

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Ր 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. Յ. Քաղևոսյան (գլխ. խմբագրի), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, **Հ. Հ. Զաւրիկյան**, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутия, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.14+542.943+547.532

ОБНАРУЖЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ В РЕАКЦИИ
 ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА

П. С. ГУКАСЯН, А. А. МАНТАШЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 7 VII 1971

Исследовано фотохимическое окисление бензола под воздействием света длиной волны $\lambda = 200 \div 300 \text{ м}\mu$ в газовой фазе. Показано, что в ходе реакции, наряду с фенолом, образуются газообразные продукты. В частности, были идентифицированы этилен, ацетилен, винилацетилен и бутадиев. Кинетика накопления этих продуктов идентична с кинетикой накопления фенола.

Рис. 4, библ. ссылок 9.

При фотохимическом окислении бензола в газовой фазе под воздействием света с $\lambda < 270 \text{ м}\mu$ в качестве промежуточного продукта был обнаружен фенол [1], выход которого с повышением температуры растет [3]. Исследования показали, что накопление его в начале процесса при всех температурах происходит с ускорением и лишь спустя некоторое время после начала процесса наблюдается линейный рост выхода от времени контакта [1—3].

Анализ кинетических результатов, а также учет того, что процесс протекает с участием свободных фенильных и перекисных радикалов [4], привели к выводу [5], что фенол может образоваться в результате цепной разветвленной реакции, в которой обрыв происходит эффективнее разветвления и поэтому нелинейное накопление фенола в начале процесса связано с установлением длины цепи. Скорость образования продукта в этом случае описывается уравнением вида:

$$W = A(1 - e^{-kt}).$$

Однако не установлено, какие другие промежуточные продукты (кроме фенола) образуются в ходе фотохимического окисления бензола и каковы кинетические закономерности их накопления, что необходимо для установления истинного механизма процесса.

С целью обнаружения и идентификации промежуточных продуктов, образующихся в ходе фотохимического окисления бензола, в настоящей работе применялись газовая хроматография и инфракрасная спектро-

окопия. Опыты проводились на вакуумной струевой установке, описанной в работах [1—3], при температурах комнатной и 295°, с соотношением в реагирующей смеси бензол : кислород = 1:1 и при давлении смеси не выше 20—40 *тор*. Источником света служила ртутно-кварцевая лампа ПРК-2М. Продукты реакции выносились струей и замораживались в ловушках, погруженных в жидкий азот. Затем производилось испарение конденсированных продуктов в калиброванный объем ($V = 100 \text{ см}^3$), откуда с помощью шприца проба вводилась в заранее градуированный хроматограф ЛХМ-7а с пламенно-ионизационным детектором. Опыты показали, что уже при комнатной температуре в ходе фотохимического окисления бензола образуется ряд продуктов. Хроматограммы продуктов реакции представлены на рисунке 1. Путем сопоставления хроматограмм продуктов реакции и заранее введенных в колонку индивидуальных веществ удалось идентифицировать этилен, ацетилен, бутадиен и винилацетилен.

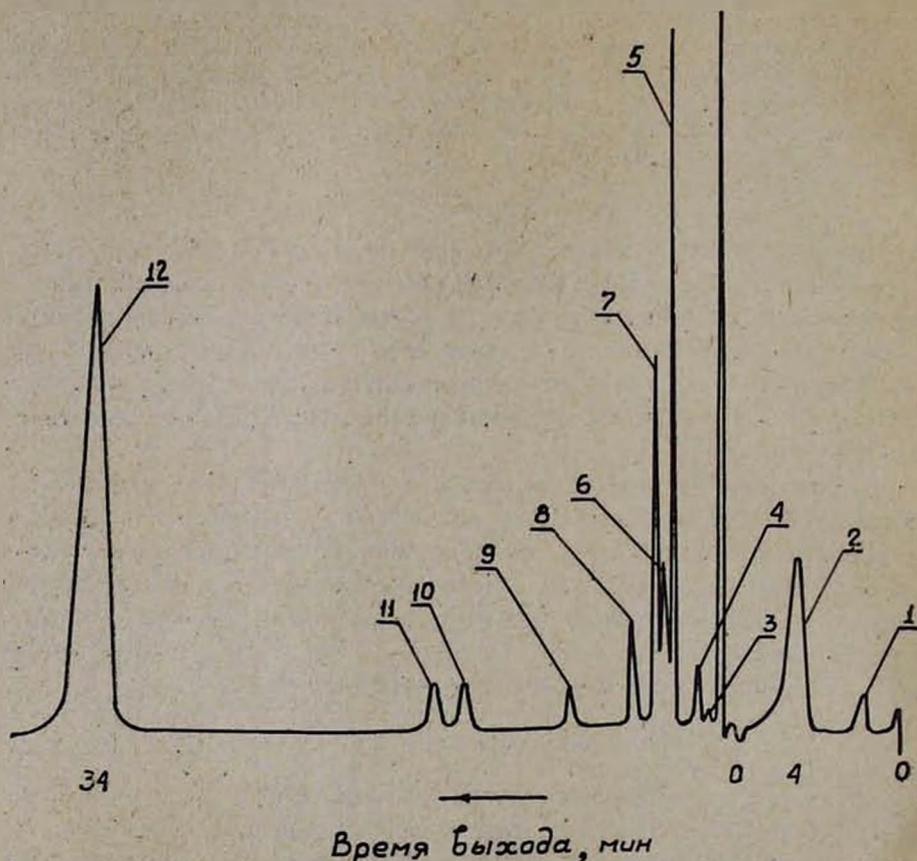


Рис. 1. Хроматограмма газообразных продуктов реакции фотохимического окисления бензола при комнатной температуре. Давление в реакторе 20 *тор*.

Разделение этилена и ацетилена осуществлялось на колонке длиной в 2 м, наполненной силикагелем, при 80°. Для разделения остальных

продуктов использовалась колонка длиной в 3 м (при 27°), заполненная хромсорбом Р, на который было нанесено силиконовое масло (10 вес. %). В качестве газа-носителя в обоих случаях применялся азот, пропускаемый со скоростью 35 мл/мин. Расходы водорода и воздуха—30 и 200 мл/мин, соответственно.

Идентификация этилена и ацетилена производилась также с помощью инфракрасной спектроскопии (спектрофотометр фирмы «Hitachi-225»). С этой целью смесь продуктов реакции, полученная при 295°, собиралась в газовую оптическую кювету и производилась регистрация инфракрасных спектров. Наблюдаемые поглощения в области 729,1 и 950 см^{-1} (рис. 2) можно приписать деформационным колебаниям связи С—Н в молекуле ацетилена и этилена, соответственно [6]. Эти же поглощения наблюдались при заполнении кюветы искусственно приготовленной смесью ацетилена и этилена.

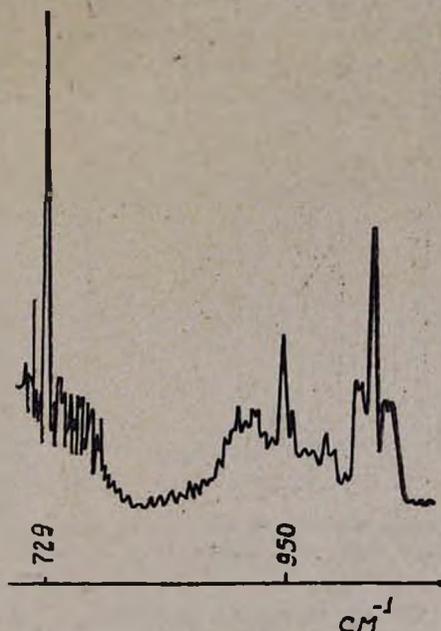


Рис. 2. Инфракрасный спектр продуктов реакции.

Ряд продуктов реакции пока не идентифицирован (пики 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, рис. 1). Для нахождения путей образования обнаруженных веществ было важно показать, что они не являются продуктами фотолиза бензола. С этой целью через реактор пропускался очищенный от следов кислорода бензол при тех же давлениях и временах контакта, при которых проводилось окисление. Результаты показали, что в этих условиях образуется только один продукт, который на хроматограмме обозначен цифрой 12 (рис. 1). Образование других продуктов путем фотолиза бензола очевидно возможно только при облучении светом с $\lambda < 200 \text{ м}\mu$ [7].

Исходя из того факта, что в ходе фотохимического окисления бензола образующийся фенол подвергается дальнейшему фотораспаду [1], можно было предположить, что обнаруженные нами продукты образуются в результате этого. С целью проверки данного предположения к исходной смеси бензол—кислород добавлялись пары фенола и затем производилось облучение. Опыты показали, что даже при добавках фенола в количествах, превышающих те, которые образуются в ходе фотохимического окисления бензола, выход газообразных продуктов реакции не меняется. Отдельно проводился фотолиз паров фенола. И в этом случае указанные продукты не были обнаружены. При облучении смеси паров бензола и фенола без кислорода образуются полимерные вещества, оседающие на стенки реактора. Специально изучалась возможность образования продуктов в результате окисления изомеров бензола (бензвален, фульвен могут возникать в ходе реакции из-за фотоизомеризации бензола [8]). С этой целью бензол сначала подвергали облучению (в результате должны были образоваться изомеры), затем добавляли кислород и проводили фотоокисление. Заметных изменений выхода продуктов не наблюдалось.

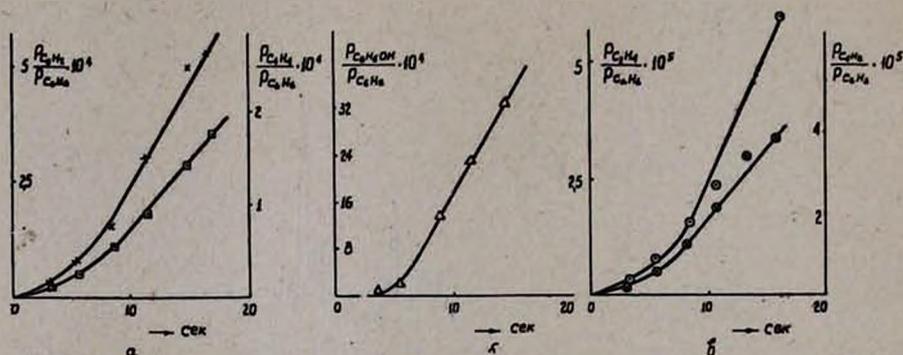


Рис. 3. Кинетика накопления идентифицированных продуктов реакции: а. х—ацетилена; □ — винилацетилена; б. фенола; в. ○ — этилена; ⊕ — бутадина.

Таким образом, обнаруженные в продуктах реакции газообразные вещества образуются в процессе фотохимического окисления бензола.

На рисунках 3 а, б, в и 4 представлена кинетика накопления продуктов реакции при 295°. Как видно, накопление их, как и фенола, в начале происходит с ускорением до определенного (одинакового для всех продуктов) времени, далее наблюдается линейная связь между выходом и временем контакта. Этот результат также говорит о том, что все они вместе с фенолом образуются в общем процессе окисления бензола, и скорость образования их тоже может быть описана вышеприведенным уравнением.

Для определения истинного механизма их образования необходимо установить влияние состава реагирующей смеси, температуры и интенсивности света на кинетику накопления этих продуктов. Существенно

важными должны быть данные по кинетике накопления радикалов, которые можно получить методом вымораживания их из зоны газозной

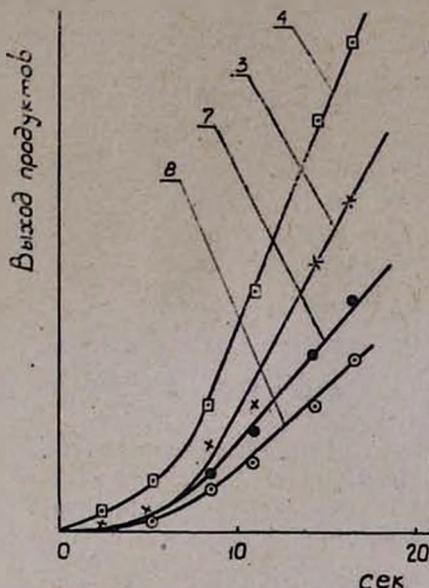


Рис. 4. Кинетика накопления неидентифицированных газообразных продуктов реакции.

реакции, как это было сделано в случае фотохимического окисления парафиновых углеводородов [9].

ԳԱԶԱՖԱԶ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԻՆ

Գ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆՔԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԻԲԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացումը $\lambda = 200 + 300$ մկ լույսի ազդեցությամբ, գազային ֆազում: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի հետևանքով զոյանում են գազային նյութեր, մասնավորապես հայտնաբերվել են՝ էթիլեն, ացետիլեն, վինիլացետիլեն և բուտադիեն, որոնց կուտակման օրինաչափությունները համապատասխանում են ֆենոլի կուտակման կինետիկ օրինաչափություններին:

GASEOUS PRODUCTS IN THE REACTION OF PHOTOCHEMICAL
OXIDATION OF BENZENE

P. S. GHUKHASSIAN, A. H. MANTHASHIAN and A. B. NALBANDIAN

S u m m a r y

The photochemical oxidation of benzene in gas phase at $\lambda = 200-300 \text{ m}\mu$ has been investigated. Gaseous products, in particular, ethylene, acetylene, vinylacetylene and butadiene are formed during the reaction.

The kinetics of accumulation of the above mentioned products is identical with that of phenol accumulation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 140 (1966).
2. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20, 956 (1967).
3. Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 379, (1969).
4. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, 149 (1967).
5. А. А. Манташян, Тезисы докладов II всеc. симпоз. по горению и взрыву, Ереван, 1969; А. Н. Mantashian, G. L. Grigorian, O. M. Niazian, M. D. Musseridze, A. B. Nalbandian, Text of Contributed Papers Simposium on Gas kinetics, 8-11 July Szeged Hungary, 1969, p. 400.
6. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, Изд. «Наука», Москва, 1970.
7. Дж. Калверт, Дж. Питтс, «Фотохимия», Изд. «Мир», Москва, 1968.
8. J. M. Blatz, D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc., 287 (1957). H. J. Angue, J. M. Blatz, D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1960, 2003; K. E. Willzbach, A. L. Harkness, L. Kapral, J. Am. Chem. Soc., 90, 1116 (1968); L. Kapral, K. E. Willzbach, J. Am. Chem. Soc., 90, 3291 (1968).
9. А. А. Манташян, М. А. Бейбутян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР (в печати).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГИДРОБРОМИДА
 γ-ДИЭТИЛАМИНОПРОПИЛОВОГО ЭФИРА
 ДИФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Р. Л. АВОЯН, Э. Р. АРАКЕЛОВА, А. А. АВЕТИСЯН и Э. Г. АРУТЮНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 30 VI 1971

Путем объемного рентгеноструктурного анализа определена кристаллическая структура гидробромида γ-диэтиламинопропилового эфира дифенилуксусной кислоты.

Рис. 1, табл. 1, библиографический список 8.

Утяжеление молекулы ацетилхолина в спиртовой и кислотной частях, а также потеря положительного заряда головки (что сопровождается изменением геометрии молекулы) приводят к падению миметической и росту литической активности соединений [1].

В зависимости от строения молекул, одни соединения обладают выраженной мускаринолитической, вторые—никотинолитической, а третьи—в разной степени и той и другой активностями одновременно. На основе экспериментальных данных по физиологической активности органических соединений делается предположение, что разветвление неполярных радикалов в кислотной части ацетилхолина приводит к усилению мускаринолитической активности, а линейное утяжеление—никотинолитической [2]. Это объясняется наличием различных гидрофобных «карт» у мускариновых и никотиновых холинорецепторов [1,3].

Лекарственный препарат этпенал-гидрохлорид γ-диэтиламинопропилового эфира α-этоксидифенилуксусной кислоты [4] и его гидробромидный аналог, структура которого нами определена ранее [5], обладают смешанным литическим действием, а арпенал—гидрохлорид γ-диэтиламинопропилового эфира дифенилуксусной кислоты имеет выраженную никотинолитическую активность [6]. Заменой этокси группы этпенала атомом водорода получается арпенал.

Нами предлагается новая схема расположения холинорецепторов на постсинаптической мембране и новая трактовка миметической и литической активности молекул [7]. Систематические структурные исследования уточняют детали схемы в свете связи строения молекул с физиологическим действием.

В данном сообщении приведены предварительные результаты рентгеноструктурного исследования гидробромидного аналога арпенала $(C_6H_5)_2CHCOOCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \cdot HBr$, т. пл. 119 — 120°. При перекристаллизации из водного этилового спирта он дает прозрачные пластинчатые кристаллы моноклинной сингонии. Пространственная груп-

* Авторы признательны О. Л. Мнджояну за интерес к данной работе и предоставление препарата для исследования.

па P_{21}/c . Параметры элементарной ячейки (методы Лауэ, качания и фотографирования обратной решетки, λCu) следующие: $a = 17,26 \pm \pm 0,05$, $b = 7,43 \pm 0,02$, $c = 17,45 \pm 0,05 \text{ \AA}$, $\beta = 110^\circ 30' \pm 20'$; $d_{\text{изм}} = 1,24$, $d_{\text{вмч}} = 1,280 \text{ г/см}^3$, $N = 4$.

Экспериментальным материалом для расшифровки структуры послужили развертки пяти слоевых линий $h0l + h4l$, снятые на камере РГНС на неотфильтрованном медном излучении. Интенсивности пятен оценивались визуально, сравнением со стандартной шкалой почернения. При пересчете интенсивностей в структурные факторы учитывались факторы Лоренца и поляризационный. Фактор поглощения не учтен (размеры кристалла $0,2 \times 0,3 \times 0,5 \text{ мм}$). Количество независимых ненулевых отражений равно 930. Интенсивности рефлексов разверток $h0l + + h4l$ приведены к общему масштабу с помощью слоевых линий $hk0$ и $hk1$.

Структура расшифрована стандартным методом тяжелого атома и уточнена последовательными приближениями рядов Фурье и методом наименьших квадратов в изотропном приближении индивидуальных тепловых параметров атомов. На данной стадии уточнения $R = 0,197$ ($B = 3,0 \text{ \AA}^2$). Окончательные координаты и индивидуальные тепловые параметры атомов приведены в таблице, а длины связей и величины валентных углов — на рисунке. Обращает на себя внимание постепенный рост тепловых колебаний атомов с удалением от центра тяжести молекулы. Геометрические параметры молекулы в общем близки к стандартным значениям [8]. Структура подлежит дальнейшему уточнению.

Таблица

Атом	X	Y	Z	$B_j, \text{ \AA}^2$	Атом	X	Y	Z	$B_j, \text{ \AA}^2$
Br	0,43808	0,19323	0,10334	3,5	C ₁₀	-0,0994	0,1611	0,1630	2,7
O ₁	0,1889	0,0130	0,2759	4,1	C ₁₁	-0,1105	0,0108	0,1095	2,9
O ₂	0,2673	0,2761	0,2993	3,7	C ₁₂	-0,0441	-0,0503	0,0854	3,4
N	0,5715	0,2391	0,3996	3,4	C ₁₃	0,0368	0,0252	0,1228	2,1
C ₁	0,1300	0,2837	0,2036	2,6	C ₁₄	0,1993	0,1705	0,2600	2,8
C ₂	0,1514	0,3622	0,1326	2,3	C ₁₅	0,3415	0,1912	0,3537	3,1
C ₃	0,2016	0,2661	0,0957	3,0	C ₁₆	0,4155	0,2813	0,3387	2,9
C ₄	0,2119	0,3348	0,0235	3,7	C ₁₇	0,4901	0,2010	0,4080	4,0
C ₅	0,1651	0,4865	-0,0179	3,8	C ₁₈	0,6462	0,2098	0,4739	4,4
C ₆	0,1140	0,5808	0,0182	3,7	C ₁₉	0,6434	0,3114	0,5500	5,3
C ₇	0,1037	0,5126	0,0903	2,9	C ₂₀	0,5792	0,1952	0,3194	2,8
C ₈	0,0482	0,1762	0,1764	2,3	C ₂₁	0,6562	0,2771	0,3067	6,0
C ₉	-0,0184	0,2370	0,2008	3,8					

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Я. Михельсон, Э. В. Зеймаль, Ацетилхолин, Изд. «Наука», Ленинград, 1970.
2. В. М. Авакян, Автореф. канд. дисс., ВНИХФИ, Москва, 1957; Фармакол. и токсикол., 22, 1, 20 (1959).
3. М. И. Кабачник, А. А. Абдувахабов, И. И. Агабекова, А. П. Бресткин, Р. И. Волкова, Н. Н. Годовиков, Е. И. Година, С. С. Михайлов, М. Я. Михельсон, В. И. Розенгарт, Е. В. Ситкевич, Усп. хим., 39, 1050 (1970).
4. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Арм. хим. ж., 19, 176 (1966).
5. Р. Л. Авоян, А. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Э. Г. Арутюнян, Арм. хим. ж., 24, 76 (1971).
6. Арпенал и опыт его клинического применения, Под. ред. А. Л. Мнджояна, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1964.
7. Р. Л. Авоян, А. А. Аветисян, Э. Р. Аракелова, Биолог. ж., Армении, в печати (1972).
8. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Edited by L. E. Sutton, London, 1958; А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, Москва, 1955.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.16+546.34+546.36

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ
 ФТОРАЛЮМИНАТОВ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ
 МЕТАЛЛОВ

III. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$

Г. Г. БАБАЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН, С. Г. ГАМБАРЯН и Р. Т. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 IV 1971

Проведено термографическое и кристаллооптическое исследование системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$. Показано, что эти вещества образуют два химических соединения: $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$, распадающиеся при температурах выше 628 и 680°. Диаграмма плавкости исследованной системы содержит поля кристаллизации твердых растворов.

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

Настоящее исследование является продолжением нашей работы по изучению системы фторалюминатов редких щелочных металлов [1—2]. Полученные результаты будут использованы при построении диаграммы плавкости тройной системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Rb}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$.

Экспериментальная часть

Гексафторалюминаты лития и цезия, необходимые для изучения системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$, были приготовлены из химически чистых фторидов алюминия, лития и цезия путем растворения эквимолекулярных количеств AlF_3 в расплавах LiF и CsF при 850—950°. Сплавление производилось в платиновой посуде по методике [1]. Химический анализ средних проб, отобранных из приготовленных солей, показал, что составы полученных продуктов близки к расчетным. Диаграмма плавкости системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов и определенным по методике, аналогичной описанной [1].

Для построения диаграммы плавкости исследуемой системы было проведено детальное изучение 30 образцов, содержащих от 100% Li_3AlF_6 до 100% Cs_3AlF_6 . Некоторые образцы подвергались кристаллооптическому анализу (табл.). По результатам термографических и кристаллооптических исследований построена диаграмма плавкости систе-

мы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ (рис.), содержащая 14 полей кристаллизации исходных и новообразованных фаз.

Полиморфный переход высокотемпературной модификации гексафторалюмината лития в низкотемпературную происходит крайне медленно, что значительно затрудняет его обнаружение. Однако при исследовании трехкомпонентной смеси, содержащей Li_3AlF_6 , Rb_3AlF_6 и Cs_3AlF_6 , полиморфный переход $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ в $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ хорошо прослеживается и становится возможным установить его температуру — 622° .

Таблица

Результаты кристаллооптических исследований

Со держание Li_3AlF_6 в образце, %	Кристаллооптическая характеристика образца
93,0	В основном наблюдаются кристаллы Li_3AlF_6 . Видны также бесцветные кристаллы короткопризматической, тонкопризматической формы, соответствующие фазе $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ с положительным удлинением $N_g \parallel C$. Спайность отсутствует. $n_g=1,440$; $n_p=1,429$. $n_g-n_p=0,011$.
64,2	Наблюдаются две фазы: $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$. Формы роста кристаллов характерны для обеих фаз.
54,2 (образец закален при 690°)	В основном присутствуют кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$. Наблюдается также значительное количество дендрообразных изотропных кристаллов фазы δ , показатель преломления которых $n = 1,394$. Двухфазность образца объясняется несовершенностью закалки.
50,0	Наблюдаются кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$.
40,0	В поле наблюдения основное место занимают кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и бесцветные кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$, имеющие таблитчатую, призматическую и тонкопризматическую формы. Сингония гексагональная $Z = 3$; удлинение положительное. $N_g \parallel C$. Спайность отсутствует. $n_g = 1,448$; $n_p = 1,431$; $n_g - n_p = 0,017$. Видны первичные выделения фазы δ .
34,8	В основном наблюдаются фазы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$. Присутствует незначительное количество дендрообразных изотропных кристаллов.
33,3	Наблюдаются кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$.
14,9	В основном присутствуют игольчатые тонкопризматические кристаллы фазы E^* с $n_g = 1,450$; $n_p = 1,439$; $n_g - n_p = 0,011$. Удлинение положительное. $N_g \parallel C$. В незначительном количестве присутствуют кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$.

