

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԻՏԵՏ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

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. Գլխիգորյան, Գ. Տ. Թադևոսյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Թառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարոյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելրոնյան, **Հ. Հ. Չալիբյան**, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ղանդեկյան (պատ. ըմբռնող), Տ. Վ. Քրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбальян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопян, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, Г. О. Григорян, С. А. Вартамян, Т. В. Кр-
моян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Та-
раян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. сек-
ретарь), **О. А. Чалтыкян**

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+542.943+546.11

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ МЕДЛЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ
 ВОДОРОДА МЕЖДУ ВТОРЫМ И ТРЕТЬИМ
 ПРЕДЕЛАМИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

И. К. ШАХНАЗАРЯН, Т. М. ДАНГЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 IX 1971

Исследовалась кинетика медленного окисления водорода между вторым и третьим пределами воспламенения в сосудах, обработанных борной кислотой и реакцией при температуре 550° в зависимости от общего давления и состава смеси. Изучалась также кинетика медленного окисления дейтерия в тех же условиях. Предполагалось, что достижение максимальной скорости при малом выгорании смеси обусловлено реакциями объемного обрыва цепи.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 3.

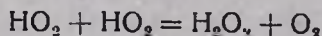
Недавно, при изучении медленной реакции окисления смесей водорода с кислородом при давлениях и температурах, соответствующих области, лежащей между вторым и третьим пределами самовоспламенения, были обнаружены большие количества радикалов HO_2 [1]. В данной работе приведены экспериментальные результаты, полученные по совместному установлению кинетики накопления радикалов HO_2 , перекиси водорода и конечного продукта—паров воды при 550° . Представлены две серии исследований по влиянию давления и состава реагирующих смесей на скорость реакции и кинетику накопления HO_2 и H_2O_2 . В некоторых опытах использована смесь дейтерия с кислородом. Опыты проводились на вакуумной струевой установке с кварцевым реактором ($l=30$ см, $d=1,5$ см).

Для получения воспроизводимых данных [2], и в особенности больших концентраций радикалов HO_2 и H_2O_2 [3], реактор обрабатывался борной кислотой, затем реакцией. Для идентификации радикалов HO_2 и определения их концентрации из потока прореагировавших газов с конца реакционного сосуда бралась через специально проградированное отверстие небольшая часть потока. Последняя при давлении 0,3—0,5 тор направлялась на охлаждаемый жидким азотом палец, помещенный в центр резонатора ЭПР. Невымораживаемые при температуре жидкого азота газы через насос выпускались в атмосферу.

При изучении кинетики накопления радикалов HO_2 важно было знать их поведение на пути от капилляра к пальцу, охлаждаемому жидким азотом. Для выяснения этого вопроса мы меняли длину пути от 10 до 30 см. При этом оказалось, что интенсивность сигнала ЭПР радикалов HO_2 практически не изменяется. Этот факт позволил заключить, что при комнатной температуре и давлении 0,3—0,5 тор на пути от капилляра до охлаждаемой поверхности радикалы HO_2 практически не рекомбинируют ни в объеме, ни на поверхности. Концентрация радикалов HO_2 заметно падала лишь в случае, когда на пути продуктов реакции ставился змеевик ($l=50$ см, $d=0,6$ см), погруженный в баню, имеющую температуру сухого льда. Очевидно падение концентрации радикалов HO_2 было связано с частичным их захватом парами воды, конденсирующимися на холодной поверхности змеевика. Концентрация радикалов не изменялась при комнатной температуре змеевика. Для улавливания H_2O_2 и H_2O основной поток прореагировавших газов направлялся в ловушки, погруженные в дьюары, заполненные жидким азотом. После отделения конденсируемых продуктов оставшиеся газы посредством насоса выпускались в атмосферу. Суммарное количество паров воды и перекиси водорода определялось по давлению паров при размораживании в заранее пропрандуированном объеме. Перекись водорода анализировалась йодометрически. Газы, поступающие в вакуумную установку, предварительно высушивались пропусканием их через спиральные ловушки, погруженные в баню с сухим льдом. Высокая степень осушки необходима для точного измерения небольших количеств воды в начальной стадии реакции. Схема установки дана на рис. 1.

На рис. 2 кривые а и б представляют спектры ЭПР радикалов HO_2 и DO_2 , полученных при вымораживании струек продуктов реакции смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ и $2\text{D}_2 + \text{O}_2$. На рис. 3 представлены закономерности изменения концентрации H_2O , H_2O_2 и HO_2 от времени пребывания реагирующего газа — $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в зоне постоянной температуры (550°) при давлении 400 тор. По кинетическим кривым накопления паров воды, перекиси водорода и радикалов HO_2 можно видеть, что окисление водорода протекает по автокаталитическому закону. Концентрации промежуточных продуктов достигают максимального значения примерно при том же времени контакта ($\tau=6-7$ сек), при котором скорость окисления максимальна. Кинетические кривые накопления паров воды и промежуточных продуктов при той же температуре для $P=300, 400$ и 500 тор представлены на рис. 4.

В ряде случаев накопление радикалов HO_2 , в отличие от закономерностей накопления H_2O_2 и H_2O , происходило по слабо выраженному закону автокатализа. Можно думать, что радикалы HO_2 расходуются не только по реакции $\text{HO}_2 + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}$, но ввиду значительных концентраций HO_2 , также по реакции



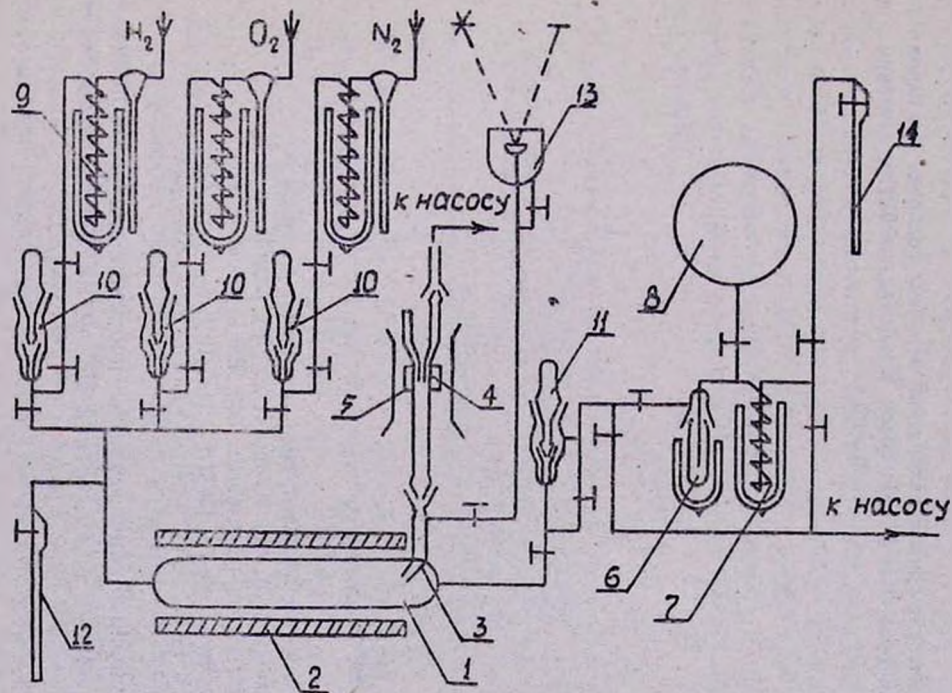


Рис. 1. Схема установки. 1 — реактор; 2 — печь; 3 — капилляр; 4 — палец дьюара, омываемый жидким азотом; 5 — резонатор спектрометра ЭПР; 6, 7 — ловушки для вымораживания продуктов; 8 — градуированный объем; 9 — спиральные ловушки в бане сухого льда; 10 — вентили, регулирующие скорость подачи газов; 11 — вентиль, регулирующий давление в реакторе; 12 — манометр для измерения давления в реакторе; 13 — мембранный манометр для измерения давления после капилляра; 14 — манометр, измеряющий давление паров H_2O и H_2O_2 .

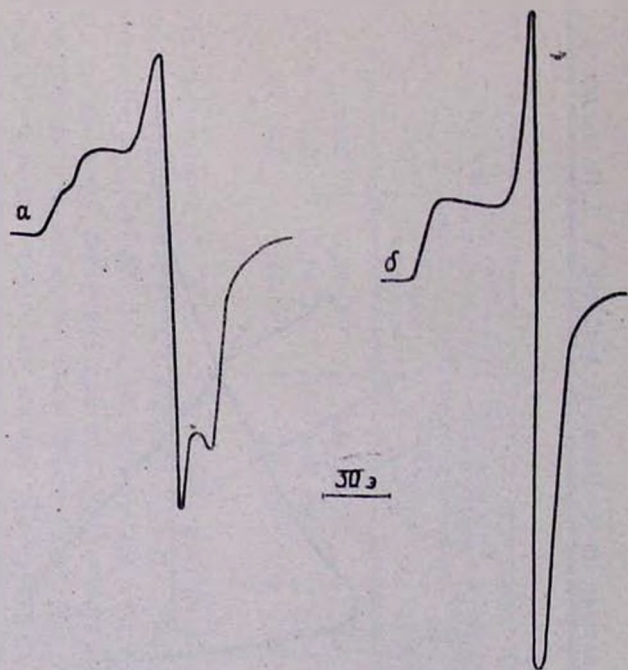


Рис. 2. а — спектр ЭПР радикалов HO_2 , вымороженных при температуре жидкого азота; б — спектр ЭПР радикалов DO_2 , вымороженных при температуре жидкого азота.

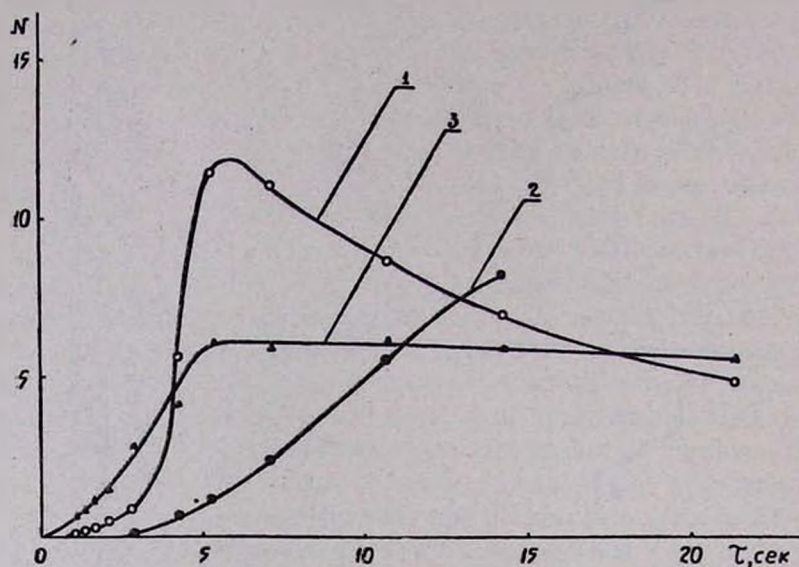


Рис. 3. Кинетические кривые накопления перекиси водорода (1), паров воды (2), радикалов HO_2 (3) для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 550° и давлении 400 тор.

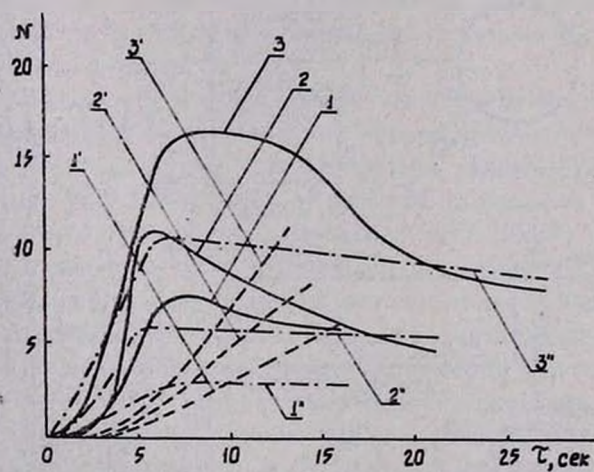


Рис. 4. Кинетические кривые накопления перекиси водорода (1, 2, 3), паров воды (1', 2', 3'), радикалов HO_2 (1'', 2'', 3'') при давлениях 300, 400 и 500 тор, соответственно. — $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \cdot 10^{14}$; ---- $[\text{H}_2\text{O}] = 5 \cdot 10^{16}$; - · - · - $[\text{HO}_2] = 4.8 \cdot 10^{13}$ частиц/см³.

Максимальные значения концентрации перекиси водорода, радикалов HO_2 и скорости реакции для давлений 500, 400 и 300 тор приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Давление реагир. смеси, тор	Максимальная концентрация радикалов HO_2 , $[\text{HO}_2]_{\text{max}}$, част/см ³	Максимальная концентрация перекиси водорода $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{max}}$, част/см ³	Максимальная скорость реак- ции W_{max} , част/см ³ ·сек
500	$5,23 \cdot 10^{13}$	$8,25 \cdot 10^{13}$	$6,65 \cdot 10^{16}$
400	$2,88 \cdot 10^{13}$	$5,65 \cdot 10^{13}$	$4,5 \cdot 10^{16}$
300	$1,44 \cdot 10^{13}$	$4,2 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{16}$

Из зависимости $\lg W_{\text{max}}$ от $\lg P$ был рассчитан порядок реакции, который по давлению оказался равным 1,7—1,8. Это значение близко к полученному в работе [2]. Было изучено также влияние содержания водорода на кинетику окисления при общем давлении реагирующей смеси, равном 500 тор. За исходную была взята смесь $4\text{H}_2 + \text{O}_2$, в которой затем часть водорода заменялась азотом. Кинетические кривые накопления перекиси водорода, паров воды и радикалов HO_2 для смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2$, $3\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$, $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$ и $0,5\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,5\text{N}_2$ представлены на рис. 5. Как видим, уменьшение парциального давления водорода в реагирующей смеси приводит к понижению концентрации радикалов HO_2 , перекиси водорода и скорости реакции. Для изученных смесей времена контактов, при которых скорости реакции максимальны, совпадают в пределах ошибок измерений с временами достижения максимальных значений промежуточных продуктов. В табл. 2 приведены значения максимальных концентраций H_2O_2 , HO_2 и максимальной скорости реакции.

Таблица 2

Состав реагирующей смеси	Максимальная концентрация радикалов HO_2 , $[\text{HO}_2]_{\text{max}}$, част/см ³	Максимальная концентрация перекиси водорода $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{max}}$, част/см ³	Максимальная скорость реак- ции W_{max} , част/см ³ ·сек
$4\text{H}_2 + \text{O}_2$	$4,80 \cdot 10^{13}$	$7,6 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{16}$
$3\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$	$4,08 \cdot 10^{13}$	$6,15 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{16}$
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{N}_2$	$3,60 \cdot 10^{13}$	$5,4 \cdot 10^{13}$	$3,4 \cdot 10^{16}$
$\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{N}_2$	$2,40 \cdot 10^{13}$	$3,45 \cdot 10^{13}$	$2,57 \cdot 10^{16}$
$0,5\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3,5\text{N}_2$	$1,92 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	$1,15 \cdot 10^{16}$

Из зависимости $\lg W$ от $\lg [\text{H}_2]$ был определен порядок реакции, который по водороду оказался примерно равным 0,5. Анализ приведенных выше опытных данных (рис. 3 и 5) и результатов, полученных со смесью эквимолекулярного состава, привел нас к заключению, что при постоянных условиях скорость реакции концентрации радикалов HO_2 и перекиси водорода наибольшие в смеси стехиометрического состава.

При $P=500$ тор и 550° исследовались также скорость реакции и кинетика накопления перекиси дейтерия и радикалов DO_2 для смеси $2D_2+O_2$. Хотя полученные кривые по своему виду были подобны кривым для смесей $2H_2+O_2$, времена контакта, при которых скорость реакции и концентрации промежуточных продуктов достигают максимальных значений, оказались сдвинутыми в сторону больших значений (10–11 сек).

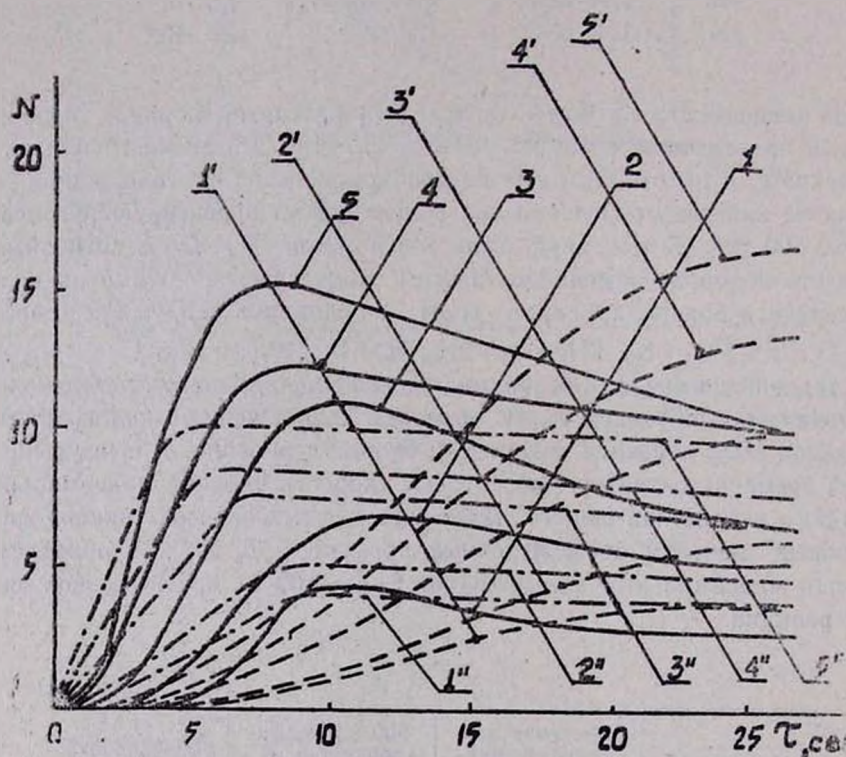


Рис. 5. Кинетические кривые накопления перекиси водорода (1, 2, 3, 4, 5), паров воды (1', 2', 3', 4', 5') радикалов HO_2 (1'', 2'', 3'', 4'', 5'') для смесей $0,5H_2 + O_2 + 3,5N_2$, $H_2 + O_2 + 3N_2$, $2H_2 + O_2 + 2N_2$, $3H_2 + O_2 + N_2$, $4H_2 + O_2$ соответственно. — $[H_2O_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{14}$; ---- $[H_2O] = N \cdot 5 \cdot 10^{16}$; -.-.- $[HO_2] = N \cdot 5 \cdot 10^{12}$ частиц/см³.

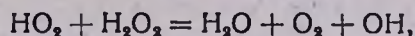
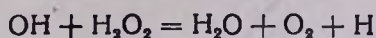
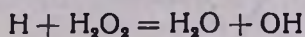
Следует отметить, что результаты хорошо воспроизводились при давлениях реагирующей смеси от 300 до 500 тор. При более низких давлениях по мере приближения ко второму пределу воспламенения воспроизводимость результатов ухудшалась. Также было и после самовоспламенения, которое иногда имело место при работе с малыми давлениями. Повторная обработка реактора борной кислотой восстанавливала воспроизводимость экспериментальных данных.

Из полученных экспериментальных данных видно, что скорость реакции достигает максимального значения при малом выгорании реагирующей смеси. Это затормаживание реакции нельзя объяснить действием обра-

зовавшейся в реакции воды, поскольку мы экспериментально проверили, что небольшие добавки воды (до 12 тор) при общем давлении в 500 тор практически не влияют на кинетические закономерности процесса. Остается предположить, что здесь заметную роль начинают играть реакции объемного обрыва цепи вследствие больших концентраций промежуточных продуктов HO_2 и H_2O_2 . Поскольку перекись водорода, разлагаясь, дает 2 новых активных центра OH , то реакция



будет приводить к объемному обрыву только в совокупности со следующими реакциями:



из которых, судя по полученным в работе данным, наиболее предпочтительна последняя реакция.

ԲՈՑԱՎԱՌՄԱՆ ԵՐԿՐՈՐԴ ԵՎ ԵՐՐՈՐԴ ՍԱՀՄԱՆՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ՋՐԱՄԻՆ ԴԱՆԴԱՂ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ի. Կ. ՇԱՀՆԱԶԱՐԻԱՆ, Տ. Մ. ԴԱՆԴԻԱՆ, Գ. Ա. ՍԱՑԻԱՆ, Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴԻԱՆ

Ա մ փ ա փ ա լ մ

Ուսումնասիրված է ջրածնի դանդաղ օքսիդացման ռեակցիան երկրորդ և երրորդ սահմանների միջև: Օքսիդացումը փատարվում էր բորաթթվով և ռեակցիայով մշակված անոթներում: $T = 550^\circ\text{C}$ -ում ատացված է HO_2 և H_2O_2 և H_2O -ի կինետիկան: HO_2 -ի կինետիկան ուսումնասիրված է էՊՈ մեթոդով, ռեակցիոն գոտուց եկող ռադիկալները սառեցնելու եղանակով, իսկ ջուրը և ջրածնի գերօքսիդը ստացվել են ընդհանուր ռեակցիոն խառնուրդից: Ներկայացված երկու փորձնական սերիաներում հետազոտվել են HO_2 H_2O_2 -ի կուտակման վիճակները և ռեակցիայի արագությունը՝ կախված ռեակցիայի մեջ մտնող խառնուրդի ընդհանուր ճնշումից և քաղադրութունից: Ինքնաարագացման տիրույթում ջրի ազդեցությունը պարզելու նպատակով կատարված է առանձին փորձ: Ենթադրվում է, որ ռեակցիայի արագության առավելագույն արժեքին հասնելը, երբ ելանյութերի ծախսը դեռ փոքր է, պայմանավորված է շղթայի ծավալային խզումով: H_2 -ը O_2 -ով փոխարինելիս պրոցեսի կինետիկայում նկատվել է որոշ տարբերություն:

KINETICS OF SLOW OXIDATION OF HYDROGEN BETWEEN THE SECOND AND THE THIRD INFLAMMATION LIMITS

I. K. SHAKHNAZARIAN, T. M. DANGHIAN, G. A. SACHIAN
and A. B. NALBANDIAN

The dependence of the kinetics of slow oxidation of hydrogen from the total pressure and mixture composition has been investigated between

the second and the third inflammation limits at 550°C in vessels treated with boric acid and by the reaction. The kinetics of slow oxidation of deuterium under the same condition has also been studied. The maximum reaction rate at small burning of the mixture is supposed to be caused by the reactions of homogenous chain termination.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Сачян, И. К. Шахназарян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 22, 371 (1969).
2. Р. Р. Болдуин, Р. В. Уокер, В Сб. «Химическая кинетика и цепные реакции», «Наука», М., 1966, стр. 243.
3. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 191, 130 (1970).

УДК 542.921+547.314.2

ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ АЦЕТИЛЕНА В УСЛОВИЯХ АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ И РАСШИРЕНИЯ

В. К. САРКИСЯН и Р. В. ПАРОНЯН

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 15 VI 1971

Изучен термический крекинг ацетилена на установке адиабатического сжатия и расширения в температурном интервале 900—2000°K.

Показано, что первичными продуктами реакции являются винилацетилен и бензол. Определен порядок реакции образования винилацетилена по ацетилену. Получена величина, близкая к единице. В опытах по изменению начального давления исходной смеси при постоянном парциальном давлении ацетилена показано, что скорость образования винилацетилена зависит также от концентрации аргона в первой степени. Для константы скорости образования винилацетилена получено выражение

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-14} \exp \left(\frac{-30000 \pm 2000}{RT} \right) \text{ см}^3 \cdot \text{частиц}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

которое охватывает температурный интервал от 900 до 1250°K.

Рис. 4, библиограф. ссылки 13.

Метод адиабатического сжатия и расширения, как метод измерения констант скорости элементарных химических процессов в области высоких температур и давлений, по точности сравним с методом ударных труб [1,2,3]. Однако, до настоящего времени он не нашел еще широкого применения для изучения механизма химических процессов.

В настоящей работе метод адиабатического сжатия и расширения применялся для изучения термического крекинга ацетилена.

Изучению механизма термического крекинга ацетилена посвящено много работ [4,5,6,7]. Это связано с тем, что ацетилен является промежуточным продуктом при образовании углерода в процессах крекинга и окисления других углеводородов, а проблема исключения или уменьшения образования углерода в этих процессах имеет большое практическое значение.

Несмотря на многочисленность выполненных работ, данные различных авторов, касающиеся как природы первичного акта реакции, так и значения энергии активации и предэкспоненциального множителя этого акта, резко расходятся. Кроме того, в упомянутых работах суммарному порядку реакции приписываются разные значения (от 1/2 до 3).

При высоких температурах первичным продуктом реакции считается диацетилен [7], а при низких—винилацетилен [6,8].

Согласно мнению некоторых авторов [5,6,7] первичной и лимитирующей стадией в механизме термического крекинга ацетилена является образование возбужденной молекулы ацетилена в результате столкновения нормальной молекулы C_2H_2 с другой частицей, роль которой могут играть также стенки реакционного сосуда.

Если это так, то в условиях адиабатического сжатия и расширения, когда роль стенок практически исключается, образование возбужденных молекул ацетилена может протекать только в объеме, и тогда следует ожидать существования зависимости между скоростью процесса и общим давлением системы.

Исходя из этого, в наших опытах изучалось влияние парциального давления инертного разбавителя (Аг) на реакцию.

С целью исследования зависимости состава продуктов от температуры опыты проводились в широком интервале температур.

Экспериментальная часть

Нами применена установка адиабатического сжатия и расширения конструкции Рябинина [9,11]. Ствол установки термостатировался с помощью специально изготовленной рубашки, через которую подавалась вода из термостата. Улучшение герметизации установки позволяло откачивать систему до 10^{-2} тор перед каждым опытом.

Чтобы иметь возможность работать с различными исходными давлениями (при неизменном парциальном давлении ацетилена), вместо летящего клапана [9,11] ставилось сконструированное нами специальное приспособление [10]. Из уравнения движения поршня следует [2, 11], что при прочих равных условиях времена сжатия (расширения) будут меняться как

$$\frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{m_1 P_2^0}{m_2 P_1^0}},$$

где m —масса поршня, P^0 —исходное давление исследуемого газа.

Чтобы иметь возможность количественно сопоставлять между собой данные, полученные при различных P^0 , необходимо оставлять неизменным время процесса t . Этому мы добивались соответствующим изменением массы поршня m , для чего полость внутри поршня заполнялась разным количеством свинца. При изменении исходного давления смеси необходимо было оставлять неизменным в установке также начальное парциальное давление (начальную концентрацию) ацетилена. С этой целью начальное давление устанавливалось таким образом, чтобы при выпуске в установку смесей C_2H_2 с Аг различного содержания каждый раз выполнялось соотношение

$$\frac{P_1^0}{P_2^0} = \frac{C_1^0}{C_2^0},$$

где P_1^0 и P_2^0 —общие начальные давления, а C_1^0 и C_2^0 —концентрации ацетилена в первоначальных смесях (в об. %).

