac{dS}{dt} = w(x_1; x_2; t), \quad (6)$$

в котором на старение катализатора влияют не только t и t , но и концентрации побочных продуктов, которые, согласно работам [1,5], отравляют катализатор. Таким образом, уравнение (6) учитывает большее число факторов, имеющих непосредственное влияние на старение катализатора и, следовательно, должно с большей точностью моделировать процесс. Вид уравнения (6) необходимо выбирать на основе известных соображений с физико-химическим механизмом процесса отравления катализатора ядами.

В связи с тем, что скорость изменения активности катализатора значительно меньше скорости переходных процессов в объекте, можно уравнение (5) рассматривать совместно с динамическим уравнением (6) [10]. Следовательно, получаем квазистационарную модель синтеза винилацетата.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՄԱԹԵՄԱՏԻԿԱԿԱՆ ՄՈԴԵԼ՝ ԿՈՂՄԵԱԿԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԳԱՄԵՆՏԵՐԻ ՀԱՇՎԱՌՈՒՄՈՎ

Է. Վ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ս. Ս. ԶԱՔԱՐՅԱՆ և Կ. Հ. ՇԱՀԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքում փորձ է արված ստանալ կատալիզատորի անշարժ շերտում բնթացող վինիլացետատի սինթեզի ռեակտորի մաթեմատիկական նկարագիրը: Ի տարբերություն գրականությունում եղած աշխատանքների, ռեակտորի առաջարկված մոդելը հաշվի է առնում կողմնակի ռեակցիաներից գոյացող նյութերի ազդեցությունն ինչպես պրոցեսի ընթացքի բնույթի, այնպես էլ կատալիզատորի ակտիվության անկման վրա: Պարամետրի արժեքների ճշտման հետո մոդելը կարող է օգտագործվել արդյունաբերական ռեակտորի դեկավարման համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Ушаков, Полвиниловый опорт и его производные, ч. 1, Изд. АН СССР, Ленинград, 1960.
2. С. Вейлас, Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов, Изд. «Химия», Москва, 1967.
3. А. В. Чирикова, Автореферат канд. дисс., Москва, 1959.
4. И. Б. Васильева, Автореферат канд. дисс., Москва, 1964.
5. А. Е. Аюпян, В. Е. Бадалян, В. К. Бояджян, В. К. Ерицян, ЖПХ. 39, 1341 (1966).
6. М. Р. Сменко, Моделирование и оптимизация каталитических процессов, ч. 3, Изд. «Наука», Москва, 1965.
7. С. С. Зихарьян, Автореферат канд. дисс., Тбилиси, 1969.
8. С. С. Хачатрян, Автореферат канд. дисс., Москва, 1969.
9. В. А. Хохлов, В. А. Лавров, Хим. пром., № 1, 8 (1969).
10. Г. М. Островский, Моделирование и оптимизация каталитических процессов, 24, Изд. «Наука», Москва 1965.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

VI. НЕПРЕРЫВНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.

А. Е. АКОПЯН, Ю. Е. НАЛБАНДЯН и Л. А. САРКИСЯН

Ереванский политехнический институт

Поступило 3 VI 1970

Теоретическим расчетом определено число полимеризаторов в каскаде.

Показано, что процесс непрерывной полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты в присутствии персульфатных инициаторов можно осуществлять в полимеризаторе колонного типа.

Исследована зависимость производительности установки непрерывного действия от скорости подачи исходной смеси и концентрации инициатора полимеризации.

Изучено влияние концентрации инициатора на молекулярный вес полученного поливинилацетата.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

В наших предыдущих сообщениях [1—4] была показана возможность проведения регулируемой полимеризации винилацетата в водных растворах уксусной кислоты и получения растворимого поливинилформалия путем непосредственного ацеталирования поливинилацетата формальдегидом в той же среде.

Течение полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты с большой скоростью (10—12 часов вместо 25—30 при полимеризации в метаноле) создает реальную возможность проведения полимеризации непрерывным способом.

Полимеризация винилацетата в различных растворителях непрерывным методом изучалась различными авторами [6,7]; нами же впервые изучается непрерывная полимеризация винилацетата в водном растворе уксусной кислоты с целью получения полимеризата, непосредственное ацеталирование которого приводит к образованию поливинилацеталей.

В данной работе рассматриваются результаты изучения полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты на лабораторной установке непрерывного действия.

Если процесс полимеризации винилацетата осуществить в одном аппарате «идеального смешения», длительность непрерывного процесса $\tau_{\text{непр.}}$ будет значительно больше длительности периодического процесса $\tau_{\text{пер.}}$, т. е. $\frac{\tau_{\text{непр.}}}{\tau_{\text{пер.}}} \gg 1$.

Повышение к. п. д. одноаппаратной схемы «идеального смешения» путем снижения степени конверсии винилацетата исключается, так как выделение непрореагировавшего винилацетата из реакционной смеси связано с большими техническими трудностями.

В данном случае повышение к. п. д. установки может быть достигнуто совмещением принципов смешения и вытеснения, т. е. включением в установку нескольких полимеризаторов.

Экспериментальная часть

До начала экспериментальных работ по непрерывной полимеризации винилацетата определенный интерес представлял теоретический расчет числа полимеризаторов установки.

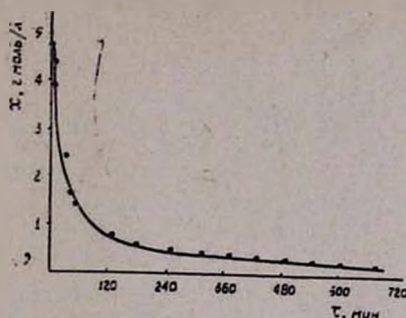


Рис. 1. Изменение концентрации винилацетата во времени.

Расчет производился на основании данных периодической полимеризации винилацетата [2] графоаналитическим методом, предложенным Левиным [5].

Определение продолжительности полимеризации винилацетата

В опытах данной серии полимеризация винилацетата в водном растворе уксусной кислоты проводилась по рецептуре, указанной в нашем предыдущем сообщении. Начальная концентрация винилацетата в исходной смеси ($X_{\text{нач.}}$) составляла 4,76, конечная же ($X_{\text{кон.}}$) — 0,147 г моль/л. На основании полученных данных был построен график с координатами: X — концентрация винилацетата, г моль/л, τ — время, мин (рис. 1).

Выбор конечной концентрации винилацетата в реакционной смеси обусловлен также продолжительностью реакции $\tau_{\text{пер.}}$, равной 675 минутам.

Расчет числа (n) аппаратов установки

Расчет необходимого числа (n) одинаковых по емкости, последовательно соединенных аппаратов производился графическим дифферен-

цированием кривой $X - \tau$ (рис. 1); был построен график с координатами $\frac{dx}{d\tau} - X$ (рис. 2), при помощи которого затем решалась система следующих уравнений:

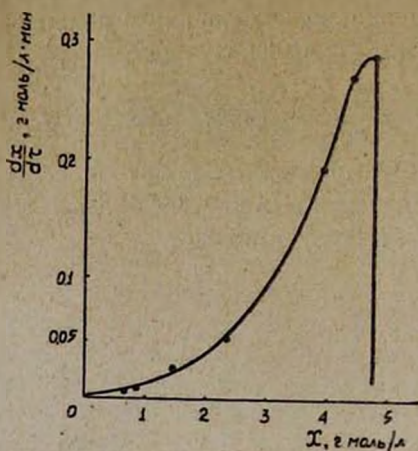


Рис. 2. Дифференциальная кривая изменения концентрации винилацетата во времени.

$$X_{n-1} = X_n + \frac{dx_n}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n},$$

$$X_{n-2} = X_{n-1} + \frac{dx_{n-1}}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n},$$

$$X_{n-3} = X_{n-2} + \frac{dx_{n-2}}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n},$$

$$X_0 = X_{n-(n-1)} + \frac{dx_{n-(n-1)}}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n} \gg X_{\text{кон.}}$$

Принимая число аппаратов в каскаде $n=4$ и подставляя соответствующие значения из графика (рис. 2) в вышеприведенные уравнения, получаем молярные концентрации винилацетата в отдельных аппаратах:

$$X_3 = X_{\text{кон.}} + \frac{dx_{\text{кон.}}}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n} = 0,147 + 0,0012 \frac{675}{4} = 0,3493 \text{ г моль/л},$$

$$X_2 = X_3 + \frac{dx_3}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n} = 0,3493 + 0,0026 \frac{675}{4} = 0,788 \text{ г моль/л},$$

$$X_1 = X_2 + \frac{dx_2}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n} = 0,788 + 0,0075 \frac{675}{4} = 2,051 \text{ г моль/л},$$

$$X_0 = X_1 + \frac{dx_1}{d\tau} \cdot \frac{\tau_{\text{кон.}}}{n} = 2,051 + 0,0375 \frac{675}{4} = 8,381 \text{ г моль/л},$$

$$8,381 \text{ г моль/л} > X_{\text{пов.}} = 4,76 \text{ г моль/л}.$$

Следовательно, наличие 4 аппаратов в каскаде может обеспечить достижение указанной выше конверсии винилацетата.