Образующиеся в системе $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ твердые растворы, имеющие температурный максимум на кривой ликвидуса, с понижением температуры до 560° распадаются с образованием кристаллической смеси

α - Li_3AlF_6 и $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Cs}_3\text{AlF}_6$. Последнее соединение в чистом виде образуется при температуре ниже 628° и содержании 50 мол. % Cs_3AlF_6 в результате реакции в твердофазном состоянии. В исследуемой системе образуются также инконгруэнтно плавящееся соединение $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и твердые растворы на основе Cs_3AlF_6 .

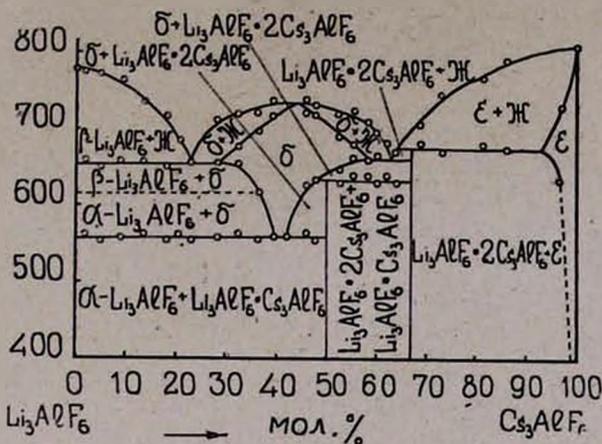


Рис. Диаграмма плавкости системы Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 .

Таким образом, диаграмма плавкости системы Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 представляет бинарную систему с инконгруэнтно плавящимся соединением, твердыми растворами с максимумом на кривой ликвидуса, образующимся в твердофазном состоянии соединением и ограниченными твердыми растворами.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՑ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՖՏՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

III. Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱԼՄԱՆ ԴԻՎԳՐԱՄԸ

Հ. Գ. ԲԱՐՍՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ս. Գ. ՂԱՄՐԱՐՅԱՆ և Ռ. Տ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Բյուրեղաօպտիկական և թերմոգրաֆիկ հետազոտությունների հիման վրա կառուցված է Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 սիստեմի հալման դիագրամը: Ցույց է տրված, որ սիստեմում առաջանում են երկու միացություններ՝ $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Cs}_3\text{AlF}_6$ և $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$, որոնք 628 և 680° -ից բարձր քայքայվում են: Հետազոտված սիստեմում առկա են պինդ լուծույթների առաջացման տիրույթներ:

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF RARE ALKALI METAL
FLUOROALUMINATE SYSTEMSIII. MELTING DIAGRAM OF Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 SYSTEMH. G. BABAYAN, K. A. TER-ARAKELIAN, S. G. GHAMBARIAN and
R. M. MKRTCHIAN

S u m m a r y

Thermographic and crystalloptical study of the Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 system has been performed. These two substances form $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Cs}_3\text{AlF}_6$ and $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ compounds which decompose at high temperatures. Melting diagram is given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, С. А. Бабаян, Арм. хим. ж., 23, 328 (1970).
2. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, Р. Т. Мкртчян, Арм. хим. ж., 23, 892 (1970).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ МЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ. I

С. Г. БАБАЯН, К. А. ТОРОСЯН и Э. М. САРГСЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 28 X 1969

Исследовано состояние железа в растворах метасиликата натрия в широком диапазоне изменения концентрации, а также чисел переноса путем определения диффузионной способности капиллярным методом.

Рассчитаны эффективные радиусы $r_{Fe^{3+}}$ и $r_{Fe^{2+}}$ в растворах Na_2SiO_3 при бесконечном разбавлении. Произведена оценка чисел сольватации валентных состояний железа. В разбавленных растворах наиболее вероятным состоянием железа являются комплексы $Fe(SiO_3)_2^-$ и $Fe(SiO_3)_2^{2-}$. В концентрированных растворах Fe^{2+} сохраняет, частично, свою форму. Наиболее вероятным состоянием трехвалентного железа является истинный коллоид силиката железа.

Рис. 2, библиограф. ссылок 13.

Состояние микропримеси в пересыщенных растворах, из которых происходит кристаллизация кристаллогидратов,—один из основных факторов, определяющих соосаждение микропримеси.

От состояния примеси зависит скорость ее движения в растворе и, следовательно, скорость поступления примеси на стабильную или растущую поверхность кристалла. Степень удержания примеси этой поверхностью определяется сольватацией (гидратацией) частиц примеси и силой связи сольватированной и десольватированной примеси с поверхностью твердой фазы [1].

Степень перехода адсорбированной примеси в объем кристаллов макрокомпонентов определяется формой ее пребывания в пересыщенном растворе, размером и подвижностью сольватированных частиц примеси, а также их устойчивостью, если при переходе в объем твердого тела происходит десольватация примеси [2].

Исследование состояния Fe в растворах метасиликата натрия, принятое в настоящей работе, продиктовано тем, что в процессе кристаллизации пересыщенных растворов Na_2SiO_3 микроколичества Fe соосаждаются с кристаллами $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ и загрязняют их.

Поскольку $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ используется для синтеза некоторых особо чистых материалов и силикатов ряда металлов, в производстве специальных видов стекол и в полупроводниковой промышленности, присутствие железа уже в количествах 10^{-4} — 10^{-5} % сильно влияет на некоторые физические свойства конечного материала.

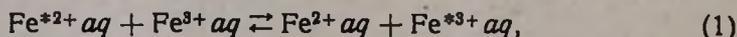
Состояние железа в растворах Na_2SiO_3 исследовалось с помощью радиоактивного изотопа железа Fe^{55-59} путем определения диффузионной способности капиллярным методом и чисел переноса, а также вязко-

сти раствора. Методика определений описана нами ранее [3]. Радиоактивный препарат FeCl_2 был получен восстановлением Fe^{3+} амальгмированным цинком в редукторе Джонса [4]. Восстановленный раствор получился бесцветным, что указывало на отсутствие примесей других элементов. Концентрация вводимого в систему $\text{FeCl}_2 \sim 3$ г/л. Для предотвращения выпадания осадка, вследствие образования местного пересыщения, радиоактивные препараты железа вводились совместно с расчетным количеством дистиллированной воды при интенсивном перемешивании; когда в исходном растворе наблюдалось образование мути, гетерогенный раствор пропускался через стеклянный фильтр № 3.

Данные по измерению чисел переноса, вследствие отсутствия точных сведений о содержании железа в растворах Na_2SiO_3 , поскольку последние готовились двойной кристаллизацией технического $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, представлены в виде значений активности в анолите и выражены в процентах (см. рис. 1 и 2).

С помощью данных рисунка 1 (при $t = 35^\circ$) и результатов измерений $D_{\text{Fe}^{2+}}$ в растворе Na_2SiO_3 концентрации 1 г/л, по уравнению Стокса-Эйнштейна [5], оценены эффективные радиусы $r_{\text{Fe}^{3+}}$ и $r_{\text{Fe}^{2+}}$ в бесконечно разбавленных растворах: $r_{\text{Fe}^{3+}} = 2,7$, $r_{\text{Fe}^{2+}} = 2,8$ Å (кристаллографические радиусы Fe соответственно равны: $r_{\text{KFe}^{3+}} = 0,67$, $r_{\text{KFe}^{2+}} = 0,83$ Å).

В сильно щелочной среде ($\text{pH} > 13$) окислительно-восстановительное равновесие $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ сдвинуто в сторону Fe^{3+} . Если же железо находится в растворе в гидратной форме, при внесении радиоактивного препарата Fe^{2+} следует ожидать установления равновесия по уравнению:



где Fe^* — радиоактивный изотоп.

Поскольку гидрированные ионы Fe^{3+} и Fe^{2+} сильно отличаются друг от друга, и полное совпадение атомных координатных конфигураций маловероятно, согласно принципу Франка-Кондона, реакция изотопного обмена по уравнению (1) потребует сравнительно длительного времени [6]. С другой стороны, состояние железа в растворах Na_2SiO_3 может быть значительно сложнее, чем гидратная форма. Допущение сложной формы железа в еще большей мере может затруднить окислительно-восстановительный процесс и реакцию изотопного обмена.

С помощью данных рисунков 1 и 2 трудно однозначно судить о состоянии железа в растворах Na_2SiO_3 и тем более объяснить аномально высокую подвижность Fe. Действительно, как это видно из рисунка 1, с увеличением концентрации раствора Na_2SiO_3 , а следовательно и вязкости, коэффициент самодиффузии D проявляет тенденцию к возрастанию. Только при резком увеличении μ в интервале 4,0—24,0 н, D сохраняет постоянство ($D_{\text{Fe}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ см²/сек).

Коэффициент самодиффузии D_{Fe} , в указанном интервале, на порядок больше значений D для большинства ионов в растворах [7]. Объяснить этот факт с точки зрения сложившихся представлений о гидратации, и тем более сольватации, не представляется возможным, так как в любом случае с увеличением концентрации раствора, а следовательно и вязкости, следовало бы ожидать уменьшения подвижности ионов, в особенности комплексных.

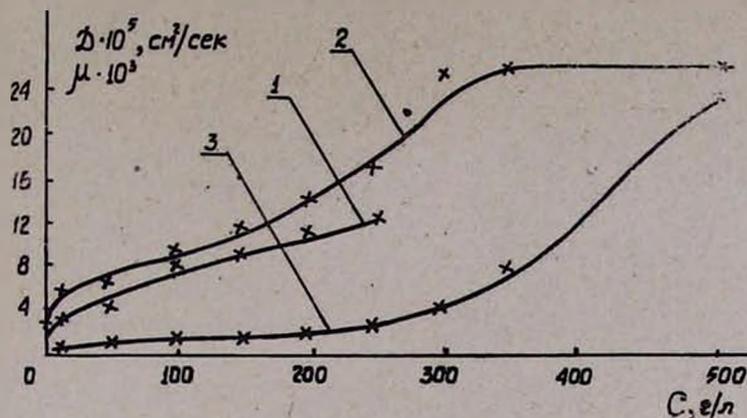


Рис. 1. Зависимость коэффициента самодиффузии железа (1 — $t = 14^\circ$, 2 — $t = 35^\circ$) и вязкости (3 — $t = 30^\circ$) от концентрации раствора.

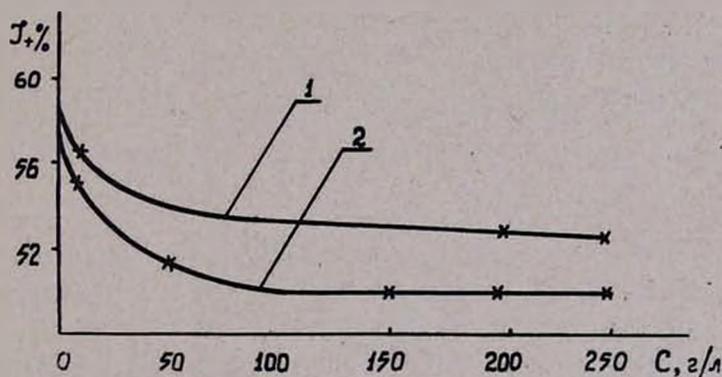


Рис. 2. Значение активности в анолите в зависимости от концентрации раствора: 1 — Fe^{2+} ; 2 — Fe^{3+} .

Возможно, что аномальная подвижность железа является проявлением специфических особенностей структурированных растворов силиката натрия, в частности, в области больших концентраций, близких к границе полной сольватации [8].

Согласно представлениям Укихаси, в концентрированных растворах силиката натрия ($>1M$) силикатные ионы связываются посредством водородной связи, а также механическим смешением, образуя квазикристаллическую ажурную структуру. С увеличением концентрации степень структурированности возрастает. Соответственно уве-

личивается подвижность катионов, обеспечивающих, в основном, все транспортные свойства раствора [9]. С таких позиций находит свое объяснение аномальная подвижность Fe, что, однако, не решает вопроса о его состоянии.

Более определенные сведения о состоянии Fe^{3+} и Fe^{2+} можно получить измерением чисел переноса. Как видно из рисунка 2 в разбавленных растворах Fe проявляет тенденцию концентрироваться в анолите, что со всей определенностью указывает на наличие отрицательного заряда у комплексов железа. С увеличением концентрации раствора Na_2SiO_3 в широком интервале (100—250 г/л), силикат Fe^{3+} переходит в состояние истинных коллоидов. Даже в концентрированных растворах Fe^{2+} частично сохраняет свою форму (рис. 2). Было показано, что в системе $FeCl_3-Na_2SiO_3-H_2O$ при 20° , с отношением $Fe_2O_3/SiO_2 = 0,6$ в растворе образуется силикат железа, состава $Fe_3Si_2O_3 \cdot mH_2O$ [10]. Ковтун с сотрудниками установили, что в щелочной среде ($pH = 12,9$) при большом избытке силиката натрия образуется $Fe_3Si_5O_{12}$. В менее щелочной среде, при $pH < 10$ и небольшом избытке силиката натрия выпадает осадок Fe_3SiO_4 [11].

Указанные работы позволяют произвести оценку состава комплексов Fe^{2+} и Fe^{3+} , взяв за основу представление об образовании силикатов железа в широком интервале изменения концентрации раствора. Имея значения $r_{Fe^{2+}}$ и $r_{Fe^{3+}}$, легко рассчитать объем сольватированного иона железа $v = 4/3\pi r^3$ [12], при $r_{Fe^{3+}} = 2,7 \text{ \AA}$, $v_{Fe^{3+}} \approx 80$; $r_{Fe^{2+}} = 2,8 \text{ \AA}$, $v_{Fe^{2+}} \approx 92$. Сравнивая V с объемом несольватированного иона железа $v' = 4/3\pi r'^3$, который подсчитывается из кристаллографических радиусов Fe^{3+} и Fe^{2+} ($v'_{Fe^{3+}} = 1,2$, $v'_{Fe^{2+}} = 2,3$), можно получить объем сольватных оболочек Δv , Fe^{2+} и Fe^{3+} .

$$\Delta v = 4/3\pi r_{Fe}^3 - 4/3\pi r'^3 \quad (2)$$

$$(\Delta V_{Fe^{3+}} = 79, \Delta V_{Fe^{2+}} = 90).$$

Принимая Fe сольватированным силикатными радикалами SiO_3^{2-} , которые присутствуют в разбавленном растворе Na_2SiO_3 [13], и разделив объем сольватной оболочки на объем силикатного радикала, подсчитанный с помощью значения радиусов SiO_3^{2-} (по данным Укихаси $r_{SiO_3^{2-}} \sim 2,2 \text{ \AA}$ [9]), можно оценить число сольватации ионов железа $\Delta V/V$; для Fe^{3+} и Fe^{2+} число сольватации равно ~ 2 . Таким образом, оценка с помощью данных по диффузии приводит к выводу, что в диапазоне концентраций Na_2SiO_3 1—50 г/л для Fe^{3+} и 1—250 г/л для Fe^{2+} наиболее вероятным состоянием железа являются комплексы составов $Fe(SiO_3)_2^-$ и $Fe(SiO_3)_3^{2-}$.

При высоких концентрациях раствора Na_2SiO_3 на основе комплексной формы $Fe(SiO_3)_2^-$ может формироваться истинный коллоид силиката трехвалентного железа, о чем свидетельствует отсутствие переноса Fe^{3+} в области концентраций 100—250 г/л (рис. 2, кр. 2).

При концентрациях раствора $\text{Na}_2\text{SiO}_3 > 100 \text{ г/л}$ непосредственный обмен электрона по реакции (1) значительно затрудняется, вследствие конкурирующего участия других процессов, обуславливающих значительную часть обмена. Как следствие, между комплексными и коллоидными состояниями Fe^{3+} и Fe^{2+} может установиться сложное равновесие, определение которого с помощью данных, имеющихся в нашем распоряжении, не представляется возможным.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿԱԹԻ ՎԻՃԱԿԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Ա. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Է. Մ. ՍԱՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է երկաթի վիճակը նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթներում կոնցենտրացիայի փոփոխության լայն ինտերվալում: Ուսումնասիրությունները կատարված են կապիլյար մեթոդով դիֆֆուզիայի ունակության, ինչպես նաև փոխանցման թվերի որոշմամբ:

Անսահման նոսրացված Na_2SiO_3 -ի լուծույթներում հաշված են էֆֆեկտիվ շառավիղները՝ $r_{\text{Fe}^{3+}}$ և $r_{\text{Fe}^{2+}}$: Կատարված է երկաթի վալենտական վիճակի սուլատացման թվերի գնահատում:

Ցույց է տրված, որ նոսր լուծույթներում երկաթի հավանական վիճակը կոմպլեքսային է հետևյալ բաղադրություններում $\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2^{2-}$ և $\text{Fe}(\text{SiO}_3)_2^-$. Կոնցենտրիկ լուծույթներում Fe^{2+} պահպանում է, մասնակիորեն իր ձևը: Նույնպես երկաթի ամենահավանական վիճակը հանդիսանում է երկաթի սիլիկատի իսկական կոլոիդը:

THE STATE OF IRON IN THE SODIUM METASILICATE SOLUTIONS. I.

S. G. BABAYAN, K. A. TOROSSIAN and E. M. SARGSIAN

S u m m a r y

By measuring the diffusion coefficients and the transference numbers the state of iron in the sodium metasilicate solutions in a wide range of concentrations has been studied. The effective radii $r_{\text{Fe}^{3+}}$ and $r_{\text{Fe}^{2+}}$ were calculated at infinite dilution.

Most probably Fe^{+++} is in true colloidal state.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. В. Мелихов, Радиохимия, 6, 137 (1964).
2. И. В. Мелихов, М. С. Меркулова, Радиохимия, 1, 6 (1959).
3. С. Г. Бабаян, К. А. Торосян, Радиохимия, 13, 20 (1971).
4. В. Ф. Гиллебрандт, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практич. рук.-ство по неорганическому анализу, Изд., «Химия», Москва, 1964.
5. F. C. Collins L. J. Raffel, J. Phys. Chem., 23 (1955).
6. М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хостер, Структурная неорганическая химия, Изд., «Мир», М., 1968.
7. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. Изд., АН СССР, М., 1957.
8. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов, Изд., «Химия», Л., 1968.
9. Н. Ukihashi, VI. Chem. Soc. Japan., 30, 414 (1957).
10. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, В. Д. Галстян, ЖНХ, 14, 219 (1969).
11. В. Ф. Ковтун, И. Н. Заболоцкая, П. М. Ивина, Ю. А. Тарин, ЖНХ, 10, 2737 (1965).
12. С. Г. Бабаян, И. В. Мелихов, М. С. Меркулова, Радиохимия, 4, 381 (1962).
13. R. Hartman, J. Phys. Chem., 90, 705 (1926).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.373+547.316.4

ХИМИЯ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ
 РАДИКАЛАМИ

XXII. 1,4-РАСЩЕПЛЕНИЕ 4-АЛКОКСИБУТАДИЕНОВ-1,2

Г. М. МКРЯН, Э. Е. КАПЛЯНЯН и С. П. ПИР-БУДАГЯН

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

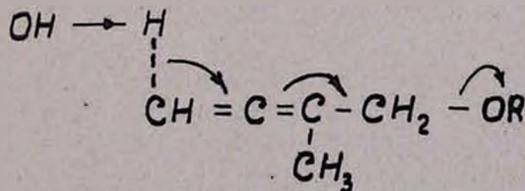
Поступило 26 VII 1971

Показано, что 4-алкоксибутадиены-1,2 при нагревании с едким кали легко расщепляются с образованием винилацетилен. Одновременно происходит изомеризация 4-алкоксибутадиенов-1,2 в бутин-2-илалкиловые эфиры. При проведении реакции расщепления при 60—62° получается винилацетилен (43%) наряду с бутин-2-ил-алкиловыми эфирами (50%). При более высоких температурах (~80°), при которых протекает расщепление и бутин-2-илалкиловых эфиров; винилацетилен получается с выходом 61—68%.

Библ. ссылок 9.

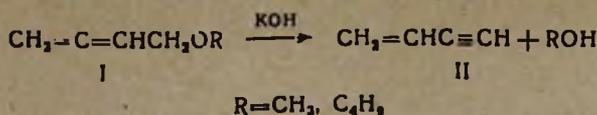
Нами сообщалось о возможности 1,4-расщепления действием едкого кали простых эфиров [1] и диэфиров [2], содержащих радикал с двумя кумулированными двойными связями.

Предполагалось, что в алленовом эфире под влиянием алкоксильной группы имеет место сдвиг электронной плотности, вследствие чего под действием едкого кали происходит синхронное отщепление водорода и алкоксильной группы из положений-1,4, например:

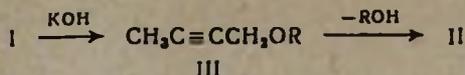


Представляло интерес поведение 4-алкоксибутадиенов-1,2, содержащих в положении-3 атом водорода в реакции расщепления.

Оказалось, что 4-алкоксибутадиены-1,2 (1) при нагревании с едким кали легко расщепляются (при 60—80°, в течение 1,5 часа) с образованием винилацетилен с выходами 61—68%.

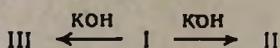


Согласно указаниям в литературе [3] о возможности изомеризации 4-алкоксибутадиенов-1,2 в бутин-2-илалкиловые эфиры (II) под действием спиртовой щелочи, можно было предположить в данном случае изомеризацию эфиров I в эфиры III, предшествующую реакции расщепления:

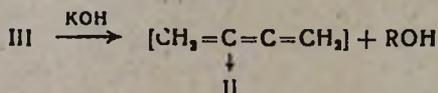


Однако, согласно данным по расщеплению бутин-2-илалкиловых эфиров [4] и данным, полученным в настоящей работе, эфиры III расщепляются труднее (начало расщепления 73°), чем эфиры I (начало расщепления 55°). Легкость расщепления эфиров I не подтверждает схему их расщепления через продукт возможной изомеризации—эфиры III.

Проведение реакции расщепления при более низких температурах (60—62°) показало, что эфиры I действительно в значительных количествах изомеризуются в эфиры III, которые в условиях реакции не расщепляются. Например, в указанных условиях из 4-метоксибутадиена-1,2 одновременно получают винилацетилен и метилбутин-2-иловый эфир с выходами 43 и 50%, соответственно:



При более высоких температурах (60—80°), при которых протекает и расщепление эфиров III, винилацетилен получается с высоким выходом.



Таким образом, при действии едкого кали на эфиры I, наряду с реакцией изомеризации, независимо от нее, происходит и реакция 1,4-расщепления.

Интересно отметить, что если алленовые эфиры I и ацетиленовые эфиры III расщепляются соответственно при 55 и 73°, изомерный им эфир—4-метоксибутин-1 не расщепляется даже при 140°, что показывает более легкое протекание реакции 1,4-расщепления по сравнению с возможной реакцией 1,2-расщепления.

Экспериментальная часть

Исходные 4-алкоксибутадиены-1,2 получены замещением атома брома в 4-бромбутадиене-1,2 алкоксильной группой действием 2 н водно-

спиртового раствора бикарбоната натрия [5], предложенным для получения 4-метокси-3-этилбутадиена-1,2.

4-Алкоксибутадиены-1,2. Смесь 66,5 г 4-бромбутадиена-1,2 [6], 53 г двууглекислого натрия и 500 мл 70%-ного водного метилового спирта перемешивали при 65° в течение 70 минут до прекращения выделения газов (углекислоты и винилацетилена). Смесь отфильтровали, фильтрат экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили серножелезным магнием. После отгонки эфира и спирта фракционированием выделили 16 г (38,3%) 4-метоксибутадиена-1,2; т. кип. 84—87°/6Е0 мм; n_D^{20} 1,4490 (лит. [7], т. кип. 87,5—87,8°/755—760 мм; n_D^{20} 1,4395); 2 г (7,1%) 4-оксибутадиена-1,2, т. кип. 120—122°/680 мм; n_D^{20} 1,4757 (лит. [6], т. кип. 68—70°/53 мм, n_D^{20} 1,4759). Во время реакции выделилось 11 г (44%) винилацетилена.

Аналогично смесь 53 г 4-бромбутадиена-1,2, 21,1 г двууглекислого натрия, 33,4 г 70%-ного бутилового спирта перемешивая, нагревали 1,5 часа. После обычной обработки выделили 3,8 г (7,6%) 4-бутоксибутадиена-1,2; т. кип. 150°/680 мм; n_D^{20} 1,4445 (лит. [7], т. кип. 153,5—154°/755—760 мм; n_D^{20} 1,4432) и 14,4 г (69,3%) винилацетилена.

Расщепление 4-метоксибутадиена-1,2. а). Смесь 16,3 г 4-метоксибутадиена-1,2 и 9,9 г едкого кали перемешивалась при 65—80° в течение 1,5 часа (до прекращения выделения газа). В змеевике, охлажденном до 15—20°, сконденсировалось 6,91 г (68,5%) винилацетилена, т. кип. 4,5°/680 мм. По ГЖХ идентичен с эталонным образцом.