В этом случае, независимо от величины P^0 , концентрация ацетилена в установке (выраженная в *частицах/см³*) будет постоянной. В первоначальных отдельных случаях содержание C_2H_2 в аргоне составляло 0,5—1 об. %. Начальные давления менялись от 2 до 1 атм, соответственно.

Ацетилен получали из карбида кальция и очищали от примесей [12]. Вместо хлорида ртути применяли концентрированную серную кислоту. Хроматографический анализ на чистоту показал присутствие лишь незначительных слодов винилацетилена. Чистый аргон марки «А» использовали без дальнейшей очистки.

Идентификация основных продуктов реакции проводилась масс-спектрометрическим способом, на приборе МХ-1303, с предварительным разделением компонентов смеси на препаративной хроматографической колонке. Для хроматографического анализа C_1 , C_2 углеводородов использовали адсорбционную колонку с силикагелем. Водород анализировали на аналогичной колонке с молекулярным ситом—Линде 5А. Винилацетилен, диацетилен, метилацетилен и бензол разделяли на распределительной колонке, наполненной силиконовым маслом на хромосорбе «Р» (таким же наполнителем была заполнена препаративная колонка). Температуру в реакционной зоне определяли расчетным путем [2,11]. Эксперименты проводились в диапазоне температур 900—2000°K.

Результаты

Среди продуктов реакции были обнаружены винилацетилен, диацетилен, метилацетилен, бензол, метан, этилен и водород. В незначительных количествах (не более 10^{-4} % общей смеси) присутствовали также другие, неидентифицированные нами, вещества.

На рис. 1 приведены данные, характеризующие расходование ацетилена и накопление продуктов реакции в зависимости от максимальной степени сжатия для смеси состава 0,61% C_2H_2 и 99,39% Аг. Из рис. 1 видно, что весь температурный интервал, заключенный между значениями $\alpha_m = 6+20$, можно разделить на три области, в каждой из которых зависимость расходования ацетилена от температуры имеет различный характер. Основными продуктами в первой области ($\alpha_m = 6+10$) являются винилацетилен и бензол. Начиная от температуры около 1200°K, наблюдается образование метилацетилена (максимальный выход не более 0,003% общей смеси), этилена и метана. Вторая область ($\alpha_m = 10+15$) характерна тем, что в ней происходит интенсивное расходование основных продуктов первой области—винилацетилена и бензола (кривые накопления этих продуктов проходят через максимум). При тех α_m , когда концентрации бензола и винилацетилена максимальны, расходование ацетилена по температуре замедляется, т. к. в результате разложения этих продуктов снова образуется ацетилен. Такое предположение согласуется с данными работы [13]. Диацетилен и водород образуются начиная с 1500°K, а выше 1700°K (третья область) начи-

нается интенсивное сажеобразование (продукты реакции состоят из сажи и водорода).

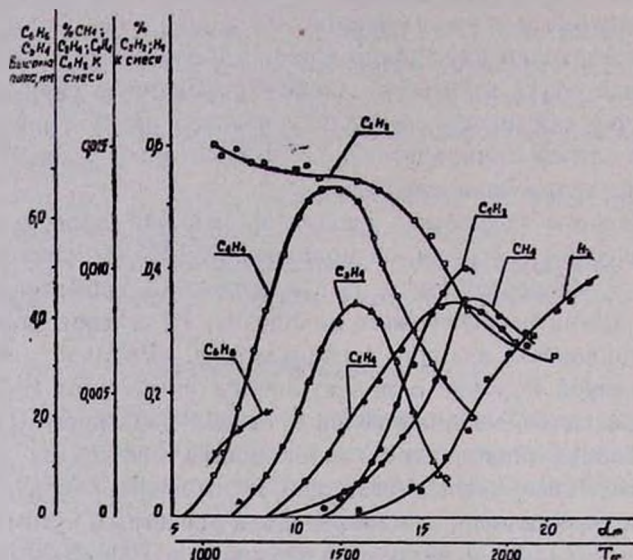


Рис. 1. Расходование ацетилена и накопление продуктов реакции в зависимости от α_m .

На рис. 2 показано влияние начального давления на выход бензола и винилацетилена. Как видим, при одинаковой степени сжатия (одинаковой температуре) повышение общего начального давления значительно увеличивает выход винилацетилена и бензола.

Рис. 3 иллюстрирует влияние изменения исходного содержания ацетилена на накопление винилацетилена и диацетилена при постоянстве общего начального давления смеси.

Полученные экспериментальные данные позволяют записать кинетическое уравнение образования винилацетилена в следующем виде:

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{C_2H_2}}{dt} = K_0 [C_2H_2]^n [Ar]^m e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где $N_{C_2H_2}$ — число частиц винилацетилена, n и m — порядок реакции по ацетилену и аргону, соответственно, K_0 — предэкспоненциальный множитель ($\text{см}^3/\text{частица}$) $^{n+m-1} \text{сек}^{-1}$, E — энергия активации.

Заменяя текущие значения (C_2H_2) , (Ar) , V , T на $(C_2H_2) = [C_2H_2]_0 \alpha$; $(Ar) = [Ar]_0 \alpha$; $V = V^0 \frac{1}{\alpha}$; $T = T^0 \alpha^{\gamma-1}$, где $[C_2H_2]_0$; $[Ar]_0$ — концентрации ацетилена и аргона в исходной смеси, V^0 — начальный объем, T^0 — начальная температура, α — степень сжатия, а также подставляя вместо dt выражение, найденное интегрированием уравнения движения поршня [2, 11] и интегрируя при n , m и $\gamma = \text{const}$, уравнение (1) можно привести к следующему виду:

$$(C_4H_6)_{\text{конеч.}} = 2K_0 [C_2H_2]^n [Ar]^m \sqrt{\frac{mL(\tau-1)}{2Sp^0}} \int_{\alpha'}^{\alpha_m} \frac{e^{-E/RT^0\alpha^{\tau-1}} d\alpha}{\alpha^{3-k} \sqrt{\alpha_m^{\tau-1} - \alpha^{\tau-1}}}, \quad (2)$$

где $(C_4H_6)_{\text{конеч.}} = \frac{N_{C_4H_6}}{V^0}$ — концентрация винилацетилена; L — длина канала ствола; S — площадь сечения канала ствола; $k = m + n$ — суммарный порядок реакции, а множитель 2 учитывает симметричность процессов сжатия и расширения.

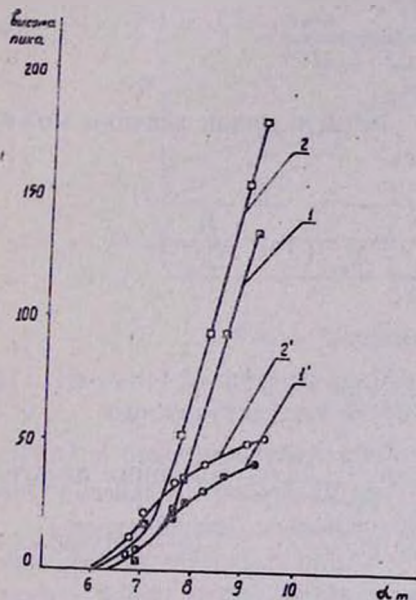


Рис. 2. Влияние начального давления на выход продуктов. 1, 2 — винилацетилен; 1', 2' — бензол; 1, 1' — $P_1^0 = 670$ тор, $C_2H_2^0 = 1\%$, $m_n = 162$ г; 2, 2' — $P_2^0 = 935$ тор, $C_2H_2^0 = 0,7\%$, $m_n = 228$ г.

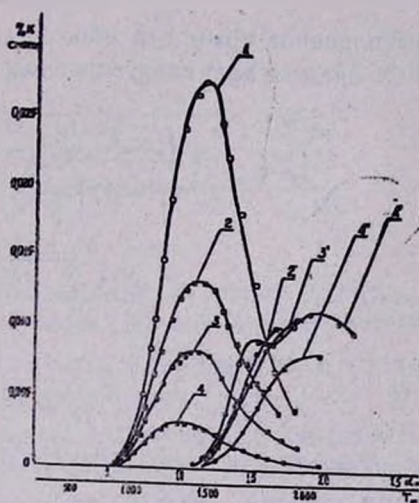


Рис. 3. Накопление винилацетилена (1, 2, 3, 4) и диацетилена (1', 2', 3', 4') в зависимости от α_m при различном содержании ацетилена в исходной смеси. 1, 1' — C_2H_2 — 0,96%; Ar — 99,04%; 2, 2' — C_2H_2 — 0,61; Ar — 99,39%; 3, 3' — C_2H_2 — 0,43%; Ar — 99,57%; 4, 4' — C_2H_2 — 0,23%; Ar — 99,77%.

Используя уравнение (2) и полученные нами экспериментальные данные (рис. 2, 3), были определены кинетические константы реакции образования винилацетилена. Методика определения аналогична описанной в работе [2].

Оказалось, что до 1250°K порядок реакции по ацетилену практически равен единице, а с 1250°K значение его увеличивается с температурой и при 1500°K (когда кривые винилацетилена проходят через максимум) достигает 1,5.

До 1250°K значение m также может быть принято равным единице, но с повышением температуры оно уменьшается.

Для определения энергии активации можно воспользоваться тем [2], что для данной смеси и для начальной стадии процесса, когда $(C_2H_2) \approx (C_2H_2)_0$, прямая пропорциональность между концентрацией (C_4H_4) конеч. (образующегося при различных максимальных степенях сжатия) и значением интеграла в правой части уравнения (2) выполняется только при E , равной энергии активации процесса.

Решение несобственного интеграла

$$J_{(a_m)} = \int_{a'}^{a_m} \frac{e^{-E/RT^{\alpha} T^{-1}} da}{a^{3-k} \sqrt{a_m^{\gamma-1} - a^{\gamma-1}}}, \quad (3)$$

выполненное нами для общего случая, когда порядок реакции может быть любым, дает следующее выражение:

$$J_{(a_m)} = \frac{\sqrt{\pi} x_m^{p+1/2} e^{-x_m}}{(\gamma-1) \left(\frac{E}{RT^0}\right)^q} \left[\Phi(\sqrt{x-x_m}) \left(1 + \frac{P}{2x_m}\right) - \frac{P \cdot \sqrt{x-x_m}}{2x_m} \Phi'(\sqrt{x-x_m}) + Q \right], \quad (4)$$

где $x = \frac{E}{RT^0 a^{\gamma-1}}$, $\Phi(\sqrt{x-x_m})$ и $\Phi'(\sqrt{x-x_m})$ — значения интеграла вероятности и его производной при $\sqrt{x-x_m}$; Q — погрешность вычислений,

$$P = \frac{(5-2k)-\gamma}{2(\gamma-1)}, \quad q = \frac{(3-2k)+\gamma}{2(\gamma-1)}.$$

Для реакции образования винилацетилена, когда $k = m + n = 2$, $P = -\frac{1}{2}$, $q = \frac{1}{2}$ уравнение (6) принимает вид:

$$J_{(a_m)} = \frac{\sqrt{\pi} e^{-x_m}}{(\gamma-1) (E/RT^0)^{1/2}} \left[\Phi(\sqrt{x-x_m}) \left(1 - \frac{1}{4x_m}\right) + \frac{\sqrt{x-x_m}}{4x_m} \Phi'(\sqrt{x-x_m}) + Q \right]. \quad (5)$$

На рис. 4 представлена зависимость между количеством образовавшегося винилацетилена (C_4O_4) конеч. и значением $J_{(a_m)}$ для трех различных величин энергии активации.

Значения $J_{(a_m)}$ вычислены для смеси состава 1% C_2H_2 и 99% Ar при $T^1 = 900^\circ K$, $\alpha' = 5,4$, $\gamma' = 1,6400$, $E = 20, 30, 40$ ккал/моль, и $a_m = 7; 7,25; 7,75; 8$.

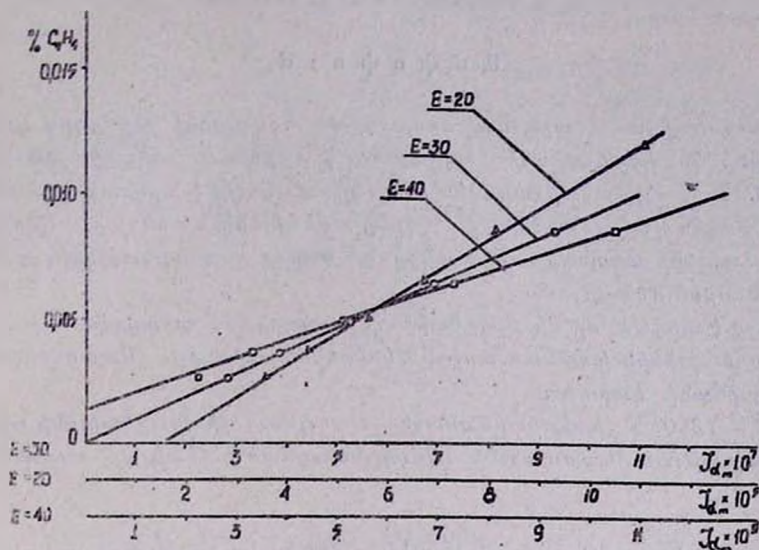


Рис. 4. Определение энергии активации.

Из рис. 4 видно, что прямая пропорциональность между $(C_4H_4)_{конеч.}$ и $J_{(a_m)}$ выполняется при $E = 3000$ ккал/моль (прямая 2). По наклону прямой 2 был определен предэкспоненциальный множитель K^0 , который оказался равным $1,2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{частиц}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Таким образом, для константы скорости образования винилацетилена при термическом крекинге ацетилена в условиях адиабатического сжатия и для температурного интервала $900^\circ - 1250^\circ K$ получено выражение

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-14} \exp \left(\frac{-30000 \pm 2000}{RT} \right) \text{ см}^3 \cdot \text{частиц}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

В указанном температурном интервале общее давление в зоне реакции, рассчитанное по выражению $P = P^1 \left(\frac{\alpha}{\alpha'} \right) \gamma'$, составляет 29—39 атм.

Аналогичные расчеты, выполненные на основе данных по расходованию ацетилена при тех же экспериментальных условиях, показали, что порядок реакции по ацетилену также равен единице. Если предположить первый порядок и по аргону (в этой серии зависимость расхода C_2H_2 от P^0 аргона не онималась), то для константы скорости расходования ацетилена получится выражение

$$K_2 = 3,2 \cdot 10^{-14} \exp \left(\frac{-28000 \pm 2000}{RT} \right) \text{ см}^3 \cdot \text{частиц}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

что весьма близко к значению K_1 .

ԱՅՅՏԻԼՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԿՐԵԿԻՆԳ ԱԴԻԱԲԱՏԻԿ ՍԵՂՄԱՆ ԵՎ ԸՆԴԱՐՁԱԿՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Վ. Կ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ ԵՎ Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է արգոնով նսարացրած ացետիլենի ջերմային կրեկինգը Ռյաբչիկինի կոնստրուկցիայի ադիաբատիկ սեղմման տեղակայանքի վրա 900° — 2000° K ջերմաստիճանային տիրույթում: Ցուլց է տրված, որ ռեակցիայի առաջնային վերջանյութեր են՝ վինիլացետիլենը և բենզոլը: Որոշված է վինիլացետիլենի առաջացման ռեակցիայի կարգը ըստ ացետիլենի ստացված է մեկին մոտ մեծությամբ:

Ցուլց է տրված, որ վինիլացետիլենի առաջացման արագությունը կախված է նաև ացետիլենին խառնած արգոնի կոնցենտրացիայից: Ստացված է առաջին աստիճանի կախում:

900° — 1250° K ջերմաստիճանային տիրույթում վինիլացետիլենի առաջացման արագության հաստատունի համար ստացված է հետևյալ արտահայտությունը՝

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-14} \exp \left(\frac{-30000 \pm 2000}{RT} \right) \text{ սմ}^3 \text{ մասնիկ}^{-1} \text{ վրկ}^{-1}$$

THERMAL CRACKING OF ACETYLENE UNDER ADIABATIC COMPRESSION AND EXPANSION

V. K. SARGISSIAN and R. V. PARONIAN

The thermal cracking of acetylene has been studied under adiabatic compression and expansion at 900 — 2000°K temperature range. It has been shown that vinylacetylene and benzene are the primary products. The reaction is nearly of the first order in respect to acetylene. The rate of vinylacetylene formation also depends upon the argon concentration. The influence of temperature on the rate constant of vinylacetylene formation in the range 900 — 1250°K may be expressed by the following equation.

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-14} \exp \left(\frac{-30000 \pm 2000}{RT} \right)$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Кондратьев, «Термическое разложение метана», Сб. «Химическая кинетика и цепные реакции», «Наука», М., 1966, стр. 165.
2. И. Е. Волохонич, А. М. Маркевич, И. Ф. Мастеровой, В. В. Азатян, ДАН СССР, 146, 387 (1962).

3. Ф. Б. Вурзель, Л. С. Полак, В. С. Щипачев, Кинетика и Катализ, 7, 6, 1068 (1966).
4. Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 18, 329 (1944).
5. Н. В. Palmer, L. F. Dormish, J. Phys. Chem., 66, 1553 (1964).
6. C. F. Cullis, N. H. Franklin, Proc. Roy. Soc. (London), A 280, 139 (1964).
7. D. Gay, G. B. Kistiakowsky, J. V. Michael, H. J. Nikl, J. Chem. Phys., 43, 1720 (1965).
8. И. Л. Марьясин, З. А. Набутовский, Кинетика и катализ, 11, 856 (1970).
9. Ю. Н. Рябинин, «Газы при больших плотностях и высоких температурах», Изд. физ. мат. лит., М., 1959.
10. В. К. Саркисян, Р. В. Паронян ЖФХ, 46, 2438, 1972.
11. А. М. Маркевич, Докт. дисс., ИХФ, АН СССР, 1962.
12. Ф. М. Рапопорт, А. А. Ильинская, «Лабораторные методы получения чистых газов», М., 1963.
13. С. С. Абаджев, В. У. Шевчук, Газовая промышленность, № 8, 33, (1965).

УДК 542.943+547.537.5+547.56

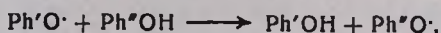
РОЛЬ АКТИВНОСТИ ФЕНОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В РЕАКЦИИ ИНГИБИРОВАННОГО СМЕСЯМИ ФЕНОЛОВ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Н. А. АЗАТЯН, Г. В. КАРПУХИНА и З. К. МАЙЗУС

Институт химической физики АН СССР (Москва)

Поступило 17 XI 1971

Исследовано влияние структуры фенолов на скорость реакции



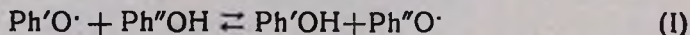
обусловливающей синергизм действия смесей фенолов в процессах окисления. Показано, что для осуществления реакции восстановления фенокисильного радикала более эффективного фенола за счет водорода менее эффективного фенола первый из них должен быть пространственно незатрудненным, а второй должен иметь достаточно экранированную ОН группу.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 5

Ингибиторы процессов окисления находят широкое применение для стабилизации полимеров, крекинг-бензинов, трансформаторных масел, каучуков и т. д.

В ряде случаев было установлено, что при использовании смесей ингибиторов период торможения (τ) значительно превышает суммарную величину τ , обусловленную каждым из ингибиторов в отдельности (синергизм) [1].

В предыдущей работе [2] было установлено, что синергизм, наблюдающийся при ингибировании окисления этилбензола смесями 4-метоксифенола ($\text{Ph}'\text{OH}$) с пространственно экранированным фенолом 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (инолом, $\text{Ph}''\text{OH}$), может быть объяснен регенерацией более активного ингибитора $\text{Ph}'\text{OH}$ за счет водорода второго фенола по реакции:

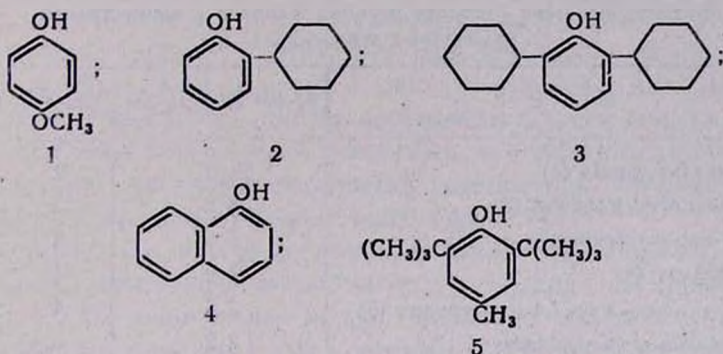


В смеси 4-метоксифенола с пространственно незатрудненным фенолом—4-*трет*-бутилфенолом, восстановление $\text{Ph}'\text{OH}$ не происходит. В связи с этим было высказано предположение, что реакция (1) осуществляется с заметными скоростями только при наличии пространственных затруднений группы ОН в молекуле менее активного фенола, т. е. образующийся при этом фенокисильный радикал стабилен и скорость обратной реакции (-1) достаточно мала.

В настоящей работе влияние структуры обоих фенолов на вероятность осуществления реакции (1) изучалось на примере ингибированного окисления этилбензола при 60°.

В качестве инициатора использовался динитрил азоизомасляной кислоты.

В первой серии опытов были исследованы смеси различных пространственно незатрудненных фенолов—4-метокси- (1), 2-циклогексил (2), 2,6-дициклогексилфенолов (3) и α -нафтола (4) с 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом (ионолом) (5) в равных соотношениях.



Измерялась кинетика расходования незатрудненных фенолов в процессе окисления этилбензола (рис. 1).

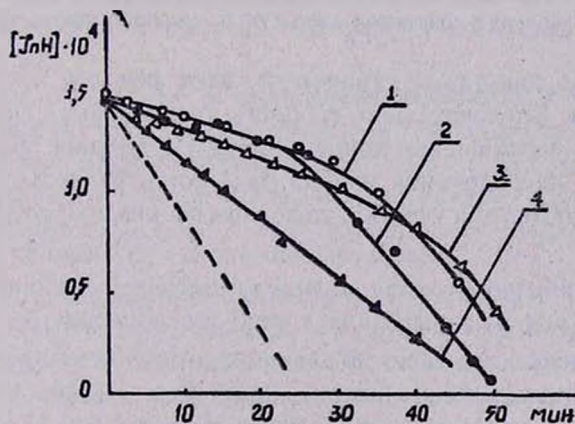


Рис. 1. Расходование 2-циклогексил- (1), 4-метокси- (2), 2,6-дициклогексилфенолов (3) и α -нафтола (4) в смеси с ионолом в соотношении 1:1 при инициированном динитрилом азоизомасляной кислоты окислении этилбензола. Пунктир — расходование ингибитора со скоростью $W_{1/2}$. Температура 60°, скорость инициирования $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек.

Количественное определение 4-метоксифенола [2] и 2,6-дициклогексилфенола основано на образовании окрашенных соединений при реакции с 2,6-дихлорхинонхлоримином (реактив Гиббса) ($\lambda = 630$ и 590 нм,

соответственно). Анализ 2-циклогексилфенола и α -нафтола осуществляется путем азосочетания фенолов с диазотированным *п*-нитроанилином в щелочной среде ($\lambda = 525$ и 595 нм, соответственно).

Скорость расходования ингибиторов в процессах окисления определяется их концентрацией и константой скорости (k_7) взаимодействия с перекисными радикалами $RO_2^{\cdot}$, ведущими цепи окисления. Значения k_7 для исследованных фенолов при 60° приведены в таблице.

Таблица

Значения констант скорости реакций фенолов с перекисными радикалами этилбензола

Ф е н о л	$k_7 \cdot 10^4$ л/моль·сек	Ссылка
4-метоксифенол (1)	28,0	2
2-циклогексилфенол (2)	3,8	3
2,6-дихлорогексилфенол (3)	8,6	3
α -нафтол (4)	44,0	4
2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол (5)	2,5	4
2,4,6-три- <i>трет</i> -бутилфенол (6)	2,2	3
4,4'-метилден-бис-(2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-фенол) (МБ-1) (7)	4,6*	

* Поскольку ингибитор обрывает более чем 2 цепи окисления, то значение константы скорости k_7 является эффективным.

Как видим, константы скорости k_7 всех фенолов превышают величину k_7 ионола. Следовательно, скорость расходования фенолов в смеси с ионолом при соотношении концентраций 1:1 должна была бы превышать скорость расходования ионола. В действительности же на кривых 1 и 2 наблюдаются два участка: на первом из них скорость расходования мала и равна $1,7 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек. Поскольку суммарная скорость расходования ингибиторов равна половине скорости инициирования радикалов $Wi/2$ (рис. 1, пунктирная линия), то вычисленная скорость расходования ионола оказывается равной $8,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек. Следовательно, более активные ингибиторы—4-метокси- и 2-циклогексилфенилы, расходуются в 5 раз медленнее ионола. Перегиб на кривой наступает после полного исчезновения ионола (30 мин.). С этого момента фенолы расходуются с той же скоростью, что и в отсутствие ионола.

Кривая 3 (рис. 1) представляет собой кинетику расходования 2,6-дихлорогексилфенола в смеси с ионолом. На начальном участке кривой скорость расходования в 3,6 раза меньше рассчитанной, исходя из его концентрации и величины k_7 . После того как израсходуется весь ионол, находящийся в смеси (~ 35 мин), скорость расходования 2,6-дихлорогексилфенола становится равной $Wi/2$.

Кинетика расходования α -нафтола иллюстрируется кривой 4. Скорость расходования α -нафтола в 2 раза меньше рассчитанной. Это позволяет

нам высказать предположение, что и для α -нафтола в смеси с ионолом наблюдается взаимодействие ингибиторов.

Однако скорость восстановления α -нафтола, так же как и 2,6-дициклогексилфенола, по реакции (1) меньше, чем для 4-метокси- и 2-циклогексилфенолов.

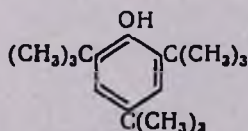
Таким образом, анализ данных рис. 1 приводит к выводу, что скорость регенерации фенолов (реакция 1) в смеси с одним и тем же пространственно экранированным фенолом—ионолом зависит от их строения. Видно, что скорость расходования фенолов на начальных участках кривых увеличивается в ряду 2-циклогексилфенол, 4-метоксифенил < 2,6-дициклогексилфенол < α -нафтол. Эта закономерность не коррелирует с эффективностью самих фенолов, поскольку изменение величин k_7 не может быть расположено в той же последовательности (см. табл.). Представляется значительно более вероятным, что скорость регенерации незатрудненных фенолов определяется реакционной способностью образующихся из них феноксильных радикалов $\text{Ph}'\text{O}\cdot$.