Продолжительность полимеризации винилацетата в каждом отдельном аппарате будет:

$$\tau_4 = \frac{x_3 - x_4}{\frac{dx_4}{dt}} = \frac{0,3493 - 0,147}{0,0012} = 169 \text{ мин.}$$

$$\tau_3 = \frac{x_2 - x_3}{\frac{dx_3}{dt}} = \frac{0,788 - 0,3493}{0,0026} = 168,7 \text{ мин.}$$

$$\tau_2 = \frac{x_1 - x_2}{\frac{dx_2}{dt}} = \frac{2,051 - 0,788}{0,0075} = 168,7 \text{ мин.}$$

$$\tau_1 = \frac{x_0 - x_1}{\frac{dx_1}{dt}} = \frac{8,381 - 2,051}{0,0375} = 168,8 \text{ мин.}$$

$$\tau_{\text{нсп.}} = 675,2 \text{ мин.}$$

Опыты по непрерывной полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты проводились на лабораторной установке (рис. 3) по рецептуре, указанной в наших предыдущих сообщениях [1—4].

Винилацетат растворялся в водном растворе уксусной кислоты в колбе 1, снабженной механической мешалкой, откуда смесь поступала через питатель 2 в первый полимеризатор 3, куда из бюретки поступал также 4%-ый водный раствор инициатора. Полимеризаторы представляют собой стеклянные трубки диаметром 30 мм, высотой 450 мм, соединенные между собой последовательно. Они снабжены рубашкой, механической мешалкой и термометром. Первый полимеризатор снабжен также обратным холодильником 5 для конденсации паров реакционной смеси.

Температура в полимеризаторах 3 и 4 регулировалась при помощи воды, подаваемой в рубашки полимеризаторов из ультратермостата.

Вначале полимеризация винилацетата в полимеризаторах проводилась периодически, до получения полимеризата, содержащего 0,5% свободного винилацетата, а затем путем подачи исходной смеси в первый полимеризатор и отвода реакционной смеси из последнего полимеризатора в приемник 6 установка переводилась на непрерывную работу; после 48 часов непрерывной работы из отдельных полимеризаторов отбирались пробы и в них определялись содержание свободного мономера и молекулярный вес полученного поливинилацетата.

Первая серия опытов посвящалась изучению зависимости степени конверсии винилацетата и производительности установки от скорости подачи исходной смеси. Полученные данные изображены в виде графика (рис. 4).

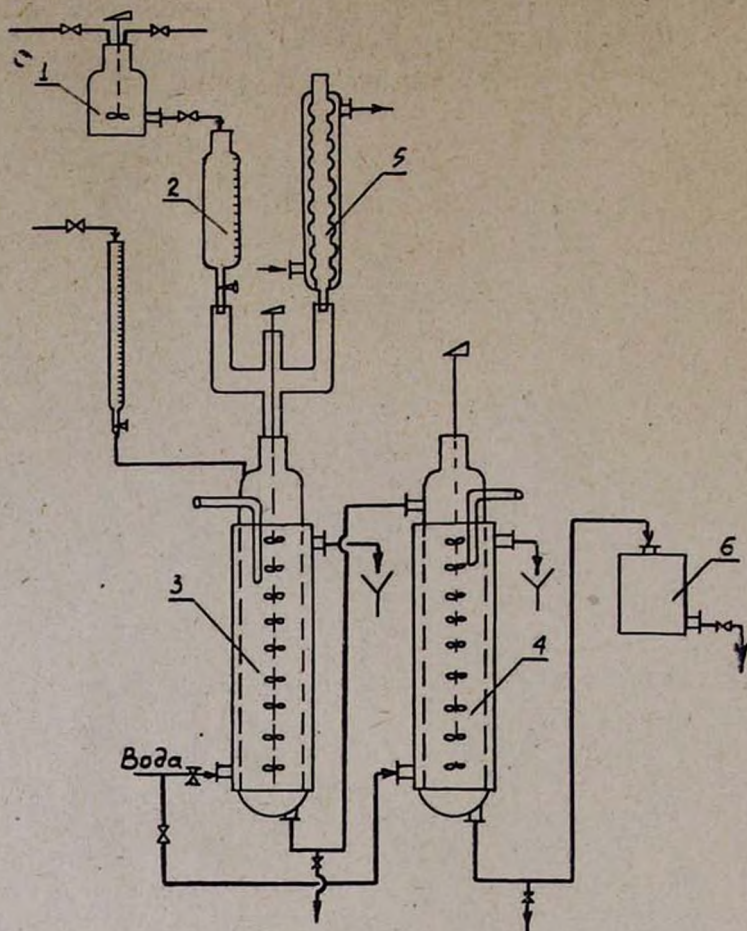


Рис. 3. Схема лабораторной установки непрерывной полимеризации винилацетата.

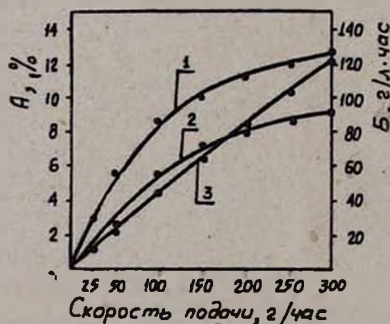


Рис. 4. Зависимость содержания свободного винилацетата и производительности установки от скорости подачи исходной смеси: 1, 2 — зависимость содержания свободного винилацетата (А) от скорости подачи исходной смеси в полимеризаторы 3 и 4; 3 — зависимость производительности установки по полимеру (Б) от скорости подачи исходной смеси.

Приведенные данные показывают, что производительность установки, состоящей из двух полимеризаторов, слишком мала.

При скорости подачи исходной смеси 25 г/час, что обеспечивает снижение свободного мономера в полученном полимеризате до 1,2%, производительность составляет примерно 12,6 г/л·час, при периодическом же процессе 45—40 г/л·час, т. е. примерно в 3 раза больше. Увеличение скорости подачи исходной смеси значительно увеличивает производительность установки, но при этом снижается конверсия винилацетата. Так, при скорости подачи исходной смеси 300 г/час производительность установки возрастает до 121,2 г/л·час полимера, но содержание свободного мономера в полученном полимеризате составляет 8,7%, что, безусловно, недопустимо, так как выделение свободного мономера из полимеризата затруднительно.

Приведенные данные показывают, что основная часть винилацетата (60—70%) полимеризуется в первом полимеризаторе, остальная (30—40%) — во втором.

Увеличение производительности установки непрерывной полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты при глубокой конверсии винилацетата возможно только при увеличении числа реакторов в каскаде.

При этих исследованиях было также установлено, что молекулярный вес получаемого поливинилацетата при непрерывной полимеризации винилацетата оказывается ниже, чем при периодической. Поэтому вторая серия опытов посвящалась изучению зависимости молекулярного веса поливинилацетата от содержания инициатора.

Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица

Влияние концентрации инициатора на конверсию винилацетата и молекулярный вес поливинилацетата

Концентрация инициатора, %	Содержание свободного винилацетата, %		Молекулярный вес полимера	Примечание
	I колонна	II колонна		
0,05	15,5	9,9	23000	$t = 70^\circ$
0,15	10,8	8,4	20000	$W = 100$ мл/час
0,25	9,4	6,6	18000	
0,35	7,2	3,6	17000	
0,50	5,4	2,1	16000	

На основании данных таблицы можно прийти к выводу, что при непрерывной полимеризации винилацетата в водном растворе уксусной кислоты отпадает надобность в применении регулятора полимеризации (ацетальдегида), в присутствии которого поливинилацетат с нужным молекулярным весом (20000—23000) получается лишь при слишком ма-

лых концентрациях инициатора (0,05—0,15%), что приводит к значительному снижению скорости полимеризации.