б). Смесь 20 г 4-метоксибутадиена-1,2 и 16,6 г едкого кали перемешивалась при 60—62° до прекращения выделения газа. В змеевике сконденсировалось 5,3 г (43%) винилацетилена. Из остатков в реакционной колбе после обычной обработки и высушивания выделено 10 г (50%) 1-метоксибутинна-2; т. кип. 95—97°/680 мм; n_D^{20} 1,4238 (лит. [8], т. кип. 95,5—96°/680 мм, n_D^{20} 1,4224).

Определение начала расщепления 4-метоксибутадиена-1,2(а)- и 1-метоксибутинна-2(б). а). В смесь 4-метоксибутадиена-1,2 и едкого кали пропускался ток азота при постоянном повышении температуры смеси. Начиная с 55°, наблюдалось появление желтого винилацетиленида меди в счетчике с раствором Илосвая.

б). Аналогично, в смесь 1-метоксибутинна-2 и едкого кали пропускался ток азота. Начиная с 73°, наблюдалось появление желтого винилацетиленида меди в счетчике с раствором Илосвая.

Расщепление 4-бутоксибутадиена-1,2. Аналогично вышеописанному опыту, из 3,8 г 4-бутоксибутадиена-1,2 и 2,1 г едкого кали после 1,5 часового нагревания при 80° получено 0,95 г (60,9%) винилацетилена. Из оставшейся в колбе смеси после обычной обработки водой выделено 1,6 г (72,7%) бутилового спирта и 0,5 г смолистых продуктов.

Действие едкого кали на 4-метоксибутин-1 при 140°. Смесь 1 г 4-метоксибутин-1 (т. кип. 85°; d_4^{20} 0,8505; n_D^{20} 1,4114), полученного описанным в литературе [9] способом, 0,83 г едкого кали и 2 г дифениллоксида медленно нагревали на масляной бане до 140°. Выделение газообразного продукта не наблюдалось. Из масляного слоя, полученного после перегонки реакционной смеси с водяным паром, выделили исходный 4-метоксибутин-1.

ՇՀԱԳԵՑԱՄ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐՈՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

XXII. 4-ԱԿՕԲՍԻՐՈՒՑԱԴԻԵՆ-1,2-ՆԵՐԻ 1,4-ՃԵՂՎՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ և Ս. Պ. ՊԻՐ-ԲՈՒԴԱԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ցույց է տրված, որ 4-ալկոքսիբուտադիեն-1,2-ները կծու կալիումի հետ տաքացնելիս հեշտութչամբ ճեղքվում են, առաջացնելով վինիլացետիլեն (ճեղքման սկիզբը 55°). Այս դեպքում տեղի է ունենում նաև 4-ալկոքսի-բուտադիեն-1,2-ների մասնակի իզոմերացում բուտին-2-իլալկիլեթերների ճեղքման ռեակցիան 60—62°-ում կատարելիս միաժամանակ ստացվում են վինիլացետիլեն (43 %) և բուտին-2-իլալկիլեթեր (50 % ելքով), Ռեակցիան ավելի բարձր ջերմաստիճանում (80°) կատարելիս տեղի է ունենում նաև բուտին-2-ալկիլեթերների ճեղքում (ճեղքման սկիզբը 73°) և վինիլացետիլենը ստացվում է 61—68 % ելքով:

CHEMISTRY OF UNSATURATED ETHERS

XXII. 1,4-SPLITTING OF 4-ALKOXYBUTADIENES-1,2

G. M. MKRIAN, E. Ye. KAPLANIAN and S. P. PIR-BUDAGHIAN

S u m m a r y

It has been shown that 4-alkoxybutadienes-1,2 are subject to splitting and produces vinylacetylene when heated with potassium hydroxide. Isomerization of 4-alkoxybutadienes-1,2 into butine-2-ylalkyl ethers takes place simultaneously.

The reaction has been studied at different temperatures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Мкрян, Э. Е. Каплян, Ш. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 20, 701 (1967); ЖОрХ, 5, 1566 (1969); Э. Е. Каплян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 24, 78 (1971); Г. М. Мкрян, Э. Е. Каплян, Э. С. Косканын, А. А. Назарян, ЖОрХ, 7, 1101 (1971).
2. Г. М. Мкрян, Э. Е. Каплян, А. В. Арутюнян, ЖОрХ, 7, 448 (1971).

3. *R. A. Jacobson, H. B. Dykstra, W. H. Carothers, J. Am. Chem. Soc., 56, 1164 (1934).*
4. *Г. М. Мкрян, ДАН Арм ССР, 9, 111 (1948).*
5. *E. Michel, C. Troyanowsky, C. r., 264, 1874 (1967).*
6. *W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2807 (1933).*
7. *А. А. Петров, ЖОХ, 22, 1516 (1952).*
8. *Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, ФМЕТ, 1, 259 (1948).*
9. *P. A. Mecsusker, J. W. Kroeger, J. Am. Chem. Soc., 59, 214 (1937).*

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОКСИЭФИРОВ
 ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

Ю. Е. САРКИСОВ, В. Н. НИКТИН, С. А. ВАРТАНЯН и И. И. ЧЕРВИН

Институт химии АН Таджикской ССР (Душанбе)

Поступило 12 XII 1970 г.

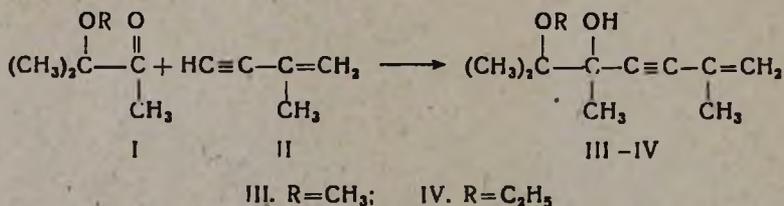
Взаимодействием α -алкоксикетонов с изопропенилацетиленом в условиях реакции Фаворского получены оксиэфиры III, IV. Изучены реакции изомеризации и получены соответствующие дивинилкетоны V, VI. Проведено гидрирование полученных веществ III—VI.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Реакция изомеризации винилэтинилкарбинолов под влиянием HgSO_4 в среде метанола широко используется для получения дивинилкетонов, из которых получают гетероциклические кетоны, содержащие азот, серу, кислород [1].

Нами предпринята попытка изучить влияние метокси- и этокси- групп в оксиэфирах изопропенилацетиленового ряда на реакцию их изомеризации в присутствии сернокислой ртути.

Моноэфиры дитретичных α -гликолей изопропенилацетиленового ряда получены конденсацией кетоэфиров с изопропенилацетиленом в условиях реакции Фаворского. Установлено, что выход изопропенилацетиленового алкоксигликоля не зависит от углеводородного радикала алкоксильной группы:



Строение полученных соединений подтверждено ИК спектрами поглощения, в которых наблюдались полосы в области $2220\text{--}2223 \text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям $\text{—C}\equiv\text{C—}$ группы, сопряженной с винильной группой, $1620, 3097 \text{ см}^{-1}$ и сопряженной двойной связи. Винилэтинилкарбинолы, содержащие алкоксильную группу в α - или β -положении, гладко изомеризуются с образованием алкоксикетонов [2—5].

Кроме того, строение соединений I—IV (табл. 1, рис. 1, 2) подтверждено спектрами ЯМР высокого разрешения*.

Таблица 1

Соединение	***, м. д.				
	CH ₃	OH	H ^a	H ^b	H ^c
I $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{—C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{—C}\equiv\text{C—C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H}^a)(\text{H}^b)$ д) г) в)	1,25 (д) 3,31 (OCH ₃) 1,42 (г) 1,86 (в)	3,40	5,22	5,22	—
II $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{—C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H}^c)\text{—CO—C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H}^a)(\text{H}^b)$ д) г) в)	1,24 (д) 3,04 (OCH ₃) 1,91 (г) 1,83 (в)	—	5,68	5,84 (JCH ₃ —H 2 гц)	6,57 (JCH ₃ —H 1,5 гц)
III $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OCH}_3)\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—CO—CH}(\text{CH}_3)_2$ в) б) а)	1,07 (в) 1,02 (а) 3,07 (OCH ₃) 0,78 (б)	—	2,36	(протоны CH—CH ₂ CO—CH центр мультиплетга)	

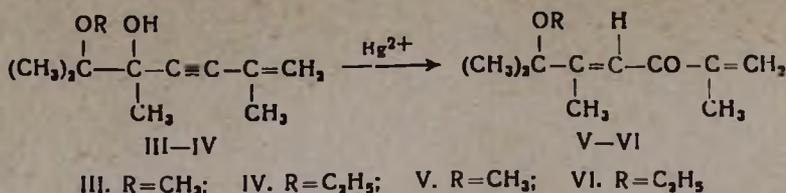
** Внутренний стандарт — гексаметилдисулоксан.

Для соединений I и IV (рис. 1, 2) химические сдвиги протонов H^a и H^b почти совпадают ($\delta\text{H}^a \approx \delta\text{H}^b$). Расщепление сигнала обусловлено константой спин-спиновой взаимодействия ($J \approx 1,5$ гц) протонов метильной группы с H^a.

Введение карбонильной группы (соединение II) увеличивает химический сдвиг (γ_{AB}) протонов H^a и H^b. Отнесение химических сдвигов в соединении II (табл. 1, рис. 1) протонов H^a, H^b, H^c и CH₃-групп при двойных связях сделано по константам спин-спиновой взаимодействия J CH₃—H^a, *транс*- $> J$ CH₃—H^b, *цис* [6]. По величине J (~1,5 гц) можно заключить, что CH₃-группа, и протон H^c находятся в *транс*-конфигурации друг к другу.

Полученный нами 2,3,6-триметил-2-метоксигептен-6-ин-4-ол-3 (III) изомеризовался в присутствии серноокислой ртути в метоксидивинилкетон с выходом 59%. Реакция проводилась в орде метанола при 60° при энергичном перемешивании в течение 2 часов. Изомеризация 2,3,6-триметил-2-этоксигептен-6-ин-4-ола-3 (IV) проводилась в течение 4 часов при 60°:

* Спектры измерены в лаборатории ЯМР Института химической физики АН СССР на спектрометре JNM-3H—60 при частоте 60 мгц.



Контроль за ходом реакции осуществлялся тонкослойной хроматографией на пластинках с окисью алюминия, закрепленной гипсом в системе петролейный эфир : хлороформ (1:1). В ИК спектрах наблюдались следующие полосы поглощения: 1665 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связи, сопряженной с двойной, 1620 см^{-1} — валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связи, 3096 см^{-1} — валентным колебаниям водородов при конечной двойной связи.

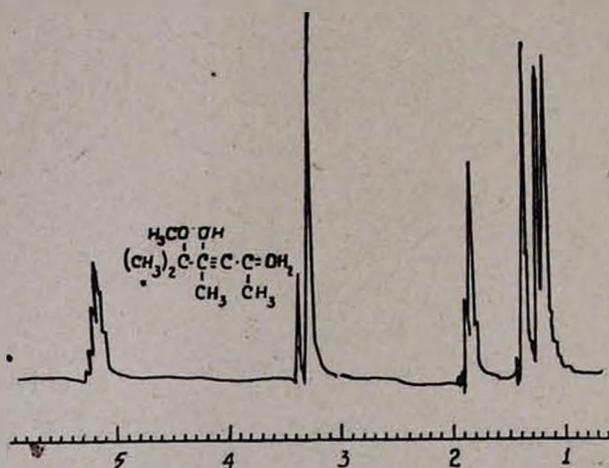
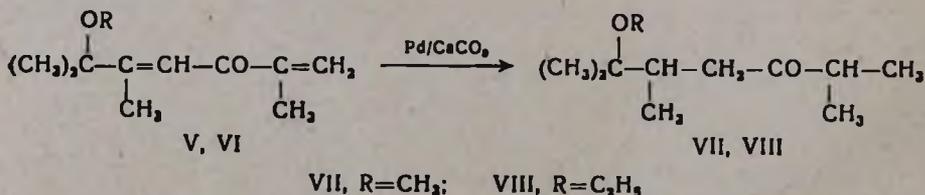


Рис. 1.

Гидрированием 2,3,6-триметил-2-алкоксигептадиен-3,6-онов-5 (V, VI) над Pd/CaCO_3 получены предельные алкоксикетоны, в ИК спектрах которых наблюдались полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям CH_3 -, CH_2 -групп, полоса 1714 см^{-1} — колебаниям $\text{C}=\text{O}$ группы и 2830 см^{-1} — OCH_3 валентным колебаниям:



Физико-химические характеристики приведены в таблицах 1 и 2.

Таким образом, показано, что характер алкоксильной группы, не оказывая существенного влияния на выход продуктов конденсации, влияет на скорость реакции изомеризации. Полученные дивинилкетоны

V, VI в условиях щелочного и кислого гидролиз не гидратируются. Синтез гетеролитических кетонов, содержащих кислород, азот и серу не увенчался успехом.

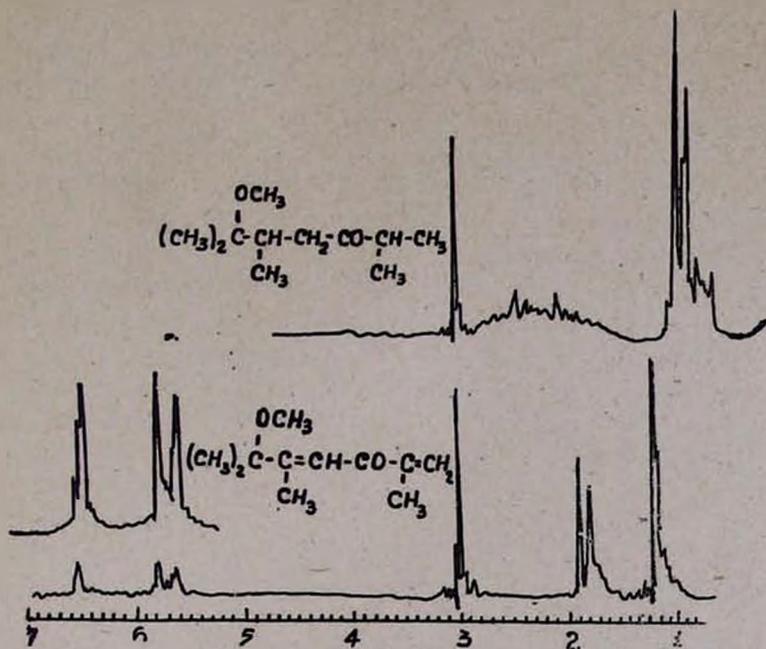


Рис. 2

Таблица 2

ИК спектры полос поглощения в см^{-1}

Ф о р м у л а	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$-\text{OH}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}=\text{O}$
$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad \text{OH} \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	2220—2223	3450	898 1620 3097	—
$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	—	—	3090 1617	1663
$ \begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	—	—	3096	1665
$ \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	—	—	—	1714

Экспериментальная часть

Исходные кетоефиры I получены известным способом [7], а изопропенилацетилен—дегидратацией диметилэтинилкарбинола по Томпсону [8].

Синтез 2,3,6-триметил-2-алкоксигептен-6-ин-4-олов-3 (III, IV). Смесь 0,25 моля кетоефира (метилового, этилового) и 33 г изопропенилацетилен (0,5 моля) в 100 мл сухого эфира прикапывалась в реакционную колбу, содержащую 42 г (3 моля) порошкообразного едкого кали и 200 мл абсолютного эфира при температуре бани —8 (—5°). Смесь оставлялась на ночь, затем добавлялось 90 г воды и перемешивалась еще 1 час. Эфирный слой отделялся, водная часть экстрагировалась эфиром, эфирные вытяжки объединялись, нейтрализовались углекислотой, высушивались сульфатом магния. После отгонки эфира продукт разгонялся в вакууме. Получено:

а) 35 г (80%) 2,3,6-триметил-2-метоксигептен-6-ин-4-ола-3 (III); т. кип. 82—83°/3 мм; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 0,9406; MR_D найдено 53,55, вычислено 53,69. Найдено %: С 72,66; Н 9,45. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 72,61; Н 9,88.

б) 36 г (75%) 2,3,6-триметил-2-этоксигептен-6-ин-4-ола-3 (IV); т. кип. 74—75°/1 мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,9169; MR_D найдено 58,43; вычислено 58,31. Найдено %: С 73,30; Н 10,30. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 73,42; Н 10,20.

Изомеризация 2,3,6-триметил-2-метоксигептен-6-ин-4-ола-3 (III). Смесь 5 г свежеперегнанного метоксикарбинола, 50 г 95%-ного метанола, 1 г сернокислой ртути, 0,2 г пирогаллола нагревалась в течение 2 часов на водяной бане при 60°. При этом вносилось еще 0,8 г сернокислой ртути. Метанол отгонялся на водяной бане при температуре 45—50° в небольшом вакууме. Продукт реакции нейтрализовался поташом и экстрагировался эфиром. Эфирный раствор промывался водой и высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира продукт реакции разгонялся в вакууме. Получено 2,3,6-триметил-2-метоксигептадиен-3,6-ина-5 (V) 2,8 г (59%); т. кип. 100—101°/2 мм; n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 0,9531; MR_D найдено 53,97. Найдено %: С 72,62; Н 10,00. $C_{11}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 72,53; Н 9,89.

Изомеризация 2,3,6-триметил-2-этоксигептан-6-ин-4-ола-3 (IV). 5 г этоксикарбинола в 50 мл 95%-ного этанола, 1 г сернокислой ртути и 0,2 г пирогаллола обрабатывались вышеописанным способом; получено 2 г (40%) 2,3,6-триметил-2-этоксигептадиен-3,6-она-5 (VI); т. кип. 106—107°/2 мм; n_D^{20} 1,4712; d_4^{20} 0,9430; MR_D найдено 58,75, вычислено 58,89. Найдено %: С 72,55; Н 10,21. $C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 72,72; Н 10,10.

Гидрирование 2,3,6-триметил-2-алкоксигептадиен-3,6-онов-5. Смесь 0,5 г свежеперегнанного дивинилкетона V, VI в 50 мл абсолютного метанола гидрировалась в присутствии катализатора $Pd/CaCO_3$ при комнатной температуре. На гидрирование пошло рассчитанное количество водорода. Получено:

ա) 0,45 г (88%) 2,3,6-триметил-2-метоксигептанона-5 (VII); т. кип. 64--65°/2 мм; n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,8339; MR_D найдено 54,47, вычислено 54,65.

Найдено %: С 70,68; Н 11,74. $C_{11}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 70,96; Н 11,86.

б) 0,4 г (78%) 2,3,6-триметил-2-этоксигептанона-5 (VIII); т. кип. 71--72°/2 мм; n_D^{20} 1,4340; d_4^{20} 0,8673; MR_D найдено 58,97, вычислено 59,27.

Найдено %: С 71,96; Н 12,18. $C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 72,00; Н 12,00.

ԻԶՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ ՕՔՍԻԵթԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ԻԶՈՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Յաւ. Ե. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ. Ի. ԿԻԿԻՏԻՆ, Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ի. Ի. ՉԵՐՎԻՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Նպատակ ունենալով հետազոտել մեթօքսի և էթօքսի խմբերի ազդեցութիւնը իզոպրոպենիլացետիլենային շարքի օքսիէթերների իզոմերացման ռեակցիայի վրա սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ, իզոպրոպենիլացետիլենի և α -կետոէթերների կոնդենսման ռեակցիայով Ֆավորսկու եղանակով սինթեզված են մինչև այժմ գրականութեան մեջ չնկարագրված իզոպրոպենիլացետիլենային շարքի α -ալկօքսիէթիլոլներ (III, IV):

Վերջիններս սպիրտում սնդիկի սուլֆատի ներկայութեամբ 60° տաքացնելիս 2—4 ժամվա ընթացքում իզոմերացվում են առաջացնելով 2,3,6-տրիմեթիլ-2-ալկօքսիէթերներ-3,6-ոններ-5 (V, VI), որոնք պալադիումը կավճի վրա նստեցված կատալիզատորի միջոցով հիդրված են համարատաստան հագեցած ալկօքսիէթերների (VII, VIII):

Սինթեզված միացութիւնների ստրուկտուրաները ապացուցված են իկ սպեկտրալ (աղ. 2) և միջուկային մագնիսական ռեզոնանսի անալիզի (աղ.1) միջոցով:

SYNTHESIS AND ISOMERIZATION OF ISOPROPENYLACETYLENIC OXYETHERS

Yu. Ye. SARKISOV, V. I. HIKITIN, S. H. VARTANIAN and I. I. CHERVIN

S u m m a r y

Oxyethers III, IV, have been obtained under Favorski reaction conditions by interaction of α -alkoxyketones with isopropenylacetylene. In studying isomerization reactions corresponding divinylketones were obtained and their hydrogenation performed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 610; И. Н. Назаров, Н. В. Торгов, Л. Н. Терехова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 50; И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 118.
2. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 314.
3. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ, 20, 1829 (1950).
4. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, ЖОХ, 20, 1582 (1950).
5. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 24, 1958 (1954).
6. Дж. Полл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, Москва, 1962, стр. 441.
7. C. F. Hennton, A. Armand, P. Bolsselle, J. Org. Chem., 25, 2677 (1961).
8. A. F. Thompson, J. Am. Chem. Soc., 63, 187 (1941).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ

V. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА
 К ПРОПИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛУ И ПРЕВРАЩЕНИЯ
 ПОЛУЧЕННЫХ ХЛОРИДОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 4 VI 1970

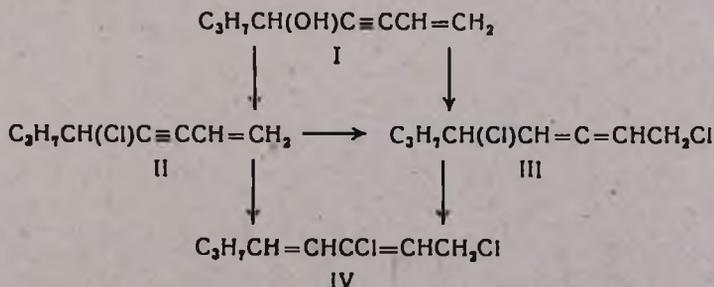
При гидрохлорировании винилацетиленовых карбинолов впервые выделен и охарактеризован алленовый галогенид.

Библ. ссылок 6.

Порядок присоединения галогеноводородов к различным винилацетиленовым соединениям является предметом изучения многих исследователей [1].

Установлено, что при гидрохлорировании диметилвинилэтинилкарбинола сначала образуется диметилвинилэтинилхлорметан, к которому вторая молекула хлористого водорода присоединяется в положении 1,4 с образованием алленового дихлорида; последний не был выделен, вследствие его изомеризации в условиях опыта в диеновый дихлорид [2]. При переходе к метилэтилвинилэтинилкарбинолу и метилэтилвинилэтинилхлорметану картина гидрохлорирования резко меняется—хлористый водород присоединяется к винилэтинильному радикалу в обратном порядке [3]. Таким образом, внесение в молекулу диметилвинилэтинилхлорметана CH_2 -группы приводит к изменению направления реакции гидрохлорирования.

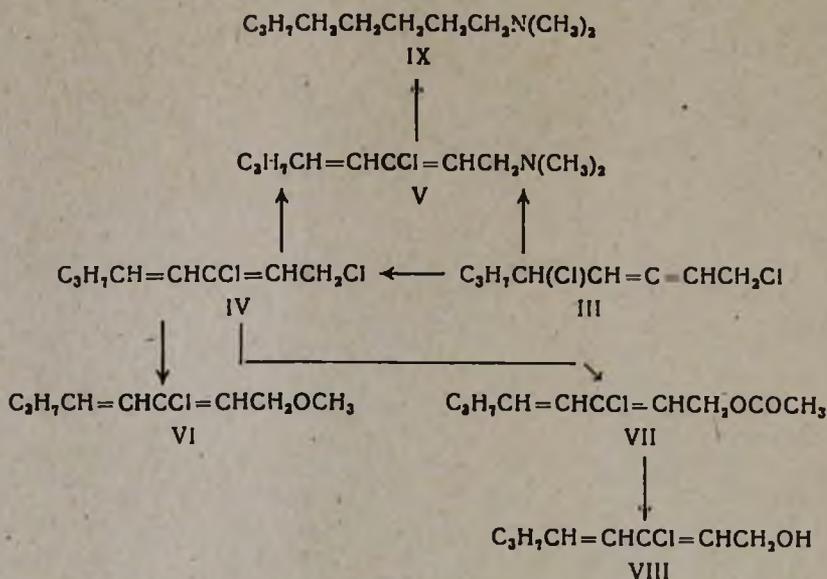
Учитывая сказанное, представлялось интересным изучение порядка присоединения хлористого водорода к пропилвинилэтинилкарбинолу и пропилвинилэтинилхлорметану. Оказалось, что при взаимодействии пропилвинилэтинилкарбинола I с хлористым водородом при комнатной температуре получается смесь пропилвинилэтинилхлорметана II и 1,5-дихлороктадиена-2,3 (III). В ИК спектре соединения III обнаружена частота, характерная для аллена (1970 см^{-1}) с сильной интенсивностью.