Известно, что чем более пространственно экранирован феноксильный радикал, тем меньше его активность в реакции с насыщенными молекулами. С этой точки зрения можно считать, что активность феноксильных радикалов фенолов 1 и 2, в которых свободны оба *орто*-положения или занято лишь одно, больше, чем $\text{Ph}'\text{O}\cdot$ фенола 3, в котором в положении 2 и 6 находятся циклогексильные радикалы, экранирующие, правда в незначительной степени [3], группу OH в феноле. Еще менее активен феноксильный радикал α -нафтола, который удалось даже зафиксировать методом ЭПР [5].

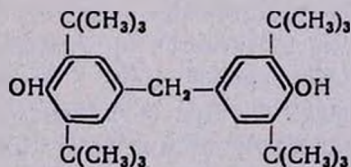
Таким образом, данные по расходованию фенолов в смеси с ионолом позволяют сделать вывод о том, что скорость восстановления фенола тем больше, чем более активен образующийся из него радикал.

Во второй серии опытов исследовалось влияние структуры фенола, восстанавливающего феноксильный радикал, на скорость протекания реакции (1).

Окисление этилбензола ингибировалось смесью 4-метоксифенола с фенолами, имеющими различные пространственные затруднения OH группы—2,4,6-три-*трет*-бутилфенолом (6), 4,4'-метилена-бис-(2,6-ди-*трет*-бутилфенолом) (МБ-1) (7), 2-циклогексилфенолом (2) и 2,6-дициклогексилфенолом (3)



(6)



(7)

В связи с тем, что использованные в первой части работы методики анализа—азосочетание с диазотированным *n*-нитроанилином и реакция с реактивом Гиббса—в некоторых из исследованных смесей (например,

4-метоксифенол с 2,6-дициклогексилфенолом) могут обнаруживать сразу оба фенола, мы применили для изучения кинетики расходования ингибиторов хемилюминесцентный метод [3,4].

На рис. 2 и 3 приведено изменение интенсивности хемилюминесценции, сопровождающей инициированное динитрилом азонизомасляной кислоты окисление этилбензола в присутствии 4-метоксифенола (кр. 1), перечисленных фенолов (кр. 2) и их смесей (кр. 3).

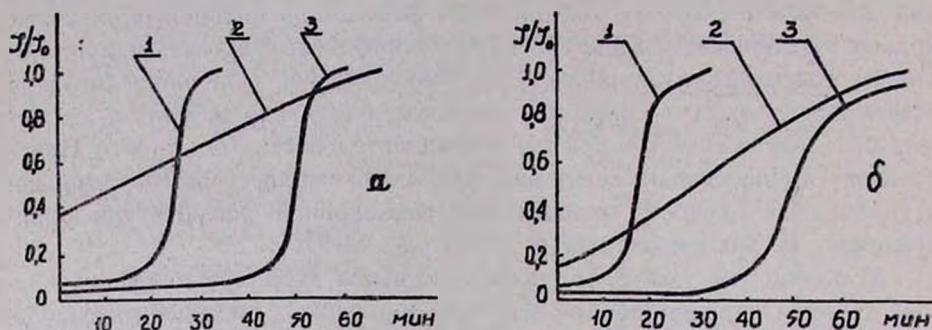


Рис. 2. Кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции при окислении этилбензола, инициированном динитрилом азонизомасляной кислоты в присутствии: а) 1 — 4-метоксифенола, $c = 3,4 \cdot 10^{-5}$; 2 — 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола, $c = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 — смеси ингибиторов в тех же концентрациях; б) 1 — 4-метоксифенола, $c = 2,25 \cdot 10^{-5}$; 2 — 4,4-метилен-бис-(2,6-ди-*tert*-бутилфенола), $c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 — смеси ингибиторов в тех же концентрациях; Температура 60° , скорость инициирования $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек

Каждый из фенолов в смеси использовался в той же концентрации, что и в опытах, когда окисление ингибировалось лишь этим фенолом.

На рис. 2 приведены данные по ингибированию окисления этилбензола 4-метоксифенолом и пространственно затрудненными фенолами — 2,4,6-три-*tert*-бутилфенолом (а) и МБ-1 (б). В каждой из смесей 4-метоксифенол является более активным ингибитором (табл.). В соответствии с этим величина J в начальный момент реакции при ингибировании одним 4-метоксифенолом оказывается меньше значения J при ингибировании фенолами 6 и 7. В ходе реакции окисления ингибиторы расходуются и интенсивность свечения достигает своего исходного значения — J_0 , соответствующего данной скорости инициирования радикалов. Величина J_0 достигается тем быстрее, чем более активен ингибитор. Поэтому наклон кривой $J/J_0 - t$ в точке перегиба в случае 4-метоксифенола больше, чем при ингибировании фенолами 6 и 7. При окислении этилбензола в присутствии смесей ингибиторов наклон кривой 3 в точке перегиба соответствует максимальному наклону кривых 1. Это свидетельствует о том, что более активный ингибитор — 4-метоксифенол начинает расходоваться лишь после исчезновения менее эффективного фенола, т. е. в таких системах осуществляется восстановление феноксильного радикала 4-метоксифенола по реакции (1).

Другая картина наблюдается при ингибировании окисления этилбензола смесями 4-метоксифенола с 2-циклогексил- и 2,6-дициклогексилфенолами (рис. 3).

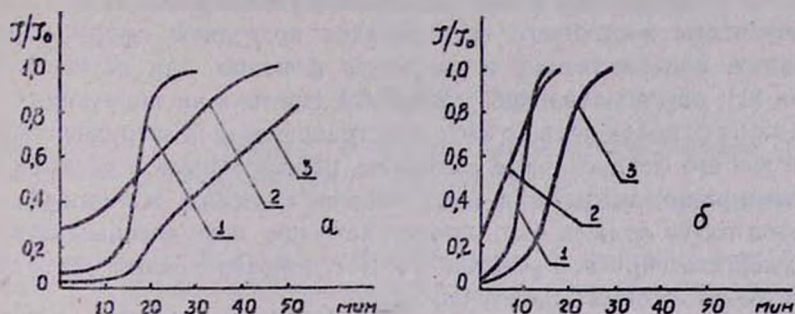


Рис. 3. Кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции при окислении этилбензола, инициированном динитрилом взоромасляной кислоты в присутствии: а) 1 — 4-метоксифенола, $c = 1,2 \cdot 10^{-5}$; 2 — 2-циклогексилфенола, $c = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 — смеси ингибиторов в тех же концентрациях; б) 1 — 4-метоксифенола, $c = 2,25 \cdot 10^{-5}$; 2 — 2,6-дициклогексилфенола, $c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 — смеси ингибиторов в тех же концентрациях; Температура 60° , скорость иницирования $5 \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек.

На рис. 3а наклон второго участка кривой 3 полностью совпадает с наклоном кривой 2, что свидетельствует о расходовании в последнюю очередь менее активного ингибитора — 2-циклогексилфенола. Начало кривой соответствует расходованию главным образом 4-метоксифенола. Расчетное время израсходования этого ингибитора равно 20 минутам. На опыте, действительно, к этому времени величина J/J_0 становится равной J/J_0 для одного ингибитора 2-циклогексилфенола и соответствует перегибу на кривой $J/J_0 - t$.

На рис. 3б приведены кинетические кривые изменения интенсивности хемилюминесценции при ингибировании процесса окисления 4-метоксифенолом, 2,6-дициклогексилфенолом и их смесью. Вследствие того, что константы скорости взаимодействия этих фенолов с перекисными радикалами имеют близкие значения и наклоны кривых 1 и 2 мало отличаются друг от друга, кривая 3, характеризующая действие смесей ингибиторов, не позволяет сделать четких выводов. Участок быстрого изменения интенсивности хемилюминесценции имеет наклон несколько больший, чем на кривой 2 вследствие, по-видимому, того, что более активный ингибитор к этому времени еще присутствует в системе и расходуется наряду с менее эффективным ингибитором. Это указывает на то, что и в системе 4-метоксифенол — 2,6-дициклогексилфенол каждый из ингибиторов расходуется в соответствии с величинами k_i и их концентрацией.

Таким образом, торможение расходования более активного ингибитора смеси — 4-метоксифенола осуществляется лишь в смеси с фенолами,

имеющими объемные трет-бутильные заместители в *о,о*-положениях. Фенолы, содержащие в *о*-положении заместители, не создающие значительных пространственных затруднений, как например, циклогексильная группа, не регенерируют более активный ингибитор смеси.

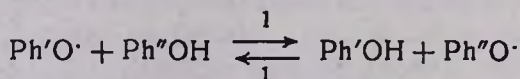
Результаты настоящего исследования позволяют сформулировать требования, предъявляемые к структуре фенолов для осуществления реакции (1), обуславливающей синергизм действия ингибирующих смесей. Один из фенолов должен быть пространственно незатрудненным для того, чтобы его феноксильные радикалы, образующиеся в реакции с перекисными радикалами, были достаточно активными в реакции (1). Второй фенол смеси должен быть пространственно затрудненным для того, чтобы скорость обратной реакции (-1) его феноксильных радикалов с первым фенолом была достаточно мала.

ՖԵՆՕՔՍԻԼ ԻՍԿՐԻԿԱԼՆԵՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ԴԵՐԸ ՖԵՆՈԼԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՎ ԱՇԽԱՋՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՐԳԵԼԱԿՎԱՄ ՕՔՍԻԴԱՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՈՅԵՄ

Ն. Ա. ԱԶԱՏՅԱՆ, Գ. Վ. ԿԱՐՊՈՒԽԻՆԱ ԵՎ Զ. Կ. ՄԱՅՋՈՒՍ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆենոլի իրառնություններով ածխաջրածինների օքսիդացումը արգելակվելիս նկատվող սիներգիզմի պատճառներից մեկը այն է, որ $\text{Ph}'\text{O}\cdot$ ֆենօքսիլ ռադիկալը պարզապես անարդյունավետ է $\text{Ph}''\text{OH}$ ֆենոլի մոլեկուլից պոկում ջրածնի ատոմը, որը հանգեցնում է $\text{Ph}'\text{OH}$ -ի ռեգեներացիային՝

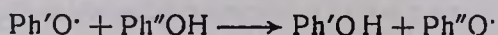


Ուսումնասիրված է ֆենոլների կառուցվածքի ազդեցությունը այդ ռեակցիայի ընթացքի վրա արագության վրա։ Պարզված է, որ (1) ռեակցիան իրականացնելու համար ավելի ակտիվ ֆենոլը պետք է տարածականորեն չդժվարացած լինի, որպեսզի նրա ֆենօքսիլ ռադիկալները $\text{Ph}''\text{OH}$ -ի հետ տեղի ունեցող ռեակցիայում բավականաչափ ակտիվ լինեն։ $\text{Ph}''\text{OH}$ -ը պետք է տարածականորեն դժվարացած լինի, որպեսզի հակադարձ ռեակցիայի (-1) արագությունը բավականաչափ փոքր լինի։

THE ROLE OF PHENOXY RADICAL ACTIVITIES IN THE INHIBITION OF HYDROCARBON OXIDATION REACTIONS

N. A. AZATIAN, G. V. KARPUKHINA and Z. K. MAYZUS

The Influence of phenol structure on the rate of reaction



conditioning the synergism of phenol mixture action in oxidation processes has been studied.

It has been shown that for the accomplishment of the reduction of phenoxy radical of the more effective phenol at the expense of the hydrogen of the less effective one, the first must be sterically nonhindered and the second must have sufficiently screened OH group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965, стр. 293.
2. Н. А. Азатян, Т. В. Золотова, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Нефтехимия, 11, 568 (1971).
3. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, «Наука», М., 1966.
4. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Л. И. Матиенко, Нефтехимия, 6, 603 (1966).
5. А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы, Изд. АН СССР, М., 1963.

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IV 1971

Установлено, что скорость инициированной системой перекиси бензонла (ПБ)— триэтанолламин (А) полимеризации винилацетата в массе при малых превращениях и 50° выражается уравнением:

$$W_{\text{pol}} = k_{\text{pol}} f(A) \sqrt{W_{\text{res}}} [M]^a,$$

где

$$W_{\text{int.}} = \left\{ R^0 + \frac{k^* [A]_0}{\text{const} + [A]_0} \right\} [\Pi B]_0.$$

Увеличение скорости полимеризации добавками (А) нельзя объяснить его действием только на акт иницирования. Предполагается, что в актах роста и обрыва цепей принимают участие как поливинилацетатные, так и комплексно связанные с А радикалы.

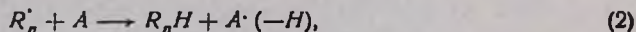
Рис. 4. лнт. ссылок 1.

Перекись-аминные системы являются своеобразными и интересными инициаторами.

Амины (А) могут принимать участие в акте иницирования, увеличивая скорость генерации свободных радикалов:

$$W_{P+A \rightarrow R + A + \text{ПРОДУКТЫ}} > W_{P \rightarrow 2R} \quad (1)$$

В зависимости от реакционной способности амина последний может принимать участие в актах передачи и обрыва цепей:



что может привести к урегулированию средней степени полимеризации и МВР. Если аминный радикал малоактивен, то (2) может конкурировать с актом квадратичного обрыва цепи. Не исключается возможность образования комплекса амин-мономер, что может в корне изменить кинетику и механизм полимеризации. Наконец, надо учесть также и то, что продукты окисления аминов могут играть значительную роль при глубоких превращениях мономера. Для выявления механизма действия аминосоединений необходимо изучать их влияние на элементарные акты полимеризации в отдельности.

В настоящей работе изложены кинетические данные о влиянии триэтанолamina (А) на скорость инициирования и на суммарную скорость

полимеризации винилацетата в массе. Одним из компонентов иницирующей системы является перекись бензоила (ПБ).

Кинетика акта иницирования изучалась методом ингибирования, в качестве которого брался иминоксильный стабильный свободный радикал—2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (RNO·). В работе [1] нами была показана применимость RNO· для изучения кинетики, инициированной

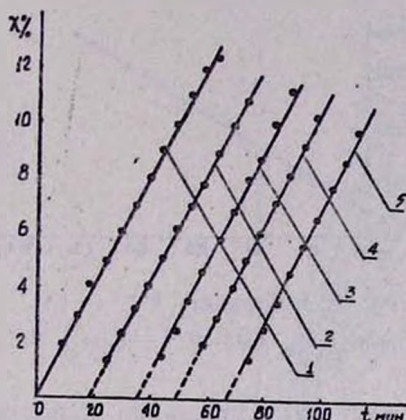


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВА в массе в присутствии различных количеств иминоксильного радикала при 50°. Условия опытов: $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$; $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. $[RNO] = 0$ (1); $2,65 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2); $5,3 \cdot 10^{-5}$ (3); $7,95 \cdot 10^{-5}$ (4) и $10,6 \cdot 10^{-5}$ (5).

одной ПБ, радикальной полимеризации винилацетата в массе.

На рис. 1 приведена зависимость глубины превращения винилацетата от времени в присутствии различных количеств RNO· при 50°. Установлена прямолинейная связь между концентрацией ингибитора и индукционным периодом. По формуле

$$W_{ин} = \mu \frac{[In]_0}{\tau} = \mu \frac{[RNO]_0^*}{\tau} \quad (3)$$

рассчитана скорость иницирования ($W_{ин}$) при 50°, $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2}$ и $[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л; она оказалась равной $2,7 \cdot 10^{-8}$ М·сек⁻¹, что по данным [1] почти в 3 раза больше скорости иницирования в отсутствие (A).

В интервале начальных концентраций ПБ $(6,8 + 17,0) \cdot 10^{-3}$ и A $(0,35 + 7) \cdot 10^{-2}$ моль/л зависимость $W_{ин}$ от концентрации инициатора выражается уравнением

$$W_{ин} = \left\{ k^0 + \frac{k' [A]_0}{const + [A]_0} \right\} [ПБ]_0 \quad (4)$$

где $const < 4,8 \cdot 10^{-2}$. Полагая, что $const \cdot k^0 \ll (k^0 + k') (A)_0$ получаем:

* В работе [1] показано, что для данного ингибитора $\mu = 1$.

$$W_{\text{ин}} \approx \frac{(k^{\circ} + k') [A]_0}{\text{const} + [A]_0} \quad (5)$$

Из рис. 2 следует, что (5) подтверждается. Из зависимости $W_{\text{ин}}$ от $[A]_0$ следует, что порядок по A переменный и меняется от 0,8 (в интервале $[A]_0 = (0,35 \div 4) \cdot 10^{-2}$ моль/л до 0 (когда $[A]_0 = 4,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

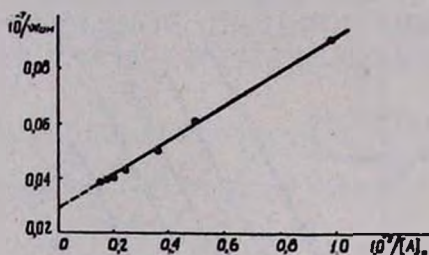


Рис. 2. Зависимость $W_{\text{ин}}^{-1}$ от $[A]_0^{-1}$ при $[\text{ПБ}]_0 = 6,83 \cdot 10^{-3} = \text{const}$ и 50° .

Известно, что кинетика радикальной полимеризации в стационарной области при малых превращениях мономера описывается уравнением:

$$W_{\text{полн}} = \frac{k_p}{\sqrt{2k_{\text{обр}}}} \sqrt{W_{\text{ин}}} [M]^{\alpha} \quad (6)$$

Пусть $W_{\text{полн}}(A)$ — скорость полимеризации в присутствии A , $W_{\text{полн}}(0)$ — та же величина в отсутствии A . Если в присутствии триэтанолamina скорость полимеризации описывается классическим уравнением (6), то подставляя (4) в (6), получим:

$$W_{\text{полн}}(A) = \frac{k_p}{\sqrt{2k_{\text{обр}}}} \left\{ \left(k^{\circ} + \frac{k' [A]_0}{\text{const} + [A]_0} \right) [\text{ПБ}]_0 \right\}^{1/2} [M]^{\alpha} \quad (7)$$

Так как во взятом нами интервале начальных концентраций A максимальный порядок акта инициирования по A 0,8 и порядок по ПБ — единица, то ожидается следующая зависимость скорости полимеризации от начальных концентраций A и ПБ:

$$W_{\text{полн}}(A) \sim [A]_0^{-0,4} [\text{ПБ}]_0^{0,5} \quad (8)$$

На рис. 3 и 4 приведены кинетические кривые полимеризации винилацетата при различных начальных концентрациях одного из компонентов иницирующей системы при постоянстве второго. В интервале $[A]_0 = (0,35 \div 5) \cdot 10^{-2}$ и $[\text{ПБ}]_0 = (0,83 \div 23,7) \cdot 10^{-3}$ моль/л и 50° получено:

$$W_{\text{полн}}(A) \sim [A]^{-0,85} [\text{ПБ}]_0^{0,5} \quad (9)$$

Из (8) и (9) следует, что влияние триэтанолamina на скорость полимеризации не ограничивается его влиянием только на скорость инициирования. В действительности, при $[A]_0 = 0$ и $[ПБ]_0 = 6,83 \cdot 10^{-3}$, $W_{ин}^{50^\circ} = 5,8 \cdot 10^{-7}$ М сек $^{-1}$ и при $(A)_0 = 4,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $W_{ин}^{50^\circ} = 23 \cdot 10^{-7}$ М сек $^{-1}$.

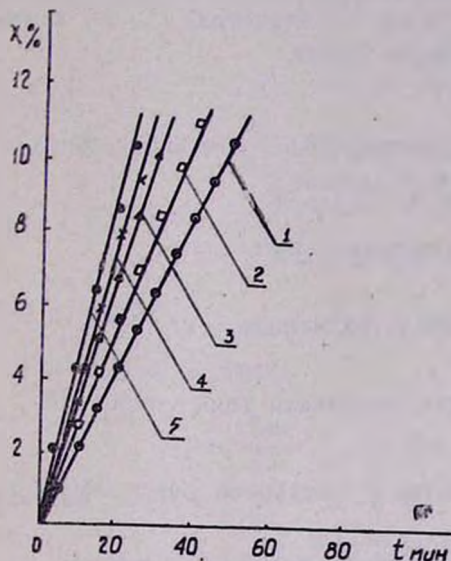


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации винилацетата при 50°. Условия опытов: $[A]_0 = 2 \cdot 10^{-2} = \text{const}$, $[ПБ]_0 = 6,83 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1); $10 \cdot 10^{-3}$ (2); $13,62 \cdot 10^{-3}$ (3); $20,4 \cdot 10^{-3}$ (4); $23,7 \cdot 10^{-3}$ (5).

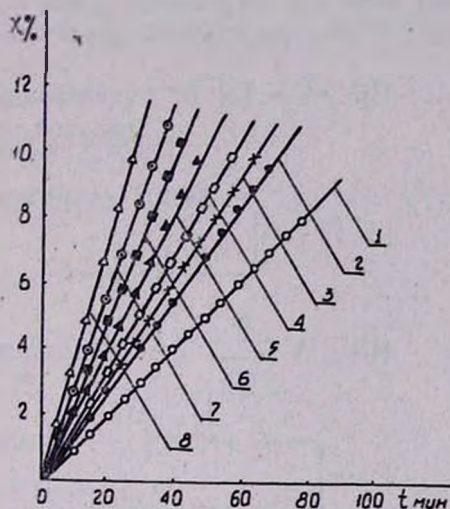


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации винилацетата при 50°. Условия опытов: $[ПБ]_0 = 6,83 \cdot 10^{-3}$ моль/л = const, $[A]_0 = 0$ (1); $0,335 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2); $0,385 \cdot 10^{-2}$ (3); $0,67 \cdot 10^{-2}$ (4); $1,38 \cdot 10^{-2}$ (5); $2,0 \cdot 10^{-2}$ (6); $4,8 \cdot 10^{-2}$ (7); $(5,7 \div 7,8) \cdot 10^{-2}$ (8).

Таким образом, при 50°

$$\frac{W_{ин}(A)}{W_{ин}(0)} = \frac{23}{5,8} = 4.$$

Из (6) следует, что:

$$\frac{W_{полн}(A)}{W_{полн}(0)} \sqrt{\frac{W_{ин}(A)}{W_{ин}(0)}} = 2,$$

однако из рис. 4 следует, что

$$\frac{W_{полн}(A)}{W_{полн}(0)} = \frac{0,29\%/мин}{0,1\%/мин} = 2,9,$$

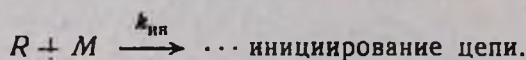
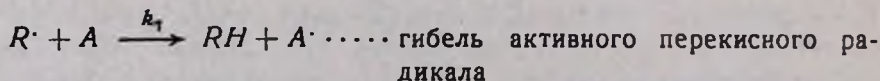
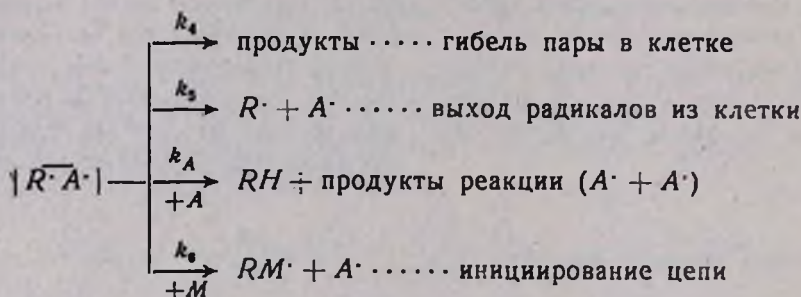
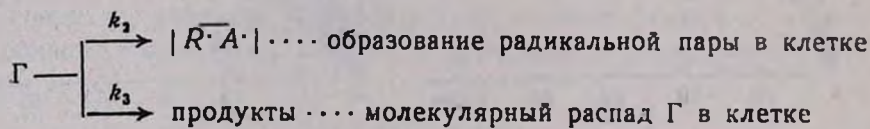
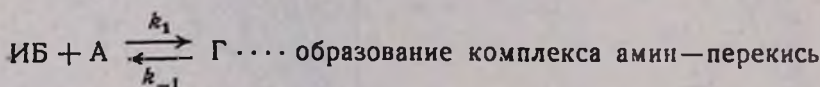
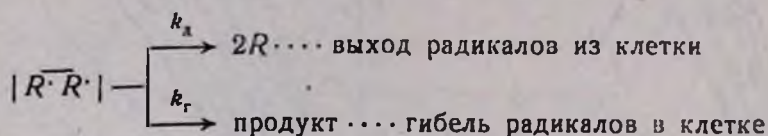
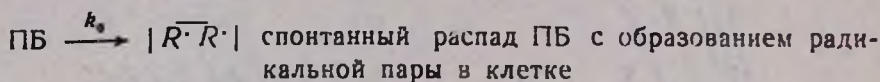
т. е. почти в 1,5 раза больше ожидаемого.

Таким образом, скорость иницированной системы ПБ—А полимеризации в массе описывается уравнением:

$$W_{\text{полн}}(A) = \frac{k_p}{\sqrt{k_{\text{обр}}}} f(A) \sqrt{\left(k^0 + \frac{k'(A)_0}{\text{const} + (A)_0}\right) (\text{ПБ})_0 (M)^n} \quad (10)$$

Несоответствие между (10) и (6) нами объясняется тем, что в актах роста и обрыва цепей принимают участие как обычные ($RM_n^* \equiv n$), так и комплексно связанные с A радикалы ($RA_n^* \equiv n'$). На основании этого предположения нами предлагается кинетическая схема, включающая акты инициирования, роста и обрыва цепей.

1) Инициирование цепи.

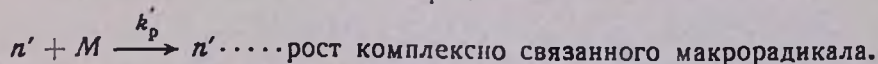
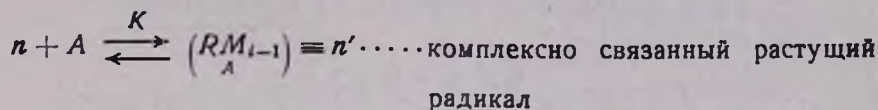
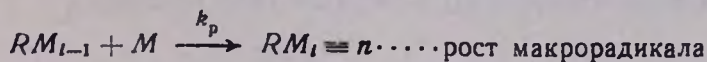


При допущении, что $k_{\text{ин}}(R\cdot) \gg k_6 |\bar{R}\cdot\bar{A}\cdot|$ получается:

$$W_{\text{ин}} = \left\{ \left[2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_5}{k_{-1} + k_2 + k_3} \frac{[A]_0}{k_4 + k_5 + k_6(M) + k_A(A)} \right] [\text{ПБ}]_0 \right\} \frac{k_{\text{ин}} [M]}{k_7(A) + k_{\text{ин}} [M]}, \quad (10)$$

где $F = \frac{k_a}{k_a + k_r}$ — вероятность выхода радикалов из клетки.