Полвинилацетат с молекулярным весом 18000—22000 получается при проведении непрерывного процесса полимеризации винилацетата в присутствии регулятора полимеризации и концентрации инициатора 0,20—0,25%.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՅՈՐՄԱԼԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

VI ՎԻՆԻԼԱԿԵՏԱՍԻ ԱՆՐԵՂԱՏ ՊՈԼԻՄԵՐԻՑՈՒՄ ՔԱՅԱԽԱԹԲՎԻ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՈՒՄ

Ն. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Յու. Է. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ և Լ. Հ. ՍԱՐԴՅԱՆ

Ա մ Վ ի ո Վ ի ո լ մ

Հաշվարկով տեսականորեն որոշված է պոլիմերիզատորների թիվը կասկադում, Պարզվել է, որ քաջախաթթվի ջրային լուծույթում պերսուլֆատային հարուցիչների ներկայությամբ վինիլացետատի անընդհատ պոլիմերացումը կարելի է իրագործել աշտարակային տիպի պոլիմերիզատորում, Ուսումնասիրվել է անընդհատ գործող սարքի արտադրողականության կախումը ելանյութային խառնուրդի արագությունից և հարուցիչի կոնցենտրացիայից, Ուսումնասիրված է նույնպես հարուցիչի կոնցենտրացիայի ազդեցությունը ստացված պոլիվինիլացետատի մոլեկուլային կշռի վրա և ցույց է տված, որ տվյալ սրույնսում հնարավոր է չօգտագործել կարգավորիչներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, С. Х. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 442 (1969).
2. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Р. Г. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 627 (1969).
3. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Р. Г. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 727 (1969).
4. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Арм. хим. ж., 22, 1028 (1969).
5. С. М. Арбитман, А. Н. Левин, Хим. пром., № 2, 91 (1958).
6. А. Ф. Николаев, М. Э. Розенберг, В. Л. Тризно и др., Пластические массы, № 7, 3 (1968).
7. А. Ф. Николаев, В. Л. Тризно, С. С. Мнацаканов и др., Пластические массы, № 12, 5 (1968).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+632.935

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

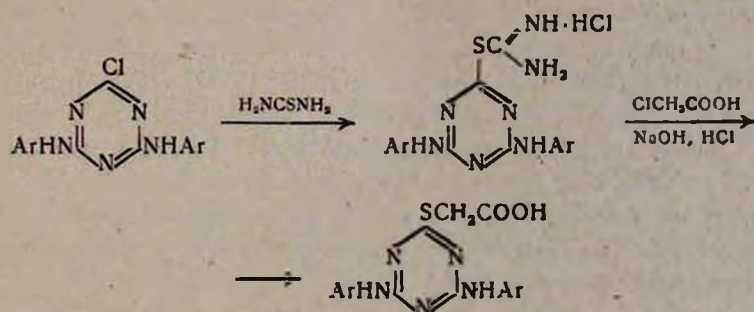
4,6-бис-АРИЛАМИНО-симм-ТРИАЗИНИЛ-2-МЕРКАПТОУКСУСНЫЕ
 КИСЛОТЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Т. О. ЧАКРЯН

Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 24 XI 1970

Ранее нами были синтезированы 4,6-бис-алкил(диалкил)амино-симм-триазирил-2-меркаптоуксусные кислоты. Некоторые из них оказались эффективными стимуляторами роста растений [1]. В развитие этих работ представлялось интересным выяснить влияние ариламиновых заместителей в триазиновом кольце на пестицидную активность соединений. С этой целью взаимодействием 2-хлор-4,6-бис-ариламино-симм-триазинов с тиомочевинной в орде сухого ацетона получены хлористые 4,6-бис-ариламино-симм-триазирил-2-тиуронии. Последние взаимодействием с хлоруксусной кислотой и едким натром образуют 4,6-бис-ариламино-симм-триазирил-2-меркаптоуксусные кислоты:



Ar=C₆H₅, o-CH₃C₆H₄, m-CH₃C₆H₄, o-ClC₆H₄, m-ClC₆H₄, p-ClC₆H₄.

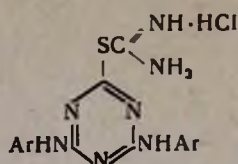
Выходы, физико-химические свойства и данные элементного анализа полученных соединений приведены в таблицах 1,2.

По данным предварительных испытаний, промежуточные соли тиурония и конечные меркаптоуксусные кислоты являются фунгицидами и стимуляторами роста растений, однако по своей активности они уступают соединениям, содержащим у атома азота алкильные радикалы.

Экспериментальная часть

Хлористые S-[4,6-бис-ариламино-симм-триазилил-2-тиуронии]. 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины, растворенной в 20 мл безводного ацетона, добавляют 0,01 моля 2-хлор-4,6-бис-ариламино-симм-триазила. Смесь при перемешивании кипятят на водяной бане в течение 4 часов. Выпавший осадок отсасывают, промывают безводным ацетоном (табл. 1).

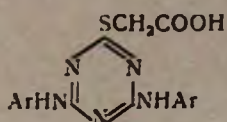
Таблица



Ar	Выход, %	Т. разл., °С	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				N		S		Cl	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
C ₆ H ₅	90,4	262—263	C ₁₈ H ₁₆ ClN ₇ S	25,85	26,23	8,25	8,56	9,13	9,50
<i>o</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	64,1	218—219	C ₁₈ H ₂₀ ClN ₇ S	24,38	24,40	7,63	7,97	8,42	8,84
<i>m</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	90,0	241—242	C ₁₈ H ₂₀ ClN ₇ S	24,20	24,40	7,58	7,97	8,53	8,84
<i>o</i> -Cl-C ₆ H ₄	97,7	197	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₃ N ₇ S	22,36	22,14	7,05	7,23	24,66	24,06
<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄	99,0	272—273	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₃ N ₇ S	22,01	22,14	7,15	7,23	24,44	24,06
<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	87,5	284—286	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₃ N ₇ S	22,25	22,14	7,60	7,23	24,27	24,06

4,6-бис-Ариламино-симм-триазилил-2-меркаптоуксусные кислоты. К 0,01 моля хлористого S-[4,6-бис-ариламино-симм-триазилил]-2-тиурония прибавляют 0,8 г (0,02 моля) едкого натра в 16 мл 50%-ного этанола. Смесь кипятят 2 часа на водяной бане при перемешивании, прибавляют 1,9 г (0,02 моля) монохлоруксусной кислоты и 1,6 г (0,04 моля) едкого натра в 16 мл 50%-ного этанола. Продолжают нагревание в течение 3 часов, отгоняют этанол, остаток растворяют в горячей воде и подкисляют соляной кислотой. Выпавший осадок отсасывают и перекристаллизовывают из этилцелозольва (табл. 2).

Таблица 2



Ar	Выход, %	Т. разл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				N		S		Cl	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
C ₆ H ₅	98,5	> 340	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ SO ₂	19,90	19,83	8,95	9,06	—	—
p-CH ₃ -C ₆ H ₄	99,0	216—217	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ SO ₂	18,21	18,37	8,09	8,39	—	—
m-CH ₃ -C ₆ H ₄	99,0	185—186	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ SO ₂	17,90	18,37	8,11	8,39	—	—
p-Cl-C ₆ H ₄	71,4	207—208	C ₁₇ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ SO ₂	16,90	16,58	7,19	7,58	16,64	16,82
m-Cl-C ₆ H ₄	95,2	220—221	C ₁₇ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ SO ₂	16,82	16,58	8,01	7,58	17,21	16,82
p-Cl-C ₆ H ₄	71,4	247—248	C ₁₇ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ SO ₂	16,50	16,58	7,16	7,58	17,31	16,82

Л И Т Е Р А Т У Р А

А. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Дж. А. Мецбурян, Арм. хим. ж., 24, 264 (1971).

β-ЦИАНЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ЛУПИНИНА

В. А. МНАЦАКАНЯН и Л. С. АРУТЮНЯН

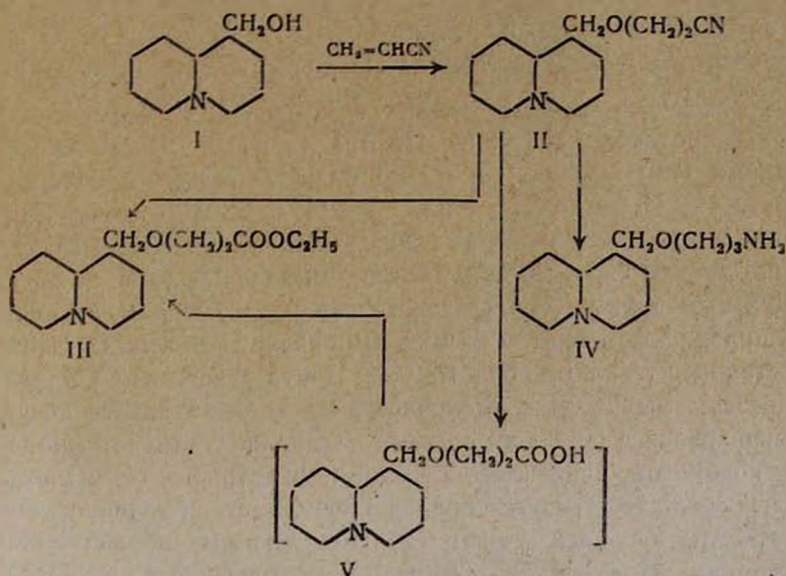
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 30 XII 1970

В поисках возможностей направленной модификации структуры лупинина I изучено цианэтилирование этого алкалоида разными количествами акрилонитрила в присутствии катализатора (твердое едкое кали и его водный раствор) и растворителей (эфир, бензол, тетрагидрофуран) при нагревании и без нагревания. Наилучший результат был получен при кипячении I с несколько большим, чем эквимолярное, количеством акрилонитрила в тетрагидрофурановом растворе в присутствии 40%-ного едкого кали. Учитывая, что реакция спирта с акрилонитрилом — обратимый процесс, лимитируемый стадией присоединения аннона спирта к акрилонитрилу, протекающей во времени [1], мы контролировали реакцию тонкослойной хроматографией. Установлено, что максимальное образование β-цианэтилового эфира лупинина II, судя по соотношению площадей и интенсивности окраски пятен I и II на ТСХ, происходит к концу 8-часового кипячения. Выход II не повышался при более продолжительном нагревании и увеличении количества акрилонитрила.