Гидрохлорирование же пропилвинилэтинилкарбинола в присутствии хлористой меди и хлористого аммония приводит к образованию пропилвинилэтинилхлорметана II и 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV). ИК спектр соединения IV характеризуется полосами поглощения $1610, 1630 \text{ см}^{-1}$ (сопряженные двойные связи). В нем отсутствовали частоты, характерные для незамещенного винила ($-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Наши многократные попытки присоединить хлористый водород в указанных условиях к пропилвинилэтинилхлорметану не увенчались успехом. Однако в присутствии тех же катализаторов присоединение имеет место при проведении реакции в диметилформамиде с образованием диенового дихлорида IV.

Проведенные нами превращения также подтверждают приписываемое дихлоридам III и IV строение. Так, при действии на них диметил-амина получается один и тот же диеновый амин V, гидрирование которого приводит к образованию диметилноктиламина [4].



Хлорид IV превращен в хлордиеновый эфир VI и хлордиеновый ацетат VII действием на него метилатом и ацетатом натрия соответственно. Ацетат VII гидролизован в хлордиеновый спирт VIII. ИК спектры указанных соединений V, VI, VII, VIII подтверждают приписываемые им структуры.

Экспериментальная часть

Гидрохлорирование пропилвинилэтинилкарбинола. а) Без катализатора. В 53 г карбинола [5] при охлаждении пропускался хлористый водород в течение 6 часов. Поглощено 15 г. Затем реакционная смесь оставлена на ночь. После отделения воды в смесь снова пропущен ток хлористого водорода; поглощено 6 г. Реакционная смесь высушена над

хлористым кальцием и после многократной разгонки выделено 25 г пропилвинилэтилхлорметана II, т. кип. 60—62°/10 мм; n_D^{20} 1,4850 [6] и 12 г 1,5-дихлороктадиена-2,3 (III), т. кип. 76°/3 мм; n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,0590; MR_D найдено 50,20, вычислено 47,94. Найдено %: Cl 38,93. $C_8H_{12}Cl_2$. Вычислено: % Cl 39,65.

б) В присутствии катализатора. В колбу помещено 62 г пропилвинилэтилкарбинола [5], 750 мл хлористоводородной кислоты, 30 г смеси хлористой меди и хлористого аммония (1:1,3). При нагревании до 60—65° в колбу пропускался ток хлористого водорода в течение 8 часов. После обработки выделено 10,8 г пропилвинилэтилхлорметана II; т. кип. 60—61°/10 мм; n_D^{20} 1,4860 [6] и 25 г 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV); т. кип. 70—71°/3 мм; n_D^{20} 1,5010; d_4^{20} 1,0959; MR_D найдено 48,10, вычислено 47,94. Найдено %: Cl 39,80. $C_8H_{12}Cl_2$. Вычислено %: Cl 39,65.

Изомеризация 1,5-дихлороктадиена-2,3 в 1,3-дихлороктадиен-2,4. Смесь 6 г 1,5-дихлороктадиена-2,3 (III), 7 г хлористой меди и хлористого аммония (1:1,3), 20 мл хлористоводородной кислоты встряхивалась при комнатной температуре в течение 30 часов. После обработки выделено 3,2 г 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV); т. кип. 108—110°/13 мм; n_D^{20} 1,5020.

Присоединение хлористого водорода к пропилвинилэтилхлорметану. Смесь 55 г пропилвинилэтилхлорметана [6], 600 мл хлористого водорода, 100 мл диметилформамида в присутствии 10 г хлористой меди и хлористого аммония (1:1,3) нагревалась при перемешивании в течение 10 часов при 60—65° с одновременным введением хлористого водорода. После обработки получено 20 г 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV); т. кип. 72—74°/3 мм; n_D^{20} 1,5010. Обратно выделено 2,5 г непрореагировавшего монохлорида.

1-Диметиламино-3-хлороктадиен-2,4. а) Из алленового дихлорида (III). Смесь 5 г 1,5-дихлороктадиена-2,3 (III) и 6 г диметиламина оставлена в закрытой ампуле в течение 4 дней. Получено 3,4 г 1-диметиламино-3-хлороктадиена-2,4 (V); т. кип. 74—75°/3 мм; n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 0,9039; MR_D найдено 60,47, вычислено 56,25. Найдено %: N 8,12. $C_{10}H_{18}ClN$. Вычислено %: N 7,46. Т. пл. пикрата 101—102° (из спирта). ИК ν_{C-C} 1600, 1630 cm^{-1} . Не обнаружено частот, характерных для аллена.

б) *Из диенового дихлорида IV.* Вышеописанным способом из 14 г 1,3-дихлороктадиена-2,4 (IV) и 10 г диметиламина получено 7 г 1-диметиламино-3-хлороктадиена-2,4 (V); т. кип. 99—100°/10 мм; n_D^{20} 1,4950; т. пл. пикрата 101—102°. Смешанная проба с предыдущим образцом плавится без депрессии.

Аналогичный результат получается при синтезе амина из дихлорида IV, полученного изомеризацией 1,5-дихлороктадиена-3,4 (III).

Гидрирование 1-диметиламино-3-хлороктадиена-2,4. 4 г 1-диметиламино-3-хлороктадиена-2,4 гидрировалось в присутствии платинового катализатора (по Адамсу). Получено 2 г 1-диметиламинооктана (IX); т. кип. 169—170°/760° мм; n_D^{20} 1,4250 [4].

1-Մետокси-3-խլորոկտադիեն-2,4 [4]. Կ մեթիլատու նատրիա, ստացվածից 50 մլ մեթանոլի և 2,3 գ նատրիա, ավելացվել է 14,3 գ 1,3-դիխլորոկտադիեն-2,4 (IV). Ռեակցիոնային խառնուրդը ճեղքվել է 50—60° ընթացքում 6 ժամ: Բաժանվել է 7 գ 1-մետокси-3-խլորոկտադիեն-2,4 (VI); $t_{\text{կիպ}} 78^{\circ}/4 \text{ մմ}$; $n_D^{20} 1,4869$; $d_4^{20} 0,9600$; MR_D ստացվել է 52,14, ընթացքում 49,34. Ստացվել է $\%: Cl 18,70$. $C_9H_{15}ClO$. Բաժանվել է $\%: Cl 20,34$.

1-Ասեթոքսի-3-խլորոկտադիեն-2,4. Միջուկ 14,3 գ 1,3-դիխլորոկտադիեն-2,4 (IV) և 9,6 գ սոսնձաթթվի նատրիա 200 մլ սառնակային սոսնձաթթվի ճեղքվել է 100° ընթացքում 8 ժամ: Միջուկային խառնուրդը ճեղքվել է սոսնձաթթվի և սոսնձաթթվի թթվի միջոցով: Ստացվել է 8 գ 1-ասեթոքսի-3-խլորոկտադիեն-2,4 (VII); $t_{\text{կիպ}} 125\text{—}128^{\circ}/13 \text{ մմ}$; $n_D^{20} 1,4840$; $d_4^{20} 1,0531$; MR_D ստացվել է 54,98, ընթացքում 53,96. Ստացվել է $\%: Cl 16,91$. $C_{10}H_{13}O_2Cl$. Բաժանվել է $\%: Cl 17,52$.

Գիդրոլիզ 1-ասեթոքսի-3-խլորոկտադիեն-2,4. Միջուկ 2,5 գ 1-ասեթոքսի-3-խլորոկտադիեն-2,3 և 10 մլ 10%-անոց ջրային լուծույթի ճեղքվել է սոսնձաթթվի ճեղքվել է 10 ժամ: Ստացվել է 1,2 գ 1-օքսի-3-խլորոկտադիեն-2,4 (VIII), $t_{\text{կիպ}} 82\text{—}83^{\circ}/3,5 \text{ մմ}$; $n_D^{20} 1,4990$; $d_4^{20} 1,0009$; MR_D ստացվել է 47,06, ընթացքում 44,60. Ստացվել է $\%: Cl 19,40$. $C_8H_{13}OCl$. Բաժանվել է $\%: Cl 22,11$.

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

V. ԶԻՐԱԶԻՐԱԾՆԻ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՐՈԳՆՈՂԻԿԵՐԻՆԻԿԱԿԱՐԲԵՆՈՒՄ ԵՎ ԳՈՑԱՑՈՂ ԴԻԶԻՐՈՒՄՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Գ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ Լ Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պրոպիլիդինիլէթինիլկարբինոլի և ընթացքում փոխազդեցությունը սենյակային շերտաստիճանում բերում է պրոպիլիդինիլէթինիլը ընթացքում և 1,5-դիքլորոկտադիեն-2,3-ի: Երբ ռեակցիան տարվում է պղնձի ընթացքում և ամոնիումի ընթացքում ներկայությունում 50—60°-ում արդյունքում ստացվում է 1,3-դիքլորոկտադիեն-2,4: Ցույց է տրված, որ 1,5-դիքլորոկտադիեն-2,3-ը պղնձի ընթացքում և ամոնիումի ընթացքում ներկայությունում թափահարելիս իզոմերացվում է 1,3-դիքլորոկտադիեն-2,4-ի:

Ուսումնասիրված է 1,3-դիքլորոկտադիեն-2,4-ի ռեակցիան՝ ամինների, նատրիումի մեթիլատի և սոսնձաթթվի հետ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

V. ADDITION OF HYDROGEN CHLORIDE TO PROPYLVINYLETHINYLCARBINOL
AND TRANSFORMATIONS OF THE PRODUCTS

Sh. H. BADANIAN, R. G. AGHABABIAN and S. H. VARTANIAN

S u m m a r y

By hydrochlorination of vinylacetylenic carbinols allenic halogenides have been separated and characterized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Варганиян, Усп. хим. 31, 1137 (1962); 33, 517 (1964).
2. С. А. Варганиян, Ш. О. Баданян, Г. А. Мусаханян, Р. Г. Агабабян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 19 (1963).
3. С. А. Варганиян, Г. А. Мусаханян, Л. О. Авегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 164 (1964).
4. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Изв. АН СССР, 1960, 2245.
5. W. H. Carothers, G. J. Verchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1097 (1933).
6. С. А. Варганиян, Ш. О. Баданян, М. Г. Айвазян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 365 (1965).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОМИСТЫХ СОЛЕЙ 1-ТРИАЛКИЛАММОНИЙ-4-БРОМБУТЕНОВ-2 С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН, Д. В. ГРИГОРЯН,
Э. М. АРАКЕЛЯН, Н. М. ДАВТЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 V 1971

Взаимодействием бромистых солей 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2 с нуклеофильными реагентами синтезирован ряд многофункциональных аммониевых соединений, в том числе несимметричные 1,4-диаммониевые соли.

Табл. 4, библиограф. ссылок 1.

Было показано [1], что взаимодействие эфирных растворов эквимолекулярных количеств третичного амина и дибромидов сопряженного диена приводит к моноаммониевым солям с высокими выходами.

Настоящее сообщение посвящено взаимодействию этих моноаммониевых солей с различными нуклеофильными реагентами: аминами, фталмидом калия, уротропином, тиомочевинной, роданистым калием. В таблице 1 приведены результаты взаимодействия нуклеофильных реагентов с моноаммониевыми солями из дибромидов изопрена. В таблице 2—моноаммониевыми солями, полученными на базе дибромидов пиперилена. В таблице 3—на базе дибромидов бутадиена и в таблице 4—дибромидов хлоропрена и 2,3-дихлорбутадиена.

Экспериментальная часть

Взаимодействие 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2 с нуклеофильными реагентами. Метанольный или ацетонитрильный раствор эквимолекулярных количеств моноаммониевой соли, полученной по [1], и нуклеофильного реагента оставляют стоять до полного реагирования. Затем растворитель отгоняют, соль промывают ацетоном или ацетонитрилом и сушат. Результаты приведены в таблицах 1—4.

Таблица 1

Аммониевые соединения, полученные на базе дибромида изопрена

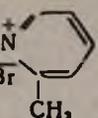
Вещество	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
			N		Br	
			найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br	95	161	8,20	8,09	46,83	46,24
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br	90	200	7,49	7,21	41,45	41,23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br	87	221	7,41	7,21	41,17	41,23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br	95	194	7,06	6,51	37,29	37,20
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+$ Br 	94	141	7,10	6,86	39,58	39,21
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+$ Br 	92	вязкое	6,37	6,63	37,35	37,91
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ Br $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	76	121	6,15	6,03	34,57	34,48
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ Br $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	77	176	6,28	6,33	35,73	36,19
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ Br $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	95	177	6,49	6,05	34,92	34,81
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ Br $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	94	77	6,39	6,57	37,41	37,55
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ Br	94	152	7,27	7,09	19,44	20,25
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCNH}_2 \cdot \text{HBr}$ Br \parallel NH	72	98	10,07	10,37	40,12	39,50
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SCN}$ Br	82	154	9,31	9,12	26,31	26,05
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2[\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]^+\text{Br}$ Br	60	174	15,16	14,92	35,09	34,11

Таблица 2

Аммониевые соединения, полученные на базе дибромида пиперилена

Вещество	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
			N		Br	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
$(\text{CH}_2)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_2)_3$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br}$	90	219–220	8,08	8,09	46,91	46,24
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br}$	76	113	6,90	6,51	37,49	37,20
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br}$	90	126–127	6,84	7,21	41,11	41,23
$(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br}$	82	212	7,44	7,21	41,21	41,23
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{Br}$	63	201	6,64	6,86	40,05	39,21
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{BrCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	88	вязкое	6,23	6,03	35,06	34,48
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{BrCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	93	189	6,38	6,33	35,43	36,19
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	82	194	5,89	6,05	34,55	34,81
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	94	168	6,52	6,57	38,01	37,55
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5$ Br	71	251	7,09	7,09	20,48	20,25
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)\overset{+}{\text{N}}\text{SCNH}_2 \cdot \text{HBr}$ $\text{Br} \qquad \qquad \qquad \text{NH}$	99	93–94	10,55	10,37	39,61	39,50
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\overset{+}{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)[\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]^+\text{Br}$ Br	92	186–187	15,41	14,92	34,18	34,11

Таблица 3

Аммониевые соединения, полученные на базе дибромида бутадиена

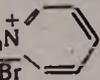
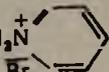
Вещество	Выход, %	Т. пл., °С	Анализ, %			
			N		Br	
			найдепо	вычислено	найдепо	вычислено
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_3$ \overline{Br}	90	134	6,67	6,73	38,48	38,46
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$ \overline{Br}	86	210	7,28	7,48	42,96	42,78
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}$ \overline{Br} 	80	81	7,04	7,10	40,62	40,65
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}$ \overline{Br} $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $\overline{Br}CH_2C_6H_5$	93	67-68	6,15	6,22	35,81	35,55
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}$ \overline{Br} $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $\overline{Br}CH_2CH=C(CH_3)_2$	88	171	6,70	6,54	36,63	37,14
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}$ \overline{Br} $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $\overline{Br}CH_2CH=CClCH_3$	91	162	6,19	6,24	35,65	35,67
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}$ \overline{Br} $\overset{+}{N}(CH_3)_2$ $\overline{Br}CH_2C\equiv CCH_3$	97	198	7,15	6,79	38,60	38,83
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2\overset{+}{N}(CO)_2C_6H_5$ \overline{Br}	87	201	7,57	7,34	21,00	20,99
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2SCNH_2 \cdot HBr$ \overline{Br} \parallel NH	90	86	10,25	10,74	40,37	40,92
$(C_2H_5)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2[N_4(CH_2)_6]^+\overline{Br}$ \overline{Br}	96	128-129	15,21	15,38	35,18	35,16

Таблица 4

Аммониевые соединения, полученные на базе дибромидов хлоропрена и дихлорбутадиена

Вещество	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
			N		Br	
			найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br^-	95	127	6,63	6,85	38,93	39,16
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br^-	89	135	7,04	6,21	35,57	35,51
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+$ Br^- 	90	128-127	7,01	6,52	36,74	37,33
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ Br^-	71	174-175	6,19	5,79	32,79	33,12
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2\text{SCN}$ Br^-	97	155	8,98	8,54	23,89	24,41
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Br^-	86	236	5,91	5,75	32,70	32,92
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ Br^-	86	125	6,20	6,32	36,23	36,11
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CClCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ Br^-	83	—	9,02	8,91	34,87	34,19

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXV. ՏՐԻԱԿԻԼ-4-ԲՐՈՄՐՈՒՏԵՆ-2-Ի ԱՄՈՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄՏԻՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԻԿՏՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՆՈՒՎԼԵՈՅԻԼ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ՀԵՑ

Ա. Խ. ԳՅՈՒԼՆԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Է. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ Է Ա. Թ. ԲԱՐԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Տրիակիլ-4-բրոմբրոտեն-2-իլամոնիում բրոմիդների և նուկլեոֆիլ ռեա-
գենտների փոխազդեցությունը սինթեզված են մի շարք բազմաֆունկցիոնալ

ամոնիումային միացություններ, այդ թվում նաև ոչ սիմետրիկ 1,4-դիամոնիումային աղեր:

Հայտնի եղանակով (1) ստացված մոնոամոնիումային աղերը մեթանոլում կամ ացետոնիտրիլում փոխազդեցության մեջ են դրվում նուկլեոֆիլ ռեագենտների հետ: Իբրև նուկլեոֆիլ լեագենտներ օգտագործվել են երրորդային ամինները, կալիումի ֆտալիմիդը, կալիումի ռոդանիդը, թիոմիզանյութը և ուրոտրոպինը:

Արդյունքները բերված են 1—4 աղյուսակներում:

STUDIES ON AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

LXXXV. INTERACTION OF TRIALKYL-4-BROMOBUTENE-2-YLAMMONIUM BROMIDES WITH NUCLEOPHILES

A. Kh. GYULNAZARIAN, G. T. MARTIROSIAN, D. V. GRIGORIAN,
E. M. ARAKELIAN, N. M. DAVTIAN and A. T. BABAYAN

S u m m a r y

A series of polyfunctional ammonium compounds has been obtained by interaction of trialkyl-4-bromobutene-2 bromides with nucleophilic reagents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, (1972).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXXVI. СИНТЕЗ НЕСИММЕТРИЧНЫХ 1,4-ДИТРЕТИЧНЫХ И ВТОРИЧНО-ТРЕТИЧНЫХ ДИАМИНОВ С НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ОБЩЕЙ ГРУППОЙ

А. Т. БАБАЯН, Г. Т. МАРТИРОСЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН
 и Д. В. ГРИГОРЯН

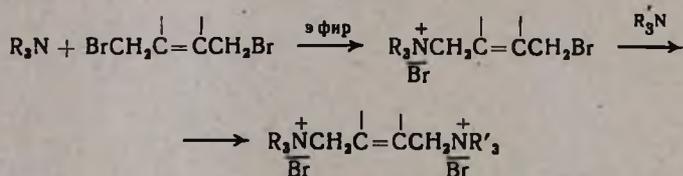
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 18 V 1971

Предложен синтез 1,4-дитретичных и вторично-третичных диаминов взаимодействием с вторичным или первичным амином моноаммониевой соли, полученной из дибромиды сопряженного диена и диалкил-(β-цианэтил)амин. Диамин выделяется после подщелочения реакционной смеси.

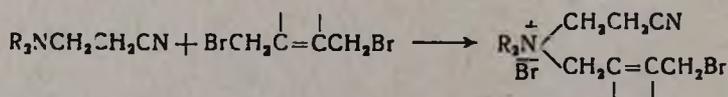
Табл. 2., библиограф. ссылок 3.

Взаимодействие эквимолекулярной смеси третичного амина и дибромиды сопряженного диена в абсолютном эфире приводит к соответствующим моноаммониевым солям [1]. Последние использованы нами в синтезе многофункциональных аммониевых соединений, в частности, несимметричных 1,4-диаммониевых солей [2].

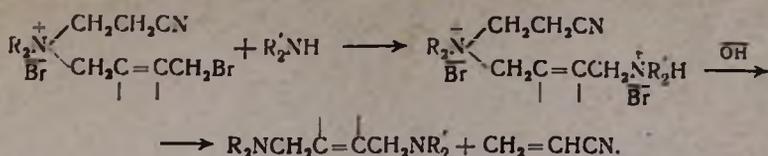


Получить несимметричные диамины последовательным введением в реакцию с дибромидом первичных или вторичных аминов не удалось. Пришлось прибегнуть к методике, ранее использованной нами в синтезе смешанных третичных аминов [3]:

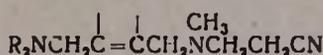
Взаимодействием эфирных растворов диалкил-(β-цианэтил)амин и дибромиды получается соответствующая моноаммониевая соль (табл. 1).



Последняя вводится в реакцию со спиртовым или водным раствором вторичного или первичного амина и продукт реакции подщелачивается:



Как видно из данных таблицы 2, при применении в качестве первичного амина, метиламина, в стадии отщепления акрилонитрила имеет место частичное цианэтилирование и наряду с вторично-третичным диамином образуется и дитретичный диамин (пр. 5,6 и 10,11).



В случае диамина, полученного из пиперилена, цианэтилирование вторичной аминогруппы не имеет места. По-видимому, это объясняется наличием метильной группы в α -положении к азоту (пр. 15).

Экспериментальная часть

Синтез моноаммониевых солей. К раствору 0,1 моля дибромида сопряженного диена в 150 мл абсолютного эфира или другого растворителя, в котором аммониевая соль не растворяется, при охлаждении водой прикапывается 0,1 моля диалкил (β -цианэтил) амина. Осевшая соль по мере выпадания фильтруется, сушится. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные моноаммониевые соли, полученные из дибромида 1,3 диена и диметил-(β -цианэтил)амина.

№	Строение	Выход, %	Т. пл., °C	Анализ, %			
				N		Br	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
1.	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br} \end{array}$	100,0	117	8,80	8,97	25,84	25,62
2.	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br} \end{array}$	78,8	119–120	8,85	8,58	24,72	24,54
3.	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{N} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{Br} \end{array}$	80,0	147	8,80	8,58	24,78	24,54

Синтез диаминов. К раствору 0,05 моля моноаммониевой соли в метаноле или воде прибавляется 0,15 моля первичного или вторичного амина. После продолжительного стояния реакционная смесь подщелачивается и экстрагируется эфиром. Эфирный экстракт сушится, и после отгонки растворителя остаток перегоняется в вакууме. Результаты приведены в таблице 2.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXXVI. ԸՆԴՀԱՆՈՒՐ ԶԶԱԳԵՑԱՄ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ, ՈՋ ՍԻՄԵՏՐԻԿ
1,4-ԿՐԿՆԱԿԻ-ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ-ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ և Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո ս փ ու մ

Առաջարկված է 1,4-կրկնակի-երրորդային և երկրորդային-երրորդային դիամինների սինթեզի հետևյալ ուղին.

Զուգորդված դիենի դիբրոմիդից և դիալկիլ-(β -ցիանէթիլ)ամինից ստացված մոնոամոնիումային աղերը (աղ. 1) փոխազդեցութեան մեջ են դրվում երկրորդային կամ առաջնային ամինների հետ: Ռեակցիոն խառնուրդի հիմնայնացումից հետո անջատվում են դիամինները: Իբրև ելային ամիններ ծառայել են դիէթիլամինը, դիբուտիլամինը, պիպերիդինը, անիլինը և մեթիլամինը:

Արդյունքները քերված են 2 աղյուսակում, որից երևում է, որ իզոպրենի և բուտադիենի դիբրոմիդներից ստացված մոնոաղերը մեթիլամինով ամինացնելիս, ռեակցիայի արդյունքում փոքր քանակով ստացվում են նաև ցիանէթիլացման արդյունք հանդիսացող պրոդուկտներ (աղ. 2 փորձ 5, 6 և 10 11):

STUDIES ON AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

LXXXVI. SYNTHESIS OF NONSYMMETRICAL 1,4-DITERTIARY AND SECONDARY-TERTIARY DIAMINES WITH A COMMON UNSATURATED GROUP

A. T. BABAYAN, G. T. MARTIROSSIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN and D. V. GRIGORIAN

S u m m a r y

Synthesis of 1,4-ditertiary and secondary-tertiary diamines is proposed on the basis of the interaction of primary or secondary amines with the salts obtained from the dibromides of conjugated dienes and dialkyl-(β -cyanethyl)amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян. Арм. хим. ж., 25, 123 (1972 г.).
2. А. Х. Гюльназарян, Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 222 (1972).
3. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. А. Григорян. Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 449 (1963).

РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ
 ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЕНАМИНОВ
 С ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

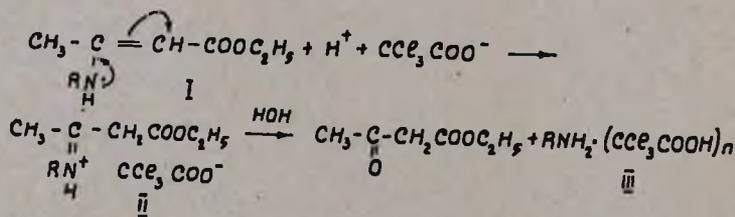
Поступило 14 V 1970

β -(N-Алкил)аминокроtonовые эфиры взаимодействуют с трихлоруксусной кислотой при комнатной температуре, образуя соли трихлоруксусной кислоты III. При нагревании образуются гидрохлориды аминов IV. 1-Метил- и 1-бензил-3,4-дигидроизохинолины, способные реагировать в таутомерной форме вторичных енаминов; при действии трихлоруксусной кислоты образуют гидрохлориды.