II) Рост цепи.

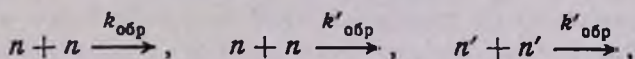


При степенях полимеризации $\gg 1$ имеем:

$$\begin{aligned} W_{\text{полн}}(A) &= k_p n [M] + k_p' n' [M] \\ W_{\text{полн}}(A) &= (1 + CK[A]) k_p n [M], \end{aligned} \quad (11)$$

где $C = k_p'/k_p$.

III) Обрыв цепи.



отсюда:

$$W_{\text{обр}} = (1 + aK[A])^2 k_{\text{обр}} n^2, \quad (12)$$

где $\frac{k_{\text{обр}}'}{k_{\text{обр}}} = \frac{a}{2}$ и $\frac{k''}{k_{\text{обр}}} = a^2$, a — некая константа.

Для стационарной области полимеризации получается:

$$\begin{aligned} W_{\text{полн}}(A) &= \frac{k_p}{\sqrt{k_{\text{обр}}}} \left[\frac{1 + \frac{k'}{k_p} K[A]_0}{1 + 2 \frac{k'_{\text{обр}}}{k'_{\text{обр}}} K[A]_0} \right] \times \\ &\times \left\{ \left[2k_0 F + \frac{\frac{k_1 k_2 k_5}{k_4 + k_5 + k_A(A) + k_s[M]} [A]_0}{2k_0 F + \frac{k_1 k_2 k_5}{k_4 + k_5 + k_A(A) + k_s[M]} [A]_0} \right] [\text{ПБ}]_0 \right\}^{1/2} \\ &\left\{ \frac{k_{\text{ин}}}{k_t [A] + k_{\text{ин}} [M]} \right\}^{1/2} [M]^{1/2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Из всего изложенного следует:

$$(W_{\text{полн}}(A) \text{ из схемы}) \sim [A]_0^{0 < n < 1} [\text{ПБ}]_0^{1/2} [M]^{1+1,5}$$

$$(W_{\text{полн}}(A))_{\text{опыт.}} \sim [A]_0^{0,6+0,7} [\text{ПБ}]^{1/2} [M]^a, \quad \text{где } a > 1.$$

ՋԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴ-ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆ ՍԻՍՏԵՄՈՎ
ՀԱՐՈՆՑՎԱԾ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Լ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և **Օ. Օ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ**

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Վ

Ցույց է տրված, որ 50 աստիճանում և վինիլացետատի փոքր փոխարկում-ներին դեպքում բենզոլիլի գերօքսիդ-տրիէթանոլամին սիստեմով հարուցված վինիլացետատի զանգվածում պոլիմերացման կինետիկան արտահայտվում է

$$W_{\text{պոլ}} = K_{\text{էֆ}} f([A]) \sqrt{W_{\text{էօք}} [M]}^{\circ}$$

հավասարումով, որտեղ

$$W_{\text{էօք}} = \left\{ K^{\circ} + \frac{k' [A]_0}{\text{const} + [A]_0} \right\} [\text{ՊՅ}]_0$$

Ամինի (A) հավելույթով պոլիմերացման արագության մեծացումը հնարավոր չէ բացատրել միայն հարուցման ակտի արագության վրա ամինի ունեցած ազդեցությամբ: Աշխատանքում ենթադրված է, որ շղթաների աճի և հատման ակտերում մասնակցում են ոչ միայն պոլիվինիլացետատային, այլև այս վերջինի և ամինի միջև գոյացած կոմպլեքսային ազատ ռադիկալները:

THE KINETICS OF VINYL ACETATE BULK POLYMERIZATION
INITIATED BY BENZOYL PEROXIDE—TRIETHANOL-AMINE SYSTEM

N. M. BEYLERIAN, S. L. MKHITARIAN and **H. A. CHALTYKIAN**

It has been shown that at 50°C the stationary rate law of vinyl acetate bulk polymerization initiated by benzoyl peroxide (P)—triethanolamine (A) system is expressed by the following equation:

$$R_p = K f(A) R_i^{1/2} [M]^{\circ},$$

where

$$R_i = \left\{ K^{\circ} + \frac{K' [A]_0}{\text{const} + [A]} \right\} [P]$$

$f(A)$ — is a function of amino concentration and K — is the effective polymerization rate constant. It is assumed that A takes part in the elementary steps of initiating, growth and termination of vinyl acetate bulk polymerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., (в печати).

УДК 541.127+542.943+547.435

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛДИЭТАНОЛАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. М. БЕЙЛЕРЯН, Р. М. АКОПЯН и О. А. ЧАЛТЫКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 VI 1971

Изучена кинетика реакции персульфата калия с этилдиэтаноломином в водных растворах в атмосфере азота. Показано, что закон скорости этой реакции имеет вид:

$$W = \frac{K(P)^2(A)^3}{a + b(A)^2}$$

При значительных концентрациях амина скорость реакции по амину псевдо-первого порядка. Порядок же по персульфату в широком интервале его концентраций остается постоянным.

Сравнение данных настоящей работы с ранее полученными приводит к заключению, что при окислении персульфатом калия третичных аминоспиртов большую роль играют ассоциаты аминоспиртов.

Рис. 4, табл. 1, лит. ссылок 4.

Детальное изучение кинетики окисления аминсоединений персульфатом калия (Р) в водных растворах привело к заключению, что наличие спиртовых групп в молекуле взятого типа восстановителя значительно влияет на скорость и механизм распада персульфата [1—4].

В инертной атмосфере были получены следующие данные:

$$W_{P+(C_2H_5)_3N(C_2H_5)} = K_1(P)(A)^2 \quad [1]$$

$$W_{P+(C_2H_5)N(C_2H_5OH)} = K_2(P)^2(A)^2 \quad [2]$$

$$W_{P+(HO(C_2H_5)_2N(C_2H_5OH))} = K_3(P)(A) \quad [3, 4]$$

Для объяснения кинетического поведения триэтаноломина, которое резко отличается от поведения других аминов, возникла необходимость изучения кинетики реакции персульфата с этилдиэтаноломином — $(C_2H_5)_2N(C_2H_5OH)_2$, занимающим промежуточное положение между диэтиламиноэтанолом и триэтаноломином.

Методика работы подробно описана в предыдущих сообщениях. Этилдиэтанолламин перегонялся в атмосфере азота, собиралась фракция, кипящая при 90—91°/1 мм. Амин и его водные растворы хранились в темноте в атмосфере азота. Опыты по определению порядка реакции про-

водились при 25°. Экспериментальные данные показали, что по персульфату порядок равен двум, а по амину, в зависимости от начальной концентрации его, получается переменным. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются эмпирическим уравнением:

$$\frac{(A)_0}{W_0} = \text{const}' + \text{const}'' \frac{1}{(A)_0^2} \quad (1)$$

или:

$$W_0 = \frac{C^1 (A)_0^3}{a + b (A)_0^2} \quad (2)$$

Так как в серии опытов по определению порядка по амину начальная концентрация персульфата $(P)_0$ была постоянной (0,01 моль/л), то при учете концентрации и порядка P получаем:

$$W_0 = \frac{K (P)_0^2 (A)_0^3}{a + b (A)_0^2} \quad (3)$$

При сравнении уравнений (1) и (3) получаем:

$$\text{const}' = \frac{b}{K (P)_0^2}, \quad \text{const}'' = \frac{a}{K (P)_0^2} \quad (4)$$

Из рис. 1, следует, что:

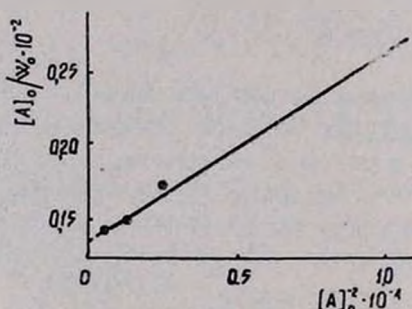


Рис. 1. Зависимость функции $\frac{(A)_0}{W_0}$ от $(A)_0^{-2}$.

$$\frac{b}{k(P)_0^2} = 14; \quad \frac{b}{k} = 14 \cdot 10^{-4}; \quad (5)$$

$$\frac{a}{k(P)_0^2} = 1,33 \cdot 10^{-3}; \quad \frac{a}{k} = 1,33 \cdot 10^{-7}.$$

Для текущих же скоростей*

* Во всех указанных реакциях амин+персульфат с одним молем персульфата реагируют два моля амина.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K[(P)_0 - x^2][(A)_0 - 2x]^2}{a + b[(A)_0 - 2x]^2} \quad (6)$$

Если уравнение (3) описывает процесс правильно, то значения « k », « a » и « b » не должны зависеть от начальных концентраций амина и персульфата, т. е. должны сохранять постоянное значение по ходу реакции.

Уравнение (6) при условии $2(P)_0 = (A)_0$ примет вид:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{8k[(P)_0 - x]^2}{a + b[(A)_0 - 2x]^2}$$

Интегрирование приводит к выражению:

$$\frac{1}{[(P)_0 - x]^4} - \frac{1}{(P)_0^4} = k_{\text{эф.}} \cdot t \quad (7)$$

при $t = 0$, когда $x = 0$

$$k_{\text{эф.}} = \frac{32k}{a + b(A)_0^2}, \quad (8)$$

откуда:

$$\frac{k}{k_{\text{эф.}}} = \frac{a}{32k} + \frac{b}{32k} (A)_0^2. \quad (9)$$

Для проверки уравнения (8) брались следующие соотношения концентрации персульфата и амина:

$$\frac{0,0025}{0,0050}; \quad \frac{0,010}{0,005}; \quad \frac{0,015}{0,0075}; \quad \frac{0,025}{0,0125}; \quad \frac{0,030}{0,015}; \quad \frac{0,040}{0,020}.$$

В таблице даются значения $k_{\text{эф}}$ при различных значениях $(A)_0$.

Таблица

$(A)_0 \cdot 10^3$ моль/л	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4
$K_{\text{эф}}$	15	2,3	1	0,6	0,4	0,24	0,14

Из рис. 2 и таблицы очевидно, что при увеличении концентрации амина $(A)_0$, численное значение $k_{\text{эф}}$ падает и экспериментальные данные удовлетворяют уравнению (6).

Рис. 2 в координатах $\frac{1}{k_{\text{эф}}} - (A)_0^2$ показывает, что уравнение (6) соответствует закону скорости реакции. Из прямой рис. 2 получаем:

$$\frac{B}{32k} = 0,4 \cdot 10^{-4} \quad \text{или} \quad \frac{B}{k} = 12,8 \cdot 10^{-4}.$$

Из уравнения (5) следует, что отрезок, отсекаемый прямой на оси (число порядка 10^{-7}), не охватывается чувствительностью графика. Поэтому прямая выходит из „начала координат“.

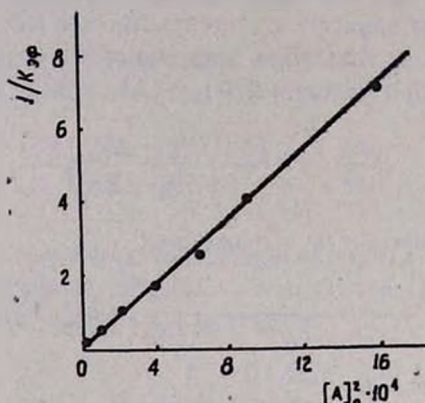


Рис. 2. Зависимость обратной величины эффективной константы скорости от $(A)_0$.

В принципе нужно было ожидать, что при больших значениях $(A)_0$ уравнение (6) примет вид:

$$\frac{dx}{dt} = k' [(P)_0 - x]^2 [(A)_0 - 2x],$$

При условии, если $(A)_0 \gg (P)_0$, получим:

$$\frac{dx}{dt} = k [(P)_0 - x]^2 \cdot (A)_0 \quad (10)$$

Из рис. 3 в координатах $[(P)_0 - x]^{-1} - (P)_0^{-1}$ — время, видно, что в широком интервале начальных концентраций амина (0,005—0,2 моль/л) порядок по персульфату остается неизменным (равным 2). Закон этот не меняется при изменении температуры (от 12,8 до 30°), как очевидно из рис. 4. Следовательно, в указанном интервале температур уравнение (10) выполняется.

Полученные экспериментальные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса и $E_{\text{эф}} = 11,5$ ккал/моль.

Предварительные опыты по изучению влияния кислорода показали его замедляющее действие. Наблюдено также ингибирование реакции стабильным свободным иминоксильным радикалом. Это указывает на то, что исследуемая реакция радикально-цепная.

Из изложенного следует, что этилдиэтаноламин также как триэтил-амин и диэтиламиноэтанол вызывает радикально-цепной распад персульфата, причем порядок реакции по персульфату второй. Однако, с изменением числа оксигрупп в молекуле меняется также и порядок реакции по амину.

Необычный кинетический закон (см. уравнение (6)) можно объяснить тем, что в водных растворах аминоспирты находятся в ассоцииро-

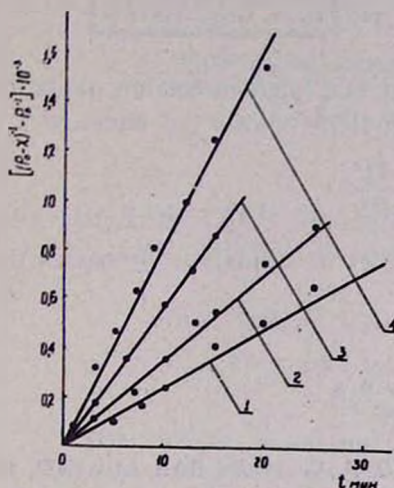


Рис. 3. Зависимость функции $[(P_0-x)^{-1} - (P_0)^{-1}]$ от времени при $(P_0)_0 = 0,005$ моль/л, $(A)_0 = 0,1$ моль/л и при температурах: 1 — 12,8; 2 — 17,5; 3 — 25; 4 — 30°.

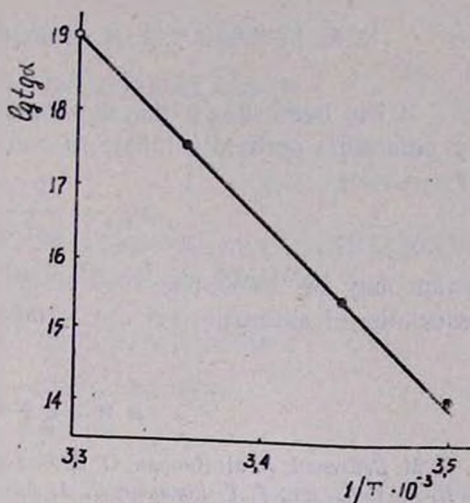


Рис. 4. Зависимость эффективной константы скорости псевдопервого порядка реакции от температуры в аррениусовских координатах.

ванном состоянии и в актах инициирования и роста цепей могут принимать участие не только мономерные формы, но и их димеры и тримеры.

ՀՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒՆԱՏՈՎ ԷԹԻԼԴԻԵԹԱՆՈՒԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻՈՆ ԿԱԽՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ն. Մ. ԲԵՑԼԵՐՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և **Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՑԻԱՆ**

Ա Մ Փ Ն Փ Ն Վ

Ուսումնասիրված է թթվածնազուրկ մթնոլորտում էթիլդիէթանոլամինի և պերսուլֆատի միջև ընթացող ռեակցիայի կինետիկան: Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի արագությունը ամփնի կոնցենտրացիայից կախված է հետևյալ օրենքով:

$$W = \frac{K[P]^2[A]^3}{a + b[A]^2},$$

Այս և նախորդ աշխատանքներից հետևում է, որ պերսուլֆատով ջրային լուծույթում ամինապիրտների օքսիդացման կինետիկան և մեխանիզմը մեծ չափով կախված են ամինապիրտների մոլեկուլներից կազմված շաղկապներից:

ON THE KINETICS OF ETHYLDIETHANOLAMINE OXIDATION BY POTASSIUM PEROXIDISULPHATE IN WATER SOLUTION

N. M. BEYLERIAN, R. M. HAKOPIAN and **H. A. CHALTIKIAN**

It has been shown that the kinetics of ethyldiethanolamine oxidation by potassium peroxidisulphate in water solution follows the equation

$$P_{\text{oxl}} = \frac{K(P)^2 \cdot (A)^2}{a + b(A)^2},$$

which may be explained by assuming that in oxidation processes the associates of aminoalkohol are formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 24, 370 (1971).
2. Н. М. Бейлерян, Т. Т. Гукасян, С. А. Акопян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм. ССР, 45, 210 (1967).
3. О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, А. Л. Самвелян, ДАН Арм. ССР, 39, 35 (1964).
4. Н. М. Бейлерян, Р. М. Акопян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ (естеств. науки), № 3, 55 (1969).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.062+546.49

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БРОММЕРКУРИАТ-АНИОНА С ОСНОВНЫМ
 КРАСИТЕЛЕМ—МЕТИЛЕНОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

В. М. ТАРАЯН, Е. Н. ОВСЕПЯН и Н. С. КАРИМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 XII 1971

Исследовано взаимодействие бромидного ацидокомплекса ртути(II) с красителем тиазинового ряда—метиленовым зеленым. Показана возможность экстракции броммеркуриат-аниона как из бромистоводородной, так и из сернистой среды, содержащей бромид калия. Определены оптимальные условия комплексообразования и экстракции образующегося трехкомпонентного соединения. Рассчитаны кажущиеся молярные коэффициенты погашения экстрактов броммеркуриата метиленового зеленого: $\Sigma = 1,0 \cdot 10^5$ (бромистоводородная среда), $\Sigma = 8,0 \cdot 10^4$ (сернистая среда). Установлено отношение компонентов в исследуемых ионных ассоциатах. Исследовано влияние некоторых сопутствующих и посторонних элементов на избирательность экстракции ртути(II) метиленовым зеленым.

Рис. 5, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Экстракционно-фотометрическому определению микрограммовых количеств ртути(II) основными красителями посвящено немало исследований.

Вместе с тем взаимодействие галогенидных ацидокомплексов ртути(II) с катионами тиазиновых красителей недостаточно исследовано [1,2]. В качестве соответствующего реагента использован Азур II [3]. Исследования, проведенные с этими реагентами, показали, что основные красители тиазинового ряда имеют определенные преимущества по сравнению с широко применяемыми красителями трифенилметанового ряда. Почти не уступая последним в чувствительности, они характеризуются более широким интервалом оптимальной кислотности, заметной устойчивостью экстрактов образующихся окрашенных соединений во времени и отсутствием флуктуаций в экспериментальных данных, т. е. хорошей их воспроизводимостью.

Настоящее исследование посвящено изучению экстракции микрограммовых количеств ртути(II) нитропроизводным тетраметилтионина—метиленовым зеленым (МЗ).

Экстракция броммеркуриата МЗ из бромистоводородной
 водной фазы

В качестве экстрагентов были испробованы различные органические растворители и в том числе эфир, бензол и его гомологи, а также трихлорэтилен и четыреххлористый углерод. Перечисленные растворители

не экстрагировали образующееся соединение. Последнее заметно извлекалось дихлорэтаном, но практическому применению этого экстрагента препятствовало высокое значение оптической плотности «холостого» опыта. Более пригодными оказались бинарные смеси дихлорэтан-четыре-хлористый углерод и дихлорэтан-трихлорэтилен и, в частности, первая из них при отношении компонентов 3:1 (рис. 1). Для соответствующего экстракта окрашенного соединения характерна полоса поглощения в области 660 нм (рис. 2, кр. 1).

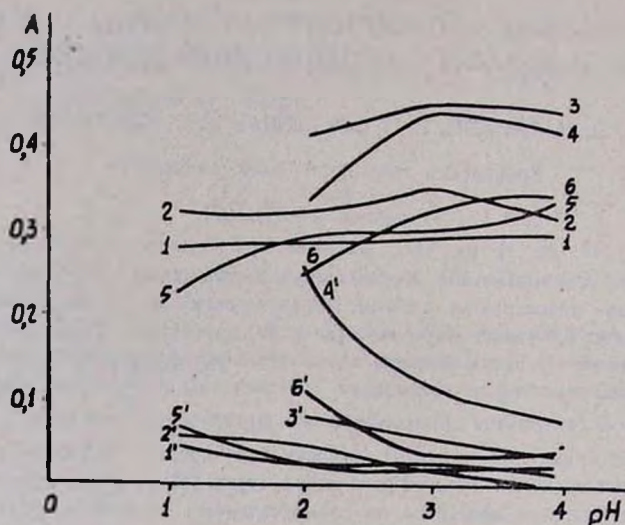


Рис. 1. Оптическая плотность экстрактов броммеркуриата МЗ: 1, 2, 3, 4 — дихлорэтан: четырехлористый углерод = 1:1, 2:1, 3:1 и 4:1, соответственно; 5, 6 — дихлорэтан-трихлорэтилен 1:1, 2:1; 1', 2', 3', 4', 5', 6' — экстракты «холостых» опытов. Среда бромистоводородная, $[Hg^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М.

Все дальнейшие измерения проводились при этой длине волны.

Установлено, что в оптимальном интервале кислотности ($pH=4-5$) (рис. 3), исследуемое соединение ртути(II) максимально экстрагируется из $5,5 \cdot 10^{-6}$ М по реагенту растворов однократной экстракцией в течение 1 минуты (при отношении фаз 1:1, по 10 мл каждая).

В указанных оптимальных условиях были определены пределы подчиняемости экстрактов трехкомпонентного соединения ртути(II) основному закону фотометрии ($0,1-2,9$ мкг Hg/мл). Кажущийся молярный коэффициент поглощения экстракта окрашенного соединения равен 10^5 . Оптическая плотность последнего остается неизменной в течение 1,5 часов.

Из изомольной диаграммы «состав—оптическая плотность» следует, что экспериментальной точке соответствует отношение стехиометрических коэффициентов реагирующих веществ 1:1 (рис. 4а). Кривые за-

зависимости $\frac{1}{V_R^n} = f\left(\frac{1}{m_A}\right)$, построенные по опытным данным для значений $n = 1$ и 2 и представленные на рис. 46 (кр. 1 и 2), показывают, что условию прямолинейности удовлетворяет значение $n = 1$ (кр. 1).

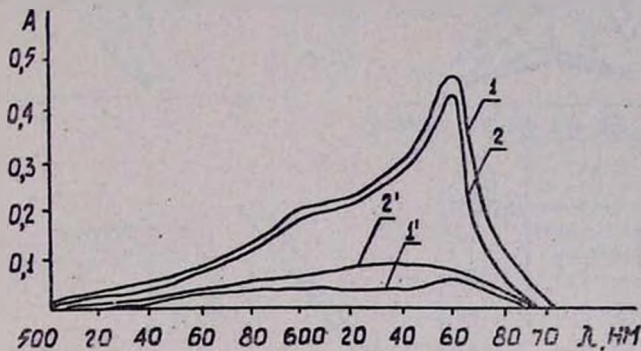


Рис. 2. Спектры поглощения экстрактов броммеркуриата МЗ и простой соли МЗ: 1, 1' — бромистоводородная среда; 2, 2' — серноокислая среда, $[\text{Hg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М.

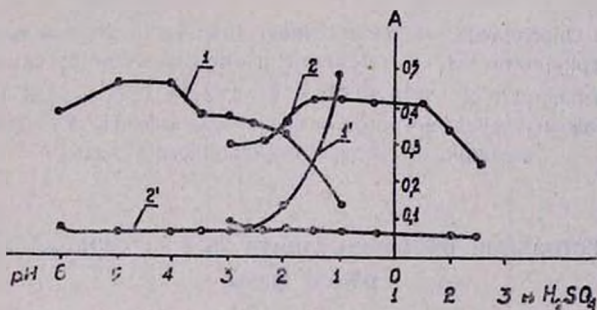


Рис. 3. Зависимость оптической плотности экстрактов броммеркуриата МЗ и соответствующего 'холостого' от кислотности водной фазы: 1, 1' — среда бромистоводородная; 2, 2' — среда серноокислая, $[\text{Hg}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-6}$ М.

Данные, показывающие зависимость оптической плотности экстрактов от концентрации красителя, были проанализированы и методом сдвига равновесия. В логарифмических координатах тангенс угла наклона прямой близок к единице (рис. 4в). Следовательно, всеми упомянутыми методами однозначно подтверждается, что катион реагента и броммеркуриат-анион входят в извлекаемый в органическую фазу ионный ассоциат в отношении 1:1.

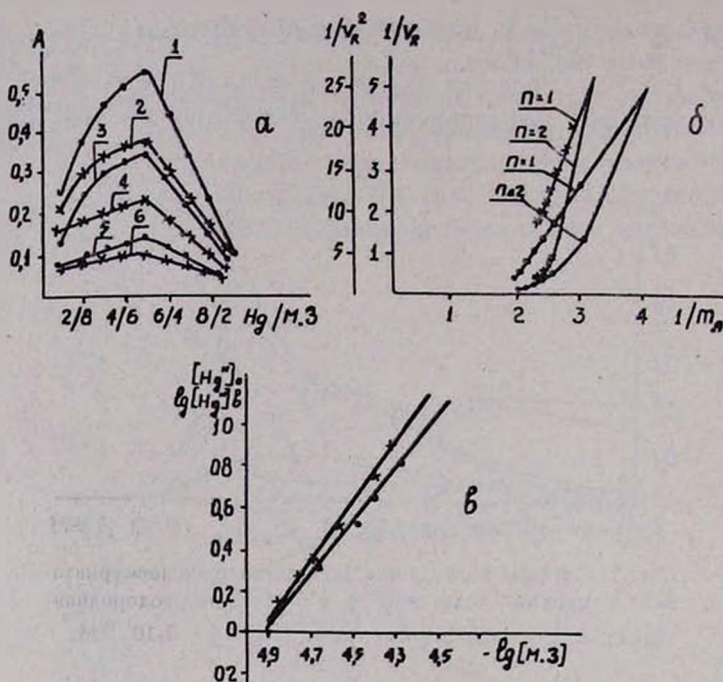


Рис. 4. Определение мольного отношения компонентов в экстракте броммеркуриата МЗ: а — методом изомольных серий; суммарные концентрации: 1, 2 — $4,70 \cdot 10^{-5}$; 3, 4 — $2,82 \cdot 10^{-5}$; 5, 6 — $0,94 \cdot 10^{-5}$ М; б — методом Асиуса, в — методом сдвига равновесия. ● — бромистоводородная среда; х — сернокислая среда.

Экстракция броммеркуриата МЗ из сернокислой водной фазы

Предварительными опытами была установлена оптимальная концентрация бром-иона в конечном объеме водной фазы ($4 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-2} М). Последняя регулировалась добавлением раствора бромида калия.