Осуществлен ряд превращений II. Так, при алкоголизе II в этанольно-серноуксусном растворе происходит образование β-карбэтоксипропилового эфира лупинина III, а восстановление II алюмогидридом лития приводит к γ-аминопропиловому эфиру IV. Эфир III был получен также посредством солянокислого гидролиза II и этерификации образовавшегося β-карбокситетрагидрофуранового эфира лупинина V.

Попытки щелочного гидролиза II до V были малоэффективны, так как даже непродолжительное нагревание спиртовых растворов II с 50%-ным едким кали и 5%-ным едким натром приводило, в основном, к лупинину. Децианэтилирование наблюдалось частично, также при алкоголизе и восстановлении, и в несколько большей степени — при солянокислым гидролизе β-цианэтилового эфира.



Экспериментальная часть

ТСХ проводилась в тонком слое окиси алюминия II степени активности в системе хлороформ-этанол (30:1). Проявитель—пары йода. Оптическая активность определялась на круговом поляриметре СМ-1.

β-Цианэтиловый эфир лупинина (II). Смесь 25,4 г (0,15 моля) I (с т. пл. 69—70° [2]), 30 мл тетрагидрофурана, 3 мл 40%-ного раствора едкого кали и 10,6 г (0,2 моля) акрилонитрила кипятится при перемешивании 8 часов. Раствор декантировался с выпавшего осадка, последний промывался эфиром. Эфирно-тетрагидрофурановый раствор сушился над едким кали. Растворитель отгонялся и остаток фракционировался в вакууме. Получено 6,3 г фракции с т. кип. 132—158°/4 мм (ТСХ, интенсивное пятно с R_f 0,34—I и слабое пятно с R_f 0,45—II) и 23,0 г фракции с т. кип. 160—164°/4 мм (ТСХ, одно пятно с R_f 0,45).

Выход II—69% (85,5%, считая на вступивший в реакцию I). Т. пл. 52—53°; $[\alpha]_D^{25} - 28^\circ \pm 1,5^\circ$ (С 3,65, ацетон). Найдено %: С 70,74; Н 10,10; N 12,79. $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: С 70,23; Н 9,97; N 12,60. В ИК спектре имеется полоса при 2250 см^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$) и отсутствует полоса активного водорода. Йодметилат, т. пл. 134—135,5° (из ацетона).

β-Карбэтоксипропиловый эфир лупинина (III). а) Получен по аналогии с [3]. Раствор 20 г (0,09 моля) II в 50 мл абсолютного этанола и 30 г концентрированной серной кислоты кипятится при перемешивании 12 часов, охлаждается, разбавляется 100 мл воды, подщелачивается содой и экстрагировался эфиром. Эфирный раствор сушился над сульфатом натрия, эфир отгонялся. Остаток (ТСХ, R_f 0,47—III и

0,32 — I) фракционировался в вакууме. Выход фракции с т. кип. 170—174°/6 мм, n_D^{23} 1,4855, составил 18,1 г (74,5%). На ТСХ R_f 0,47; $[\alpha]_D^{23}$ — $22 \pm 1^\circ$ (С 7,25, ацетон). Найдено %: С 67,27; Н 10,45; N 5,05. $C_{15}H_{27}NO_3$. Вычислено %: С 66,86; Н 10,12; N 5,19. В ИК спектре имеется полоса 1730 ($COOC_2H_5$) и отсутствует полоса в интервале 2200—2300 cm^{-1} . Йодметилат, т. пл. 115—117° (из ацетон—эфира).

б) Раствор 5 г (0,0225 моля) II в 20 мл концентрированной соляной кислоты кипятился 6 часов, охлаждался, промывался эфиром, подщелачивался 10%-ным едким натром и экстрагировался эфиром. Эфирный раствор сушился над сульфатом натрия, выпаривался досуха. Остаток — белые кристаллы с т. пл. 67—68°, R_f 0,33. Проба смешения с I плавится без депрессии. Выход 2,1 г. Щелочной раствор выпаривался досуха. Остаток смешивался с 50 мл абсолютного этанола. Смесь насыщалась хлористым водородом, кипятилась 5 часов и фильтровалась. Фильтрат выпаривался, сухой остаток растворялся в воде. Раствор подщелачивался содой и экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт обрабатывался как в пункте «а». Получено 2,5 г бесцветного масла с т. кип. 171—173°/6 мм; n_D^{20} 1,4858; R_f 0,47; выход III 44%.

γ-Аминопропиловый эфир лупинина (IV). Раствор 10 г (0,045 моля) II в 50 мл абсолютного эфира прибавлялся к суспензии 4,2 г (0,11 моля) алюминогидрида лития в 100 мл абсолютного эфира. Смесь перемешивалась и кипятилась в атмосфере азота 10 часов, разлагалась при охлаждении 6 мл воды и 6 мл 20%-ного едкого натра. Эфирный слой отделялся. Осадок фильтровался, промывался эфиром. Эфирный раствор сушился над едким кали и выпаривался. Остаток перегонялся. Выход фракции с т. кип. 120—125°/2 мм составил 7,1 г (70%); n_D^{22} 1,5012; R_f 0,19; $[\alpha]_D^{22}$ — $21^\circ \pm 1^\circ$ (С 6,29, ацетон). Найдено %: С 69,47; Н 11,42; N 12,70. $C_{13}H_{26}N_2O$. Вычислено %: С 68,98; Н 11,60; N 12,37.

γ-Аминопропиловый эфир лупинина — бесцветное масло, сильно поглощающее углекислоту из воздуха. Карбонат, т. пл. 87—88°.

Фракция с т. кип. 109—1118°/2 мм составила 0,7 г и на ТСХ показала пятна с R_f 0,19—IV, 0,33—I и 0,43.

Взаимодействие II со щелочью. а) Смесь 1 г (0,006 моля) II, 5 мл этанола, 0,5 г едкого кали в 0,5 мл воды кипятилась 1 час. На ТСХ реакционная смесь показала пятна с R_f 0 и 0,33—I. Спирт отгонялся, остаток разбавлялся 20 мл воды и экстрагировался эфиром. Из эфирного раствора после сушки над сульфатом натрия и выпаривания досуха получили 0,61 г (80,2%) I с т. пл. 67—68°, R_f 0,33.

Водно-щелочной раствор подкислялся соляной кислотой и выпаривался досуха. Остаток смешивался с 25 мл 3%-ного этанольного раствора хлористого водорода и кипятился 2 часа. Смесь выпаривалась досуха, растворялась в 10 мл воды, подщелачивалась содой и экстрагировалась эфиром. Из эфирного раствора после сушки и выпаривания получили 0,2 г масла с R_f 0,47. Выход III 12%.

б) Смесь 1 г II, 20 мл метанола и 3 мл 5%-ного едкого натра кипятилась 1 час и обрабатывалась, как выше. Получено 0,62 г (81,5%) I и 0,24 г (15%) III.