Табл. 1, библиографические ссылки 4.

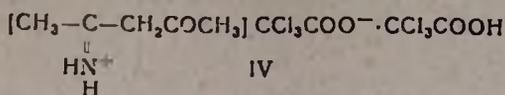
Известно, что при нагревании с различными аминами [1], в том числе и с третичными циклическими енаминами, трихлоруксусная кислота разлагается с выделением углекислого газа и треххлорметил аниона. Последний присоединяется к протонированным третичным енаминам с промежуточным образованием трихлорметильного производного [2].

Целью нашего исследования являлось изучение реакции первичных и вторичных енаминов с трихлоруксусной кислотой. Оказалось, что аминокроtonовые эфиры и имин ацетилацетона не разлагают трихлоруксусную кислоту при комнатной температуре. При смешении енаминов с трихлоруксусной кислотой в соотношении 1:1 и оставлении реакционной массы при комнатной температуре на 2—3 дня либо при кратковременном нагревании в бензоле образуются соли трихлоруксусной кислоты с аминами.



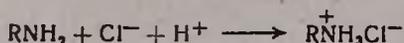
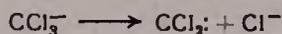
Образовавшаяся при комнатной температуре иммониевая соль II легко реагирует с влагой воздуха, образуя соль III и ацетоуксусный эфир.

Промежуточное образование иммониевой соли IV наблюдалось при взаимодействии ими́на ацетилацетона с трихлоруксусной кислотой.



При нагревании первичных и вторичных енаминов на водяной бане с трихлоруксусной кислотой происходит бурное выделение углекислого газа. Из реакционной массы были выделены гидрохлориды аминов. Так, при действии трихлоруксусной кислоты на N-метил-, N-этил- и N-бензил-аминокротоновые эфиры были выделены соответственно гидрохлориды метил-, этил- и бензиламинов. Было замечено, что выходы гидрохлоридов увеличиваются при соотношении 1:2 енамина и трихлоруксусной кислоты.

Образование гидрохлоридов возможно представить как следствие легкой гидролизуемости протонированных аминокротоновых эфиров, а также разложения трихлоруксусной кислоты с образованием трихлорметил аниона и далее аниона хлора.



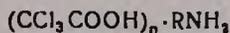
1-Метил- и 1-бензил-3,4-дигидронзохинолины—азометины, способные реагировать в таутомерной форме вторичных енаминов, уже при комнатной температуре бурно реагируют с трихлоруксусной кислотой, выделяя CO₂ и образуя гидрохлориды.

Хлорсодержащих продуктов присоединения дихлрокарбена или трихлорацетат аниона к ацетуксусному эфиру или енаминам выделить не удалось.

Экспериментальная часть

Взаимодействие аминокротоновых эфиров с трихлоруксусной кислотой. а) 0,01 моля аминокротонового эфира растворяли в 10 мл сухого бензола, затем добавляли 3,26 г (0,02 моля) трихлоруксусной кислоты и оставляли при комнатной температуре на 3 дня. Сухим эфиром осаждали белые порошки, растворимые в воде.

Таблица



R	n	Выход, %	Молекулярная формула	Т. пл., °C	А н а л и з, %			
					вычислено		найдено	
					Cl	N	Cl	N
H	2	60,0	C ₄ H ₃ Cl ₃ NO ₄	160	61,98	4,09	61,87	4,00
CH ₃	1	61,5	C ₃ H ₄ Cl ₃ NO ₂	108	55,34	7,35	55,53	7,11
CH ₂ C ₆ H ₅	1	51,9	C ₈ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂	120	39,38	5,14	39,68	4,71

б) К 0,01 моля β-(N-замещенного) аминокротонового эфира добавляли 3,26 г (0,02 моля) трихлоруксусной кислоты и нагревали на водяной бане 3 часа. На следующий день реакционную смесь обрабатывали сухим ацетоном, образовавшиеся гидрохлориды отфильтровывали. Были получены гидрохлориды метиламина (48,0%), этиламина (41,0%) и бензиламина (45,5%). Депрессии т. пл. с заведомыми образцами гидрохлоридов не наблюдали.

Взаимодействие имина ацетилацетона с трихлоруксусной кислотой. Смесь 4,9 г (0,05 моля) имина ацетилацетона и 8,15 г (0,05 моля) трихлоруксусной кислоты в 15 мл сухого бензола выдерживали 3 дня при комнатной температуре, затем образовавшиеся белоснежные кристаллы отфильтровывали и промывали сухим бензолом; т. пл. 118—120°; выход 9,6 г (45,1%). Найдено %: Cl 49,70. $C_9H_{11}NO_3Cl_3$. Вычислено %: Cl 50,0. $\nu_{C=O}$ 1630—1670; $\nu_{C=C}$ 2300—2900 cm^{-1} .

Взаимодействие 1-замещенных-3,4-дигидроизохинолинов с трихлоруксусной кислотой. Смесь 1,45 г (0,01 моля) 1-метил-3,4-дигидроизохинолина, 3,26 г (0,02 моля) трихлоруксусной кислоты и 10 мл сухого бензола кипятили 6 часов. Из холодной реакционной смеси выделили 3,1 г (68,0%) гидрохлорида 1-метил-3,4-дигидроизохинолина с т. пл. 193° (лит. [3]; т. пл. 188—192°). Найдено %: Cl 20,03; N 8,10. $C_{10}H_{11}NCl$. Вычислено %: Cl 20,09; N 7,71. Аналогично получили гидрохлорид 1-бензил-3,4-дигидроизохинолина с выходом 35% и т. пл. 227° (метанол—эфир) (лит. [4], т. пл. 227—229°). Найдено %: Cl 13,65; N 5,57. $C_{16}H_{17}NCl$. Вычислено %: Cl 13,71; N 5,38.

ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՑԻՆ ԷՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԵՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՑԻՆ ԷՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ
ԵՐԿՐՈՐԴԱՑԱՆԱԲԹՎԻ ՀԵՏ

Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են առաջնային և երկրորդային էնամինների փոխազդման ռեակցիաները եռլորթաքայտաթթվի հետ:

Ցույց ենք տվել, որ β-(N-ալկիլ)ամինակրոտոնային էսթերները սենյակային ջերմաստիճանում փոխազդում են եռլորթաքայտաթթվի հետ, առաջացնելով եռլորթաքայտաթթվի աղեր (III), իսկ տաքացնելիս առաջացնում են ամինների հիդրոլորիդներ (IV): 1-Մեթիլ- և 1-բենզիլ-3,4-դեհիդրոիզոքրինոլինները, որոնք ընդունակ են ռեակցվելու երկրորդային էնամինների տառտոմեր ձևով եռլորթաքայտաթթվի հետ առաջացնում են հիդրոլորիդներ:

REACTIONS OF PRIMARY AND SECONDARY ENAMINES

STUDIES ON REACTIONS OF PRIMARY AND SECONDARY ENAMINES
WITH TRICHLOROACETIC ACID

S. G. AGBALIAN

S u m m a r y

It has been shown, that N-(β -alkyl)aminocrotonic esters interact with trichloroacetic acid resulting in trichloroacetates. Amine hydrochlorides are formed by heating.

1-Methyl- and 1-benzyl-3,4-dihydroisoquinolines, which are capable to react in tautomeric form of secondary enamines, by the action of trichloroacetic acid lead to hydrochlorides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *F. H. Verhoek*, J. Am. Chem. Soc., 67, 1062 (1945).
2. *S. H. Alt, A. J. Speziale*, J. Org. Chem., 31, 1340 (1966).
3. *E. Spath, F. Berger, W. Kuntara*, Ber., 63B, 134 (1930).
4. *C. J. Brodrick, W. F. Short*, J. Chem. Soc., 1949, 2587.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ
СОВМЕСТИМОСТЬ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

А. Ш. САФАРОВ, Л. Х. СИМОНЯН, М. Е. ОВСЕПЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

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

Поступило 3 11 1971

Исследовано влияние природы растворителя на молекулярную совместимость смесей растворов полимеров 1,1,2-политрихлорбутадиена (ПТХБ) и хлорированного полиизопрена 1,4-*цис*-конфигурации (ХСКИ) в тетрахлорметане, хлороформе, дихлорэтане, бензоле, хлорбензоле и толуоле.

Рис. 4, библиографических ссылок 6.

Принято считать, что основными факторами, определяющими совместимость макромолекул в тройных системах, являются их полярность и конформация.

В случае образования в разбавленных (и умеренно концентрированных) смесях растворов полимеров молекулярных ассоциатов, являющихся зародышами образования пачек, а в дальнейшем и всей надмолекулярной организации, при условии их плотной упаковки, возникают сильные межмолекулярные взаимодействия. Изменяя характер этих взаимодействий и степень ассоциации макромолекул, можно улучшить их взаимопenetрацию и в конечном итоге увеличить концентрационный предел совместимости. Последнего можно добиться путем применения различных по природе растворителей как с термодинамической точки зрения, так и по полярности, изменяя тем самым конформацию растворенных макромолекул и дипольное взаимодействие полярных полимеров. Этим вопросам и посвящена настоящая работа, в которой делается попытка установить влияние роли общего растворителя на совместимость макромолекул в тройных системах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Молекулярную совместимость тройных полимерных систем исследовали методами рефрактометрии, вискозиметрии и светорассеяния разбавленных и умеренно концентрированных растворов. Рассмотренная нами область концентраций лежит в пределах от 0,34 до 5 г/100 мл.

Исходный образец поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) получен по ранее описанному методу [1].

Хлорирование полиизопрена 1,4-*цис*-конфигурации (~96%) (ХСКИ) было проведено в 4—6%-ном растворе тетрахлорметана при постепенном повышении температуры от 20 до 74°. В качестве катализатора был применен азо-*бис*-изобутиронитрил. Содержание хлора в конечном продукте 65—66% (вес)*.

* Авторы выражают благодарность К. А. Торосян за любезное предоставление образцов ХСКИ.

Молекулярную совместимость смесей полимеров ПТХБ+ХСКИ исследовали в следующих растворителях: тетрахлорметане, хлороформе, дихлорэтане, бензоле, хлорбензоле и толуоле при 20°. Термостатирование растворов для вискозиметрических измерений осуществляли в стеклянном термостате с точностью $\pm 0,1^\circ$.

Предварительную очистку и приготовление растворов проводили по методике [1].

На рисунке 1 представлены экспериментальные данные по зависимости удельной вязкости растворов ПТХБ+ХСКИ в тетрахлорметане от соотношения компонентов для различных концентраций.

Для ранее изученной нами пары хлорсодержащих полимеров ПТХБ и СПХБ (сополимер хлоропрена с диметилвинилэтилкарбинолом) в этом же изотропном растворителе была установлена резко выраженная несовместимость макромолекул, обусловленная сильными межмолекулярными взаимодействиями дипольного характера, приводящими к отрицательному отклонению $\eta_{уд}$ от аддитивности по всей области соотношений полимеров.

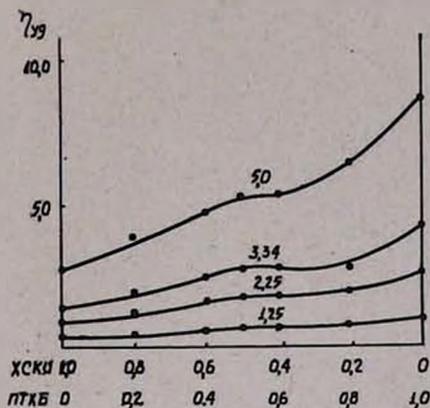


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости смесей растворов полимеров ХСКИ + ПТХБ в тетрахлорметане от соотношения компонентов при $t = 20^\circ$ (числа у кривых, концентрация в $г/100 \text{ см}^3$).

Как видно из рисунка 1, в данном случае зависимость вязкости смесей растворов полимеров от W имеет сглаженно S-образный характер, свидетельствующий о наличии в системе специфических, конкурирующих между собой взаимодействий, приводящих к образованию молекулярных ассоциатов преимущественно из однотипных макромолекул [2,3]. Примечательно, что инверсия знака кривизны происходит в области средних значений соотношений компонентов, после чего кривая выпрямляется, и при $\omega_{\text{ХСКИ}}/\omega_{\text{ПТХБ}} > 0,4$, близка к состоянию молекулярной совместимости. Естественно, что с уменьшением концентрации смесей полимеров S-образность кривых постепенно нивелируется, и, в итоге,

для $C \leq 1,25$ г/100 мл макромолекулы ПТХБ и ХСКИ практически совмещаются во всем диапазоне соотношений компонентов.

Непосредственным подтверждением изложенного может служить светорассеяние умеренно концентрированных смесей растворов полимеров [4], представленное на рисунке 2. Резкое увеличение интенсивности светорассеяния по сравнению с интенсивностью чистых компонентов обуславливается наличием в смесях растворов областей микронеоднородностей, являющихся следствием образования молекулярных ассоциатов. Здесь же, как и на рисунке 1, максимальное отклонение имеет место в области значений $\omega = 0,5$, когда больше вероятность флуктуаций концентраций в смеси растворов полимеров, а следовательно и образования микронеоднородностей, обуславливающих отклонение экспериментальных значений интенсивности светорассеяния от аддитивности.

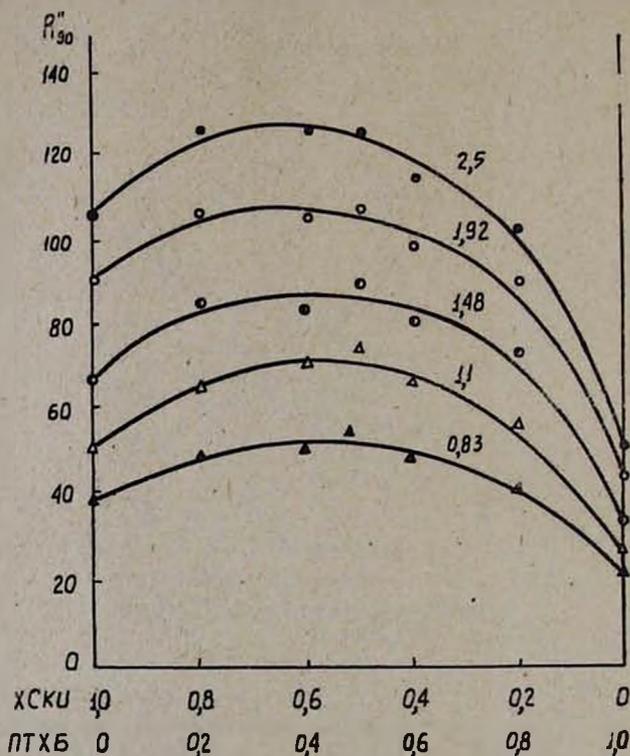


Рис. 2. Зависимость избыточной интенсивности светорассеяния смесей растворов полимеров ХСКИ + ПТХБ в тетрагидрометане от соотношения компонентов.

Измерения показателей преломления смесей растворов полимеров показали, что изменение оптических свойств системы с составом имеет линейный характер.

Влияние полярности среды на молекулярную совместимость рассматриваемой пары полимеров было изучено в растворах хлороформа и дихлорэтана, дипольные моменты которых соответственно равны 1,0 и 1,5 D.

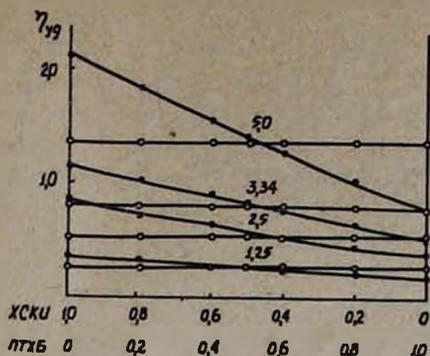


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости смесей растворов полимеров ХСКИ + ПТХБ в хлорсодержащих углеводородах от соотношения компонентов: \circ — в хлороформе; \bullet — в дихлорэтане.

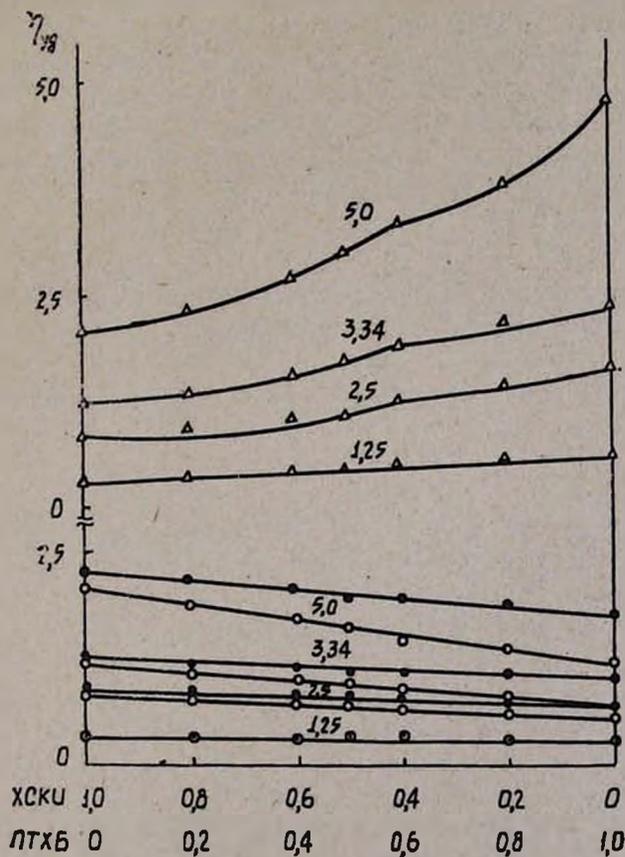


Рис. 4. Зависимость удельной вязкости смесей растворов полимеров ХСКИ + ПТХБ в углеводородах ароматического ряда: Δ — в бензоле; \bullet — в толуоле; \circ — в хлорбензоле.

Из приведенных данных (рис. 3) видно, что в в полярных растворителях кривые зависимости $\eta_{уд}$ от соотношения компонентов во всей рассмотренной области концентраций имеют почти прямолинейный характер, свидетельствующий об экранировании полярными группами растворителя диполь—диполь взаимодействий между растворенными макромолекулами полимеров, приводящих к их полной совместимости.

Представляло интерес сравнить совместимость ПТХБ+ХСКИ в растворителях ароматического ряда, отличающихся как по полярности, так и по термодинамическим свойствам.

Следует отметить, что молекулярные свойства разбавленных растворов чистых компонентов ПТХБ и ХСКИ в бензоле и тетрахлорметане практически не отличаются [4]; именно поэтому молекулярная совместимость этих полимеров в указанных растворителях имеет одинаковый характер.

Частичную сглаженность S-образности кривых в бензоле можно объяснить некоторой анизотропностью ароматического кольца, что еще раз подтверждает развиваемые нами представления о существенной роли полярности применяемого растворителя на совместимость макромолекул в тройных системах [6]. Дальнейшее увеличение полярности введением заместителей в бензольное кольцо приводит к выпрямлению кривых зависимости $\eta_{уд}$ от соотношения компонентов и полной молекулярной совместимости полимеров (рис. 4).

ԼՈՒՄԻՉԻ ԲՆՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒՄՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՍՈԼԵԿՈՒԿԱՅԻՆ ՀԱՄԱՏԵԳԼԻՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Շ. ՍԱՅԱՐՈՎ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Մ. Ե. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է լուծիչի բնույթի ազդեցությունը պոլի-1,1,2-հոլորբուտադիեն-1,3-ի և քլորացված 1,4-ցիս-կոնֆիգուրացիայով պոլիիզոպրենի լուծույթների խառնուրդներում մոլեկուլային համատեղելիության վրա հետևյալ լուծիչներում՝ CCL_4 քլորոֆորմ, դիքլորիթան, բենզոլ, քլորբենզոլ և տոլուոլ:

Ցույց է տրված, որ ոչ բեկոային լուծիչներում՝ CCL_4 -ում և բենզոլում մածուցիկության կախումը խառնուրդի բաղադրությունից S-նման բնույթ ունի, որը վկայում է սխտեմում առանձնահատուկ, իրար հետ մրցակցող փոխազդեցությունների մասին, որոնք պայմանավորված են գլխավորապես միաէման մոլեկուլներից կազմված ասոցիատների առաջացմամբ:

Հաստատված է, որ ինչպես ալիֆատիկ, ախպես էլ արոմատիկ շարքի լուծիչների պոլյարության ավելացումը բերում է դիպոլարին բնույթի միջմոլեկուլյար փոխազդեցությունների փոքրացմանը, որի պատճառով սխտեմը դառնում է լրիվ համատեղելի մոլեկուլյար մակարդակով քննված կոնցենտրացիաների ողջ դիսպազոնում:

INFLUENCE OF THE SOLVENT ON THE
MOLECULAR COMPATIBILITY IN POLYMER SOLUTIONSA. Sh. SAFAROV, L. Kh. SIMONIAN, M. Ye. HOVSEPIAN and
A. V. GEVORKIAN

S u m m a r y

The influence of the solvent on molecular compatibility of 1,1,2-polytrichlorobutadiene and chlorinated polyisoprene of 1,4-cis configuration in solution has been studied.

Tetrachloromethan, chloroform, dichloroethane, benzene and toluene were chosen as solvents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Геворкян, М. Е. Овсепян, А. Ш. Сафаров, Л. Х. Симонян, Уч. зап. ЕрГУ (в печати).
2. С. С. Воюцкий, А. Д. Зайончковский, Г. А. Резникова, Колл. ж., 18, 616 (1956).
3. В. Н. Кулезнев, В. М. Андреева, Высокомолекуляр. соед., 4, 1851 (1962).
4. W. Bushuk, H. Benoit, Canad. J. Chem., 36, 1617 (1958).
5. Л. Х. Симонян, А. В. Геворкян, Е. С. Егиян, А. С. Маргарян, С. Г. Тадевосян, Уч. Зап. ЕрГУ, № 3, (1971).
6. M. Bank, J. Leffingwill, G. Thies, Macromolecules, 4, 43 (1971).

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ 2-ХЛОР-3-ФЕНИЛБУТАДИЕНА
 С ЭФИРАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ф. А. МАРТИРОСЯН, Р. М. ИСПИРЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 22 IX 1970

Конденсацией 2-хлор-3-фенилбутадиена с эфирами малеиновой и фумаровой кислот получаются соответствующие эфиры *транс*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты. *цис*-4-Хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновая-1,2-кислота получена гидролизом ангидрида этой кислоты, полученного взаимодействием 2-хлор-3-фенилбутадиена с малеиновым ангидридом.

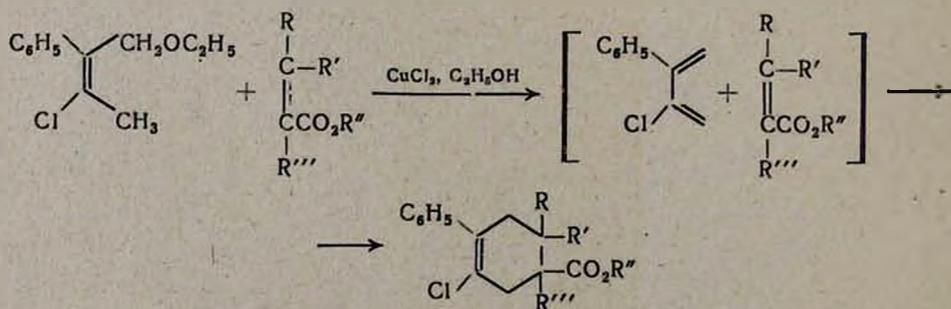
Конденсацией 2-хлор-3-фенилбутадиена-1,3 с эфирами итаконовой и цитраконовой кислот получены эфиры 1-карбалкокси-3-хлор-4-фенилциклогексен-3-илуксусной и 1-метил-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислот.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

Нами было показано [1], что 4-этоксиг-3-фенил-2-хлорбутен-2 в условиях реакции диенового синтеза в присутствии CuCl_2 отщепляет молекулу спирта, образуя 2-хлор-3-фенилбутадиен, который вступает в диеновый синтез с α, β -ненасыщенными монокарбоновыми кислотами и их эфирами.

В настоящей работе описывается реакция 2-хлор-3-фенилбутадиена с эфирами малеиновой, фумаровой итаконовой и цитраконовой кислот, а также с малеиновым ангидридом.

Взаимодействием 2-хлор-3-фенилбутадиена-1,3 с диметилowym, диэтиловым и дибутиловым эфирами фумаровой кислоты получены эфиры *транс*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты, а эфиры малеиновой кислоты с 2-хлор-3-фенилбутадиеном—аддукты, по своим константам и спектрам идентичные эфирам, полученным из эфиров фумаровой кислоты.