Из исследованных нами экстрагентов наилучшей оказалась бинарная смесь дихлорэтан-трихлорэтилен в отношении 3:2 (рис. 5). Соответствующий спектр поглощения имеет максимум в области $\lambda = 660$ нм (рис. 2, кр. 2). Дальнейшие измерения проводились при этой эффективной длине волны.

В оптимальных условиях кислотности ($pH=1,5$ до $1,5$ н H_2SO_4 , рис. 3, кр. 2) образующийся ионный ассоциат максимально извлекается в органическую фазу однократной экстракцией — встряхиванием в течение 1 минуты, при отношении фаз 1:1 (по 10 мл каждая) и оптимальной концентрации реагента $3,7 \cdot 10^{-5}$ М в конечном объеме водной фазы.

Прямолинейная зависимость оптических плотностей исследуемых экстрактов от концентрации ртути(II) наблюдается в интервале 0,1 —

3,0 мкг Hg/мл. Кажущийся молярный коэффициент погашения экстракта оказался равным $8 \cdot 10^4$. Отношение компонентов в экстрагируемом соединении было установлено тремя спектрофотометрическими методами. Из изомольной диаграммы «состав—оптическая плотность» следует, что максимум на кривых соответствует стехиометрическому отношению компонентов 1:1 (рис. 4а, кр. 2,4,6). Аналогичные результаты были получены методами Асмуса (рис. 4б, кр. 3 и 4) и сдвига равновесия (рис. 4в, кр. 2).

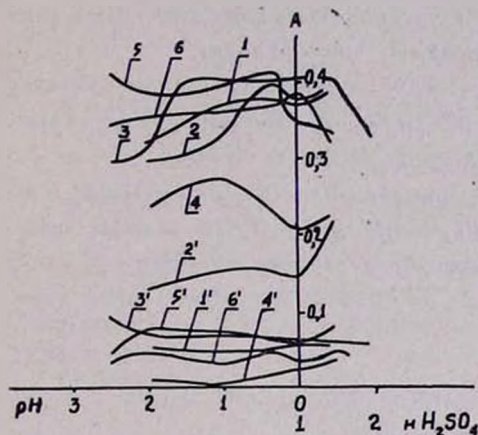


Рис. 5. Оптическая плотность экстрактов броммеркуриата МЗ (среда сернокислая): 1, 2, 3 — смеси дихлорэтан:трихлорэтилен=1:1, 1:1, 3:2; 4, 5, 6 — смеси дихлорэтан:четырёххлористый углерод = 1:1, 2:1, 3:2; измерено по отношению к холостым — 1', 2', 3', 4', 5', 6', соответственно.

Таблица

Ион	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Hg}^{2+}]}$	
	бромистоводородная	сернокислая
Al^{3+}	$4,0 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$
Cd^{2+}	$4,4 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$
Co^{2+}	$5,5 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^5$
Ni^{2+}	$1,3 \cdot 10^4$	$2,7 \cdot 10^4$
Mg^{2+}	$4,1 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$
Mn^{2+}	$9,0 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^5$
Fe^{3+}	$4,4 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^5$
Cu^{2+}	$4,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
Zn^{2+}	$7,7 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^4$
Ca^{2+}	$7,7 \cdot 10^4$	—
NO_3^-	$3,0 \cdot 10^4$	$9,8 \cdot 10^3$
SO_4^{2-}	$8,4 \cdot 10^5$	—
AsO_4^{3-}	$1,3 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^3$
Pb^{2+}	$9,8 \cdot 10^3$	—

Данные, касающиеся избирательности экстракции броммеркуриата МЗ из бромистоводородной и сернокислой среды, приведены в таблице.

Ионы таллия(III), золота(III) и сурьмы(V) экстрагируются одновременно с ионами ртути(II). Оба варианта достаточно избирательны, но извлечение ртути(II) из сернокислой водной фазы обладает более широким интервалом оптимальной кислотности.

ԲՐՈՄՄԵՐԿՐԻՐԻԱՏ-ԱՆԻՈՆԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ
ԿԱՆԱԶ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹԻ ՀԵՏ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ե. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ ԵՎ Ն. Ս. ՔԱՐԻՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է սնդիկի (II) բրոմիդային աղիդակոմպլեքսի փոխազդումը թիազինային շարքի ներկանյութ՝ մեթիլենային կանաչի հետ: Ցույց է տրված բրոմմերկուրիատ-անիոնի էքստրակտման հնարավորությունը փնչպես բրոմաջրածնական, այնպես էլ ծծմբաթթվական միջավայրից, կալիումի բրոմիդի ներկայությամբ: Որոշված են առաջացող եռկոմպոնենտ միացությունների կոմպլեքսագոյացման և էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները:

Հաշված են մեթիլենային կանաչի բրոմմերկուրիատի էքստրակտի թվացող մարման մոդալին գործակիցները՝ $\Sigma = 10^5$ (բրոմաջրածնական թթվի միջավայր), $\Sigma = 8,0 \cdot 10^4$ (ծծմբաթթվական միջավայր):

Որոշված է հետազոտվող իոնային ասոցիատներում բաղադրիչների հարաբերությունը: Ուսումնասիրված է մեթիլենային կանաչի հետ սնդիկի առաջացրած միացությունների էքստրակտման վրա որոշ ուղեկցող և օտար տարրերի ազդեցությունը:

INTERACTION OF BROMOMERCURIC ANION WITH
METHYLEN GREEN

V. M. TARAYAN, Ye. N. HOVSEPIAN and H. S. KARAMIAN

The possibility of bromomericuric anion extraction from both hydrogen bromide and sulphuric acid solutions, containing potassium bromide has been established. The optimal conditions of complex formation and the extraction of the compounds formed have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ганчев, Д. Атанасова, Докл. Болг. АН, 21, 359 (1968).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, ДАН Арм. ССР, 51, 96 (1970).
3. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Н. С. Каримян, Арм. хим. ж., 24, 121 (1971).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.131.4

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

II. РЕАКЦИЯ бис-ХЛОРМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С АЛЛЕНАМИ
 И ЕЕ ХИМИЗМ

А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и П. И. КАЗАРЯН

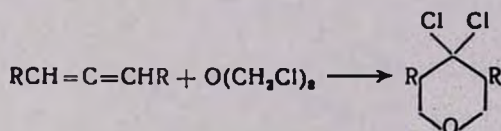
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 4 VI 1971

Взаимодействие алленов с бис-(α -галондированными) эфирами приводит к образованию производных тетрагидропирана в одну стадию. С целью установления химизма реакции исследовано также взаимодействие 4-хлор-бутадиена-1,2 с α -хлор- и α -бромметильными эфирами.

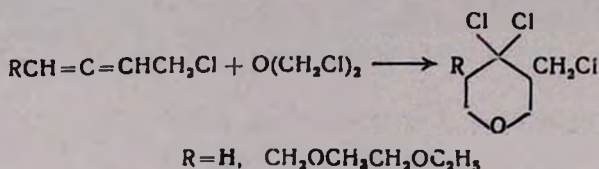
Библ. с ссылок 10.

В предыдущих работах было показано, что на основе α -галондированных бис-эфиров можно синтезировать производные тетрагидропиранов их взаимодействием с олефинами [1] или 1,3-сопряженными диенами [2].

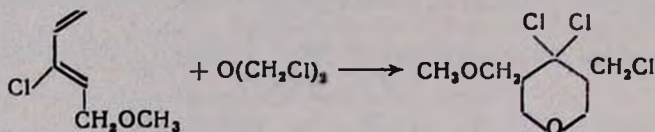


Однако первые же опыты с бис-хлорметильным эфиром и алленом (в эфире и в присутствии свежеплавленного хлористого цинка) показали, что взаимодействие их приводит к смеси продуктов, кипящих в широком интервале температур. Но аллен, не поляризованный заместителями, может проявлять пониженную активность в этой реакции. Поэтому мы ожидали, что замещенные аллены возможно удастся вовлечь в реакцию пиранообразования. В этом отношении интересными оказались легкодоступные 4-хлорбутадиен-1,2 и его производные, получаемые из винилацетилена [3].

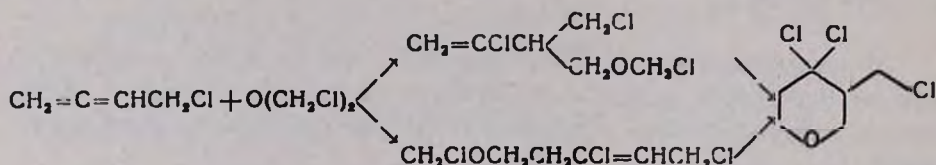
Оказалось, что 4-хлорбутадиен-1,2 довольно легко дает 4,4-дихлор-3-хлорметилтетрагидропиран с бис-хлорметильным эфиром [2]. Аналогично реагируют также 1-хлор-5-алкоксипентадиены-2,3.



Для подтверждения строения полученных продуктов осуществили встречный синтез 3-хлорметил-4,4-дихлортetraгидропирана и 3-хлорметил-4,4-дихлор-5-метоксиметилтетрагидропирана взаимодействием хлоропрена и 3-хлор-5-метоксипентадиена-1,3 с бис-хлорметиловым эфиром.

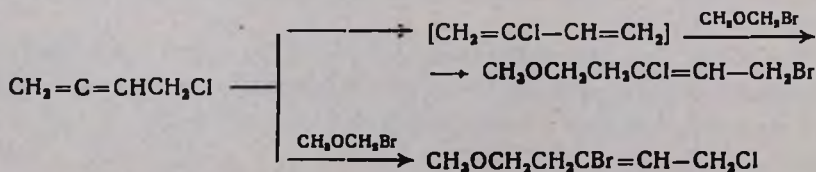


ГЖ хроматография показала идентичность образцов производных тетрагидропирана, полученных двумя методами. Однако не исключалась возможность того, что в ходе реакции испытанные хлоралленовые углеводороды изомеризовались в 1,3-сопряженную систему, которая и реагировала по известной схеме [2]. Кроме того, если действительно алленовая система вступает в реакцию циклообразования, оставалось неясным, взаимодействует ли бис-хлорметиловый эфир сначала с замещенной или с незамещенной двойной связью алленовой системы.

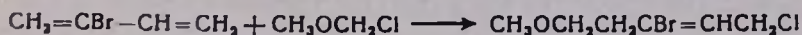


С целью установления химизма реакции нами проведен ряд превращений. В частности, исследовалась реакция 4-хлорбутадиена-1,2 с хлорметиловым и бромметиловым эфирами. Эти реагенты по своему действию будучи сходными с бис-хлорметиловым эфиром, но имея только один реакционноспособный атом галогена, должны как бы фиксировать тот промежуточный продукт, через который проходит образование производного тетрагидропирана.

Если взаимодействие 4-хлорбутадиена-1,2 с бис-хлорметиловым эфиром идет с предварительной изомеризацией первого в хлоропрен, то в результате его реакции с бромметиловым эфиром должен образоваться 1-бром-3-хлор-5-метоксипентен-2. Если же реакция проходит без предварительной перегруппировки, то основным продуктом должен быть 3-хлор-1-бром-5-метоксипентен-2 [4].



ГЖХ показала, что в результате этой реакции получают два вещества в соотношении 1:4, идентичные соответственно 1-бром-3-хлор-5-метоксибутену-2 [4], и 1-хлор-3-бром-5-метоксибутену-2, полученному взаимодействием бромопрена с хлорметиловым эфиром.

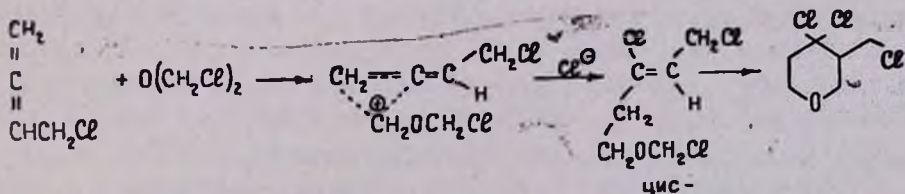


Поэтому ход реакции между 4-хлорбутадиеном-1,2 и бромметилловым эфиром пришлось контролировать. По данным ГЖХ образование 1-бром-3-хлор-5-метоксибутена-2 наблюдается в начальной стадии реакции и с довольно большой скоростью. Между тем накопление 1-хлор-3-бром-5-метоксибутена-2 идет медленно. Очевидно, 1-бром-3-хлор-5-метоксибутен-2 образуется при взаимодействии с примесью хлоропрена (реагирующего быстрее 4-хлорбутадиена-1,2), имеющийся в образце 4-хлорбутадиена-1,2.

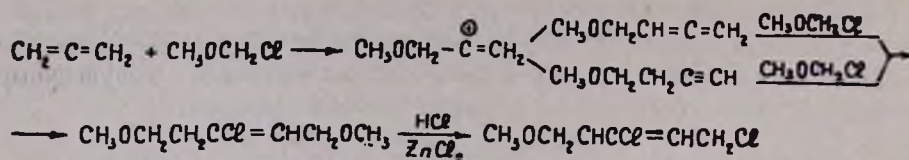
Исходя из вышесказанного, можно с большой вероятностью считать доказанным, что хлориды типа $\text{RCH}=\text{C}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ при реакции пиранообразования реагируют без предварительной перегруппировки.

Реакция 4-хлорбутадиена-1,2 с хлорметиловым эфиром идет аналогично и приводит к образованию дихлорида, получаемого взаимодействием хлоропрена с этим же реагентом [5], т. е. продукта присоединения по незамещенной кратной связи алленовой системы. Как и в случае хлоропрена при этом в основном (более 90%) образуется *цис*-продукт.

Изложенные выше данные позволяют сделать некоторые предположения относительно химизма реакции пиранообразования при взаимодействии *бис*-хлорметилового эфира с алленами. Алленовая система в результате реакции с карб-катионами (из *бис*-хлорметилового или хлорметилового эфира) образует не классический [6] виниловый катион, способный образовать равную смесь *цис*- и *транс*-изомеров, а такой, что обеспечивает строгий стереоспецифический ход первой стадии реакции. Альтернативным объяснением стереоспецифичности реакции можно считать существование циклического неклассического карбо-катиона. Таким образом, химизм реакции изобразится следующей схемой:



Что касается самого аллена, то надо полагать, что он в этой реакции проявляет некоторые особенности. Так например, даже с хлорметиловым эфиром он образует смесь продуктов. В этой смеси нам удалось при помощи ГЖХ идентифицировать 1,3-дихлор-5-метоксипентен-2 и 1,5-диметокси-3-хлорпентен-2 [6], образующиеся, вероятно, по схеме:



О том, что в этих условиях может произойти расщепление эфирной связи, имеются указания в литературе [7]. Кроме того, мы наблюдали, что в ходе реакции легко расщепляется также сложноэфирная связь. Так, при взаимодействии 4-ацетоксибутадиена-1,2 [8] с бис-хлорметиловым эфиром основным продуктом реакции становится 4,4-дихлор-3-хлорметилтетрагидропиран.

Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность веществ определяли при помощи ГЖХ на приборе УХ-2, снабженном набивными колонками 150, 250 и 420 см [жидкие фазы: полиэтиленгликоль—1500, трицанэтоксипропан (3—7%), на носителях типа хромосорб G, W и целит-545].

В реакцию с хлорметиловыми эфирами вводились аллены с чистотой не менее 95% по ГЖХ.

3-Хлорметил-4,4-дихлортетрагидропиран. К смеси 10 г (0,09 моля) бис-хлорметилового эфира, 2 г хлористого цинка и 10 мл эфира при перемешивании по каплям прибавили 8 г (0,09 моля) 4-хлорбутадиена-1,2. После прибавления диена капельную воронку заменили термометром, подняли температуру реакционной смеси до 40—50° и поддерживали ее в течение 6 часов. Реакционную смесь обработали водой, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промыли 10%-ным раствором поташа, а затем водой. После высушивания над сульфатом магния и отгонки растворителя перегнали 13 г (73,4%) вещества с т. кип. 76°/4 мм, n_D^{20} 1,5018; по данным ГЖХ вещество идентично образцу 3-хлорметил-4,4-дихлортетрагидропирана-2.

б. Аналогично ввели во взаимодействие 16,1 г 3 (0,14 моля) бис-хлорметилового эфира и 13,04 г (0,14 моля) 4-ацетоксибутадиена-1,2. После 8 часов перемешивания при 40—50° реакционную смесь обрабатывали, как описано выше. Перегонкой выделили 9,0 г вещества, с т. кип. 75—76°/4 мм, n_D^{20} 1,4991—15010, по данным ГЖХ в основном являющегося 3-хлорметил-4,4-дихлортетрагидропираном.

3-Хлорметил-4,4-дихлор-5-метоксиметилтетрагидропиран. а. Как описано выше, 16,1 г (0,14 моля) бис-хлорметилового эфира и 18,5 г (0,14 моля) 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3 в присутствии 3 г хлористого цинка и 15 мл сухого эфира нагревали 4 часа. После обычной обработки получили 6 г (17,3%) вещества с т. кип. 103—105°/5 мм; n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 1,2490. Найдено %: С 39,38; Н 4,65. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 38,78; Н 5,25.

б. При перемешивании к 17,3 г (0,15 моля) *бис*-хлорметилового эфира и 3 г хлористого цинка в 25 мл сухого эфира по каплям, в течение 2 часов, прибавили 20 г (0,15 моля) 3-хлор-5-метоксипентадиена-1,3. Температуру реакционной смеси повысили до 40—45° и перемешивали еще 4 часа. После обычной обработки перегонкой выделили 23 г (61,41%) 3-хлорметил-4,4-дихлор-5-метоксиметилтетрагидропирана с т. кип. 104—105°/5 мм; n_D^{20} 1,4965; d_4^{20} 1,2650; по данным ГЖХ вещество идентично с образцом, синтезированным из 1-хлор-5-метоксипентадиена-2,3. Найдено %: Cl 42,90. $C_8H_{13}Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 43,03.

3-Хлорметил-4,4-дихлор-5-этоксиметилтетрагидропиран. Синтезировали, как описано выше, из 28,8 г (0,25 моля) *бис*-хрометилового эфира и 36,6 г (0,25 моля) 1-хлор-5-этоксипентадиена-2,3. Выход 14,5 г (23,4%), т. кип. 110—112°/5 мм; n_D^{20} 1,4894; d_4^{20} 1,2068. Найдено %: Cl 40,95. $C_9H_{15}Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 40,72.

1,3-Дихлор-5-метоксипентен-2. Смесь 0,5 г хлористого цинка, 5 мл сухого эфира, 2 мл хлорметилового эфира и 2 мл 4-хлорбутадиена-1,2 после завершения экзотермической реакции кипятили 20 минут. Охлажденную реакционную смесь обработали водой, экстрагировали эфиром, промыли раствором соды, водой и высушили. После удаления растворителя остаток хроматографировали. ГЖХ показала полную идентичность продукта реакции с 1,3-дихлор-5-метоксипентеном-2 [5]. Сравнение ИК спектров последнего и *цис*-дихлорбутена-2 показывает, что оба вещества имеют идентичное поглощение 1658 см^{-1} , характерное для *транс*- $\text{CH}=\text{CCl}$ -группировки [9].

1-Хлор-3-бром-5-метоксипентен-2. а. При смешении 10,5 г (0,13 моля) хлорметилового эфира и 17,3 г (0,13 моля) бромопрена [10] в присутствии 2,5 г хлористого цинка и 70 мл сухого эфира получается (после стандартной обработки) 14 г (50,37%) вещества, с т. кип. 82—84°/6 мм; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,4099. Найдено %: C 34,00; H 4,86, $C_8H_{10}BrClO$. Вычислено %: C 33,67; H 4,68. В ИК спектре имеется характерная полоса поглощения в области 1637 см^{-1} и отсутствуют поглощения, характерные для винильной или винилиденовой группировок (область 900—1000 и 3060—3100 см^{-1}). В присутствии 0,3 г бромистого цинка смешали 4 мл бромметилового эфира, 4 мл 4-хлорбутадиена-1,2 (по ГЖХ содержащего около 10% хлоропрена), 10 мл эфира и после 10-минутного встряхивания реакционную смесь подвергали хроматографированию. Образовались два новых вещества в соотношении 2:1. Оказалось, что первое из них является 1-бром-3-хлор-5-метоксипентеном-2, описанным Вовси и Петровым [4], а второе—1-хлор-3-бром-5-метоксипентеном-2 (см. выше). Далее температуру реакционной смеси подняли до 30° и поддерживали ее в течение 30 минут. Хроматографирование по ходу реакции показало, что площадь пика первого соединения остается неизменной, а количество второго компонента быстро растет до 1:4 после 20 минут нагревания.

Взаимодействие бис-хлорметилового эфира с алленом. В 0,4 г хлористого цинка, 19,5 г (0,17 моля) бис-хлорметилового эфира при температуре 40° и перемешивании в течение 20 часов пропускали около 4,5 л (0,2 моля) аллена. После стандартной обработки эфирный раствор высушили сульфатом магния, удалили растворитель, остаток перегнали. Получили ряд фракций (около 9 г), кипящих от 53°/13 мм до 115°/4 мм. Остаток 5 г ГЖХ фракций показала наличие гаммы веществ. Ни одно из них нами не идентифицировано.

Взаимодействие хлорметилового эфира с алленом. Как описано выше, вводили во взаимодействие 28,2 г (0,35 моля) хлорметилового эфира и 8 л (0,35 моля) аллена при 30—40°. После обычной обработки получили фракцию, кипящую при 65—131°/14 мм, по данным ГЖХ являющуюся смесью нескольких веществ. По ГЖХ удалось идентифицировать 1,3-дихлорбутен-2 и 1,5-диметокси-3-хлорбутен-2 [5].

ՀԱԼՈԳԵՆՈՐԳԱՆԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

III. ԱԼԼԵՆՆԵՐԻ ԵՎ ԲԻՍ-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԵՎ ՆՐԱ ՔԻՄԻՉՄԸ

Ա. Ա. ԿԵՎՈՐԿՅԱՆ, Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, ԵՎ Փ. Ի. ԴԱԶԱՐՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ա Ն Վ

Բիս- α -քլորմեթիլէթերի և ալլենների փոխազդմամբ առաջանում են տետրահիդրոպիրանի ածանցյալներ: Ռեակցիայի քիմիզմը պարզաբանելու համար ուսումնասիրվել է նաև ադալալների ու α -քլոր և α -բրոմմեթիլէթերների հետ փոխազդումը:

REACTIONS OF HALORGANIC COMPOUNDS

II. THE REACTION OF bis-CHLOROMETHYL ETHER WITH ALLENES

A. A. GEVORKIAN, Sh. H. BADANIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and P. Y. KAZARIAN

The interaction of allenes with bis-(α -halogen)-ethers leads to the formation of tetrahydropyran derivatives. The interaction of 4-chloro-butadiene-1,2 with α -chloro- and α -bromo-methyl ethers has been studied to determine the reaction mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 24, 909 (1971).
2. С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 259 (1962).

3. *D. R. Taylor*, Chem. Rev., 67, 317 (1967).
4. *Б. А. Вовси, А. А. Петров*, ЖОХ, 28, 1426 (1958).
5. *С. А. Вартамян, А. О. Тосунян*, Изв. АН Арм. ССР. ХН, 10, 195 (1957).
6. *Д. Бетел, В. Голд*, Карбониевые ионы, «Мир», М., 1970.
7. *Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Волкина, Э. Е. Капелян*, Арм. хим. ж., 23, 419 (1970).
8. *W. H. Carothers, C. J. Barchet*, J. Am. Chem. Soc., 55, 2807 (1933).
9. *L. F. Hatch, R. H. Perry*, J. Am. Chem. Soc., 77, 1136 (1955).
10. *W. H. Carothers, A. M. Collins, J. E. Kirby*, J. Am. Chem. Soc., 55, 786 (1933).

ХЛОРАРИЛИРОВАНИЕ 2-ХЛОР-3-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3 И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОДУКТА КОНДЕНСАЦИИ

С. В. ТОГАНЯН, Р. М. ИСПИРЯН и В. О. БАБАЯН

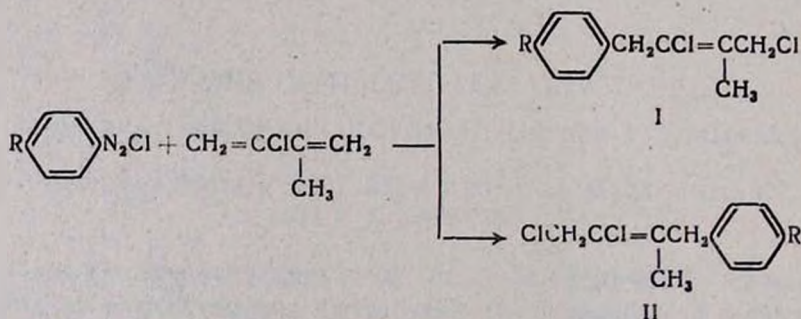
Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна (Ереван)

Поступило 28 VI 1971

Показано, что взаимодействием 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с ароматическими солями диазония с хорошими выходами получают соответствующие 1-арил-2,4-дихлор-3-метилбутены-2. Взаимодействием последних с вторичными аминами получены третичные амины—1-арил-2-хлор-3-метил-4-диалкиламинобутены-2.

Табл. 2, библиограф. ссылок 6.

В ранее опубликованных работах [1,2,3,4] нами было показано, что взаимодействием солей диазония с 2,3- и 1,2-дихлорбутадиенами получают соответствующие продукты конденсации. Продолжая исследования в области хлорарилирования хлорсодержащих диеновых соединений, в настоящей работе мы описываем реакцию 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 с солями диазония. В результате хлорарилирования 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 ожидалось образование двух изомерных продуктов 1,4- и 4,1-присоединения.



R = H, CH₃, CH₃O.

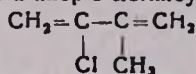
В действительности же были получены продукты с формулой I. Структура соединения I с R=H была установлена окислением его перманганатом калия. При этом получены бензойная кислота и хлорацетон. В ИК спектрах продуктов хлорарилирования наблюдается характерная полоса поглощения замещенной двойной связи в области 1650 см⁻¹, монозамещенному бензолу отвечают полосы в области 1955, 1885, 1815 см⁻¹. C—Cl-связь характеризуется полосой поглощения 665 см⁻¹. В спек-

трах *пара*-замещенных производных на *пара*-замещения указывают полосы поглощения 1900, 1800, 1740, 1690 см^{-1} .

Образование 1-арил-2,4-дихлор-3-метилбутенов-2 согласуется с кванто-химическими расчетами молекулы 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3. Согласно расчетам электронной структуры и индексов реакционной способности 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 методом молекулярных орбит и приближении Хюккеля [5], при реакциях свободнорадикального присоединения свободный радикал должен присоединиться к концевым углеродным атомам сопряженной системы, так как эти атомы имеют наименьшую энергию радикальной локализации и наивысшую свободную валентность (см. табл. 1).