Л И Т Е Р А Т У Р А

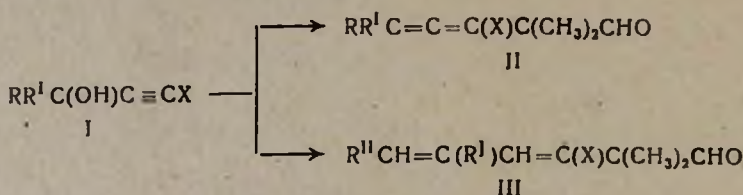
1. *M. Wronski, J. Bogdanski, C. A.*, 62, 3903c (1965).
2. *А. Л. Минджоян, В. А. Мнацаканян, Л. С. Арутюнян, М. С. Мурадян*, Арм. хим. ж., 24., 271 (1971).
3. *И. Н. Назаров, Г. А. Швехгеймер*, ЖОХ, 24, 165 (1954).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 542.91+547.362

РЕАКЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ С ИЗОМАСЛЯНЫМ
АЛЬДЕГИДОМ

В ходе работ по синтезу и изучению непредельных систем нами обнаружено, что нагревание функционально замещенных ацетиленовых спиртов I с изомасляным альдегидом в апротонных растворителях (бензол, толуол, кокил и т. д.) в присутствии кислот приводит к образованию либо замещенных алленовых II (при 100—110°), либо диеновых III (при 120—150°) альдегидов с хорошими выходами:



$\text{R}=\text{R}^1=\text{H}$, алкил, циклоалкил; $\text{X}=\text{Cl}$, Br, $\text{CH}=\text{CH}_2$.

Строение полученных соединений доказано данными ИК спектров, превращением алленовых альдегидов II в диеновые III и изучением их химических свойств.

II. $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Cl}$; выход 76,4%; т. кип. 63—64°/3 мм; n_D^{20} 1,4852; d_4^{20} 1,0016; MR_D найдено 49,37, вычислено 47,70. Найдено %: Cl 20,54. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{OCl}$. Вычислено %: Cl 20,57. ИК спектр: $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ 1961, ν_{CHO} 1715, 2715 см^{-1} . II. $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Br}$; выход 42%; т. кип. 71—74°/2 мм; n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,2819; MR_D найдено 50,20, вычислено 50,60. Найдено %: Br 38,53. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{OBr}$. Вычислено %: Br 36,86. ИК спектр: $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ 1956, ν_{CHO} 1703, 2094 см^{-1} . II. $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X}=\text{Br}$; выход 34%; т. кип. 80—83°/3 мм; n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,2070; MR_D найдено 55,97, вычислено 55,22. Найдено %: Br 36,90. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OBr}$. Вычислено %: Br 34,63. ИК спектр: $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{C}}$ 1956, ν_{CHO} 1722, 2712 см^{-1} . III. $\text{R}=\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{Br}$; выход 69%; т. кип. 76—77°/4 мм; n_D^{20} 1,5104; d_4^{20} 1,2843. MR_D найдено 50,55, вычислено 50,60. Найдено %: Br 35,80. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Br}$. Вычислено %: Br 36,86. ИК спектр $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1625, ν_{CH_2} 919, 969, 981, 3100; ν_{CHO} 1715, 2788 см^{-1} .

III. $R=CH_3$, $R^1=C_2H_5$, $X=Br$; получается из II $R=CH_3$, $R^1=C_2H_5$, $X=Br$, с 87,5% выходом, т. кип. $86-88^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5049; d_4^{20} 1,2503; MR_D найдено 55,55, вычислено 55,22. Найдено %: Br 32,65. $C_{10}H_{15}OBr$. Вычислено %: Br 34,63. ИК спектр; $\nu_{C=O}$ 1626, ν_{-CH_2} 919, 957, 3100, ν_{C-H} 1719, 2718 cm^{-1} .

Судя по полученным данным, можно сказать, что электроноакцепторные заместители в α -положении тройной связи ($X=Cl, Br$) облегчают реакцию, в то время как электронодонорные заместители ($X=CH=CH_2$) не только затрудняют реакцию, но и способствуют протеканию побочных процессов. Исследования по дальнейшему изучению условий и области приложения реакции продолжаются.

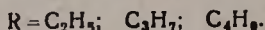
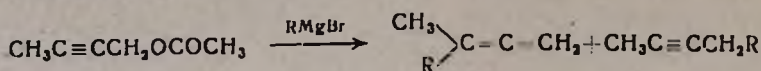
Ш. О. БАДАНЯН,
Г. Р. МХИТАРЯН,
А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии
АН АрмССР (Ереван)

Поступило 24 IX 1970

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАКТИВА ГРИНЬЯРА С АЦЕТАТОМ БУТИН-2-ОЛА-1

Нами показано, что при взаимодействии реактива Гриньяра с ацетатом бутин-2-ола-1 в эфире (диэтиловый, дибутиловый или диизоамиловый), аналогично простым эфирам алкин-2-олов-1 [1], протекает легкое замещение ацетатной группы радикалом реактива Гриньяра. При этом с выходами 60—70% образуются изомерные продукты замещения—соответствующие аллены с примесью (8—10%) дизамещенных ацетиленов—продуктов нормального замещения.



Чистота и соотношение полученных изомерных углеводородов определялись методом ГЖХ (детектор—катарометр, колонка с 10% апиезона—L и 10% твина-80 на хромосорбе W, длина 2 м, газ-носитель гелий, 30 мл/мин, температура 55—120°).

Так, при взаимодействии 22,4 г ацетата бутин-2-ола-1 (т. кип. 151—153°/680 мм, n_D^{20} 1,4382) с этилмагнийбромидом, полученным из 9,6 г Mg и 43,6 г этилбромиды в диизоамиловом эфире, в течение 5—6 часов при 75—85° после обычной обработки получено 10,1 г смеси с т. кип. 65—67°/680 мм, n_D^{20} 1,4090. Найдено %: С 88,03; Н 12,4. C_6H_{10} . Вычислено %: С 87,80; Н 12,20. Вещество содержит по ГЖХ 92% 3-метилпентадиена-1,2 и 8% гексина-2. ИК спектр $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2}$ 1962 (оч. с.), $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ 2215 см^{-1} (сл.). Выделено также 2,1 г бутин-2-ола-1.

Аналогичные результаты получены и при реакции с пропил- и бутилмагнийбромиды. Механизм взаимодействия изучается.

Э. С. ВОСКАНЯН,
Э. В. ПИРУЗЯН,
С. М. ГАСПАРЯН,
Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и
проектный институт полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 26 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян, Арм. хим. ж., 19, 37 (1966). Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОрХ, 3, 808 (1967); Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, А. А. Назарян, ЖОрХ, 6, 912, (1970).

АННОТАЦИИ И РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 547.725

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА

XL. ПРОИЗВОДНЫЕ бис-ГАЛОИДМЕТИЛФУРАН-2-КАРБОНОВЫХ ЭФИРОВ

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

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Изучена реакция бромирования эфиров 4-хлор(бром)-метил-5-метил-фуран-2-карбоновых кислот. На основе полученных бис-галойдметильных и исходных моногалойдметильных производных синтезирован ряд соединений. Так, взаимодействием с уротропином получены моно-(I, II) и бис-уротропиновые (III, IV) соли. Последние переведены в моно-(V) и бис-аминометильные (VI) соединения. Из триптамина и 4,5-бис-бром-метилфуран-2-карбонового эфира получен метиловый эфир 4,5-ди(β-индолил-2-этил)аминометилфуран-2-карбоновой кислоты (VII). Взаимодействием с этиламином и пиперидином из 4-бромметил-5-метилфуран-2-карбонового эфира синтезированы соединения VIII и IX, бромированием метильных групп которых получены соединения X и XI.

4-Ацетоксиметил-5-метилфуран-2-карбоновый эфир (XII) бромирован по метильной группе XIII, из которого получено 5-этиламинометильное соединение XIV.

С сульфидом натрия 4,5-бис-бромметилфуран-2-карбоновый эфир образовал 2-карбметоксн-3а, 4, 6, 6а-тетрагидротнено-(3,4b)-фуран (XV), из которого получены гидразид XVI, кислота XVII и хлорангидрид XVIII.

Из 0,01 моля 4-хлорметил-5-метилфуран-2-карбонового эфира и 0,01 моля уротропина в хлороформе с 90,4% выходом получена уротропиновая соль I, т. пл. 187—188°. Аналогично из 4-бромметильного производного с 92% выходом получена соль II, т. пл. 182—183°.

В тех же условиях, но с двойным количеством уротропина получены бис-уротропиновые соли 4-хлорметил-5-бромметил (III)- и 4,5-бис-бромметилфуран-2-карбоновых эфиров (IV), выход 89%, т. пл. 115—116°.

Из 0,01 моля уротропиновых солей I и II обычным путем получен гидрохлорид 4-аминометил-5-метилфуран-2-карбонового эфира (V). Выход 46,8%, т. пл. 188—189°. Из III и IV получается дигидрохлорид 4,5-бис-аминометилфуран-2-карбонового эфира (VI). Выход 57,4%, т. пл. 59—60°. Из основания соединения VI получены моногидрохлорид, т. пл.

157—158°, моногидрат т. пл. 167—168° и дигидрат монометиламина метилпроизводного, т. пл. 198—199°.