$\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3; \text{R}'=\text{COOR}'', \text{H}; \text{R}''=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9; \text{R}'''=\text{H}, \text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}''.$

Гидролизом аддуктов, полученных из эфиров фумаровой и малеиновой кислот получена одна и та же низкоплавкая *транс*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновая-1,2-кислота. Дегидратацией этой кислоты и конденсацией 2-хлор-3-фенилбутадиена с ангидридом малеиновой кислоты получен ангидрид *цис*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2 кислоты. Гидролизом ангидрида получена высокоплавкая *цис*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновая-1,2-кислота.

Образование аддукта с *транс*-конфигурацией при конденсации 2-хлор-3-фенилбутадиена с эфирами малеиновой кислоты является результатом изомеризации последних, происходящей под влиянием следов каталитически действующего хлористого водорода [2], отщепляющегося от молекулы хлорфенилбутадиена.

Конденсацией 2-хлор-3-фенилбутадиена с эфирами итаконовой и цитраконовой кислот получены соответствующие эфиры 1-карбалкокси-3-хлор-4-фенилциклогексен-3-илуксусной и 1-метил-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2 кислот.

Для подтверждения структуры продукта конденсации 2-хлор-3-фенилбутадиена с диметилowym эфиром итаконовой кислоты, последний подвергли дегидрогенизации и восстановлению (нагревание 3—4 часа при 250—320° с Pd/C). В результате получена *n*-фенилбензойная кислота.

Дегидрированием аддукта 2-хлор-3-фенилбутадиена с цитраконовой кислотой и окислением дегидрированного продукта водным раствором перманганата калия получена *m*-фенилбензойная кислота.

Структуры полученных веществ подтверждены ИК спектрами.

В ИК спектрах всех эфиров наблюдаются полосы поглощения: 1699 (сопряженная C=C связь), 1605—1599 (бензольное ядро) и 1736—1705 см⁻¹ (CO).

Экспериментальная часть

Диэтиловый эфир 4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты. Смесь 5 г 4-этокси-3-фенил-2-хлорбутена-2, 8 г диэтилового эфира малеиновой или фумаровой кислоты, 0,4 г CuCl₂ и 0,2 г гидрохинона нагревали в запаянной ампуле 48 часов при 195—200°. После удаления непрореагировавших исходных веществ, остаток перегоняли в вакууме. Выход диэтилового эфира *транс*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты 6,3 г.

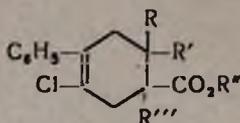
Аналогичным образом получены аддукты с эфирами итаконовой и цитраконовой кислот.

Константы полученных эфиров приведены в таблице.

транс-4-Хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновая-1,2-кислота. 4 г дибутилового эфира *транс*-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты, 4,8 г 20%-ного раствора едкого кали кипятили на водяной бане 2 часа при 80°. После охлаждения смесь обработали разбавленной соляной кислотой. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали. Получи-

ли 2,5 г (92,5%) кислоты, которая после перекристаллизации из воды плавилась при 161—162°. Найдено %: Cl 12,40; 12,36. $C_{14}H_{13}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 12,5.

Таблица



R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип., °C, 2 мм	Молекулярная формула	% Cl	
							найдено	вычислено
H	COOR''	CH ₃	H	55,68	178—180	C ₁₆ H ₂₇ O ₄ Cl	11,40; 11,34	11,17
H	COOR''	C ₂ H ₅	H	61,16	198—200	C ₁₈ H ₃₁ O ₄ Cl	10,03; 10,32	10,54
H	COOR''	C ₄ H ₉	H	68,21	214—215	C ₂₂ H ₃₅ O ₄ Cl	9,34; 9,12	8,79
H	H	CH ₃	CH ₂ —COOR''	53,66	192—193	C ₁₇ H ₁₉ O ₄ Cl	10,62; 10,69	11,02
H	H	C ₂ H ₅	CH ₂ —COOR''	56,24	195—196	C ₁₉ H ₂₃ O ₄ Cl	9,73; 9,59	10,01
CH ₃	COOR''	H	H	33,40	150—151	C ₁₅ H ₁₅ O ₄ Cl	11,51; 11,67	12,07
CH ₃	COOR''	CH ₃	H	36,29	168—170	C ₁₇ H ₁₉ O ₄ Cl	10,98; 11,00	11,02
CH ₃	COOR''	C ₂ H ₅	H	35,23	188—180	C ₁₉ H ₂₃ O ₄ Cl	10,05; 10,09	10,01

Ангидрид *цис-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты*. Смесь 5 г 4-этоксид-3-фенил-2-хлорбутена-2, 8 г малеинового ангидрида, 0,2 г гидрохинона и 10 мл абсолютного бензола нагревали в запаянной ампуле 48 часов при 180°. После удаления непрореагировавших исходных веществ и бензола остаток перегнали в вакууме. Получили 4 г (57,14%) вещества в виде белых кристаллов. После перекристаллизации (петролейный эфир) кристаллы плавилась при 140—141°. Найдено %: Cl 13,06; 13,00. $C_{14}H_{11}O_3Cl$. Вычислено %: Cl 13,3.

Тот же ангидрид получили и дегидратацией *транс-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты*.

цис-4-Хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновая-1,2-кислота. Смесь 4 г ангидрида *цис-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты*, 10 мл диоксана и 30 мл воды кипятили на водяной бане 4 часа. После охлаждения смесь обработали разбавленной соляной кислотой. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали. Получили 3,9 г (90,7%) вещества. После перекристаллизации из воды кристаллы плавилась при 178—179°. Найдено %: Cl 12,05; 12,20. $C_{14}H_{13}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 12,5.

Дегидрирование диметилового эфира 1-карбалкоксии-3-хлор-4-фенилциклогексен-3-илуксусной кислоты. Смесь 4 г (0,01 моля) диметилового эфира 1-карбалкоксии-3-хлор-4-фенилциклогексен-3-илуксусной кислоты и 1,5 г Pd/C нагревали 3 часа в токе азота при 250°. Затем температуру смеси повысили до 300—320° на 3/4 часа. После охлаждения смеси неорганическую часть отфильтровали, три раза про-

мыли 50 мл эфира. После отгонки эфира остаток кипятили 2 часа с 2 н-раствором едкого кали. Остывший раствор промыли эфиром, подкислили разбавленной соляной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровали. Получили 1,26 г (65%) *n*-фенилбензойной кислоты. После перекристаллизации (петролейный эфир) кристаллы плавилась при 228—229°, что соответствует литературным данным [3]. Найдено %: С 78,54; 78,30; Н 4,95; 4,90. $C_{13}H_{10}O_2$. Вычислено %: С 78,63; Н 5,05.

Дегидрирование 1-метил-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты и окисление дегидрированного продукта. 2 г 1-метил-4-хлор-5-фенилциклогексен-4-дикарбоновой-1,2-кислоты, 1,2 г 10%-ного палладия на угле и 30 мл ацетона нагревали в ампуле при 330° в течение 14 часов. Продукт реакции отделили от катализатора, ацетон отогнали, остаток обработали 50%-ным раствором едкого кали. Нерастворившееся масло экстрагировали эфиром. Эфирную вытяжку промыли водой, эфир отогнали и остаток кипятили с раствором 3 г перманганата калия в 150 мл воды в течение 30 часов. После удаления двуокиси марганца и подкисления фильтра получили 0,4 г (33,3%) *m*-фенилбензойной кислоты с т. пл. 160—161° (что соответствует литературным данным [3]), а смешанная проба с заведомым образцом не дала депрессии температуры плавления. Найдено %: С 78,41; 78,43; Н 4,83. 4,90. $C_{13}H_{10}O_2$. Вычислено %: С 78,63; Н 5,05.

2-ՔԼՈՐ-3-ՖԵՆԻԼԲՈՒՏԱԴԻԵՆ-1,3-Ի ԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ
ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԹԵՐՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Յ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Մ. ԻՍՊԻՐՅԱՆ Ե Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մալեինաթթվի և ֆումարաթթվի էսթերների հետ 2-ֆենիլ-3-քլորբուտադիեն-1,3-ի փոխներգործությամբ ստացվել են համարատասխան տրանս-4-քլոր-5-ֆենիլցիկլոհեքսեն-4-դիկարբոնա-1,2-թթվի էսթերները, որոնց հիմնային հիդրոլիզով ստացվել է տրանս-4-քլոր-5-ֆենիլ-ցիկլոհեքսեն-4-դիկարբոնա-1,2-թթու:

Ցիտրակոնաթթվի և իտակոնաթթվի էսթերների հետ 2-ֆենիլ-3-քլորբուտադիեն-1,3-ի կոնդենսմամբ ստացվել են 3-քլոր-4-ֆենիլցիկլոհեքսեն-3-իլ քաղցախաթթվի և 1-մեթիլ-4-քլոր-5-ֆենիլցիկլոհեքսեն-4-դիկարբոնա-1,2-թթվի էսթերներ:

CONDENSATION OF 2-CHLORO-3-PHENYLBUTADIENE WITH
DICARBOXYLIC ACID ESTERS

P. A. MARTIROSIAN, P. M. ISPIRIAN and V. H. BABAYAN

S u m m a r y

It has been shown that condensation of 2-chloro-3-phenylbutadiene with esters of maleic and fumaric acids leads to the corresponding esters of trans-4-chloro-5-phenyl-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid.

cis-4-Chloro-5-phenyl-4-cyclohexene-1,2-dicarboxylic acid was prepared by hydrolysis of its anhydride obtained by the interaction of 2-chloro-3-phenylbutadiene with maleic anhydride.

By condensation of 2-chloro-3-phenylbutadiene with itaconic and citraconic esters 1-carbalkoxy-3-chloro-4-phenylcyclohexene-3-ylacetic and 1-methyl-4-chloro-3-phenylcyclohexene-3-dicarboxylic acids were obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. А. Мартиросян, Р. М. Испирян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 697 (1971).
2. Е. Мюллер, «Новые воззрения в органической химии», ИЛ, М., 258 (1960).
3. Словарь органических соединений, т. 1, 1022 (1949).

УДК 542.91+547.239.+2

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЕНАМИНОВ

VI. КОНДЕНСАЦИЯ β -ХЛОРПРОПИОНИТРИЛА С ЕНАМИНАМИ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Л. М. ГЕВОРГЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН и В. О. БАБАЯН

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 27 IV 1971

Показано, что в условиях реакции Фриделя-Крафтса ароматические енамины взаимодействуют с β -хлорпропионитрилом, образуя соответствующие нитрилы N-алкенил-арилпропионовых кислот, из которых получены сложные эфиры. Щелочным гидролизом последних получены соответствующие кислоты.

Табл. 3, библиографических ссылок 6.

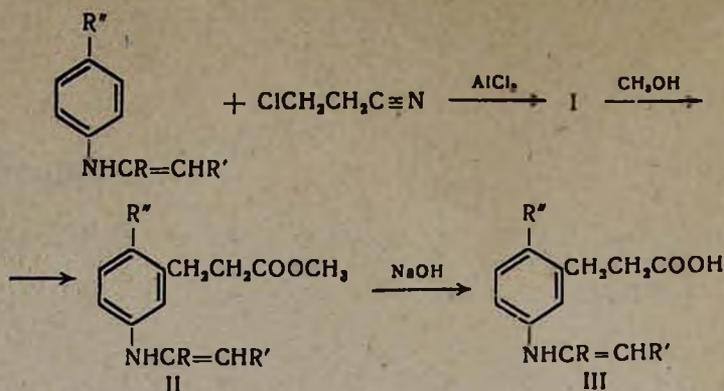
Продолжая исследования в области синтеза и превращений енаминов, в настоящем сообщении мы описываем реакцию ароматических енаминов с β -хлорпропионитрилом в присутствии хлористого алюминия.

Согласно литературным данным, цианэтилирование ароматических енаминов идет по β -углеродному атому [1,2]. Однако, исходя из данных ИК спектра продукта конденсации N-алкениланилина с акрилонитрилом, можно было предполагать, что цианалкилирование идет в ароматическом кольце, так как в спектре наблюдалась полоса поглощения 1,3-дизамещенного бензольного кольца в области $900-860\text{ см}^{-1}$. На основании этого нами [3] аддукту была приписана структура:



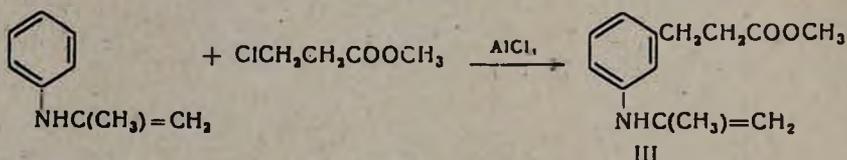
Однако позже [4] химическим путем было установлено, что в действительности цианэтилирование енаминов идет согласно литературным данным.

С целью получения продукта I мы конденсировали енамины ароматического ряда с β -хлорпропионитрилом в присутствии AlCl_3 . Полученные нитрилы I были переведены в соответствующие сложные эфиры II, щелочным гидролизом которых получены кислоты III.



Структуры полученных аддуктов установлены ИК спектрами, в которых обнаружены следующие частоты: (I. $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$) 3380 (NH); 1610—1615 ($=\text{CH}_2$); 2255 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$); в случае (I, $\text{R}=\text{R}''=\text{CH}_3$; $\text{R}'=\text{H}$) наблюдалась характерная полоса поглощения 1,2,4-трехзамещенного бензола в области 840, 810 cm^{-1} : Частота 1240—1210 характеризует алкоксильную группу эфиров II, 1710-группу $\text{C}=\text{O}$ (в COOH) кислоты III, а 3130—3120 cm^{-1} — OH -группу. С целью подтверждения структуры полученных продуктов соединение (I, $\text{R}''=\text{H}$) окислено перманганатом калия в водно-ацетоновом растворе, при этом получена *m*-ацетамидобензойная кислота, константы которой соответствуют литературным данным [5]. Чистоту нитрилов I и метиловых эфиров II определяли методом газо-жидкостной хроматографии. Чистота основных продуктов составляла 92—96%.

Встречный синтез метилового эфира *N*-изопропенил-*m*-аминофенилпропионовой кислоты осуществлен взаимодействием метилового эфира β -хлорпропионовой кислоты с *N*-изопропениланилином.



Константы полученного эфира совпали с константами ранее полученного продукта II. Смешанная проба плавилась без депрессии.

Экспериментальная часть

Нитрил N-изопропенил-*m*-аминофенилпропионовой кислоты (I, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{H}$). К 5 г (0,037 моля) *N*-изопропениланилина при пере-

* Анализы проведены на хроматографе ЛХМ-8М. Твердым носителем служил Целит-545 с размером зерен 80—100 меш. В качестве жидкой фазы использованы Tween-80 и Apieson-Z. Обработка твердого носителя проводилась согласно методике, описанной в [6]. Анализы проводились при температуре колонки от 200 до 280°. Газом-носителем служил гелий, скорость 100 мл/мин. Длина колонки 2 м. Ток моста 150 ма.

мешивании добавили 0,5 г $AlCl_3$, после чего по каплям—2,685 г (0,03 моля) β -хлорпропионитрила. Реакционную смесь нагревали на водяной бане в течение 5 часов. На следующий день смесь разложили подкисленной водой, промыли эфиром, водный слой нейтрализовали безводным поташем. Собразовавшуюся кристаллическую массу экстрагировали эфиром, отфильтровали и перекристаллизовали. Получили 4,54 г (65,9%) кристаллического вещества белого цвета. Аналогичным образом были получены остальные нитрилы, константы которых приведены в таблице 1.

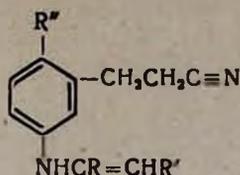


Таблица 1

R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С*	Анализ, %	
						найдено	вычислено
						N	N
CH ₃	H	H	C ₁₂ H ₁₄ N ₂	65,9	75—76	15,10	15,05
CH ₃	CH ₃	H	C ₁₃ H ₁₆ N ₂	69,0	90—92	14,27	14,00
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₁₀	H	C ₁₇ H ₂₄ N ₂	70,2	115—116	10,99	10,93
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₈ H ₂₆ N ₂	69,1	123	10,42	10,37
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₂ O ₁₆ N ₂	70,1	93—95	13,94	14,00
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₈ N ₂	66,4	105—106	13,33	13,08
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₁₀	CH ₃	C ₁₈ H ₂₆ N ₂	78,3	120	10,49	10,37
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₉ H ₂₈ N ₂	68,1	127—128	10,00	9,85
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₃ H ₁₆ ON ₂	65,0	65—66	13,03	12,96
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₈ ON ₂	72,1	67—68	12,47	12,17
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₁₀	OCH ₃	C ₁₈ H ₂₆ ON ₂	64,1	98—99	10,03	9,79
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₈ ON ₂	61,0	116—118	9,51	9,33

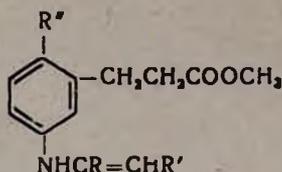
* Перекристаллизация из ацетона

Метилевый эфир N-изопропенил-м-аминофенилпропионовой кислоты (II, R=CH₃; R'=R''=H). В 10 г метанола при охлаждении льдом в течение 30 минут пропускали сухой хлористый водород, а затем при перемешивании добавили 2,5 г (0,013) моля нитрила N-изопропенил-м-аминофенилпропионовой кислоты. Смесь нагревали на водяной бане в течение 10 часов. После охлаждения ее отфильтровали, метанол удалили, прибавили 50 мл воды и экстрагировали эфиром*. Эфирный экстракт высушили сульфатом магния и эфир отогнали в вакууме. Получили

* Образование соли амина исключается, так как при действии на енамины 2—4%-ного водного раствора соляной кислоты никаких изменений не происходит.

1,57 г (83,0%) кристаллического вещества светло-желтого цвета. Константы аналогично полученных метиловых эфиров приведены в таблице 2.

Таблица 2



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С*	Анализ, %	
						найдено	вычислено
						N	N
CH ₃	H	H	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	83,0	69—70	6,57	6,39
CH ₃	CH ₃	H	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	73,1	83—84	5,93	6,009
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₀	H	C ₁₆ H ₂₁ O ₂ N	68,9	99—100	4,13	4,77
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₁₆ H ₂₁ O ₂ N	70,0	117—118	4,03	4,62
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	80,1	79—81	5,89	6,008
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₅ H ₂₁ O ₂ N	73,4	97—98	5,17	5,66
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₀	CH ₃	C ₁₆ H ₂₁ O ₂ N	74,5	109	4,91	4,62
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	C ₂₀ H ₃₁ O ₂ N	63,0	113—114	4,70	4,41
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N	76,5	59—60	5,91	5,62
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₅ H ₂₁ O ₃ N	61,3	62—63	5,11	5,32
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₅ H ₁₀	OCH ₃	C ₁₆ H ₂₁ O ₃ N	80,3	78—79	4,97	4,38
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₂₀ H ₃₁ O ₃ N	79,1	99—100	4,66	4,20

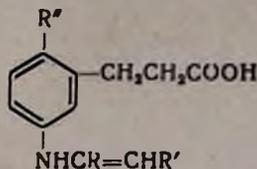
* Перекристаллизация из эфира.

N-Изопропенил-*m*-аминофенилпропионовая кислота (III, R = CH₃; R' = R'' = H). Смесь 3,2 г (0,014 моля) метилового эфира *N*-изопропенил-*m*-аминофенилпропионовой кислоты и 5 г 10%-ного водного раствора едкого натра нагревали на водяной бане 8—10 часов. Нагревание продолжали до полного удаления воды, после чего осадок обработали подкисленной водой, экстрагировали эфиром и экстракт высушили сульфатом магния. После удаления эфира получили 1,8 г (62,06%) кристаллического вещества белого цвета. Аналогично были получены остальные кислоты, константы которых приведены в таблице 3.

m-Ацетамидобензойная кислота. Смесь 18,6 г (0,1 моля) нитрила *N*-изопропенил-*m*-аминофенилпропионовой кислоты и 1240 мл воды нагревали на кипящей водяной бане; в течение 5—5,5 часов порциями добавляли 55 г мелко растертого перманганата калия. После окончания реакции раствор охладили, отфильтровали выпавшую двуокись марганца и тщательно промыли теплой водой. Фильтрат упа-

рили до объема 100 — 150 мл и подкислили соляной кислотой до кислой реакции (по конго). Выпавшие кристаллы отфильтровали, высушили и перекристаллизовали из этанола. Получили 7,35 г (41,1%); т. пл. 249—250°.

Таблица 3



R	R'	R''	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °С*	Анализ, %	
						найдено	вычислено
						N	N
CH ₃	H	H	C ₁₃ H ₁₅ O ₂ N	62,06	93—94	6,80	6,82
CH ₃	CH ₃	H	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	83,1	99—100	6,55	6,39
C ₂ H ₅	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₁₀	H	C ₁₇ H ₂₃ O ₂ N	84,6	126—128	5,37	5,09
<i>μ</i> 30-C ₄ H ₉	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₇	H	C ₁₈ H ₂₇ O ₂ N	79,1	137	5,21	4,84
CH ₃	H	CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N	83,4	99	6,22	6,39
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₂ N	86,0	118—119	5,11	4,77
C ₂ H ₅	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₁₀	CH ₃	C ₁₆ H ₂₇ O ₂ N	73,1	130	5,23	4,84
<i>μ</i> 30-C ₄ H ₉	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₇	CH ₃	C ₁₉ H ₂₉ O ₂ N	73,6	134—135	5,01	4,62
CH ₃	H	OCH ₃	C ₁₃ H ₁₇ O ₃ N	80,1	75—76	6,22	5,95
CH ₃	CH ₃	OCH ₃	C ₁₄ H ₁₉ O ₃ N	74,3	80—81	6,00	5,62
C ₂ H ₅	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₁₀	OCH ₃	C ₁₈ H ₂₇ O ₃ N	81,5	113	5,33	4,59
<i>μ</i> 30-C ₄ H ₉	<i>μ</i> 30-C ₃ H ₇	OCH ₃	C ₁₉ H ₂₉ O ₃ N	75,5	124—125	4,81	4,31

* Перекристаллизация из метанола.

ԷՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՒԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

VI. β-բլորպրոպիոնի ԿՈՒԿԵՆՈՒՄԸ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՇԱՐԻ ԷՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Լ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Լ. Գ. ԿՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Վ. Օ. ԲԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Յուլյ է տրված, որ արոմատիկ էնամինները ֆրիդել-Կրաֆտսի ռեակցիայի պայմաններում փոխներգործում են β-բլորպրոպիոնիտրիլի հետ, առաջացնելով համապատասխան N-ալկենիլարիլպրոպիոնիտրիլներ, որոնց էսթերացմամբ ստացվել են էսթերներ, որոնց հիմնային հիդրոլիզով՝ համապատասխան N-ալկենիլարիլպրոպիոնաթթուներ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF ENAMINES

VI. CONDENSATION OF β -CHLOROPROPIONITRILE WITH AROMATIC ENAMINES

L. M. GEVORKIAN, L. G. GRIGORIAN and V. H. BABAYAN

S u m m a r y

It has been shown that under the conditions of Fridel-Krafts reaction the aromatic enamines interact with β -chloropropionitrile leading to nitriles of N-alkenylarylpropionic acids. Corresponding esters and acids are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, Ж. А. Ханамирян, Арм. хим. ж., 20, 45 (1967).
2. R. V. Lauger, Chem. Rev., 63, 489 (1963).
3. Л. М. Геворгян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Сб. научных трудов Арм. пед. ин-та им. Х. Абовяна, вып. 1, стр. 29 (1970).
4. Л. М. Геворгян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 402 (1971).
5. Врил, J. Am. Chem. Soc., 43, 1320 (1921); С. А., 28, 1671 (1934).
6. Э. Бейер, Хроматография газов, ИЛ, Москва, 1961, стр. 104.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.47+691.55

ИНТЕНСИВНАЯ СУШКА ФОСФОГИПСА С ПОЛУЧЕНИЕМ
ДВУВОДНОГО ГИПСА

IV. КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ ФОСФОГИПСА

С. С. КАРАХАНЯН, Г. О. ГРИГОРЯН и Л. Г. БАГИНОВА

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 9 VIII 1971

Изучена кинетика дегидратации фосфогипса термоаналитическим методом. Из данных кривых дериватограммы определены величина энергии активации, константы скорости и порядок реакции.

Для сопоставления полученных результатов проведена аналогичная обработка известных данных для природного гипса.

Рис. 1, табл. 3, библиографических ссылок 12.

Ранее нами сообщалось о результатах изучения процесса гидратации и дегидратации фосфогипса [1], а также равновесия в этой системе [2].

С целью разработки технологии интенсивной сушки фосфогипса с получением дигидрата сульфата кальция с влажностью 8—12% [3], в настоящей работе приводятся результаты исследования кинетики дегидратации фосфогипса, проведенного термоаналитическим методом [4], имеющим по сравнению с известным изотермическим [5] ряд преимуществ: он позволяет производить непрерывное измерение изменения веса и температуры, и подсчитать из одной экспериментальной кривой скорость, порядок и энергию активации реакции.