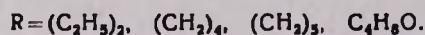
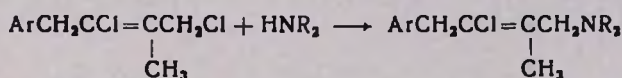
Таблица 1

Распределение зарядов и энергии локализации атомов
в молекуле 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3



r	1	2	3	4
Z_r	+0,053	-0,067	+0,011	-0,019
L_r^-	1,573	2,716	2,527	1,6332
L_r^+	1,690	2,316	2,597	1,595
L_r°	1,6314	2,516	2,5968	1,614
F_r	0,843	0,292	0,417	0,851

Взаимодействием 1-арил-2,4-дихлор-3-метилбутенов-2 с диэтиламинном, пирролидином, пиперидином и морфолином получены соответствующие третичные амины—1-арил-2-хлор-3-метил-4-диалкиламинобутены-2.



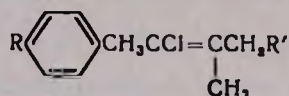
Константы полученных третичных аминов приведены в табл. 2.

Экспериментальная часть

1-Фенил-2,4-дихлор-3-метилбутен-2. К смеси 76 мл ацетона и 32 мл воды прибавили 13 г CuCl_2 и 1 г CaO , затем из капельной воронки прибавили раствор 20 г 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 в 110 мл ацетона, содержащего 0,1 г гидрохинона. При интенсивном перемешивании по каплям прибавили водный раствор хлористого фенилдиазония, приготовленный из 36 г анилина, 120 мл концентрированной соляной кислоты, 35 г азотистокислого натрия, 76 мл воды и 30 г льда. Интенсивное выделение азота наблюдалось примерно через 10—15 минут после прибавления 30—40 мл раствора соли диазония. Температура реакции повысилась до 30°. Смесь перемешивали до прекращения выделения азота, затем при-

бавили 200 мл эфира. Эфирный раствор промыли разбавленным раствором щелочи, несколько раз водой и высушили безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегнали в вакууме. При 97—98°/1 мм перегналось 25 г (59,80%); 1-фенил-2,4-дихлор-3-метилбутена-2; d_4^{20} 1,1570; n_D^{20} 1,5585; MR_D найдено 59,92, вычислено 58,64. Найдено %: Cl 32,65. $C_{11}H_{13}Cl_2$. Вычислено %: Cl 33,02.

Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено N, %	Молекулярная формула	Вычислено N, %	Хлоргидрат, т. пл., °С
H	$(C_2H_5)_2N$	51	113—114/1	—	1,029	1,5260	5,81	$C_{15}H_{22}Cl$	5,56	134—135
H	$(CH_3)_4N$	76	126—127/1	—	1,063	1,5440	5,69	$C_{15}H_{26}Cl$	5,61	156—157
H	C_4H_8NO	65	143/1	—	1,102	1,5425	5,42	$C_{15}H_{26}ClO$	5,08	176—178
H	$(CH_3)_5N$	52	—	60—61	—	—	5,72	$C_{16}H_{22}Cl$	5,31	204—205
CH_3	$(C_2H_5)_2N$	78	125—126/1	—	1,005	1,5250	5,25	$C_{16}H_{22}Cl$	5,27	135—136
CH_3	$(CH_3)_4N$	60	135—136/1	—	1,041	1,5412	5,57	$C_{16}H_{24}Cl$	5,31	179—180
CH_3	C_4H_8NO	72	—	50—51	—	—	5,17	$C_{16}H_{22}ClO$	5,08	230—231
CH_3	$(CH_3)_5N$	64	142—143/1	—	1,036	1,5400	5,28	$C_{17}H_{24}Cl$	5,04	235—236 разлагается
CH_3O	$(C_2H_5)_2N$	78	144—145/1	—	1,043	1,5290	5,25	$C_{16}H_{24}ClO$	4,97	132—133
CH_3O	$(CH_3)_4N$	74	—	56—57	—	—	4,95	$C_{16}H_{22}ClO$	5,08	156—157
CH_3O	C_4H_8NO	83	—	74—75	—	—	4,52	$C_{16}H_{22}ClO_2$	4,73	189—190
CH_3O	$(CH_3)_5N$	76	—	61—62	—	—	5,07	$C_{17}H_{24}ClO$	4,77	220—221

Аналогично получены: а) 1-п-толил-2,4-дихлор-3-метилбутен-2. Выход 63,1%, т. кип. 109—110°/1 мм; d_4^{20} 1,1420; n_D^{20} 1,5500; MR_D найдено 63,98, вычислено 63,29. Найдено %: Cl 30,62. $C_{12}H_{14}Cl$. Вычислено %: Cl 31,00.

б) 1-п-анизидил-2,4-дихлор-3-метилбутен-2. Выход 84,1%; т. кип. 130—131°/1 мм; d_4^{20} 1,1980; n_D^{20} 1,5575; MR_D найдено 65,85, вычислено 64,97. Найдено %: Cl 29,19. $C_{12}H_{14}Cl_2O$. Вычислено %: Cl 28,97.

Окисление 1-фенил-2,4-дихлор-3-метилбутена-2. К водному раствору перманганата калия, приготовленному из 200 мл воды и 20,5 г $KMnO_4$, прибавили 10,5 г (0,05 моля) вещества. Смесь оставили 24 часа при комнатной температуре, после чего к раствору прибавили метанол до полного обесцвечивания. Образовавшийся MnO_2 отфильтровали, промыли несколько раз горячей водой. Фильтрат экстрагировали эфиром, высушили сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегнали. Получили 1,45 г хлорацетона с т. кип. 117—119°; 2,4-динитрофенилгидра-

зон, т. пл. 124—126° (лит. данные: т. кип. 119°, 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 124—125,5° [6]) и 3,1 г исходного продукта с т. кип. 98°/1 мм; n_D^{20} 1,5585. Водный раствор выпарили до 1/4 части общего объема и после охлаждения прибавили разбавленную соляную кислоту. Полученные кристаллы после перекристаллизации плавилась при 121—122° (бензойная кислота). Смешанная проба не дала депрессии.

Взаимодействие вторичных аминов с 1-арил-2,4-дихлор-3-метилбутенами-2. Смесь 0,1 моля вторичного амина и 0,05 моля 1-арил-2,4-дихлор-3-метилбутена-2в запаянной ампуле при комнатной температуре оставалась на 2 дня. Затем третичный амин экстрагировался эфиром, эфирный раствор промывался водой и высушивался. После удаления растворителя остаток перегонялся в вакууме (см. табл. 2).

2-ՔԼՈՐ-3-ՄԵԹԻԼԲՐՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՔԼՈՐԱՐԻԼՈՒՄԸ Ե ԿՈՆԴԵՍՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ս. Վ. ՏՈԳՆԱՅԱՆ, Ռ. Մ. ԻՍԽԻՐՅԱՆ ԵՎ Վ. Հ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է 2-քլոր-3-մեթիլբրոտադիենի քլորարիլումը դիազոնիումի արոմատիկ աղերով: Ապացուցված է, որ փոխդեպոն հետևանքով ստացվում են համապատասխան 1-արիլ-2,4-դիքլոր-3-մեթիլբրոտեն-2-ներ: Վերջիններս երկրորդային ամինների հետ առաջացնում են համապատասխան երրորդային ամիններ:

CHLOROARYLATION OF 2-CHLORO-3-METHYLBUTADIENE-1,3 AND THE REACTIONS OF THE PRODUCTS

S. V. TOGHANIAN, R. M. ISPIRIAN and V. H. BABAYAN

The chloroarylation of 2-chloro-3-methylbutadien-1,3 with aromatic diazonium salts has been studied. It has been shown that the corresponding 1-aryl-2,4-dichloro-3-methylbutenes-2 are formed. The interaction of secondary amines with the latters produces tertiary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, ЖОрХ, 5, 316 (1969).
2. В. О. Бабаян, Л. Г. Григорян, С. В. Тоганян, Арм. хим. ж., 22, 805 (1969).
3. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., в печати.
4. С. В. Тоганян, Л. Г. Григорян, В. О. Бабаян, Сб. научн. тр. I Армпединститута им. Х. Абовяна, «Химия», 1970 стр. 59.
5. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Г. Дядюща, В. И. Хильченко, «Методы вычисления в квантовой химии», «Науково-дума», Киев, 1967.
6. К. Hoogereen, M. Jansen, Rec. trav. chim., 51, 260 (1932).

УДК 542.91+547.435+547.587.12

ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОКИСЛОТ

XXVIII. АМИНОЭФИРЫ 2-ОКСИ-4-АЛКОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Э. А. МАРКАРЯН, Е. А. АРАКЕЛЯН и Г. Х. ХОРЕНЯН

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

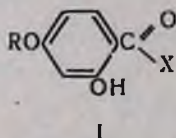
Поступило 8 XII 1971

С целью изучения действия на сердечно-сосудистую систему синтезированы некоторые аминоэфиры 2-окси-4-алкоксибензойных кислот взаимодействием хлорангидридов этих кислот с различными ω-аминоалканоллами.

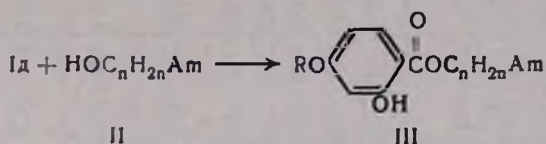
Табл. 1, библи. ссылок 8.

В продолжение исследований аминоэфиров алкоксибензойных кислот [1], нами синтезированы некоторые их производные, содержащие в ароматическом ядре помимо алкокси радикала фенольный гидроксил. Соединения подобного типа уже зарекомендовали себя как фармакологически активные вещества [2]. Для изучения изменения фармакологических свойств под влиянием свободной гидроксильной группы, находящейся вблизи от эфирного фрагмента, синтезированы аминоэфиры 2-окси-4-алкоксибензойных кислот (III). Исходным продуктом являлась β-резорциловая кислота (Ia), полученная карбоксилированием резорцина [3]. Кислота переведена в метиловый эфир (Iб) [4], который алкилировали соответствующими йодистыми алкилами до метиловых эфиров 2-окси-4-алкоксибензойных кислот (Iв) в присутствии прокаленного карбоната калия [5], что удобнее, чем описанное в литературе [6] использование алкоголята натрия.

	R	X
a	H	OH
б	H	OCH ₃
в	CH ₃ , C ₂ H ₅	OCH ₃
г	CH ₃ , C ₂ H ₅	OH
д	CH ₃ , C ₂ H ₅	Cl



Омыление эфиров (Iв) дает с хорошими выходами соответствующие 2-окси-4-алкоксибензойные кислоты (Iг), которые затем переведены в хлорангидриды (Id). Последние без перегонки, ввиду их оомоления, введены во взаимодействие с аминспиртами (II) с получением соответствующих аминоэфиров (III).



Удовлетворительные выходы достигаются при использовании избыточного количества аминоспирта. Применение стехиометрических количеств компонентов дает трудноочищаемую смесь гидрохлоридов. Были сделаны попытки синтеза аминоэфиров III непосредственным взаимодействием кислоты и аминоспирта. При этом получалась четвертичная соль, разложением которой выделена исходная кислота.

Чистота аминоэфиров проверена бумажной хроматографией. ИК спектр показал наличие фенильной гидроксильной группы (частота 3060—3220 см^{-1}).

Для фармакологических исследований из всех аминоэфиров получены растворимые в воде соли (гидрохлориды, йодметилаты и йодэтилаты). Получены также три фенолята (III, $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}=(\text{CH}_2)_3$, $\text{Am}=(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и пиперидил; III, $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}_n\text{H}_{2n}=(\text{CH}_2)_3$, $\text{Am}=\text{пирролидил}$).

Экспериментальная часть

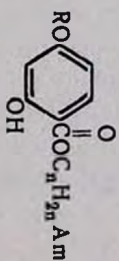
Метиловый эфир 2-окси-4-метоксибензойной кислоты. Смесь 16,8 г (0,1 моля) метилового эфира β -резорциловой кислоты, 16,6 г (0,12 моля) прокаленного карбоната калия и 21,3 г (0,15 моля) йодистого метила в 100 мл абсолютного ацетона кипятят на водяной бане в течение 6 часов. Затем отгоняют растворитель, к остатку приливают 40—60 мл воды, экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают 5%-ым раствором едкого натра и щелочной раствор обрабатывают соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившиеся кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из 70%-ного этилового спирта. Выход 14,2 г (78—79%), т. пл. 49—50° [7].

Аналогично получен метиловый эфир 2-окси-4-этоксibenзойной кислоты. Выход 82,8%, т. пл. 77—79° [4].

2-Окси-4-алкоксибензойные кислоты получены щелочным гидролизом метиловых эфиров. Выход 2-окси-4-метоксибензойной кислоты 96%, т. пл. 161—162° [7].

Выход 2-окси-4-этоксibenзойной кислоты 95,4%, т. пл. 155—156° [8].

Аминоэфиры 2-окси-4-метоксибензойной кислоты. К 0,1 моля 2-окси-4-алкоксибензойной кислоты, растворенной в 50 мл абсолютного бензола, добавляют 14,3 г (0,12 моля) хлористого тионила и нагревают на водяной бане 6 часов. Отгоняют растворитель и, прибавив 40 мл абсолютного бензола, снова отгоняют его, повторяют эту операцию 3 раза для полного удаления хлористого тионила. Оставшийся хлорангидрид растворяют в 50 мл абсолютного бензола и постепенно добавляют 0,22 моля соответствующего аминоспирта. Смесь кипятят на водяной бане 6 часов. По охлаждении осадок отфильтровывают (гидрохлорид амина-



R	C_nH_{2n}	Am	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молеку- лярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %						Т. пл. солей, °C		
								C		H		N		гидро- хлорид	йод- метилат	йод- этилат
								найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
CH_3	CH_2CH_2	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	52,2	140—142/2	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$	1,1477	1,5366	60,32	60,13	7,31	7,16	5,91	5,85	176—178	194—196	170—171
.	CH_2CH_2	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	52,0	146—147/2	$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_4$	1,1114	1,5282	63,03	62,90	8,15	7,91	5,35	5,23	165—166	149—150	154—155
.	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	58,0	169—171/2	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_4$	1,1120	1,5328	61,41	61,65	7,39	7,56	5,37	5,50	161—162	182—183	126—127
.	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	52,4	187—189/2	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_4$	1,0882	1,5069	64,21	64,03	8,10	8,24	4,73	4,97	124—124	130—131	164—165
.	CH_2CH_2	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	53,7	182—184/1	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_3$	1,1899	1,5172	60,07	59,84	6,93	6,80	5,13	4,97	175—177	153—154	141—142
.	CH_2CH_2	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	52,1	172—174/2	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_4$	1,1289	1,5022	64,61	64,49	7,83	7,58	5,32	5,01	178—180	148—150	135—136
.	CH_2CH_2	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	51,7	177—178/2	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_4$	1,1591	1,5442	67,25	67,45	7,91	7,68	5,72	5,61	163—164	159—160	145—146
.	$\text{CH}-\text{CHCH}_2$	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	59,8	190—192/1	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$	1,1386	1,5282	66,15	65,93	8,45	8,79	4,91	4,52	181—182	188—190	114—115
.	CHCH_2CH_2	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	52,8	160—162/1	$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_4$	1,0878	1,5168	64,91	65,06	8,73	8,52	4,89	4,74	124—125	135—136	—

1	2	3	4	5	6
C_2H_5	CH_2CH_2	$N(CH_3)_2$	56,0	171—173/1	$C_{13}H_{19}NO_4$
.	CH_2CH_2	$N(C_2H_5)_2$	52,8	179—180/1	$C_{15}H_{23}NO_4$
.	$CH_2CH_2CH_2$	$N(CH_3)_2$	59,8	167—168/1	$C_{14}H_{21}NO_4$
.	$CH_2CH_2CH_2$	$N(C_2H_5)_2$	57,5	191—193/1	$C_{16}H_{25}NO_4$
.	CH_2CH_2		53,2	189—190/2	$C_{15}H_{21}NO_5$
.	CH_2CH_2		55,6	182—183,2	$C_{16}H_{23}NO_5$
.	CH_2CH_2		55,5	191—193/2	$C_{15}H_{21}NO_4$
.	$\begin{array}{c} CH-CHCH_2 \\ \quad \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	$N(C_2H_5)_2$	54,5	171—173/2	$C_{18}H_{29}NO_4$
.	$\begin{array}{c} CHCH_2CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	$N(C_2H_5)_2$	52,5	172—173/1	$C_{17}H_{27}NO_4$

* При стоянии кристаллизуется, т. пл. 47—48°.

Продолжение таблицы

7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1,1084	1,5182	65,97	65,79	8,30	8,07	5,95	5,90	174—175	167—168	154—155
1,0828	1,5249	64,31	64,03	8,50	8,24	5,71	5,98	166—167	145—146	—
1,1044	1,5258	63,09	62,90	7,78	7,92	5,44	5,23	129—130	151—152	112—114
1,0449	1,5030	65,38	65,06	8,74	8,52	4,81	4,66	123—125	147—149	160—161
*	—	61,21	61,00	7,28	7,16	4,90	4,77	153—154	—	—
1,1454	1,5402	65,79	65,52	8,02	7,90	4,90	4,77	184—186	168—170	—
1,1300	1,5285	64,61	64,49	7,71	7,57	5,23	5,01	148—150	144—145	161—162
1,0448	1,5042	66,79	66,84	8,87	9,03	4,12	4,33	107—108	—	—
1,0594	1,4980	65,78	65,99	8,67	8,79	4,29	4,53	109—110	123—124	129—130

спирта). Из фильтрата отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме (см. табл.).

Гидрохлориды получают смешением эфирных растворов аминоксифира и хлористого водорода при 2—0°. Йодаклаты получают при комнатной температуре.

Фенолят β-пирролидиноэтилового эфира 2-окси-4-этоксibenзойной кислоты получен смешиванием стехиометрических спиртовых растворов аминоксифира и гидроокиси натрия. Образующийся осадок соли отфильтровывают, промывают эфиром. Выход 83%, т. пл. выше 300°. Найдено %: Na 7,63. $C_{13}H_{20}NO_4Na$. Вычислено %: Na 7,71.

Аналогично получены фенолят β-пиперидиноэтилового эфира 2-окси-4-метоксibenзойной кислоты (выход 80%, т. пл. выше 300°. Найдено %: Na 7,80. $C_{13}H_{20}NO_4Na$. Вычислено %: Na 7,71) и фенолят диэтиламиноэтилового эфира 2-окси-4-метоксibenзойной кислоты (выход 81%, т. пл. выше 300°. Найдено %: Na 7,73. $C_{14}H_{21}NONa$. Вычислено %: Na 7,98).

ՖԵՆՈԼԱԲՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅԱԼՆԵՐ

XXVIII. 2-ՕՔՍԻ-4-ԱԼԿՕՔՍԻԲԵՆՉՈՅԱԿԱՆ ԲՈՒՆԵՐԻ ԱՄԱՆՅԱԼՆԵՐ

Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ, Յ. Ա. ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ ԵՎ Գ. Հ. ԽՈՐԵՆԻԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Շարունակելով նախկինում մեր սինթետիկ ալկոքսիբենչոյական թթուների մի շարք ամինաէսթերների կենսաքիմիական ակտիվության ուսումնասիրությունը և ցանկանալով պարզել բենչոլի օդակում ալկոքսի խմրից բացի ֆենոլային հիդրօքսիլ խումբ պարունակող միացությունների ազդեցությունը սրտանոթային սխտեմի վրա, համապատասխան թթուների քլորանհիդրիդների և ամինաալկոհոլների փոխազդմամբ սինթեզել ենք 2-օքսի-4-ալկոքսիբենչոյական թթուների դիալկիլամինաէթանոլային, β-հետերոցիկլիկ տեղակալված էթանոլային, դիալկիլամինապրոպանոլային, α,β-դիմեթիլ-γ-դիալկիլամինապրոպանոլային և γ-(էթիլ-γ-դիալկիլամինապրոպանոլային էսթերներ, Այս էսթերներից ստացել ենք շրում լուծելի աղեր (հիդրօքլորիդներ, յոդմեթիլատներ և յոդէթիլատներ), որոնք ենթարկվում են ֆարմակոլոգիական ուսումնասիրության:

PHENOLIC ACID DERIVATIVES

XXVIII. AMIHOESTERS OF 2-OXY-4-ALKOXYBENZOIC ACIDS

E. A. MARKARIAN, Y. A. ARAKELIAN and G. Kh. KHORENIAN

By the interaction of acid chlorides with different ω-aminoalcohols a number aminoesters of 2-oxy-4-alkoxybenzoic acids have been prepared with the purpous to study their influence on the cardio-vascular system.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. А. Хоренян, Р. А. Алексанян, Н. О. Степанян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 193 (1965).
2. E. Fourneau, J. Matti, J. Pharm. Chim., 18, 247 (1933); [C. A., 27, 5893 (1933)]; A. Bonati, C. Clerici, Farmaco (Pavia), Ed. sci., 14, 81 (1959); [C. A., 54, 393 (1960)].
3. Препаративная органическая химия, ГХИ, М., 1959, стр. 330.
4. R. Robinson, R. C. Shah, J. Chem. Soc., 1934, 1491.
5. F. P. Doyle, K. Hardy, J. H. C. Naylor, M. J. Soubal, E. R. Stove, H. R. J. Waddington, J. Chem. Soc., 1962, 1453.
6. J. Gootjes, A. J. Zwart Voorstulj, W. Th. Nauta, J. Microbiol. Serol., 19, 237 (1953); [C. A., 47, 11538 (1953)].
7. N. Manthner, J. pr. Chem., 159, 36 (1941); [C. A., 36, 5799 (1942)].
8. R. Kuhn, F. Zilliken, H. Trischmann, Chem. Ber., 83, 304 (1950).

СИНТЕЗ МНОГОЯДЕРНЫХ КЕТОНОВ

ХИ. 2-МЕТИЛ-1'-КЕТО-3',4'-ДИГИДРОСПИРО[(Δ²-ЦИКЛО-ГЕКСЕН-1,2'(1'Н)]НАФТАЛИН

А. П. БОЯХЧЯН, Л. Л. ОГАНЕСЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 8 XII 1971

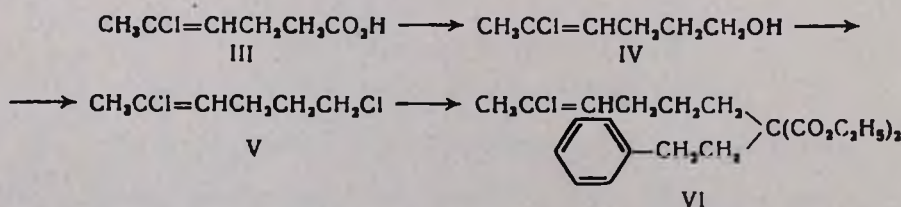
Исследован продукт сернокислотного гидролиза и двойной последовательной циклизации α-(5-хлор-4-гексен-1-ил)-γ-фенилмасляной кислоты, оказавшийся 2-метил-1'-кето-3',4'-дигидроспиро[(Δ²-циклогексен-1,2'(1'Н)]нафталином.

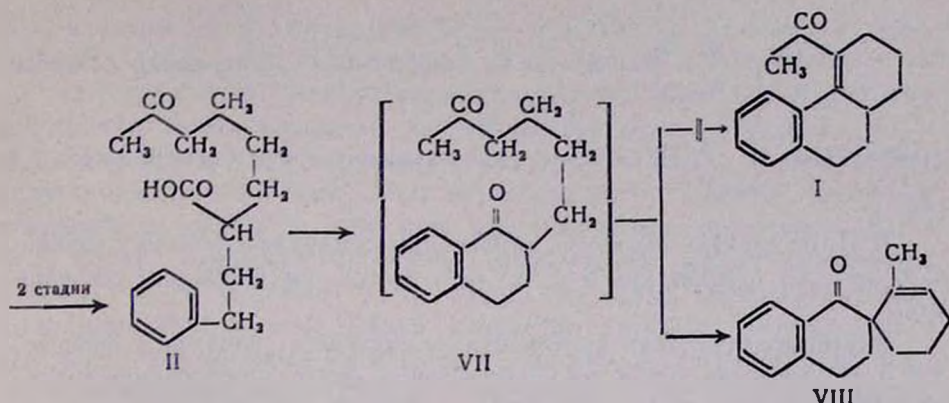
Рис. 1, библи. ссылок 4.

Описываемый синтез был предпринят с целью получения 4-ацетил-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена (I), необходимого в качестве исходного вещества для приготовления некоторых аминопроизводных феноантренового ряда.

Построение ацетил-циклогексенового фрагмента предполагалось осуществить с помощью открытой Киппингом и Перкиным реакции внутримолекулярной кротоновой конденсации 1,7-дикетонов [1]. Это превращение является заключительной стадией в реакции сернокислотного гидролиза и двойной последовательной циклизации α-(5-хлор-4-гексен-1-ил)-γ-фенилмасляной кислоты (II).

Исходным веществом в синтезе кислоты II служила описанная Вихтерле [2] γ-хлоркротилуксусная кислота (III). Восстановлением этой кислоты алюмогидридом лития получен 5-хлор-4-гексен-1-ол (IV), который действием хлористого тионила переведен в 1,5-дихлор-4-гексен (V). Взаимодействием дихлорида V с (β-фенилэтил) малоновым эфиром с последующим омылением и декарбоксилированием получена α-(5-хлор-4-гексен-1-ил)-γ-фенилмасляная кислота (II).





Киплинг и Перкин показали [3], что 3,7-диэтилнонандион-2,8, являющийся 1,7-дикетоном, замещенным в положениях 2 и 6, не подвергается внутримолекулярной кротоновой конденсации. Поэтому мы сочли исключенной возможность образования соединения строения VIII при серно-кислотном гидролизе и циклизации кислоты II. Продукт этой реакции имел элементный состав соединений I и VIII, но свойства его не соответствовали формуле I.

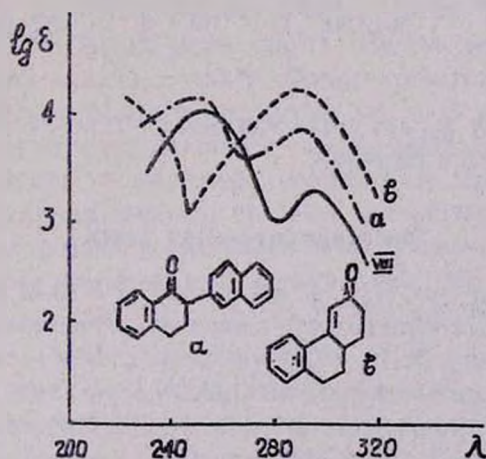
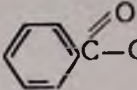
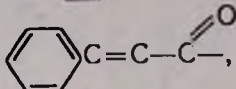


Рис. УФ спектры: а) 2-(β-нафтил)-α-тетралона [4]; б) 3-кето-1,2,3,9,10,10а-гексагидрофенантрена и соединения VIII, снятые в спиртовых растворах.