Взаимодействием 0,01 моля 4,5-бис-бромметилфуран-2-карбонового эфира с 0,04 молям триптамина получен метиловый эфир 4,5-ди(β-индол-лил-2-этил)аминометилфуран-2-карбоновой кислоты (VII). Т. пл. дигидрохлорида 216—218°.

Моноуротропиновая соль бромированного продукта 2,3-диметилфурана плавится при 197—198°. Из 0,01 моля 4-бромметил-5-метилфуран-2-карбонового эфира и 0,02 моля этиламина с 63,8% выходом получен VIII, т. кип. 155—157°/30 мм. Гидрохлорид, т. пл. 209—10°. Аналогично получено 4-пиперидинметильное производное IX. Выход 60,1%, т. кип. 160—165°/30 мм. Т. пл. пикрата 154—155°, гидрохлорида 210—211°, гидробромида 213—214°. Действием на 0,01 моля VIII 0,01 моля брома и последующей обработкой с 42,2% выходом получено соединение X, т. пл. 169—170°. Аналогично получено соединение XI из IX. Выход 58,6%, т. пл. 223—224°.

Из 0,01 моля 4-бромметил-5-метилфуран-2-карбонового эфира и 0,01 моля прокаленного уксуснокислого натрия с 69,7% выходом получено соединение XII, т. кип. 170—172°/7 мм.

Действием на 0,01 моля XII 0,01 моля брома с 86,9% выходом получено 5-бромметильное производное (XIII), т. кип. 105—110°/10 мм.

Из 0,01 моля XIII и 0,02 моля этиламина получено этиламинометильное производное XIV, охарактеризованное в виде пикрата, т. пл. 184—185°.

10-часовым нагреванием 0,01 моля 4,5-бис-бромметилфуран-2-карбонового эфира и 0,01 моля сульфида натрия и последующим растиранием смолообразного остатка с ацетоном с 60,2% выходом получено XV, т. пл. 258—259°. Омылением последнего с 68,7% выходом получена кислота XVII, которая не плавится выше 300°. Действием на бензольный раствор XVII избытком хлористого тионила с 68,0% выходом получен хлорангидрид XVIII, т. пл. 174—175°.

Из 0,02 моля XV и гидрата гидразина в диоксане с 80,9% выходом получен гидразид XVI, который не плавится выше 420°.

Полный текст статьи депонирован
в ЕИНИТИ

Библ. ссылок 5.

Регистрационный номер—2771—71 Деп.
от 31 марта 1971 г.

Поступило 8 VI 1969

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КАПРОЛАКТАМА

III. ПОЛУЧЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАКТОН—ЛАКТАМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Ю. А. БУНЯТЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Окислением 30 г N-метилкапролактил-аллилмалонового эфира (I), 15,7 мл 30%-ной перекиси водорода (II) в присутствии 44,9 мл уксусного ангидрида (III) получен с 38,2% выходом α -(N-метилкапролактил)- α -карбэтокси- δ -окси- γ -валеролактон (IV) с т. кип. 205—210°/0,5 мм.

Окислением 20 г N-метилкапролактил- γ -хлоркротилмалонового эфира (V), 8,11 мл II в присутствии 23,2 мл III, с 68,4% выходом получен α -(N-метилкапролактил)- α -карбэтокси- γ -ацетил- γ -бутиролактон (VI) с т. кип. 215—220°/1 мм.

Гидролизом и последующим декарбоксилированием 6 г IV, 2,3 г едкого натра (VII) и 4,5 мл воды (VIII) с 75,7% выходом получен α -(N-метилкапролактил)- δ -окси- γ -валеролактон (IX) с т. кип. 201—202°/2 мм.

Гидролизом и последующим декарбоксилированием 7 г VI, 2,6 г VII и 5 мл VIII с 80,8% выходом получен α -(N-метилкапролактил)- γ -ацетил- γ -бутиролактон (X) с т. кип. 186—187°/1 мм.

Гидролизом и последующим декарбоксилированием 40 г I, 14,8 г VII и 15 мл VIII с 79% выходом получена N-метилкапролактил-аллилукусная кислота (XI) с т. кип. 197—200°/1 мм.

Гидролизом и последующим декарбоксилированием 80 г V, 25,7 г VII и 30 мл VIII получена с 68,3% выходом N-метилкапролактил- γ -хлоркротилукусная кислота (XII) с т. кип. 215—219°/1 мм.

Этерификацией 41,7 г XI, 53,9 мл абсолютного этилового спирта (XIII) и 2 мл концентрированной серной кислоты (XIV) с 59,7% выходом получен этиловый эфир N-метилкапролактил-аллилукусной кислоты (XV) с т. кип. 135—136°/0,5 мм.

Этерификацией 39 г XII, 41,6 мл XIII и 1,5 мл XIV с 65,1% выходом получен этиловый эфир N-метилкапролактил- γ -хлоркротилукусной кислоты с т. кип. 175—178°/1 мм.

Окислением 20,2 г XV, 13,6 мл 27% II в присутствии 40 мл III с 75,36% выходом получен IX с т. кип. 190—192°/1 мм.

Окислением 14,1 г XVI, 7,9 мл 30%-ной II в присутствии 23 мл III с 61% выходом получен X с т. кип. 186—187°/1 мм.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНИТИ

Библ. ссылок 8.

Регистрационный номер—2770—71 Деп.
от 31 марта 1971 г.

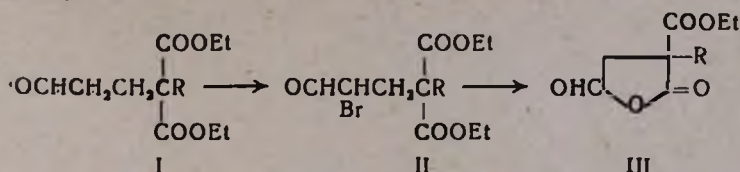
Поступило 7 VII 1970

СИНТЕЗ α -ЗАМЕЩЕННЫХ α -КАРБЭТОКСИ- γ -ФОРМИЛ- БУТИРОЛАКТОНОВ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

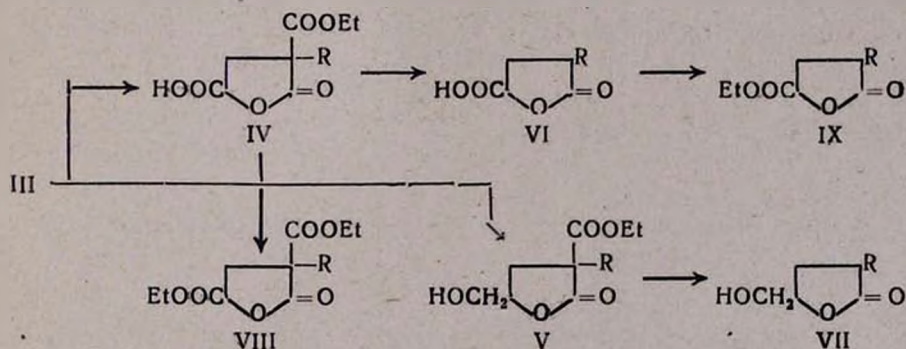
М. Г. ЗАЛИНЯН, О. А. САРКИСЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Описан синтез α -замещенных α -карбэтокси- γ -формилбутиролактонов (III). Исходными веществами служили 4-замещенные 4,4-дикарбэтоксипутанали (I). Синтез α -замещенных γ -формиллактонов осуществлялся бромированием бутаналей и последующей циклизацией α -бромбутаналей II:



При окислении α -замещенных γ -формилбутиролактонов перекисью водорода в среде муравьиной кислоты образуются α -замещенные α -карбэтокси- γ -карбоксибутиролактоны (IV), а при восстановлении формиллактонов изопропилатом алюминия — α -замещенные α -карбэтоксид-окси- γ -валеролактоны (V), гидролиз и декарбоксилирование которых приводит к α -замещенным γ -карбоксибутиролактонам (VI) и α -замещенным δ -окси- γ -валеролактонам (VII), соответственно:



$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2.$

Этерификацией α -замещенных γ -карбоксибутиролактонов IV и VI получены соответствующие γ -карбэтоксипутанолы VIII и IX.

Полный текст статьи депонирован
 в ВИНТИ

Регистрационный номер—2854—71 Деп.
 от 26 апреля 1971 г.

Табл. 7, библи. ссылок 19.

Поступило 6 VII 1970

УДК 66.096.5+678.744.423

СИНТЕЗ ВИНИЛПРОПИОНАТА В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ
СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

А. Е. АКОПЯН, В. К. ЕРИЦЯН, В. К. БОЯДЖЯН и Л. Р. МУСАЕЛЯН

Ереванский отдел НПО «Пластполимер»

Предложен новый смешанный цинк-кадмийпропионатный катализатор для синтеза винилпропионата из ацетилен и пропионовой кислоты в условиях псевдооживления катализатора. Исследована зависимость активности смешанного катализатора от следующих параметров:

1. температуры синтеза;
2. соотношения пропионатов цинка и кадмия;
3. суммарного содержания пропионатов цинка и кадмия на активированном угле;
4. объемной скорости парогазовой смеси.