Известно много работ и методов изучения кинетики и механизма дегидратации природного гипса [4, 6, 7, 8]. Так, Мчедлов-Петросян [6, 7] термографическим методом установил существование пяти модификаций сульфата кальция и подсчитал зависимость свободной энергии от температуры для реакции дегидратации и гидратации гипса. Термографическим и поляризационным методом изучен механизм термического разложения гипса [9]. Термогравиметрическое [10] изучение реакции дегидратации природного гипса показало, что снятием термограммы обезвоживания гипса в атмосфере водяного пара двухступенчатое превращение гипса становится хорошо различимым. При изучении кинетики и механизма дегидратации природного и осажденного гипса изомет-

рически-гравитационным методом [5] установлено, что процесс протекает в две стадии в кинетической области.

Однако нам не известны работы, касающиеся изучения кинетики и механизма процесса дегидратации фосфогипса.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с представительной пробой, полученной из Воскресенского химического комбината [11] и с природным кристаллическим гипсом состава 100% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Фосфогипс предварительно высушивался при 36° до постоянного веса, затем с подготовленных образцов снимались дериватограммы на аппарате системы Паулик-Паулик-Эрден. Нагревание навесок производилось от комнатной температуры до 900° со скоростью нагрева $4,5 \text{ град/мин}$, при атмосферном давлении. Результаты обработки кривых дериватограммы приводятся в таблицах 1 и 2.

Таблица 1
Зависимость изменения веса фосфогипса от времени и температуры

Потеря веса за время t , мг	Время, мин	$\frac{dW}{dt}$	$-\Delta \lg \frac{dW}{dt}$	W	$\Delta \lg W$	$\frac{\Delta \lg \frac{dW}{dt}}{\Delta \lg W}$	$\frac{(\Delta T)^{-1}}{\Delta \lg W}$	$T, ^\circ\text{K}$
1,2	4,34	0,278		48,8				
			0,241		0,0229	11,000	1,850	377,0
2,3	6,51	0,354		47,7		7,500	1,350	383,0
			0,373		0,0490	4,250	0,730	393,0
4,6	8,68	0,529		45,4		2,320	0,405	402,5
			0,350		0,0820	1,200	0,220	412,5
8,2	10,85	0,754		41,8		0,495	0,092	420,0
			0,350		0,1490	0,202	0,040	428,0
14,0	13,02	1,070		36,0		0,064		433,0
			0,335		0,2780			439,0
22,8	15,19	1,500		27,2				
			0,203		0,4070			
32,0	17,36	1,840		18,0				
			0,155		0,7600			
42,0	19,53	2,150		8,0				
			0,064		1,0000			
50,0	21,70	2,300		0,0				

Примечание. Вычисление проведено для первого этапа реакции. Исходная навеска — 333,8 мг.

Процесс обезвоживания фосфогипса описывается уравнением

$$\frac{dW}{dt} = KW_r, \quad (1)$$

где $W_r = W_{\text{ос.}} - W$, $W_{\text{ос.}}$ — общее количество связанной воды, мг, W — потеря влаги за время t , мг; n — порядок реакции.

Уравнение (1) можно переписать:

$$Ze^{-\frac{E}{RT}} = \frac{dW/dt}{W_r^n} \quad (2)$$

E — энергия активации, Z — предэкспоненциальный множитель.

После логарифмирования и дифференцирования W и T по $\frac{dW}{dt}$ уравнение (2) можно представить в следующем виде:

$$\frac{EdT}{RT^2} = d \ln \frac{dW}{dt} - n \ln W_r. \quad (3)$$

После интегрирования и преобразования уравнение (3) примет вид:

$$\frac{E \Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{2,3 \Delta \lg W_r} = \frac{\Delta \lg \frac{dW}{dt}}{\Delta \lg W_r} - n. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что из графической зависимости, построенной в координатах $\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \lg W_r}$, $\frac{\Delta \lg \frac{dW}{dt}}{\Delta \lg W_r}$ можно определить порядок реакции и значение энергии активации. Для этого достаточно отсчитать из дериватограммы потерю влаги по времени $\left(\frac{dW}{dt} \right)$ в миллиграммах, в определенных интервалах температур.

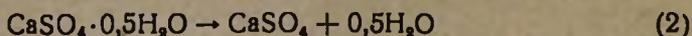
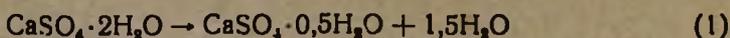
Таблица 2

Зависимость изменения веса природного гипса от времени и температуры

Потеря веса за время t , мг	Время, мин	$\frac{dW}{dt}$	$-\Delta \lg \frac{dW}{dt}$	W	$\Delta \lg W$	$\frac{\Delta \lg \frac{dW}{dt}}{\Delta \lg W}$	T , °К	$\frac{(\Delta T)^{-1}}{\Delta \lg W}$
0,5	1	0,500	0,0953	80,5	0,00747	12,750	373	9,400
1,1	2	0,550	0,2390	79,9	0,01195	16,250	383	2,270
2,1	3	0,699	0,3550	78,9	0,02440	14,500	387	1,870
4,0	4	1,000	0,3750	77,0	0,04380	8,530	394	1,080
7,3	5	1,460	0,250	73,7	0,05570	4,450	401	0,660
11,3	6	1,883	0,1970	69,7	0,06970	2,860	407	0,510
16,0	7	2,285	0,1850	65,0	0,09670	1,910	413	0,347
22,0	8	2,750	0,1570	59,0	0,12600	1,240	419	0,204
29,0	9	3,220	0,1650	52,0	0,18900	0,873	428	0,102
38,0	10	3,800	0,1390	43,0	0,26300	0,530	433	0,059
48,0	11	4,370	0,1000	33,0	0,35700	0,280	437	0,059
58,0	12	4,830	0,0790	23,0	0,43500	0,184	444	0,092
68,0	13	5,230	0,0500	13,0	1,03000	0,048	452	0,030
77,0	14,5	5,500		4,0			458	

Примечание: Исходная навеска — 0,5295 г.

Для подсчета кинетических параметров кривые потери веса разделены по этапам реакции (1) и (2) с учетом эндотермических эффектов в фосфогипсе и гипсе, соответственно, при 157 и 195, 180 и 210° и максимумов на кривой скорости изменения веса.



Подсчет переменных из уравнения (4) произведен, начиная со 100° , что исключает индукционный период, характерный для процессов с нарастающей температурой [12]. Результаты подсчетов представ-

лены в таблицах 1 и 2. Зависимость $\frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \lg W}$ от $\frac{\Delta \lg\left(-\frac{dW}{dt}\right)}{\Delta \lg W}$ приводится на рисунке 3. Полученные точки хорошо ложатся на прямые, что указывает на применимость уравнения (4) для описания кинетики реакции (1).

Энергии активации дегидратации фосфогипса и природного гипса для реакции (1), вычисленные из наклона прямых, соответственно равны 28,6 и 33,2 ккал/моль, а порядок реакции 0,60 и 0,66. Для природного гипса энергия активации по данным [9] составляет 31,9 ккал/моль, а порядок реакции 0,61.

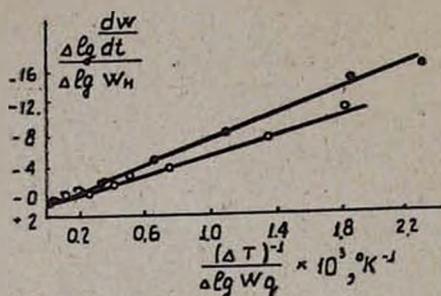


Рис. 1. Кинетика дегидратации: 1—фосфогипса, 2—природного гипса.

Таблица 3

$T, ^\circ\text{K}$	K	Уд. скорость, мг/моль·мин
377,0	0,0169	0,0305
383,0	0,0120	0,0271
393,0	0,0337	0,0587
402,5	0,0556	0,0923
412,0	0,0979	0,1495
420,0	0,1747	0,2250
428,0	0,2276	0,2350
433,0	0,4238	0,2560

Таким образом, энергия активации дегидратации фосфогипса на 4,6 ккал/моль меньше, чем у природного гипса, что, очевидно, вызвано наличием дефектов кристаллической решетки [11] в фосфогипсе. Снижение температуры дегидратации фосфогипса на $10\text{--}15^\circ$ по сравнению с природным гипсом объясняется адсорбцией примесей, содержащихся в фосфогипсе до 7,5%.

Используя величины энергии активации и порядка реакции, подсчитаны константы скорости реакции (K) из зависимости

$$\lg k = \lg\left(-\frac{dW}{dt}\right) - n \lg W. \quad (5)$$

Значения W и $\frac{dW}{dt}$ при разных температурах взяты из таблицы 1.

Значения (K), в зависимости от (T), приводятся в таблице 3.

Полученные данные показывают (табл. 3), что константа скорости дегидратации фосфогипса с возрастанием температуры увеличивается, что указывает на протекание реакции в кинетической области.

ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎ ՉՈՐԱՑՄԱՄԲ ԵՐԿՋՈՒՐ ԳԻՊՍԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

IV. ՖՈՍՖՈԳԻՊՍԻ ԴԵԶԻԴՐԱՑՈՒՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Լ. Գ. ԲԱԳԻՆՈՎԱ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Թերմոանալիտիկ եղանակով ուսումնասիրված է ֆոսֆոգիպսի դեհիդրատացման պրոցեսի կինետիկան: Դերիվատոգրամի տվյալների մաթեմատիկական մշակումով ցույց է տրված, որ մինչև կես ջրանոց գիպսի դեհիդրատացման ակտիվացման էներգիան կազմում է 28,6 կկալ/մոլ, իսկ ռեակցիայի կարգը՝ 0,60, բնական գիպսի համապատասխանաբար 33,2 և 0,66-ի դեմաց: Ստացված տվյալների հիման վրա գտնված է ռեակցիայի արագության հաստատունի և ջերմաստիճանի միջև եղած կապը:

GYPSUM DIHYDRATE PRODUCTION BY INTENSIVE DRYING OF PHOSPHOGYPSUM

IV. KINETICS OF PHOSPHOGYPSUM DEHYDRATION

S. S. KARAKHANIAN, G. H. GRIGORIAN and L. G. BAGINOVA

S u m m a r y

The dehydration kinetics of phosphogypsum has been studied by thermoanalytical method. From the derivative curves the activation energy, reaction rate constants and order of the reaction have been determined. With the purpous of checking the results an analogous treatment of known data for natural gypsum has been performed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարախանյան, Լ. Գ. Բագինովա, *Արմ. քիմ.* 22, 365 (1969).
2. Լ. Գ. Բագինովա, Ս. Ս. Կարախանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *Արմ. քիմ. թ.* 25, 168 (1972).
3. Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարախանյան, Լ. Գ. Բագինովա, *Ավտ. ժ.* № 246630, էլ. 80 Ե, 6/01 (1969).
4. E. S. Freeman, B. Carrol, *J. Phys. Chem.*, 62, 394 (1958).
5. Гетерогенные химические реакции, под ред. М. М. Павлюченко и Е. А. Продан, *Наука и техника*, Мянск, 1969, стр. 171—184.
6. O. P. Mtschedlow-Petrosian, *Silikattechnik*, 9, 12, 556 (1958).

7. О. П. Мчедлов-Петросян, Н. А. Левчук, Применение термографии для изучения процессов при гидравлическом затвердевании минеральных связывающих веществ, Тр. II совещ. по термографии, Казань (1957).
8. П. П. Будников, Л. А. Шукарева, ЖПХ, 9, 189 (1936).
9. H. Klaus, Silikattechnik, 20, 232 (1969).
10. C. J. Keattch, J. Appl. Chem., № 1, 27 (1967).
11. А. Н. Стеханов, Е. А. Попова, Оптика и спектроскопия, 25, 278 (1968).
12. Г. М. Жаброва, В. А. Гордеева, Изв. АН СССР, ОХН, 4, 566 (1969).

О ФАЗОВОМ СОСТАВЕ РАСПЛАВА БАРИТОВОЙ
 РУДЫ И ГАЛИТА

А. В. АБРАМЯН

Научно-исследовательский горнометаллургический институт

Поступило 4 I 1971

Показано, что в присутствии различных примесей: SiO_2 , R_2O_3 , расплав баритовой руды и галита затвердевает при $770-780^\circ$ и имеет соотношение $\text{NaCl} : \text{BaSO}_4 = 2,5-2,8$. С повышением доли галита в шихте расплав становится более однородным. Лучшие результаты получаются при выдержке расплава при 850° и быстром его охлаждении до $770-780^\circ$.

Изучен фазовый состав расплава химическим, минералогическим и рентгенофазовым анализами. Показана однозначность полученных результатов.

Рис. 4, табл. 5, библиографические ссылки 6.

Получение сернокислого бария расплавлением баритовой руды и галита основано на образовании эвтектического расплава сернокислого бария и поваренной соли и гравитационного отделения расплава от шлакового остатка [1,2].

Беем и Голдером установлена полная смешиваемость в жидком состоянии при отсутствии соединений и твердых растворов в системе $\text{BaSO}_4-\text{NaCl}$. В эвтектике при 741° содержится 33,3 весовых процента BaSO_4 [3,4,5].

При использовании чистых солей не образуется фаза силикатного остатка (шлака) и, следовательно, не возникает необходимость отделения последнего от основного продукта.

Настоящая работа посвящена изучению влияния примесей SiO_2 и R_2O_3 на фазовый состав и температуру застывания расплава, получаемого из баритовой руды и галита. Применялись баритовые руды, имеющие различный химический состав, приведенный в таблице 1.

Таблица
 Химический состав баритовой руды, %

Состав баритовой руды	Образцы		
	1	2	3
BaSO_4	86,58	83,15	70,80
SiO_2	11,10	5,25	7,70
R_2O_3	1,89	6,42	9,86

Получение расплава сернокислого бария и поваренной соли из баритовой руды осуществлялось расплавлением смесей этих исходных ма-

териалов при 800—900° в муфельных печах, обмурованных шамотным кирпичем или в закрытых железных ваннах, установленных в туннельных печах, обогреваемых мазутом.

Отделенный от шлаковой массы (силикатный остаток) и слитый из ванны расплав подвергался изучению. Химический состав расплава приведен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав расплава, %

Наименование полученного расплава	BaSO ₄	NaCl	SiO ₂	K ₂ O ₃	Соотношение NaCl/BaSO ₄
Слив из железной ванны	26,84	67,33	0,68	1,00	2,55
Слив из фосфоровой посуды	26,86	71,06	0,25	0,42	2,77
Слив из опытно-промышленной печи:					
а) верхняя зона—поверхность расплава	25,23	70,40	0,50	0,19	2,79
б) средняя зона над шлаком	32,53	63,50	2,20	1,44	2,00

Из вышеприведенных данных видно, что с уменьшением соотношения NaCl/BaSO₄ получаемый расплав становился более запряженным.

Соотношение фазового состава в расплаве сернокислого бария и поваренной соли в промышленных условиях зависит не только от химического состава исходных материалов, но и от вязкости расплава. Последний характеризуется вязкостью галита (рис. 1), так как при 800—900° сернокислый барий в расплаве остается в виде суспензии в диспергированном состоянии и составляет всего 30—33% общего веса расплава. С повышением температуры расплав становится более подвижным и текучим, поэтому происходит более полное отделение сернокислого бария от галита, а получаемый продукт—более чистым.

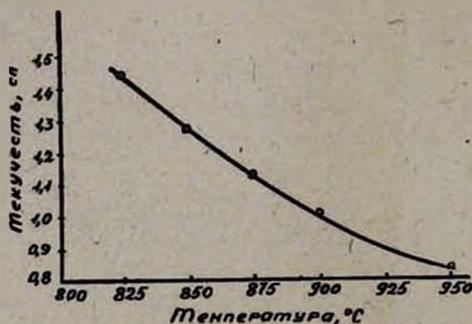


Рис. 1. Зависимость текучести расплава галита от температуры.

Расплавы, получаемые в железной ванне, в верхней зоне промышленных печей, где NaCl : BaSO₄ = 2,77—2,79, более чистые, чем с соотношением меньше 2,55.

С повышением температуры расплава (выше 850°) происходит значительное улетучивание поваренной соли—уменьшается ее долевая часть в расплаве. Поэтому необходимо температуру расплава поддерживать при $830-850^{\circ}$, при которой происходит оптимальное разделение эвтектической фазы от пустой породы и минимальное улетучивание поваренной соли.

Определение фазового состава расплава проводилось химическим, минералогическим и рентгеноструктурным исследованием образцов и шлифов, изготовленных из остывшего расплава.

Описание шлифов* следующее.

Шлиф 1. Структура—прорастание. Галит находится в тесных контактах с баритом. Он образует в основном округлые зерна размером в среднем $0,2$ мм, промежутки между которыми заполнены баритом; мощность выделения барита составляет $0,02$ мм.



Рис. 2. Шлиф 1. Микроснимок эвтектической смеси барита и поваренной соли, округлые зерна—галит, а в промежутках между ними барит (черные зерна). Николи II, увел. $\times 120$.

Следует отметить, что на стыке галита с баритом последний приобретает несколько повышенную интерференционную окраску.

Шлиф 2. Структура—графическое прорастание. В шлифе галит и барит находятся в тесных контактах. Галит образует большей частью округлые зерна, расположенные кулисообразно, четко, незакономерно, размером в среднем $0,1$ мм. Промежутки между ними заполнены баритом. Местами галит образует удлиненные кристаллы, от которых отходят перемычки к округлым зернам, располагающимся непосредственно по удлинению кристалла.

* Описание шлифов проведено в отделе минералогии НИГМИ ст. науч. сотрудником Аракеяном К. О.

Шлиф 3. Сложен из барита, образующего шестоватые агрегаты с присутствием одноосного минерала в ромбовидных сечениях. Сульфиды тесно сростаются с минералом и встречаются локально на одном крыле шлифа.

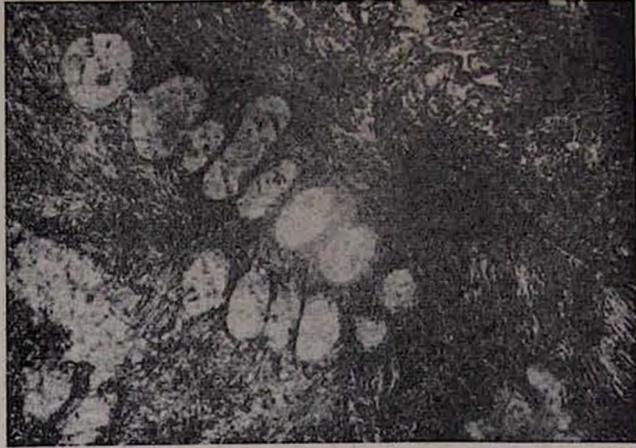


Рис. 3. Шлиф 2. Микроснимок эвтектической смеси барита и поваренной соли. В барите видны белые овалово удлиненные зерна галита. Николи II, увел. $\times 120$.

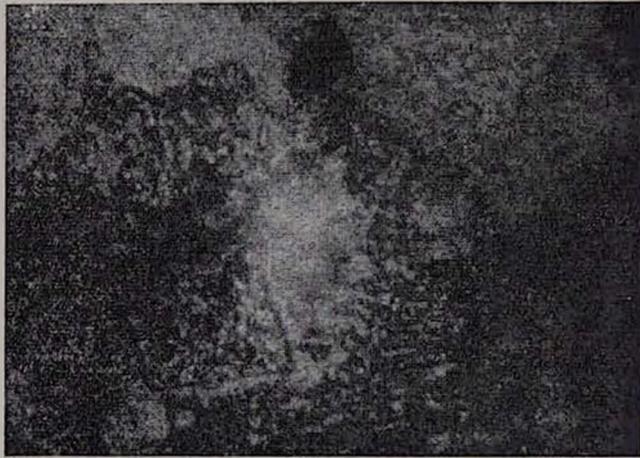


Рис. 4. Шлиф 3. Микроснимок смеси барита и поваренной соли. Шестоватые агрегаты, сульфиды тесно сростаются с минералом и встречаются локально на правом верхнем крыле шлифа. Николи II. Увел. $\times 120$.

Исследование шлифов показывает, что охлажденный расплав барита и галита представляет собой, в основном, физическую смесь барита и галита, находящийся в отдельных зернах. Лишь на стыке двух фаз

замечается некоторое смешивание—образование промежуточного продукта, имеющего несколько повышенную интерференционную окраску. Только в одном шлифе замечаются кристаллы сульфида бария, образованного в расплаве лишь при применении восстановительного газа до диспергирования барита в расплаве поваренной соли.

Результаты рентгенофазового анализа* приведены в таблице 3. Условия съемки: трубка БСВ-4, анод-Ge, Д-57,1—0,5 мм, мощность 33 кв при 8 ат, экспозиция 23.

Таблица 3

Рентгенофазовые данные расплава

Линии п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
J	2	5	5	10	6	4	4	3	10	2
dJ/n	3,83	3,45	3,03	2,79	2,46	2,18	2,08	1,01	1,97	1,81
Линии п/п	11	12	13	14	15	16	17			
J	5	5	3	4	10	3	8			
dJ/n	1,61	1,56	1,43	1,39	1,25	1,17	1,14			

Линии 1,2,3,5,6,7,8 показывают существование $BaSO_4$ в расплаве, линии 4,9,11,14,15,17—галита, а линии 10,12,13,16—сульфида бария в барите. По химическому составу расплав—смесь: 4%— $BaCO_3$; 71— $NaCl$; 21,5%— $BaSO_4$ и 2%— Ba , т. е. соотношение $BaSO_4 : NaCl = 1 : 3,3$. Следовательно уже при расплавлении, независимо от количества существующих в баритовой руде примесей, изменением соотношения Зарита к поваренной соли и продолжительности плавления (с целью получения однородного расплава) возможно регулирование отделения расплава от силикатных отходов гравитационным способом.

Таблица 4

Химический состав бланфика, полученного после выщелачивания расплава, %

Исходная руда, содержащая $BaSO_4$	BaO	SO_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$BaSO_4$
86,56	65,18	34,25	0,64	0,46	0,16	99,07
83,15	65,48	34,33	0,61	0,23	0,16	99,52
70,80	65,34	33,25	0,80	0,72	0,14	99,31

Для подтверждения вышеизложенного расплав выщелачивался водой, высушивался и подвергался химическому (табл. 4) и рентгенофазовому (табл. 5) анализам.

* Анализ проведен в рентгеноструктурной лаборатории НИГМИ Нагапетян Л. С.

Как химический, так и рентгенофазовый анализы показывают, что после расплавления баритовой руды с галитом, разделения и выщелачивания расплава в осадке остается чистый серноокислый барий. Барит из баритовых руд диспергируется в расплаве, затем с расплавом затвердевает и после выщелачивания подкисленной водой осаждается в виде чистого серноокислого бария.

Таблица 5

Результаты рентгенофазного анализа полученного бланфикаса

Линии п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
J	4	3	5	3	7	10	2	4	4	2	2
dJ/n	3,38	3,26	3,03	2,60	2,3	2,08	2,04	1,83	1,75	1,56	1,48

ԲԱՐԻՏԻ ԵՎ ԿԵՐԱԿՐԻ ԱՂԻ ԽԱՆՆՈՐՈՂԻ ՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Վ. ԱՐՐԱՀԱՄԵՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է բարիումի սուլֆատի (բլանֆիքսի) արտադրման նոր, բարիումի հանքանյութը կերակրի աղի խառնուրդի հետ հալեցման եղանակը: Ճույց է տրված, որ բարիումի հանքանյութի և կերակրի աղի 1:2,5—3 բովախառնուրդը 800—850°-ում հալելով ստացվում է բարիումի սուլֆատի և կերակրի էվտեկտիկ խառնուրդ, որի հալման ջերմաստիճանն է 760—780°:

Կերակրի աղի քանակի ավելացմամբ միահալույթն ստացվում է ավելի մաքուր, իսկ բարիումի սուլֆատը՝ դիսպերս վիճակում:

Հալման ջերմաստիճանը 850-ից մինչև 875° բարձրացնելը դրական ազդեցություն մե գործում: Ավելի բարձր ջերմաստիճաններում տեղի է ունենում կերակրի աղի հեռացում և էվտեկտիկ զանգվածի հարաբերությունների փոփոխում, ստացված հալույթից անջատված բլանֆիքսը լինում է նվազ դիսպերս և ոչ աբնորմալ մաքուր:

Ուսումնասիրված է զանազան պայմաններում ստացված էվտեկտիկ խառնուրդի քիմիական ու միներալոգիական կազմը և կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ բարիտի մասնիկները դիսպերսվում են կերակրի աղի հալույթում և առաջացնում բարիումի սուլֆատի կախույթ, իսկ հալույթում գտնված այլ սիլիկատային խառնուրդներն անջատվում են և նստում հալույթի հատակին:

Բերված է բարիումի հանքանյութերի և կերակրի աղի բովախառնուրդի հալեցման միջոցով ավելի մաքուր և դիսպերս բլանֆիքսի արտադրման ֆիզիկա-քիմիական հիմունքը:

PHASE COMPOSITION OF BARITE ORE AND GALITE MELT

A. V. ABRAMIAN

S u m m a r y

It has been shown that in the presence of SiO_2 and R_2O_3 admixtures the melt of barite ore and galite hardens at $770\text{--}780^\circ$ having $\text{NaCl} : \text{BaSO}_4$ ratio equal to 2,5:2,8. The melt becomes more homogeneous as the portion of galite in the stock increases. Better results have been obtained by heating the melt at 850° and its subsequent speedy cooling down to $770\text{--}780^\circ$.