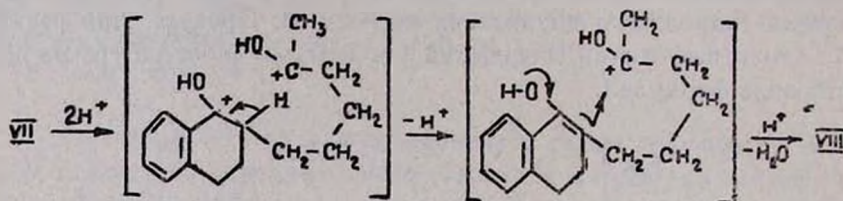
Несмотря на наличие в ИК спектре полосы поглощения карбонильной группы при 1659 см^{-1} , вещество не давало кетонных реакций. Инертность карбонильной группы более соответствует строению VIII, в котором оба α-положения ополна замещены.

В УФ спектре полученного соединения имеются максимумы поглощения при 250 и 297 и минимум при 273 мμ , что указывает на нали-

чие хромофора , имеющегося в соединении а, но не хромоформа , содержащегося в соединениях б и I (рис.).

В ПМР спектре продукта циклизации обнаружен сигнал олефинового протона (дублет при 5 м. д.), что также подтверждает строение VIII.

Внутримолекулярная кротоновая конденсация дикетониров происходит с энолизацией одной из карбонильных групп. Образование сопряженной системы связей является, как известно, движущей силой энолизации. Поэтому в промежуточном дикетоне VII энолизации будет подвергаться преимущественно карбонильная группа тетралонового кольца, чем и должно быть объяснено образование кетона строения VIII.



Этот результат делает желательным повторение упомянутой выше работы [3] Киппинга и Перкина.

Экспериментальная часть

5-Хлор-4-гексен-1-ол (IV). К раствору 9,12 г (0,24 моля) алюмогидрида лития в 250 мл абсолютного эфира при перемешивании постепенно прибавлен раствор 36,6 г (0,24 моля) γ-хлоркротилуксусной кислоты в 100 мл того же растворителя. Смесь нагревалась на водяной бане 5 часов, затем была разложена в 20 мл воды. Образовавшийся осадок отфильтрован, промыт на фильтре несколько раз эфиром, эфирные вытяжки промыты разбавленным раствором соды, затем водой и высушены над сернистым натрием. Масло, оставшееся после отгонки растворителя, перегнано в вакууме. Получено 26,4 г (79,7%) 5-хлор-4-гексенилового спирта с т. кип. 90—95°/5 мм; n_D^{20} 1,3285; d_4^{20} 0,7765; M_R найдено 35,21, вычислено 35,83. Найдено %: С 54,00; Н 8,27; Cl 25,96. $C_6H_{11}OCl$. Вычислено %: С 53,53; Н 8,14; Cl 26,38.

1,5-Дихлоргексен-4 (V). К 150 г (1,26 моля) хлористого тионила при перемешивании в течение 2 часов прибавлено 56,6 г (0,42 моля) спирта IV. Смесь кипятилась 3 часа, затем избыток хлористого тионила удален, а остаток перегнан в вакууме. Получено 43,5 г (69%) 1,5-дихлоргексена-4, с т. кип. 62—67°/5 мм; n_D^{20} 1,4359; d_4^{20} 1,0836;

MR_D найдено 36,84, вычислено 37,44. Найдено %: С 47,53; Н 6,80; Cl 46,28. $C_8H_{10}Cl_2$. Вычислено %: С 47,05; Н 6,53; Cl 46,40.

(β -Фенилэтил)-5-хлоргексенилмалоновый эфир (VI). К раствору алкоголята, приготовленному из 120 мл абсолютного спирта и 6,9 г (0,3 г-ат) натрия, при перемешивании прилито 79,2 г (0,3 моля) фенилэтилмалонового эфира. Смесь оставлена на $\frac{1}{2}$ часа при комнатной температуре, затем к ней при перемешивании прикапано 48,9 г (0,32 моля) 1,5-дихлоргексена-4. Реакционная масса нагревалась 6 часов, затем большая часть спирта отогнана, прибавлена вода до полного растворения осадка хлористого натрия, раствор слегка подкислен, маслянистый слой отделен, водный—экстрагирован эфиром, эфирные вытяжки присоединены к основному слою, промыты водой и высушены сернистым натрием. Масло, оставшееся после отгонки эфира, перегнано в вакууме. Получено 39,3 г (30,8%) вещества с т. кип. $205-215^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,4882; d_4^{20} 1,0622; MR_D найдено 103,36, вычислено 103,92. Найдено %: С 66,84; Н 7,43; Cl 9,96. $C_{21}H_{22}O_4Cl$. Вычислено %: С 66,22; Н 7,62; Cl 9,33.

α -(5-Хлор-4-гексен-1-ил)- γ -фенилмасляная кислота (II). Раствор 18 г (0,047 моля) эфира VI в 50 мл этилового спирта прибавлен к раствору 6 г (0,15 моля) едкого натра в 100 мл того же растворителя. Смесь нагревалась на водяной бане 5 часов, затем прибавлена вода (80 мл) и отогнана большая часть спирта. Вновь добавлена вода до полного растворения осадка, водный раствор промыт эфиром для удаления неомылившегося эфира и подкислен соляной кислотой до кислой реакции по конго. Выделившееся масло экстрагировано эфиром, экстракт промыт водой и высушен сернистым натрием. (β -Фенилэтил)-5-хлор-4-гексенилмалоновая кислота, оставшаяся после отгонки эфира, декарбоксилирована нагреванием и α -(5-хлор-4-гексенил)- γ -фенилмасляная кислота перегнана в вакууме при $190-200^\circ/2$ мм. Получено 9 г (69,0%) вещества; n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,0494; MR_D найдено 79,07, вычислено 78,42. Найдено %: С 68,50, Н 7,28; Cl 12,30. $C_{16}H_{21}O_2Cl$. Вычислено %: С 68,44; Н 7,48; Cl 12,65.

2-Метил-1'-кето-3',4'-дигидроспиро[(Δ^3 -циклогексен-1,2'(1'Н))-нафталин (VIII)]. К 6,3 г (0,0224 моля) α -(5-хлор-4-гексенил)- γ -фенилмасляной кислоты при охлаждении водой и помешивании прилито 30 мл серной кислоты уд. веса 1,80. Смесь оставлена при комнатной температуре на 24 часа, затем слита в ледяную воду. Осевшие кристаллы отфильтрованы, промыты на фильтре водой, разбавленным раствором соды и снова водой. Получено 2 г ($\sim 40\%$) сырого продукта. Очищенное перекристаллизацией из петролейного эфира вещество плавилось при 135° . ИС-хроматография (окись алюминия, хлороформ—спирт, 9:1) R_f 0,87. Найдено %: С 84,55; Н 7,46. $C_{16}H_{18}O$. Вычислено %: С 84,95; Н 7,96. УФ спектр: λ max 250 $m\mu$ ($lg \epsilon$ 4,03), 297 $m\mu$ ($lg \epsilon$ 3,27) λ min 273 $m\mu$ ($lg \epsilon$ 3,01). ИК спектр: ν 1598 (бензольное ядро), 1654 (C = C), 1659 cm^{-1} (C = O). ПМР спектр: δ 1,5 м. д. дуб-

лет, J 8 гц (3 протона CH_2 -группы при С-2), 1,7—3,6 м. д. (10 протонов CH_2 -групп, С-4, 5,6,3',4'), 5 м. д., дублет, J 8 гц (1 протон олефиновый при С-3), 7,3—8,0 м. д. (4 протона ароматического ядра).

ԲԱԶՄԱԿՈՐԻՉ ԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

XII. 2-ՄԵԹԻԼ-1'-ԿԵՏՈ-3',4'-ԴԻԶԻԴՐՈՍՊԻՐՈ[(Δ^2 -ՑԻԿԼՈՂԵԽՏԵՆ-1,2' (1'H))] ՆԱՎԹԱԼԵՆ

Ա. Փ. ԲՈՅԱԽՉՅԱՆ, Լ. Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ ԵՎ Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

4-ադենտիլ-1,2,3,9,10a-հեքսահիդրոֆենանտրենն ստանալու նպատակով α -(5-քլոր-4-հեքսեն-1-իլ)- γ -ֆենիլպրապաթթուն հեթարկվել է ծծմբաթթվական հիդրոլիզի և կրկնակի ցիկլացման: Ստացված նյութի ՈւՄ-, ԻԿ- և ՄՄԻ-սպեկտրների ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ այն ունի 2-մեթիլ-1'-կետո-3',4'-դիհիդրոսպիրո-[(Δ^2 -ցիկլոհեքսեն-1,2' (1'H))] նավթալենի կառուցվածք:

SYNTHESIS OF POLYNUCLEAR KETONES

XII. 2-METHYL-1'-KETO-3',4'-DIHYDROSPIRO[(Δ^2 -CYCLOHEXEN-1,2' (1'H)-NAPHTHALENE

A. P. BOYAKHCHIAN, L. L. OGHANESSIAN and G. T. TATEVOSIAN

It has been established that sulphuric acid hydrolysis and double successive cyclization of α -(5-chloro-4-hexen-1-yl)- γ -phenylbutyric acid results in the formation of 2-methyl-1'-keto-3',4'-dihydrospiro[(Δ^2 -cyclohexen-1,2' (1'H)-naphthalene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. S. Kipping, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 55, 330 (1889).
2. O. Wichterle, Chem. Listy, 37, 180 (1943); [C. A., 39, 1841 (1945)].
3. F. S. Kipping, W. H. Perkin, J. Chem. Soc., 57, 29 (1891).
4. A. T. Nielsen, J. Org. Chem., 22, 1539 (1957); O. H. Wheedler, J. Am. Chem. Soc. 78, 3216 (1956).

УДК 547.812+547.818+547.824

С-АЛКИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЕНАМИНОВ

С. А. ВАРТАНЯН и Э. А. АБГАРЯН

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

Поступило 30 VI 1971

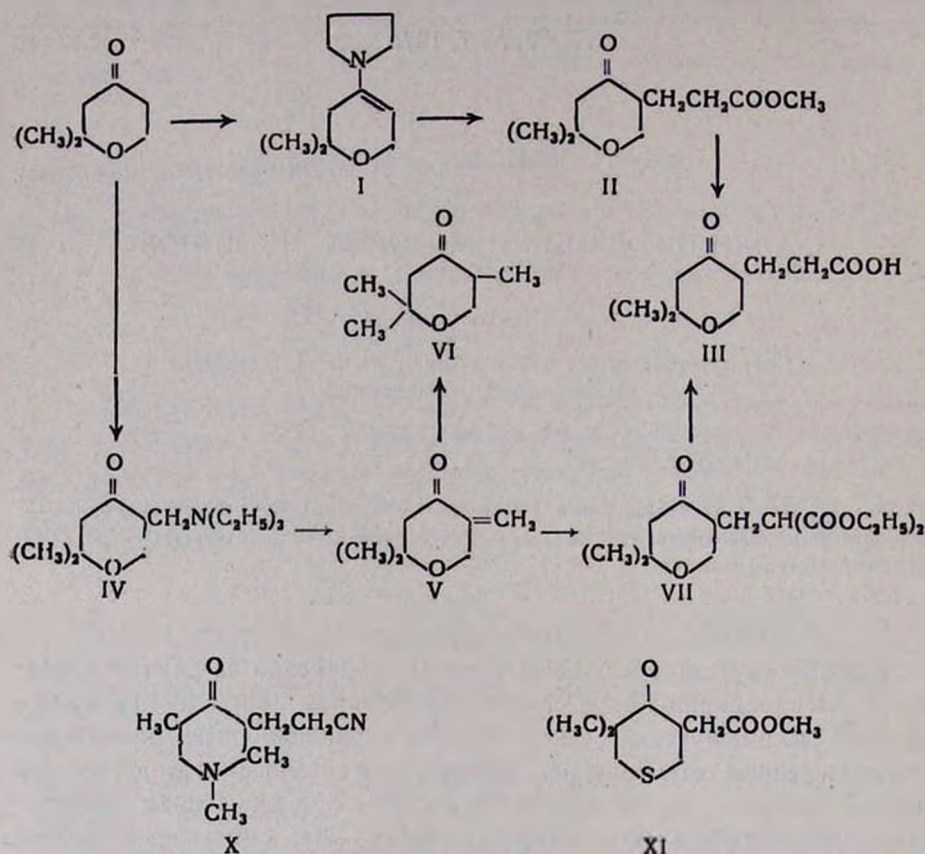
Синтезированы пирролидиновые енамины 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она, 2,2-диметилтетрагидротпиран-4-она и 1,2,5-триметилпиперидона-4 и осуществлено С-алкилирование этих енаминов.

Библ. ссылок 3.

С целью синтеза новых нейротропных соединений из ряда замещенных тетрагидропиран-4-онов, тетрагидротпиран-4-онов и 4-пиперидонов нами были получены соответствующие пирролидиновые енамины вышеперечисленных гетероциклов. Показано, что енамин I вступает в реакцию с метиловым эфиром акриловой кислоты с образованием 2,2-диметил-5-карбметоксиэтилтетрагидропиран-4-она (II). Омылением последнего получена кислота III, строение которой доказано с помощью встречного синтеза. Из 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она по реакции Манниха получен аминокетон IV. Расщеплением его синтезирован 2,2-диметил-5-метилтетрагидропиран-4-он (V) [1], гидрирование которого привело к получению известного 2,2,5-триметилтетрагидропиран-4-она (VI) [2,3]. С помощью малонового синтеза из неопределенного кетона V получен эфир VII, гидролизом которого и декарбоксилированием образовавшейся дикарбоновой кислоты получена кислота III [1], оказавшаяся идентичной с кислотой, полученной гидролизом эфира II.

Показано также, что пирролидиновый енамин 1,2,5-триметилпиперидона-4 (IX) подвергается цианэтилированию с образованием 1,2,5-триметил-3-цианэтил-пиперидона (X).

Пирролидиновый енамин 2,2-диметилтетрагидротпиран-4-она (VIII) с метиловым эфиром бромуксусной кислоты дает 2,2-диметил-5-карбметоксиметилтетрагидротпиран-4-он (XI).



Экспериментальная часть

По методу Герра и Хейла [4] получены пирролидиновые енамины 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она, 2,2-диметилтетрагидротиюпиран-4-она и 1,2,5-триметилпиперидона-4.

Пирролидиновый енамин 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (I), выход 78,6%, т. кип. 118—120°/11 мм; n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 0,9928; MR_D найдено 56,25, вычислено 53,71. Найдено %: С 72,49; Н 10,82; N 8,10. $C_{11}H_{19}O$. Вычислено %: С 72,93; Н 10,50; N 7,73.

Пирролидиновый енамин 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она (VIII), выход 60,9%; т. кип. 105°/2 мм; т. пл. 44—45°; Найдено %: N 7,41. $C_{11}H_{19}$. Вычислено %: N 7,10.

Пирролидиновый енамин 1,2,5-триметилпиперидона-4 (IX), выход 56,2%, т. кип. 123—125°/12 мм; n_D^{20} 1,5099; d_4^{20} 0,9479; MR_D найдено 61,30, вычислено 60,63. Найдено %: N 14,15. $C_{12}H_{23}N_2$. Вычислено %: N 14,58.

2,2-Диметил-5-карбметоксизтилтетрагидропиран-4-он (II). Смесь 32,7 г (0,18 моля) пирролидинового енамина 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она и 23,3 г (0,28 моля) метилового эфира акриловой кислоты в

50 мл сухого метанола нагревают при 65° в течение 3 часов, добавляют 25 мл воды и продолжают нагревание при этой температуре еще 2 часа. Затем удаляют часть растворителя (около 40 мл) добавляют 15 мл конц. соляной кислоты, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над сернистым магнием. После удаления эфира и перегонки остатка в вакууме получают 16 г (43%) 2,2-диметил-5-карбметоксиэтилтетрагидропиранона-4 с т. кип. 103°/2 мм; n_D^{20} 1,4611; d_4^{20} 1,0902; MR_D найдено 53,94, вычислено 54,11. Найдено %: С 61,89; Н 8,6. $C_{11}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 62,07, Н 8,87.

2,2-Диметил-5-карбоксиилтетрагидропиран-4-он (III). Смесь 5,2 г 2,2-диметил-5-карбметоксиэтилтетрагидропиран-4-она, 1,4 г едкого натра и 10 мл 90%-ного метанола нагревают на водяной бане при 60° 1,5 часа и оставляют на ночь при комнатной температуре. После удаления метанола остаток подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат хлористым кальцием. После отгонки эфира остается светло-коричневая вязкая жидкость, которая на следующий день закристаллизовывается. После растворения в сухом эфире и осаждения гексаном получают 2,5 г (55,4%) белых кристаллов с т. пл. 82—83° (лит. 82—84° [1]).

2,2-Диметил-5-карбметоксиметилтетрагидропиран-4-он (IX). Смесь 8,7 г (0,044 моля) пирролидинового енамина 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она, 10 мл сухого метанола и 7,5 г (0,049 моля) метилового эфира бромуксусной кислоты нагревают до 65° и перемешивают при этой температуре 4 часа. Затем добавляют 7,5 мл воды и нагревают еще 2 часа. После отгонки метанола добавляют еще 7,5 мл воды и, если среда не кислая, подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат над сернистым магнием. После отгонки эфира и перегонки остатка получают 5,2 г (53,3%) 2,2-диметил-5-карбметоксиметилтетрагидропиран-4-она с т. кип. 102—104°/2 мм; n_D^{20} 1,4968; d_4^{20} 1,1465. MR_D вычислено 55,82, найдено 52,19. Найдено %: С 56,53; Н 7,76; S 13,30. $C_{10}H_{16}O_2S$. Вычислено %: С 55,5; Н 7,46; S 14,79.

1,2,5-Триметил-3-цианоэтилпиперидон-4 (VIII). Смесь 29 г (0,15 моля) пирролидинового енамина 1,2,5-триметилпиперидона, 35 мл сухого метанола и 8,5 г (0,16 моля) акрилонитрила нагревают на водяной бане при 65° и перемешивании 4 часа. Затем добавляют 10 г уксусной кислоты в 20 мл воды, продолжают перемешивание при 65° еще 2 часа, удаляют растворитель, нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат сернистым магнием. После удаления эфира и перегонки остатка получают 12,3 г (42,4%) 1,2,5-триметил-3-цианоэтилпиперидона-4 с т. кип. 118—122°/2 мм; n_D^{20} 1,4806; d_4^{20} 1,022; MR_D найдено 53,98, вычислено 54,57. Найдено %: С 68,44; Н 8,68; N 14,18. $C_{11}H_{18}N_2O$. Вычислено %: С 68,04; Н 9,27; N 14,43.

2,2,5-Триметилтетрагидропиран-4-он (VI). 8 г (0,057 моля) 2,2-диметил-5-метилтетрагидропиран-4-она гидрируют в 20 мл абсолютного этанола в присутствии платинового катализатора в течение 28 часов. После

фильтрования смеси и удаления этанола остаток перегоняют при 680 мм. Получают 2,5 г (30,9%) 2,2,5-триметилтетрагидропиран-4-она с т. кип. 190—194°/680 мм; n_D^{20} 1,4450. Семикарбазон плавится при 155—156° (лит. 153—154° [2]); 2,4-динитрофенилгидразон плавится при 145—147° (лит. 149—150° [3]).

ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ C-ԱԼԿԻԼՈՒՄ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ ԵՎ Է. Ա. ԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ստացված են 1,2,5-տրիմեթիլպիրիդոն-4-ի, 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ի, և 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ի պիրոլիդինային ենամինները։ Ցույց է տրված, որ 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրան-4-ի պիրոլիդինային ենամինը ռեակցիայի մեջ է մտնում ալկիլաթթվի մեթիլային էսթերի հետ, առաջացնելով 2,2-դիմեթիլ-5-կարբամեթոքսիէթիլտետրահիդրոպիրան-4, որի հիդրոլիզով ստացված է համապատասխան թթուն։ Վերջինիս կառուցվածքն ապացուցված է հանդիպակաց սինթեզով։ 2,2-դիմեթիլ տետրահիդրոպիրան-4-ի պիրոլիդինային ենամինի և բրոմբացախաթթվի մեթիլային էսթերի փոխազդմամբ ստացված է 2,2-դիմեթիլ-5-կարբամեթոքսիէթիլտետրահիդրոպիրան-4։

1,2,5-տրիմեթիլպիրիդոն-4-ի պիրոլիդինային ենամինի և ալկիլանիտ-րիլի փոխազդմամբ ստացված է 1,2,5-տրիմեթիլ-3-ցիանէթիլպիրիդոն-4։

C-ALKYLATION OF SOME ENAMINES

S. H. VARTANIAN and E. A. ABGARIAN

By the interaction of pyrrolidine with 2,2-dimethyltetrahydropyran-4-one, 2,2-dimethyltetrahydrothiopyran-4-one and 1,2,5-trimethylpiperidone-4-corresponding enamines have been prepared and subjected to C-alkylation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, Р. А. Акопян, Ш. Л. Шахбатьян, М. Р. Бархударян, Арм. хим. ж. в печати.
2. И. Н. Назаров, С. С. Бахмутская, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 205.
3. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, А. С. Нораян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 391 (1963).
4. М. Е. Heer. F. W. Heyl, J. Am. Chem. Soc., 74, 3627 (1952).

СИНТЕЗ ПЕСТИЦИДОВ

2-ХЛОР-4-(α -МЕТИЛ- β -АЦИЛГИДРАЗИНО)-6-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)АМИНО- СИММ-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН и Н. Х. ХАЧАТРЯН

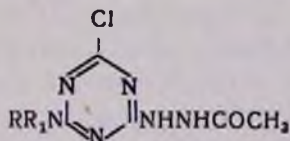
Армянский сельскохозяйственный институт (Ереван)

Поступило 1 XI 1971

2-Хлор-4-(β -ацилгидразино)-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазины под действием метилата калия или натрия образуют 2-хлор-4-(α -металл- β -ацилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины, метилированием которых йодистым метилом или диметилсульфатом синтезированы 2-хлор-4-(α -метил- β -ацилгидразино)-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазины. Стросние полученных соединений подтверждено их встречным синтезом.

Табл. 2, библи. ссылок 5

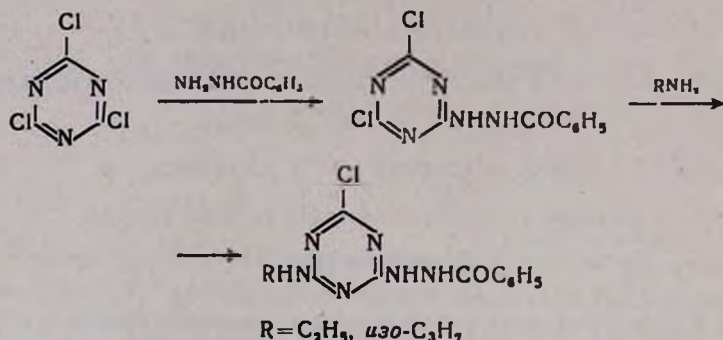
В предыдущем сообщении [1] в качестве возможных гербицидов были описаны 2-хлор-4-(β -ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины с общей формулой:



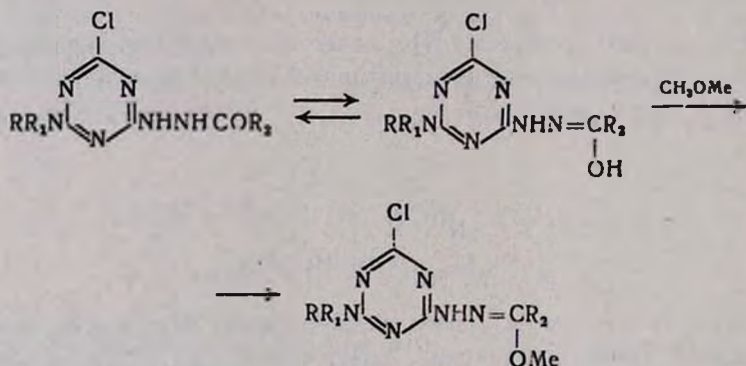
В ряду гербицидов на основе симм-триазина определенный интерес представляют также соединения, содержащие во втором положении вместо атома хлора метоксигруппу, наличие которой, по данным литературы, обеспечивает высокую селективность гербицидных препаратов. Так, например, препарат атратон на основе 2-метокси-4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазина предложен для применения в качестве избирательного гербицида на льне, хлопчатнике, мелких злаках и бобах [2]. Исходя из этого, было интересно осуществить замену атома хлора указанных соединений на метоксигруппу и изучить полученные при этом 2-метокси-4-(β -ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины.

Обычно такие соединения получают взаимодействием метилата натрия с хлоропроизводными симм-триазина [3]. Однако, наши опыты показали, что в аналогичных условиях 2-хлор-4-(β -ацетилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины реагируют иначе, и вместо ожидаемых метоксипроизводных превращаются в соли щелочных металлов.

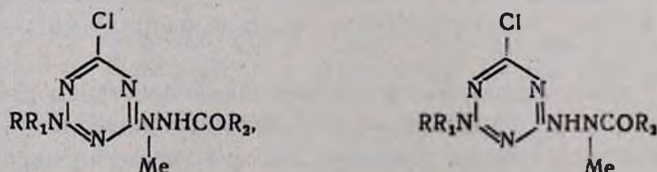
Полученные соли при растворении в воде образуют прозрачный раствор, который, однако, при стоянии постепенно мутнеет и спустя 2—4 часа количественно выделяет исходное вещество. Аналогичные соли были получены из 2-хлор-4-(β-бензоилгидразино)-6-алкиламино-симм-триазинов, синтезированных по следующей схеме:



С учетом наличия подвижного атома водорода в β-положении гидразиновой группы исходных соединений, можно было полагать, что они подобно амидам кислот, реагируя в таутомерной иминокислотной форме, образуют соответствующие О-металл-производные:

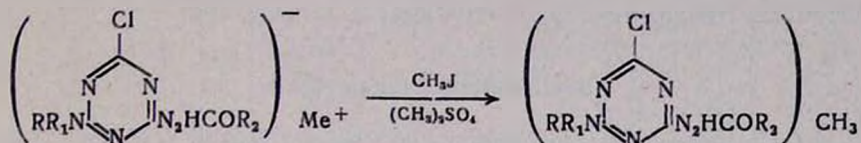


Однако, вероятность образования солей такого строения была опровергнута данными ИК спектроскопии, свидетельствующими о полосах поглощения, характерных для амидного карбинола и NH-группы ($\nu_{\text{сони}}$ 1603, ν_{NH} 3280 см^{-1} , соответственно). Следовательно, полученные соли представляют собой N-металлпроизводные, истинное строение которых соответствует одной из нижеуказанных формул:

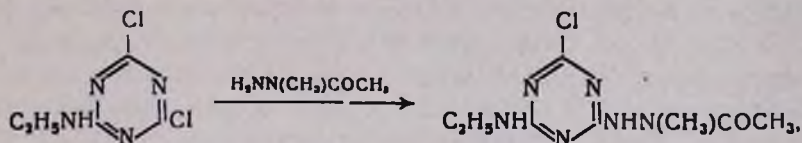


$\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; \text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7; \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5; \text{Me} = \text{Na}, \text{K}.$

С целью точного установления месторасположения атома металла в полученных солях изучалась возможность их алкилирования. Было показано, что указанные соединения под действием йодистого метила или диметилсульфата легко метилируются с образованием соответствующих метилпроизводных.