Выявлено, что при синтезе винилпропионата из ацетилен и пропионовой кислоты самым активным из испытанных катализаторов (цинкпропионатного, цинк-кадмийпропионатного и кадмийпропионатного) является смешанный, содержащий цинкпропионат и кадмийпропионат с весовым соотношением 1:1 и осажденный на активированный уголь марки АР-3д.

Активность этого катализатора в 1,6—2 раза превышает активность цинкпропионатного и в 2,5—3 раза кадмийпропионатного.

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылки 4.

Регистрационный номер—2855—71 Деп.
от 26 апреля 1971 г.

Поступило 19 II 1970

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ХИМИКО-СПЕКТРАЛЬНОГО МЕТОДА АНАЛИЗА НАТРИЕВОГО ЕРЕВАНИТА

О. Б. АФРИКЯН и А. В. КАРЯКИН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

В работе исследован химико-спектральный метод определения примесей в ереваните-15, основанный на разделении ереванита на силикагель и солянокислый раствор с дальнейшим оптическим анализом концентратов, полученных на основах угольного порошка и хлористого натрия.

Навеску 0,2 г натриевого ереванита (влажн. 42,5%) обрабатывали 2 мл 10%-ного раствора соляной кислоты марки «хл.» Разложенную часть карбоната после обработки натриевого ереванита кислотой переносили в отдельную чашку. Туда же был перенесен раствор вторичной промывки SiO_2 1—2 мл деионизированной воды. Все операции проводились во фторопластовой посуде. Полученный раствор выпаривали досуха и весь сухой остаток NaCl подвергали оптическому анализу. Силикагель—осадок, неполностью освобожденный от натрия, обрабатывали 0,5—1 мл фтористоводородной кислоты, добавляли 0,02 г угольного порошка. Полученный угольный концентрат также подвергался спектральному анализу.

Чувствительность определения примесей в хлористом натрии составила 10^{-4} — 10^{-3} , а в SiO_2 — 10^{-5} — 10^{-4} %. Проведено детальное изучение распределения примесей из натриевого ереванита в растворе и осадке силикагеля.

Располагая коэффициентами, характеризующими отношение содержания ($M_{\text{ос.}}/M_{\text{р-р}}$), возможно вычислить истинную концентрацию примесей в растворе (табл.).

Дальнейшее изучение показало, что практически при любых соотношениях содержания примесей их можно определять в натриевом ереваните с достаточной точностью, если вводить рассчитанные коэффициенты для избирательного анализа осадка—силикагеля. Ошибка же воспроизводимости распределения натрия в остатке силикагеля (после разложения натриевого ереванита кислотой), определяемого в интервале концентраций 1—0,5%, составляет до $\pm 3\%$.

Экспериментальная проверка предложенного метода на образцах натриевого ереванита с различным содержанием соды (5—8%) показала достаточную эффективность его применения.

Таблица

П р о б а	А н а л и з, ‰					
	Al	Ti	Mn	Ca	Fe	Mg
Ереванит-15 (натриевый)	$2 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
Найденное содержание примесей в силикагеле	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$
Отношение (Me_{oc}/Me_{p-p})	0,30	—	0,20	0,021	1,3	0,42
Истинное содержание в растворе	$1,8 \cdot 10^{-2}$	—	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
Коэффициент к силикагелю	3,3	—	6,6	47	1,3	2,3
Раствор соляной кислоты (10%-ный)	$3 \cdot 10^{-5}$	не обн.	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Фтористоводородная кислота	$2,8 \cdot 10^{-5}$	не обн.	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Вода деионизованная	$1 \cdot 10^{-5}$	не обн.	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$

Полный текст статьи депонирован
в ВИНТИ

Табл. 4, библиограф. список 5.

Регистрационный номер—2856—71 Деп.
от 26 апреля 1971 г.

Поступило 11 VIII 1969

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

- Ա. 2. Մանրաշյան, Ս. Մ. Նիսադյան, Ա. Բ. Նալբանդյան — Գաղ Ֆազուլի բենգուլի օրոհպարտար 1. Բենգուլի թերմիկ օրոհպարտարի հեղինակությունը 339
- Մ. Ե. Միմասյանց, Յու. Տ. Մորուկով — 2-նեոպենտիլ-7-ալիլպալադիոլի օրոհպարտարի հեղինակությունը 369

Փնտրագնական և անալիտիկ բիմիա

- Զ. Զ. Տերմանյան, Գ. Ս. Գալաբյան — Վեֆերմի(VI) թերմիկաթթվային, կերտո-նաթթվային և դինթթվային կոմպլեքսների բաղադրությունը 377

Օրգանական բիմիա

- Է. Գ. Մեսրոպյան, Զ. Թ. Կարապետյան, Մ. Տ. Դանդյան — Ալիլիլիթիդիլմալոնա-թթուների դիէթիլէթերների սինթեզ և նրանց մի բանի փոխարկումները 383
- Ե. 2. Բաղդասյան, Կ. Լ. Սարգսյան, Ա. 2. Գևորյան — Զհադեցած մեղացութունների հեղինակությունը 389
- Վ. 2. Դանիելյան, Վ. Գ. Բարխուդարյան, Ս. Գ. Մալոյան — Հիդրօքսիլ և կարբօքսիլ պարունակող լուծույթներում դանդուղ պոլիմերների կառուցվածքի ուսումնասիրությունը 393
- Վ. Վ. Դովլաբյան, Կ. Ա. Էլիազյան — Պետրոլիդների սինթեզ, Օ-ա-Ալիլօքսի-Ֆ-3-տերթերթերթիլիդիլմալոնաթթուների էթիլային էթերներ 399
- Ս. 2. Վարդանյան, Է. Լ. Ասոյան, Վ. Ն. Ժամադորյան — Վինիլացետիլենի քիմիա LXXXIX. 2, 3, 5-Տետրամեթիլ-3-դիհիդրօքսի-3-էթիլալիլիլալերի-նոլների սինթեզ և նրանց փոխարկումները 404
- Ռ. Մ. Խաչատրյան, Ս. Կ. Փիրեկյան, Ս. 2. Վարդանյան — Զհադեցած մեղացութունների քիմիա XXIV. Մի բանի տեղակալած 2-օքսո- և 3-թիոտեթրահիդրոպիրիմիդինների սինթեզ 610

Քիմիական անալիզիս

- Է. Վ. Հովնանիսյան, Ս. Ս. Զաքարյան, Կ. 2. Շահինյան — Վինիլացետատի սինթեզի մեթոդալիական մոդել՝ կողմնակի հեղինակների արդարության հաշվառումով 617
- Է. Է. Հակոբյան, Յու. Ե. Նալբանդյան, Լ. 2. Սարգսյան — Պոլիմերիլիթիդիլմալոնաթթվի VI. Վինիլացետատի անընդհատ պոլիմերացումը բաղադրված ջրային լուծույթում 622

Կարև հաղորդումներ

- Վ. Վ. Դովլաբյան, Տ. 2. Զակարյան — Պետրոլիդների սինթեզ. 4,6-Արիլմալոնա-սիմա-արիլադիլիլ-2-մեթիլպարապարաթթուներ 629
- Վ. 2. Մնացականյան, Լ. Ս. Հարությունյան — Լուպինիկի 3-քիմիկալիլ էթերը 632

Նամակներ խմբագրությանը

- Ե. 2. Բաղդասյան, Գ. Ռ. Մեսրոպյան, Ա. 2. Գևորյան — Ֆունկցիոնալ տեղակալված ացետիլենային ալիլերների հեղինակությունը իդոկարաթթվական ալիլիդի հետ 636
- Է. Ս. Մակարյան, Է. Վ. Փիրեկյան, Ս. Մ. Գալաբյան, Գ. Մ. Մկրյան — Գրինյարի հեղինակի փոխարկությունը բուսական-3-օլ-1-ի ացետատի հետ 638