The phase composition of the melt has been studied by chemical, mineralogical and X-ray structure methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Абрамян, «Промышленность Армении», № 6 (1956).
2. А. В. Абрамян, «Пути использования отходов цветной металлургии Армянской ССР». Тр. НИГМИ, т. VIII, 289 (1969).
3. J. Ruyf, J. Holder, Bull. soc. chim. Fr. 1953, 339.
4. H. S. Boots, E. F. Pollard, M. J. Rentschler, Ind. Eng. Chem., 10, 1981 (1948).
5. Harold Boot, Пат. США 2013401, Sept. 3 (1935). Ind. Eng. Chem., 10, 1981 (1948).
6. Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, Изд. ОНТИ, Москва, 1935.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.431.6+632.951

ЭФИРЫ СУЛЬФОКИСЛОТ

XVII. СИНТЕЗ 2-ХЛОР-5-НИТРОФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ СУЛЬФОКИСЛОТ

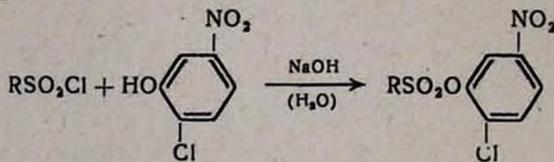
Г. Т. ЕСАЯН, С. Г. АГБАЛЯН и А. О. НШАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 26 VII 1971

Ранее нами были описаны 2-нитро-4-хлор-, 2-хлор-6-нитро- и 2-бром-6-нитрофениловые эфиры сульфокислот [1,2]. В настоящем сообщении приведены результаты опытов по синтезу 2-хлор-5-нитрофениловых эфиров сульфокислот, один представитель которых—2-хлор-5-нитрофениловый эфир циклогексансульфокислоты ранее нами был синтезирован [3]. Эти работы проводились с целью выявления влияния положения галоида и нитрогруппы в галоиднитрофениловых сульфозэфирах на их инсектицидные и акарицидные свойства.

Синтез 2-хлор-5-нитрофениловых сульфозэфиров осуществлен взаимодействием 2-хлор-5-нитрофенола с сульфохлоридами в присутствии водного раствора едкого натра.

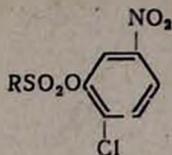


R = C₆H₅, C₆H₅CH₂, n-C₄H₉

Экспериментальная часть

Взаимодействие 2-хлор-5-нитрофенола с сульфохлоридами. Смесь 8,7 г (0,05 моля) 2-хлор-5-нитрофенола [4], 0,05 моля сульфохлорида и 40 мл 5 %-ного едкого натра перемешивали при комнатной температуре в течение 7—8 часов. Образовавшийся осадок промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из этанола. Выходы и характеристика полученных эфиров приведены в таблице.

Таблица



R	Т. пл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				н а й д е н о			в ы ч и с л е н о		
				Cl	N	S	Cl	N	S
C ₆ H ₅	86–88	81,3	C ₁₂ H ₉ O ₅ SNCl	11,20	4,90	10,34	11,32	4,46	10,21
C ₆ H ₅ CH ₃	145	82,3	C ₁₃ H ₁₀ O ₅ SNCl	11,08	4,20	10,02	10,84	4,28	9,74
n-C ₄ H ₉	60	50,0	C ₁₆ H ₁₃ O ₅ SNCl	12,26	4,96	11,20	12,07	4,77	10,91

ESTERS OF SULPHOACIDS

XVII. SYNTHESIS OF 2-CHLORO-5-NITROPHENYL SULPHONATES

H. T. ESSAYAN, S. G. AGHBALIAN and A. H. NSHANIAN

S u m m a r y

Synthesis of 2-chloro-5-nitrophenyl sulphonates is described. This investigation has been carried out with the aim to determine the influence of the position of halogene and nitro group in nitrophenyl sulphoesters on their biological properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

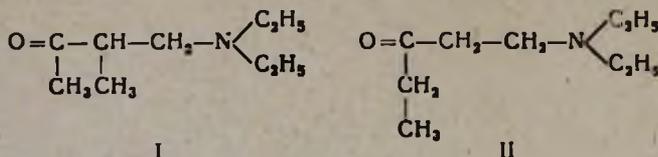
1. Г. Т. Есаян, М. А. Григорян, Изв. АН Арм ССР, ХН 13, 433 (1960).
2. Г. Т. Есаян, С. Г. Агбалиян, М. А. Григорян, Изв. АН Арм ССР, ХН, 15, 279 (1962).
3. С. Г. Агбалиян, Г. Т. Есаян, П. О. Магакян, А. О. Ншанян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 69 (1964).
4. «Препаративная органическая химия» ГОСХИМИЗДАТ, Москва, 1959, стр. 666.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.69+543ч544

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОСНОВАНИЯ
 ГАНГЛЕРОНА; СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКОЕ
 ДЕЙСТВИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ИЗОМЕРОВ

Коронарорасширяющий препарат ганглерон [1], синтезированный в ИТОХ [2], находит широкое применение. Наблюдения в течение ряда лет показали, что активность его колеблется в незначительных пределах. Это могло быть результатом двоякого течения реакции Манниха при получении исходного аминокетона, в результате чего образуются два вещества α, β -диметил- γ -диэтиламинопропанон (I) и α -этил- γ -диэтиламинопропанон (1-диэтиламинопентанон-3) (II).

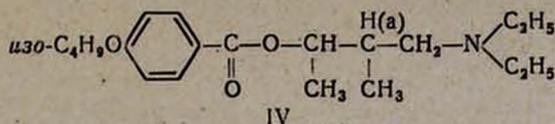
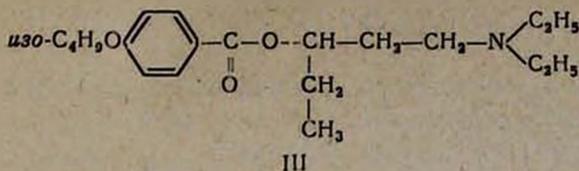


Дальнейшие исследования подтвердили это предположение [3,4]. Для окончательного решения вопроса необходимо было препаративное разделение основания ганглерона. Хроматографическое изучение показало, что аминоэфир не является индивидуальным продуктом. Хроматография в тонком слое окиси алюминия показала наличие в аминоэфире двух веществ с $R_f = 0,62$ и $R_f = 0,85$ (ацетон—бензол, 1:4). Газо-жидкостная хроматография, осуществленная на хроматографе Цвет—64 (силиконовое масло Е 301 на хромосорбе G), выявила пологую кривую, что подтверждает также наличие изомерного продукта.

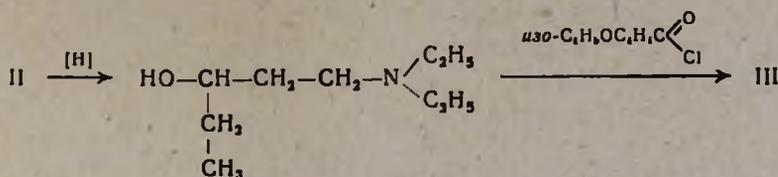
Препаративным разделением в тонком слое нам удалось получить изомерные аминоэфиры в примерно равных количествах. Гидрохлориды отдельных изомеров были подвергнуты фармакологическому исследованию. При этом было обнаружено, что гидрохлорид вещества с $R_f = 0,62$ не обладает коронарорасширяющей активностью, а вещества с $R_f = 0,85$ увеличивает коронарный кровоток (в тех же дозах) на 80% в течение 4—5 часов и более (ганглерон увеличивает коронарный кровоток в течение 55—60 минут).

ИК спектры не выявили разницу в строении отдельных изомеров: спектры оказались идентичными.

ЯМР спектры* изомерных продуктов показали существенные различия в строении этих веществ. При этом, очевидно, веществу с $R_f = 0,62$ соответствует формула III, веществу с $R_f = 0,85$ — формула IV. Так в спектре IV имеется сигнал протона (а) в области 1,97—2,05 м. д. [5], отсутствующий в спектре III.



Для подтверждения этого факта был осуществлен синтез аминоэфира III на основе аминокетона II**



Все стадии синтеза контролировались тонкослойной хроматографией на окиси алюминия. Полученный таким способом аминоэфир структуры III имел R_f , соответствующий веществу с $R_f = 0,62$, находящемуся в основании ганглерона. Таким образом, основание ганглерона является смесью двух веществ III и IV, причем активным началом является вещество структуры IV.

Э. А. МАРКАРЯН,
М. Т. ГРИГОРЯН,
Р. А. АЛЕКСАНЯН,
Э. М. ОГАНЕСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР

ЛИТЕРАТУРА

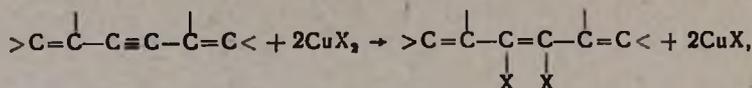
1. М. Д. Машковский, Лекарственные средства, «Медицина», Москва, 1967 г., 1, 380.
2. Ганглерон и опыт его клинического применения, АН Арм. ССР, Ереван, 1959.
3. О. Л. Мнджоян, Г. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 743 (1969).
4. Ц. Е. Агаджанян, Р. Т. Григорян, Е. Б. Григорян, Арм. хим. ж., 24, 213 (1971).
5. N. S. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Jonson, E. A. Pler, „NMR Spectra Catalog“, 2, Varian Associates, California, 1963.

* ИК и ЯМР спектры сняты Л. В. Хажакяном и К. С. Лусараряном.

** Авторы благодарны О. Л. Мнджояну, Г. А. Геворкян за предоставление образца аминокетона II.

СИНТЕЗ СОПРЯЖЕННЫХ ДИГАЛОИДТРИЕНОВ

Галоидтриены получают из дивинилацетилена путем хлорирования и дегидрохлорирования последнего [1]. Нами установлено, что галоидтриены могут быть получены избирательным галогенированием дивинилацетиленовых соединений растворами галогенидов двухвалентной меди.



где: X=Cl или Br

Реакцию проводят в водном или водноспиртовом растворах. К раствору состава: $CuBr_2$ — 120 г, H_2O — 80 мл, HBr (40%) — 3,5 мл при температуре 60° добавляют 18,5 г $CH_2=C-C\equiv C-CH=CH_2$ и пе-

ремешивают шесть часов. Из реакционной смеси эфиром извлекают 2-метил-3,4-дибромгексатриен-1,3,5 $CH_2=C-CBr=CBBr-CH=CH_2$. Вы-

ход 44%. Т. кип. 45—46°/1 мм, n_D^{20} 1,5685, d_4^{20} 1,6140.

При замене воды на метанол скорость галогенирования значительно увеличивается и реакция завершается в течение 10—15 минут. В воднометанольных растворах выход триена увеличивается до 60—65%.

Аналогичным образом проводится хлорирование. К раствору состава: $CuCl_2$, $2H_2O$ 111 г (0,63 моль), CH_3OH —170 мл при 60° в токе азота добавляют $CH_2=C-C\equiv C-CH=CH_2$ и перемешивают пять ча-

сов. Из реакционной смеси эфиром извлекают 2-метил-3,4-дихлоргексатриен-1,3,5 $CH_2=C-CCl=CCl-CH=CH_2$. Выход 28%, Т. кип. 52—

—54°/10 мм, n_D^{20} 1,5170, d_4^{20} 1,091.

КУРГИНЯН К. А.,
 КАРАПЕТЯН Р. Г.,
 ЧУХАДЖЯН Г. А.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Н. Акопян, Г. М. Мкрян, Н. А. Бабян, О. Б. Гарибджанян, Изв. Арм. ФАН СССР, 1—2, 89 (1942); А. Н. Акопян, В. С. Асламазян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 13, 155 (1960).

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Ղուկայան Գ. Ս., Մանրայան Ա. Հ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Գազաֆազ արդասերքների հայտնաբերում բնկզմի ֆոսֆորիտական օքսիդացման սեպտիկայում 185

Ավոյան Հ. Լ., Առաքելովա է. Ռ., Ավետիսյան Ա. Հ., Հարությունյան է. Հ. — Դիֆե- ներիքացախաթթվի Դ-դիեթիլամինապրոպիլային էսթերի հեղրոբրոմիդի բյուրեղական սարուկաուրան 191

Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա

Բաբայան Հ. Գ., Տեր-Առաքելյան Կ. Ա., Ղամբարյան Ս. Գ., Մկրտչյան Ռ. Տ. — Հազ- վազյուտ ալիլալիտական մետաղների ֆոսֆորայլուսմանաներ պարունակող սի- աեմների ֆիզիկա-քիմիական հետազոտություններ: III. Li₃AlF₆—Cs₃AlF₆ սիսեմի հալման դիագրամը 195

Բաբայան Ս. Գ., Թորոսյան Կ. Ա., Սարգսյան է. Մ. — Նաորիումի մետասիլիկատի լուծույթներում երկաթի վիճակի ուսումնասիրություն 199

Օրգանական բիմիա

Մկրյան Գ. Մ., Ղավկոյան է. Ս., Պիր-Բուլոյան Ս. Պ. — Չհագեցած ազդեկալնե- բով էթերների քիմիա: XXII. 4-Ալիլօքսիբուտազդեկն-1,2-ներ 1,4-ճեզբում 205

Սարգիսով Յ. Ս., Նիկիտին Վ. Ն., Վարդանյան Ս. Հ., Չերվին Ի. Ի. — Իզոպրոպիլի- ացետալինային շարքի օքսիէթերների սաացումը և իզոմերացումը 210

Բաղանյան Շ. Հ., Աղաբաբյան Ռ. Գ., Վարդանյան Ս. Հ. — Չհագեցած միացություն- ների սեպտիկաները: V. Քլորաշրածնի միացումը պրոպիլվինիլէթերիկաբրի- նուլին և դոյացող զէքլորեզների փոխադրումները 217

Գյուլնագարյան Ա. Խ., Մարտիրոսյան Գ. Ք., Գրիգորյան Ջ. Վ., Առաքելյան է. Մ., Դավթյան Ն. Մ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտություններ ամինների և ամո- նիումային միացությունների բնագավառում: LXXXV. Տրիպիլի-4-բրոմբու- տեն-2-լիամոնիում բրոմիդների փոխադրեցությունը նուկլեոֆիլ սեպտիկա- ների հետ 222

Բարայան Ա. Ք., Մարտիրոսյան Գ. Ք., Գյուլնագարյան Ա. Խ., Գրիգորյան Ջ. Վ. — Հետադրություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագա- վառում: LXXXVI. Հնդհանուր չհագեցած խումբ պարունակող, ոչ սիմետրիկ 1,4-զբկնակի-երբորդային և երկբորդային-երբորդային դիամինների սինթեզ Աղբալյան Ա. Գ. — Առաջնային և երկբորդային էնամինների սեպտիկաները: IX. Առաջնային և երկբորդային էնամինների սեպտիկաները եւթլորացացախաթթվի հետ 232

Սաֆարով Ա. Շ., Սիմոնյան Լ. Խ., Հովսեփյան Մ. Ս., Գևորգյան Ա. Վ. — Լուծիչի բնույթի ազդեցությունը պոլիմերների լուծույթներում մոլեկուլային համա- տեղիկություն վրա 236

Մարտիրոսյան Ֆ. Ա., Իսպիրյան Ռ. Մ., Բաբայան Վ. Հ. — 2-Քլոր-3-ֆենիլբուտա- զին-1,3-ի կոնդենսումը զիկաբրոնոմթթուների հետ 242

Գեորգյան Լ. Մ., Գրիգորյան Լ. Գ., Բաբայան Վ. Հ. — էնամինների սինթեզ և նրանց մի քանի փոխադրումները: VI. Բ-Քլորպրոպիլոնիտրիլի կոնդենսումը արոմա- տիկ շարքի էնամինների հետ 247

Քիմիական սեյունալոգիա

Կարախանյան Ս. Ս., Գրիգորյան Գ. Հ., Բազիևովա Լ. Գ. — Ֆոսֆոգիպի ինսենսիվ չորացմամբ երկչուր գիպի ստացումը: IV. Ֆոսֆոգիպի գեհեղրասացման կինեմիկան 253

Աբրահամյան Ա. Վ. — Բարեռի և կերակրի ազի հալույթի ֆազային կազմի մասին 259

Վարձ հաղորդումներ

Նսայան Հ. Տ., Աղբալյան Ս. Գ., Նշանյան Ա. Հ. — Սուլֆոթթուների էսթերներ. XVII. Սուլֆոթթուների 2-ըլուր-5-նիտրոֆենիլ էսթերների սինթեզ	286
Նամակներ խմբազուրյանք	
Մարգարյան է. Ա., Գրիգորյան Մ. Տ., Ալեքսանյան Ռ. Ա., Հովհաննիսյան է. Մ. — Գանգլիերոնի հիմքի ջրում առաջացիկ բաժանումը: Առանձին էզոմերների կառուցվածքը և բխող հատկան ազդեցությունը	288
Չալրղիյան Կ. Ա., Վարապետյան Ռ. Գ., Զուխաշյան Գ. Ա. — Զուգակցված երկհատարինների սինթեզ	370

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Гукасян П. С., Мантян А. А., Налбандян А. Б.</i> — Обнаружение газообразных продуктов в реакции фотохимического окисления бензола	185
<i>Авоян Р. Л., Аракелова Э. Р., Аветисян А. А., Арутюнян Э. Г.</i> — Кристаллическая структура гидробромида γ-диэтиламинопропилового эфира дифенилуксусной кислоты	191

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Бабаян Г. Г., Тер-Аракелян К. А., Гамбарян С. Г., Мкртчян Р. М.</i> — Физико-химические исследования системы фторалюминатов редких щелочных металлов. III. Диаграмма плавкости системы $Li_2AlF_6 - Cs_2AlF_6$	195
<i>Бабаян С. Г., Торосян К. А., Саргсян Э. М.</i> — Исследование состояния железа в растворах метасиликата натрия. I.	199

Органическая химия

<i>Мкрчян Г. М., Каплян Э. Е., Пир-Будагян С. П.</i> — Химия простых эфиров с ненасыщенными радикалами. XXII. 1,4-Расщепление 4-алкоксибутандиенов-1,2	205
<i>Саркисов Ю. Е., Никитин В. Н., Вартамян С. А., Червин И. И.</i> — Получение и изомеризация оксифиров изопропенилацетиленового ряда	210
<i>Бадянян Ш. О., Агабабян Р. Г., Вартамян С. А.</i> — Реакции непредельных соединений. V. Присоединение хлористого водорода к пропильвинилэтинилкарбинолу и превращения полученных хлоридов	217
<i>Гюльназарян А. Х., Мартиросян Г. Т., Григорян Д. В., Аракелян Э. М., Давтян Н. М., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXXV. Взаимодействие бромистых солей 1-триалкиламмоний-4-бромбутенов-2 с нуклеофильными реагентами	222
<i>Бабаян А. Т., Мартиросян Г. Т., Гюльназарян А. Х., Григорян Д. В.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. LXXXVI. Синтез несимметричных 1,4-дитретичных и вторично-третичных диаминов с непредельной общей группой	228
<i>Азбальян С. Г.</i> — Реакции первичных и вторичных енаминов. IX. Изучение реакции первичных и вторичных енаминов с трихлоруксусной кислотой	232
<i>Сафаров А. Ш., Симонян Л. Х., Овсепян М. Е., Георкян А. В.</i> — Влияние природы растворителя на молекулярную совместимость в растворах полимеров	236
<i>Мартиросян Ф. А., Испирян Р. М., Бабаян В. О.</i> — Конденсация 2-хлор-3-фепилбутадиена с эфирами дикарбоновых кислот	242

<i>Геворкян Л. М., Григорян Л. Г., Бабаян В. О.</i> — Синтез и некоторые превращения енаминов. VI. Конденсация β -хлорпропионитрила с енаминами ароматического ряда	247
---	-----

Химическая технология

<i>Караханян С. С., Григорян Г. О., Багинова Л. Г.</i> — Интенсивная сушка фосфогипса с получением двухводного гипса. IV. Кинетика дегидратации фосфогипса	253
<i>Абрамян А. В.</i> — О фазовом составе расплава баритовой руды и галита . . .	259

Краткие сообщения

<i>Есаян Г. Т., Агбалян С. Г., Ншанян А. О.</i> — Эфиры сульфокислот. XVII. Синтез 2-хлор-5-нитрофениловых эфиров сульфокислот	266
--	-----

Письма в редакцию

<i>Маркрян Э. А., Григорян М. Т., Алексанян Р. А., Оганесян Э. М.</i> — Хроматографическое разделение основания ганглерона; строение и биологическое действие отдельных изомеров	268
<i>Кургиян К. А., Карапетян Р. Г., Чухаджян Г. А.</i> — Синтез сопряженных дигалондтриенов	270

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>Ghukassian P. S., Mantashian A. H., Nalbandian A. B.</i> — Gaseous Products in the Reaction of Photochemical Oxidation of Benzene	185
<i>Avoyan H. L., Arakelova E. R., Avetissian A. H., Harutyunian E. H., Mnjoyan H. L.</i> — Crystal Structure of Hydrobromide of γ -Diethylaminopropyl Di-phenylacetate	191

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Babayan H. G., Ter-Arakellian K. A., Ghambarian S. G., Mkrtchian R. T.</i> — Physico-Chemical Studies of Rare Alkali Metal Fluoroaluminate Systems. III. Melting Diagram of Li_3AlF_6 - Cs_3AlF_6 System	195
<i>Babayan S. G., Torosian K. A., Sargisian E. M.</i> — The State of Iron in the Sodium Metasilicate Solutions. I.	199

Organic Chemistry

<i>Mkrtchian G. M., Kaplanian E. Ye., Pir-Budaghtian S. P.</i> — Chemistry of Unsaturated Ethers. XXII. 1,4-Splitting of 4-Alkoxybutadienes-1,2	205
<i>Sarkissov Yu. Ye., Nikitin V. N., Vartanian S. H., Chervin I. I.</i> — Obtaining and Isomerization of Oxyethers of Isopropenylacetylene Series	210
<i>Badanian Sh. H., Aghababian R. G., Vartanian S. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. V. Addition of Hydrogen Chloride to Propylvinylethynylcarbinol and Transformations of the Products	217
<i>Gyulnazarian A. Kh., Martirosian G. T., Grigorian J. V., Arakellian E. M., Davtian N. M., Babayan A. T.</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXXV. Interaction of Trialkyl-4-bromobutene-2-ylammonium Bromides with Nucleophiles	222

<i>Babayan A. T., Martirosian G. T., Gyulnazarian A. Kh., Grigorian J. V.</i> — Studies on Amines and Ammonium Compounds. LXXXVI. Synthesis of Nonsymmetrical 1,4-Ditertiary and Secondary-Tertiary Diamines with a Common Unsaturated Group	228
<i>Aghballan S. G.</i> — Reactions of Primary and Secondary Enamines with Trichloro- acetic Acid	232
<i>Safarov A. Sh., Simonian L. Kh., Hovsepian M. Ye., Gevorkian A. V.</i> — In- fluence of the Solvent on the Molecular Compatibility in Polymer Solutions	236
<i>Martirosian F. A., Ispirian R. M., Babayan V. H.</i> — Condensation of 2-Chloro- -3-phenylbutadiene with Dicarboxylic Acid Esters	242
<i>Gevorkian L. M., Grigorian L. G., Babayan V. H.</i> — Synthesis and Transforma- tions of Enamines. VI. Condensation of β -Chloropropionitrile with Aromatic Enamines	247

Chemical Technology

<i>Karakhanian S. S., Grigorian G. H., Bagnova L. G.</i> — Gypsum Dihydrate Pro- duction by Intensive Drying of Phosphogypsum. Kinetics of Phospho- gypsum Dehydration	253
<i>Abramian A. V.</i> — Phase Composition of Barite Ore and Galite Melt	259

Short Communications

<i>Yessayan H. T., Aghballan S. G., Nshanian A. H.</i> — Esters of Sulphoacids. XVII. Synthesis of 2-Chloro-5-nitrophenyl Sulphonates	266
--	-----

Letters to the Editor

<i>Markarian E. A., Grigorian M. T., Alexanian R. A., Hovhannesian E. M.</i> — Chromatographic Separation of Gangleron Base. Structure and Biological Action of Isomers	268
<i>Kurghinian K. A., Karapetian R. G., Chukhajian G. A.</i> — Synthesis of Conju- gated Dihalotrienes	270