Ա. Լ. Մկրտչյան	Գ. Լ. Պապյան, Գ. Ն. Դարբինյան — Հետազոտություններ ֆուրանի ածանցյալների բնագիտությունում: XI. Բիս-Հալոգենմեթիլֆուրան-2-կարբոնաթթուների էսթերների ածանցյալները	339
Է. Կ. Մեսրոպյան, Յու. Ա. Բունյաթյան, Մ. Տ. Դանդան — Կապրոլակտամի նոր ածանցյալների սինթեզ: III. Տեղակալված լակտոն-լակտամային միացությունների ստացում		341
Մ. Գ. Զալիսյան, Հ. Ա. Սարգսյան, Մ. Տ. Դանդան — Դ-Տեղակալված Դ-կարբոթթու-Դ-ֆորմիլբուտիրալակտոնների սինթեզ		343
Հ. Ն. Հակոբյան	Վ. Կ. Երիցյան, Վ. Կ. Բոյաջյան, Լ. Ռ. Մուսայելյան — Վերականգնողի սինթեզ կատալիզատորի կերպի հեղուկ շերտում	344
Հ. Բ. Աֆրիկյան, Լ. Վ. Կարյակին — Նատրումական երկամիտի սպեկտրալ անալիզ		345

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

А. А. Манташян, О. М. Ницзян, А. Б. Налбандян — Окисление бензола в газовой фазе. I. Кинетика накопления фенола в реакции термического окисления бензола	559
М. Х. Минасянц, Ю. Т. Стручков — Кристаллическая и молекулярная структуры 2-неопентил-π-аллилпалладийхлорида	569

Неорганическая и аналитическая химия

Յ. Յ. Թերմոնջյան, Դ. Տ. Գալբակյան — О составе оксалатного, цитратного и тартратного комплексов вольфрама(VI)	577
--	-----

Органическая химия

Յ. Գ. Մեսրոպյան, Յ. Դ. Կարապետյան, Մ. Դ. Դանդան — Синтез и некоторые превращения диэтиловых эфиров алкилглицидилмалоновых кислот	583
III. Օ. Բаданյան, Կ. Ա. Տարգիսյան, Ա. Ա. Գևորգյան — Реакции непредельных соединений. II. Присоединение трихлорацетонитрила к некоторым диенам и енинам	589
Յ. Ա. Դանիելյան, Յ. Գ. Բարսեղյան, Տ. Գ. Մազոյան — Исследование структур гидроксил- и карбоксилсодержащих полимеров в растворах. III. Светорассеяние и полиэлектролитное набухание привитого сополимера полидиметилвинилэтилкарбинола—метакриловая кислота	593
Յ. Յ. Դովադյան, Կ. Ա. Ջուլիան — Синтез пестицидов. Этиловые эфиры О-2-алкокси-3,3-трихлорэтилгликолевых кислот	599
Տ. Ա. Վարդանյան, Յ. Լ. Ասոյան, Յ. Ն. Զաмагорцин — Химия винилацетилена. LXXXIX. Синтез и превращения 2,2,5,5-тетраметил-Δ ^{3,4} -дигидрофуран-3-этинилалкилкарбинолов	604
Ք. Մ. Խачатրյան, Ք. Կ. Սարգսյան, Տ. Ա. Վարդանյան — Химия непредельных соединений. XXV. Синтез некоторых замещенных 2-оксо- и 2-тиотетрагидропиримидинов	610

Химическая технология

Յ. Յ. Օգանեսյան, Տ. Տ. Զախարյան, Կ. Ա. Սաղանյան — Математическая модель синтеза винилацетата с учетом продуктов побочных реакций	617
--	-----

А. А. Акопян , Ю. Е. Налбандян, Л. А. Саркисян — Получение поливинилформала. VI. Непрерывная полимеризация винилацетата в водном растворе уксусной кислоты	622
---	-----

Краткие сообщения

В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян — Синтез пестицидов. 4,6-бис-Ариламино-сим-триазинил-2-меркаптоуксусные кислоты	629
В. А. Мнацаканян, Л. С. Аритюнян — 3-Цианэтиловый эфир лупинина . . .	638

Письма в редакцию

И. О. Бадиян, Г. Р. Мхитарян, А. А. Геворкян — Реакция функционально замещенных ацетиленовых спиртов с изомасляным альдегидом	636
Э. С. Восканян, Э. В. Пирузян, С. М. Гаспарян, Г. М. Мкрян — Взаимодействие реактива Гриньяра с ацетатом бутин-2-ола-I	638

Аннотации и рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

А. Л. Мнджоян , Г. Л. Папаян, Г. Е. Габриелян — Исследования в области производных фурана. XL. Производные бис-галондиметилфуран-2-карбоновых эфиров	639
Э. Г. Месропян, Ю. А. Бунятян, М. Т. Дангян — Синтез новых производных капролактама. III. Получение замещенных лактон-лактамных соединений	641
М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян — Синтез α -замещенных α -карб-этоксиг-формилбутиролактонов и их превращения	643
А. Е. Акопян , В. К. Ерицян, В. К. Бояджян, Л. Р. Мусаян — Синтез винилпропионата в псевдооживленном слое катализатора	644
О. Б. Африкян, А. В. Карякин — Химико-спектральный анализ натриевого ереванита	645

CONTENTS

General and Physical Chemistry

A. H. Mantashian, H. M. Niazian, A. B. Nalbandian — Vapour Phase Oxidation of Benzene. I. Kinetics of Phenol Accumulation in Thermal Oxidation of Benzene	559
M. Kh. Minassiants, Yu. T. Struchkov — Crystal and Molecular Structure of 2-Neopentyl- π -Allyl-Palladium Chloride	569

Inorganic and Analytical Chemistry

Z. Z. Termenjian, D. S. Galbakian — On the Composition of Oxalic, Citric and Tartaric Complexes of Tungsten(VI)	577
---	-----

Organic Chemistry

E. G. Mesrobian, Z. T. Karapetian, M. T. Danghian — Synthesis and Transformations of Diethyl Alkylglycidylmalonates	583
Sh. H. Badanian, K. L. Sarkissian, A. A. Gevorgian — Reactions of Unsaturated Compounds. II. Addition of Trichloroacetonitrile to some Dienes and Enines	589

V. A. Daniellian, V. G. Barkhudarian, S. G. Matsoyan — Studies on the Structure of Hydroxyl and Carboxyl Containing Polymers in Solutions. III. Light Scattering and Swelling of Dimethylvinylethynylcarbinol-Methacrylic Acid Graft-Copolymer	593
V. V. Dovlatian, K. A. Elluzian — Ethyl O- α -Alkoxy- β,β,β -trichloroethylglycolates	599
S. H. Vartanian, E. L. Assoyan, V. N. Zhumagortsian — Vinylacetylene Chemistry. LXXXIX. Synthesis and Transformations of 2,2,5,5-Tetremethyl- $\Delta^{3,4}$ -dihydrofuran-3-ethynylalkylcarbinols	604
R. M. Khachatryan, S. K. Ptrentan, S. H. Vartanian — Chemistry of Unsaturated Compounds. XXV. Synthesis of some Substituted 2-Oxo- and 2-Thiotetrahydropyrimidines	610

Chemical Technology

E. V. Hovanesian, S. S. Zakharian, K. A. Shahinian — Mathematical Model of Vinylacetate Synthesis with Consideration of Byproducts	617
H. Ye. Hakopian, Yu. B. Nalbandian, L. A. Sarkisian — Products of Polyvinylformal. VI. Continuous Polymerization of Vinyl Acetate in Aqueous Solution of Acetic Acid	622

Short Communications

V. V. Dovlatian, T. H. Chakrian — Synthesis of Pesticides <i>bis</i> -Arylamino-sym-triazinyl-2-mercaptoacetic Acids	629
V. H. Mnatsakanian, L. S. Harutyunian — β -Cianoethyl Ether of Lupinine	632

Letters to the Editor

Sh. H. Badanian, G. R. Mkhitarian, A. A. Cevorkian — Reaction of Substituted Acetylenic Alcohols with Isobutyric Aldehyde	635
E. S. Voskanyan, E. V. Ptuzian, S. M. Casparian, G. M. Mkrian — Interaction of Grignard Reagent with Butine-2-ol Acetate	638

Abstracts of Articles Filed at the All-Union Institute of Scientific and Technical Information

A. L. Mnjoyan, G. L. Papayan, G. Ye. Gabriellian — Studies on Furan Derivatives. XL. Derivatives of <i>bis</i> -Halogenomethylfuran-2-carboxylic Esters	639
E. G. Mesrobian, Yu. A. Bunyatian, M. T. Danghian — New Derivatives of Caprolactam. III. Substituted Lactam Compounds	641
M. G. Zallnian, H. A. Sarkisian, M. T. Danghian — Synthesis of α -Substituted α -Carbethoxy- γ -formylbutyrolactones	643
H. Ye. Hakopian, V. K. Yeritsian, V. K. Boyajian, L. R. Mussaellan — Vinyl Propionate synthesis in Pseudo-Liquid Layer of Catalysts	644
H. B. Afrikanian, A. V. Karjakin — Chemical-Spectra Analysis of Sodium Yervanite	645