Для определения строения полученных соединений, нам необходимо было получить изомерные метилгидразинопроизводные *симм*-триазина, тем более, что по данным литературы [4] в зависимости от условий алкилирования, ацилгидразины образуют или α - или β -алкилпроизводные. Специально для этой цели, взаимодействием 2,4-дихлор-6-этиламино-*симм*-триазина с 1-метил- β -ацетилгидразином был получен 2-хлор-4-(β -метил- β -ацетилгидразино)-6-этиламино-*симм*-триазин:

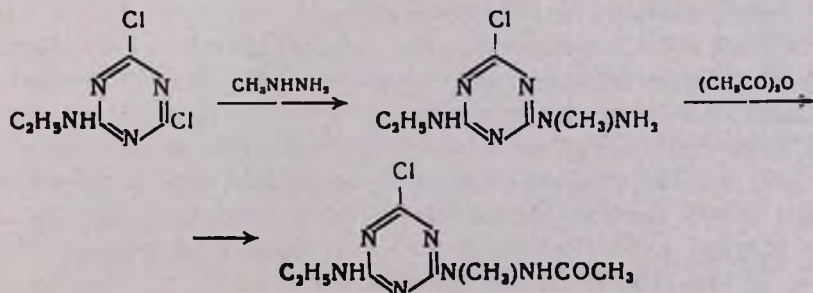


который, однако, оказался не идентичным с продуктом метилирования N-металлпроизводного 2-хлор-4-(β -ацетилгидразино)-6-этиламино-*симм*-триазина.

Этот факт достаточно ясно указывает на то, что метильный радикал находится не у β -, а у α -атома азота; следовательно, полученные нами соли представляют собою 2-хлор-4-(α -металл- β -ацетилгидразино)-6-алкил-(диалкил)амино-*симм*-триазины, а продукты их метилирования—2-хлор-4-(α -метил- β -ацетилгидразино)-6-алкил-(диалкил)амино-*симм*-триазины.

К такому выводу можно было прийти также на основании следующих данных.

Оказалось, что 2,4-дихлор-6-алкиламино-*симм*-триазины под действием щелочи легко реагируют с метилгидразином, а полученные при этом продукты при ацетилировании уксусным ангидридом образуют соединения, идентичные с продуктами метилирования N-металлпроизводных:



Любопытно отметить, что в то время как 2-хлор-4-β-ацилгидразино)-6-алкил (диалкил)амино-симм-триазины при умеренных нормах расхода (4—8 кг/га) совершенно лишены гербицидных свойств, их α-метилгидразинопроизводные обладают отчетливой активностью.

Подробные результаты испытаний гербицидной активности синтезированных соединений будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

2,4-Дихлор-6-(β-бензоилгидразино)-симм-триазин. Смесь 1,84 г (0,01 моля) хлористого цианура, 15 мл ацетона и 0,7 г (0,005 моля) поташа, растворенного в 3 мл воды, охлаждают до —10° и при перемешивании порциями добавляют 1,3 г (0,01 моля) бензоилгидразина в течение 20 минут. Перемешивают еще полчаса, приливают 50 мл воды, выпавший осадок отсасывают и кипятят с бензолом. Выход 2,7 г (96,4%), т. разл. 190—91°. Найдено %: Cl 25,38; N 24,36. C₁₀H₇Cl₂N₅O. Вычислено %: Cl 25,00. N 24,64.

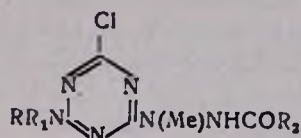
2-Хлор-4-(β-бензоилгидразино)-6-алкиламино-симм-триазины. К смеси 2,8 г (0,01 моля) 2,4-дихлор-6-(β-бензоилгидразино)-симм-триазина, 0,01 моля гидрохлорида алкиламина и 10 мл ацетона при охлаждении льдом прикапывают 0,8 г (0,02 моля) едкого натра в виде 20%-ного водного раствора. Смесь при перемешивании нагревают до 55—58° 2 часа, прибавляют 50 мл воды и выделившийся осадок отсасывают. Выход 2-хлор-4-(β-бензоилгидразино)-6-этиламино-симм-триазина 2,7 г (93%), т. разл. 209—10°. Найдено %: Cl 12,40; N 28,52. C₁₂H₁₃ClN₅O. Вычислено %: Cl 12,12; N 28,71.

Выход 2-хлор-4-(β-бензоилгидразино)-6-изопропиламино-симм-триазина 2,6 г (84%), т. разл. 186—87°. Найдено %: Cl 11,27; N 27,40. C₁₃H₁₅ClN₅O. Вычислено %: Cl 11,51. N 27,22.

2-Хлор-4-[α-калий(натрий)-β-ацилгидразино]-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. К алкоголяту, приготовленному из 0,01 г-ат калия (или натрия) и 10 мл абсолютного метанола, прибавляют 0,01 моля 2-хлор-4-(β-ацилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа и оставляют на ночь. Образовавшийся осадок отсасывают и промывают абсолютным метанолом (табл. 1).

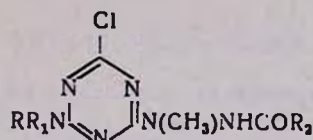
2-Хлор-4-(α-метил-β-ацилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины. К алкоголяту, приготовленному из 0,01 г-ат калия (или натрия) и 10 мл абсолютного метанола, прибавляют 0,01 моля 2-хлор-4-(β-ацилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазина. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа и отгоняют метанол досуха. Затем добавляют 5 мл диоксана, 0,02 моля йодистого метила (или 0,01 моля диметилсульфата) и нагревают при 50—85° в течение 6—8 часов. Отгоняют диоксан (около 3 мм) и по охлаждении приливают 15—20 мл ледяной воды. Выпавший осадок отсасывают и перекристаллизовывают из 50—70%-ного этанола (табл. 2).

Таблица 1



R	R ₁	R ₂	Me	Т. разл., °C	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
							N		Cl	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	C ₂ H ₅	CH ₃	K	264—265	93,2	C ₇ H ₁₀ ClN ₆ OK	31,57	31,28	13,55	13,22
CH ₃	CH ₃	CH ₃	K	219—220	92,5	C ₇ H ₁₀ ClN ₆ OK	31,18	31,28	13,60	13,22
H	изо-C ₃ H ₇	CH ₃	Na	260—263	90,4	C ₈ H ₁₂ ClN ₆ ONa	31,20	31,51	13,65	13,39
H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Na	249—250	90,5	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₆ ONa	26,37	26,69	11,12	11,49
H	изо-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	Na	231—232	93,5	C ₁₃ H ₁₄ ClN ₆ ONa	25,22	25,57	10,42	10,80

Таблица 2



R	R ₁	R ₂	Т. пл., °C	Выход, %	Молекулярная формула	Анализ, %			
						C		Cl	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	CH ₃	CH ₃	181—182	72	C ₇ H ₁₁ ClN ₆ O	36,13	36,44	15,11	15,40
H	C ₂ H ₅	CH ₃	186—188	74	C ₈ H ₁₃ ClN ₆ O	34,45	34,63	14,25	14,63
CH ₃	CH ₃	CH ₃	117—118	72	C ₈ H ₁₃ ClN ₆ O	34,90	34,63	14,48	14,63
H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	188—190	70	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₆ O	27,12	27,40	11,20	11,58
H	изо-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	120—122	73	C ₁₄ H ₁₇ ClN ₆ O	26,08	26,01	11,45	11,07
H	изо-C ₃ H ₇	CH ₃	146—148	60	C ₈ H ₁₅ ClN ₆ O	32,68	32,49	13,58	13,72

2-Хлор-4-(β-метил-β-ацилгидразино)-6-этиламино-симм-триазин. К смеси 1,9 г (0,01 моля) 2,4-дихлор-6-этиламино-симм-триазина, 3 мл диоксана и 0,7 г (0,005 моля) поташа, растворенного в 3 мл воды, при 0° прикапывают 1,0 г (0,01 моля) 1-метил-1-ацетилгидразина [5]. Смесь при перемешивании нагревают при 57—60° в течение 2 часов. Затем приливают 25 мл ледяной воды, выпавший осадок отсасывают и перекристаллизовывают из 70%-ного этанола. Выход 1,7 г (70%), т. разл. 219—20°. Найдено %: Cl 14,25; N 34,00. C₈H₁₃ClN₆O. Вычислено %: Cl 14,51; N 34,35.

2-Хлор-4-(α -метилгидразино)-6-этиламино-симм-триазин. К смеси 1,9 г (0,01 моля) 2,4-дихлор-6-этиламино-симм-триазина, 3 мл диоксана и 1,5 г (0,01 моля) метилгидразинсульфата при 0° прикапывают 1,2 г (0,03 моля) 20%-ного водного раствора едкого натра (20 мин.). Затем при перемешивании нагревают при 43—45° 2 часа, приливают 20 мл ледяной воды, выпавший осадок отсасывают и перекристаллизовывают из бензола. Выход 1,5 г (75%), т. разл. 117—118°. Найдено %: Cl 17,03; N 41,61. $C_8H_{11}ClN_6$. Вычислено %: Cl 17,45; N 41,27.

Ацетилирование 2-хлор-4-(α -метилгидразино)-6-этиламино-симм-триазина. К смеси 2,0 г (0,01 моля) 2-хлор-4-(α -метилгидразино)-6-этиламино-симм-триазина и 5 мл диоксана прикапывают (10 мин.) 1,0 г (0,01 моля) уксусного ангидрида. Смесь при перемешивании нагревают при 70° в течение часа. Приливают 25 мл воды, выпавший осадок отсасывают и перекристаллизовывают из 70%-ного этанола. Выход 1,8 г (75%), т. пл. 186—188°. Температура плавления смешанной пробы полученного образца с продуктом метилирования N-металлпроизводного 2-хлор-4-(β -ацетилгидразино)-6-этиламино-симм-триазина, депрессии не дает.

ՊԵՍՏԻՑԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

2-ՔԼՈՐ-4-(α -ՄԵԹԻԼ- β -ԱՑԻԼԻԴՐԱԶԻՆԱ)-6-ԱԿԻԼ(ԴԻԱԿԻԼ)-ԱՄԻՆՈ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ ԵՎ Ն. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. ի. մ.

Հաստատված է, որ 2-քլոր-4-(β -ացիլհիդրազինա)-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները փոխադրելով մատրիումի կամ կալիումի մեթիլատի հետ, առաջացնում են 2-քլոր-4-(α -մետալ- β -ացիլհիդրազինա)-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ, Մեթիլի լոգիզմով կամ դիմեթիլսուլֆատով դրանց մեթիլումով սինթեզված են 2-քլոր-4-(α -մեթիլ- β -ացիլհիդրազինա)-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազիններ, Ստացված միացությունների կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակաց սինթեզով:

PREPARATION OF PESTICIDES

2-CHLORO-4-(α -METHYL β -ACYLHYDRAZINO)-6-ALKYL (DIALKYL)AMINO-
-*symm*-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN and P. Kh. KHACHATRIAN

Reaction of 2-chloro-4-(β -acylhydrazino)-6-alkyl(dialkyl)amino-*symm*-triazines with potassium or sodium methylate results in the formation of 2-chloro-4-(α -metal- β -acylhydrazino)-6-alkyl(dialkyl)amino-*symm*-triazines. The products were methylated and the structures are confirmed by independent synthesis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 51, (1971).
2. Ю. А. Баскаков, И. А. Мельникова, Химия в с/х, VI, 1, 46 (1968).
3. Швейц. пат. 337019; [РЖХ, 36079 (1960)].
4. R. L. Hinman, M. C. Flores, J. Org. Chem., 24, 660 (1959).
5. R. L. Hinman, D. Fulton, J. Am. Chem. Soc., 80, 1895 (1958).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 546.289+546.711+666.112.2

ЭПР ДВУХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА В ПРОСТЫХ
 ЩЕЛОЧНОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКЛАХ

А. А. МАРГАРЯН, В. П. АФАНАСЬЕВ, А. Л. ГРИГОРЯН, С. Н. ГЕВОРКЯН,
 Е. В. ГРИГОРЯН и А. М. МЕЛИКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 XI 1971

В работах [1—3] рассматриваются ЭПР спектры Mn^{2+} в простых щелочносиликатных стеклах и влияние щелочных ионов (Li, Na, K) на характер кривых парамагнитного поглощения.

Результаты ИК спектров отражения кристаллических и стеклообразных модификаций GeO_2 и SiO_2 позволяют судить о большом сходстве спектров обоих веществ [4]. Эта аналогия сохраняется также в простых щелочногерманатных и щелочносиликатных стеклах [5,6]. Результаты спектроскопических исследований [1—6] подтверждают предположение о близости структуры стекол на основе GeO_2 и SiO_2 .

Щелочногерманатные стекла обладают экстремальной зависимостью некоторых физических свойств от содержания щелочей [7—11]. Эти свойства проходят через экстремум при содержании щелочи от 10 до 20 мол. %.

В работах [7,8] делается предположение, что с возрастанием содержания щелочного окисла как в твердых стеклах, так и в бинарных щелочных расплавах постоянно изменяется координация германия из тетраэдрической к октаэдрической. Из литературных данных [11] следует также, что при замене одного щелочного компонента другим экстремумы вышеупомянутых характеристик сдвигаются. Так, в стеклах систем Li_2O-GeO_2 экстремум наблюдается при 18—21 мол. % Li_2O , Na_2O-GeO_2 при 15—16 мол. % Na_2O , K_2O-GeO_2 при 10—12 мол. % K_2O .

Справедливость высказанных результатов можно проверить при исследовании ЭПР спектров Mn^{2+} в указанных выше щелочно-германатных стеклах. Двухвалентный марганец является чувствительным индикатором вмещающей структуры благодаря незащищенным оболочкам d-электронов [12—14].

Для исследования варились щелочногерманатные стекла, активированные Mn^{2+} в силитовой печи, при температуре 1350°C в восстанови-

тельной атмосфере. MnO_2 вводилась в шихту в количестве 0,5 вес. % сверх 100. Составы стекол приведены на рисунке.

Парамагнитные спектры Mn^{2+} в стеклах соответствуют переходу по электронному спину $1/2 \longleftrightarrow +1/2$ [15] и наблюдаются две полосы с $g = 4,27 \pm 0,01$ и $g = 2,00 \pm 0,01$ [26—18].

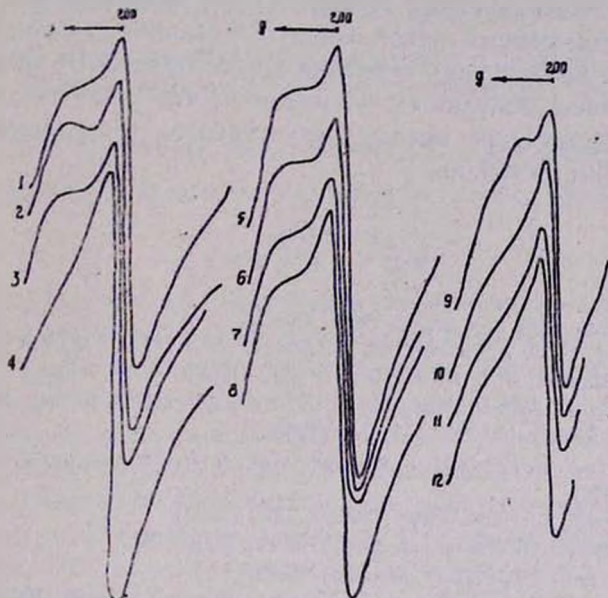


Рис. ЭПР двухвалентного марганца в щелочногерманитных стеклах различного состава. 1— Li_2O —10, GeO_2 —90; 2— Li_2O —20, GeO_2 —80; 3 и 4— Li_2O —25, GeO_2 —75; 5— Na_2O —10, GeO_2 —90; 6— Na_2O —20, GeO_2 —80; 7— Na_2O —25, GeO_2 —75; 8— Na_2O —30, GeO_2 —70; 9— K_2O —10, GeO_2 —90; 10— K_2O —20, GeO_2 —80; 11— K_2O —25, GeO_2 —75; 12— K_2O —30, GeO_2 —70 мол. %.

Спектры ЭПР записывались на универсальном радиоспектрометре ER-9 фирмы «Карл-Цейс» (ГДР), на рабочей частоте 9370 Мгц при 295°К.

На рисунке приведены ЭПР спектры Mn^{2+} в двухкомпонентных литий-, натрий-, калий-германатных стеклах, с меняющимся содержанием щелочей в пределах от 10 до 30 мол. %.

Полученные результаты позволяют утверждать, что в случае ЭПР поглощения Mn^{2+} соблюдается экстремальная зависимость полосы поглощения от концентрации щелочи в щелочногерманатных стеклах в линии $g \approx 4,27$. Эти результаты вполне совпадают с данными измерений различных физических свойств [7—11]. Кр. 3 и 4 на рисунке соответствуют случаям стеклообразного и кристаллического состояний составов, соответственно. Сравнение показывает, что в стеклообразном состоянии (кр.

3) появляются новая полоса поглощения и ассиметричный ход кривой. В кристаллическом состоянии (кр. 4) сохраняется строгая симметрия вокруг Mn^{+2} потому и вырисовывается симметричная кривая ЭПР с $g \approx 2,00 \pm 0,01$.

Сравнение приведенных спектров с аналогичными спектрами ЭПР Mn^{+2} в щелочносиликатных стеклах (1—3) подтверждает структурное сходство исследованных стекол. Однако, в отличие от силикатных стекол с изменением координации германия на спектрах ЭПР проявляются некоторые отличия. Результаты показывают, что ЭПР спектроскопия дополняет существующие методы структурного исследования систем в стеклообразном состоянии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Маргарян, Арм. хим. ж., 23, 790 (1970).
2. С. Г. Лунтер, Г. О. Карапетян, Н. М. Бокий, Д. Н. Юдин, ФТТ 9, 2874 (1967).
3. Э. И. Абдраштова, Н. Р. Яфаев, ФТТ, 9 3172 (1967).
4. А. А. Венедиктов, В. Н. Морозов, В. Н. Полухин ЖПС, 10, 969 (1969).
5. N. Norbert, Glasstechn. Ber., 41, 243 (1968).
6. Е. И. Галант, Д. Г. Галимов, Г. О. Карапетян, А. Л. Рейшахрит, Д. М. Юдин, ЖПС, 10, 56 (1969).
7. E. F. Riebling, J. Chem. Phys., 39 (7), 1889 (1963).
8. E. F. Riebling, J. Electrochem. Soc., 113 (9), 920, (1966).
9. M. K. Murty, J. Yp, Nature, 201, 285 (1964).
10. R. R. Shaw, D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Solids, 1 (6) 474 (1969).
11. R. R. Shaw, J. Amer. Ceram. Soc., 54, № 3, 170 (1971).
12. S. H. Linwood, W. Weyl, J. Ort. Soc. Amer., 32, 443 (1942).
13. A. Weyl, E. C. Marboe, The Constitution of Glasses, v. 1, N. Y., 1962, p. 297.
14. F. H. Norton, Glass Industry, 2, 45 (1935).
15. B. T. Allen, J. Chem. Phys., 43, 3820 (1965).
16. T. Castner, G. Newell, W. Holton, C. Slecher, J. Chem. Phys., 32, 668 (1960).
17. J. C. Hénning, Phys. Letters, A 24, 40 (1967).
18. R. Lacroix, G. Emch, Helv. Phys. Acta, 35, 592 (1962).

РЕАКЦИИ ГАЛОГЕНОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

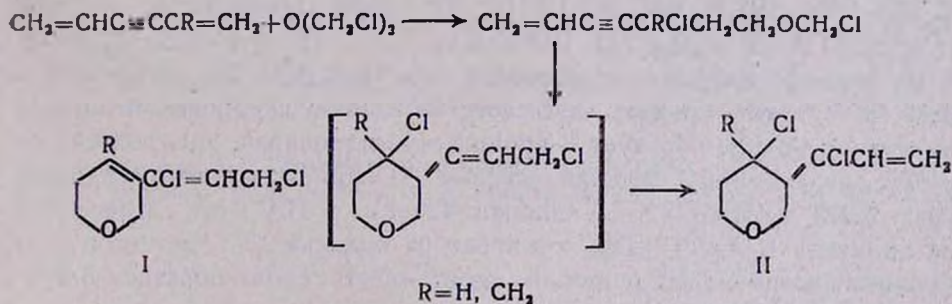
III. ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ бис-ХЛОРМЕТИЛОВОГО ЭФИРА ДИВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, Ш. О. БАДАНЯН и А. А. МАНУКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

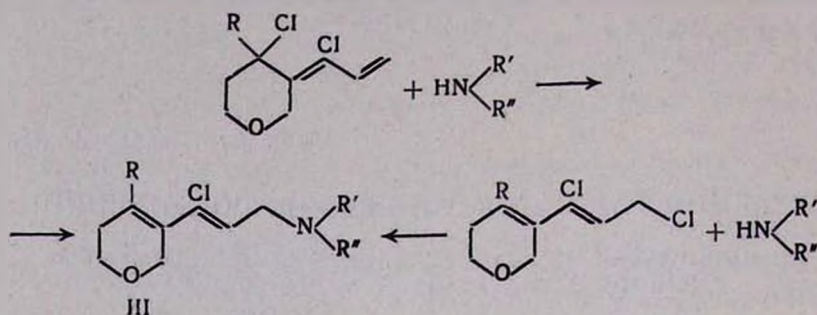
23 VI 1971

При исследовании взаимодействия бис- α -галогеналкиловых эфиров с рядом моноолефинов [1] и диолефинов [2,3] нами обнаружена реакция, приводящая к производным тетрагидропирана. Схема этих превращений представляется в виде двух последовательных реакций генерирования α -хлорированного эфира аллилкарбинола и внутримолекулярного присоединения. Исходя из такого представления и данных литературы о порядке присоединения α -галогенированных эфиров к винил- и дивинилацетиленовым системам [4], мы полагали, что удастся вовлечь в реакцию циклообразования также дивинилацетилен и ряд его производных согласно следующей схеме:



Как и следовало ожидать, в результате реакции образуются два вещества (ГЖХ) в почти равных количествах. Чтобы доказать, что они являются производными пирана, продукт реакции бис-хлорметилового эфира с дивинилацетиленом подвергли гидрированию водородом в момент выделения. При помощи ГЖХ показано, что при этом образуется 3-пропилтетрагидропиран (I). На этом основании для компонентов смеси нами приписываются структуры I и II.

Кроме того, было показано, что при взаимодействии дихлоридов с аминами реагируют оба дихлорида, а в результате реакции получается (с выходом до 80%) не смесь изомерных аминов, а один амин, для которого принимается структура III.



Такой ход реакции, очевидно, объясняется тем, что исходные дихлориды являются изомерами положения двойной связи [5].

Экспериментальная часть

Взаимодействие дивинилацетилена с бис-хлорметиловым эфиром. К смеси 1—1,5 г свежеплавленного хлористого цинка, 11,5 г (0,1 моля) бис-хлорметилового эфира и 30 мл сухого эфира при температуре кипения эфира при перемешивании прикапали 11 г (0,14 моля) дивинилацетилена в течение 4 часов. После окончания прикапывания смесь продолжали нагревать еще 3 часа, промыли водой, экстрагировали эфиром, эфирный экстракт промыли раствором поташа, водой и высушили сульфатом натрия. После удаления растворителя разгонкой выделили 3,6 г (14%) смеси, состоящей, по-видимому, из 4-хлор-3-(α -хлораллилиден)-тетрагидропирана и 3-(1',3'-дихлорпропенил-1')- Δ^3 -дигидропирана. Т. кип. 100—103°/4 мм; n_D^{20} 1,5410; d_4^{20} 1,2586. Найдено %: С 49,37; Н 5,53; Cl 36,60. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$. Вычислено %: С 49,73; Н 5,27; Cl 36,75. В ИК спектре имеются поглощения при 878, 930, 984, 1613, 1637 и 3075 см^{-1} . Этот продукт при восстановлении водородом в момент выделения по [3], образует 3-пропилтетрагидропиран, идентичный образцу, полученному восстановлением 4-хлор-3-пропилтетрагидропирана. ГЖХ (прибор УХ-2, колонка 420 см с ПЭГ-1500, нанесенный на хроматон N-AW-HMDS, температура колонки 135°, детектор пламенно-ионизационный) показала идентичность обоих образцов 3-пропилтетрагидропиранов.

Взаимодействие винилизопропенилацетилена с бис-хлорметиловым эфиром. Реакцию проводили аналогично вышеописанному. Из 9,2 г (0,1 моля) винилизопропенилацетилена и 11,5 г (0,1 моля) бис-хлорметилового эфира в присутствии 1 г хлористого цинка получили 9,5 г (46%) смеси, по-видимому состоящей из 4-метил-4-хлор-3-(α -хлораллилиден)тетрагидропирана и 4-метил-3-(1',3'-дихлорпропенил-1')- Δ^3 -дигидропирана. Т. кип. 104—106°/4 мм; n_D^{20} 1,5275; d_4^{20} 1,2001. Найдено %: С 51,63; Н 5,86; Cl 34,58. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Вычислено %: С 52,17; Н 5,79; Cl 34,25. В ИК спектре имеются поглощения при 895, 924, 971, 995, 1642, 1672 и 3043 см^{-1} . ГЖХ этого образца показывает два пика с некоторым преобладанием более полярного компонента.

Получение 4-метил-3-(1'-хлор-3'-диалкиламинопропенил-1')- Δ^3 -дигидропиранов. Смесь 0,05 моля 4-метил-4-хлор-3-(α -хлораллилиден)тетрагидропирана и 4-метил-3-(1',3'-дихлорпропенил-1')- Δ^3 -дигидропирана и 0,15 моля вторичного амина в диэтиловом эфире оставляли стоять при комнатной температуре 3—4 дня. За это время реакция заканчивается полностью. Реакционную смесь подкисляли соляной кислотой, экстрагировали эфиром, водный слой подщелачивали содой, выделившийся амин экстрагировали эфиром и после удаления растворителя продукт перегоняли в вакууме. Таким образом синтезированы следующие амины.

4-Метил-3-(1'-хлор-3'-диметиламинопропенил-1')- Δ^3 -дигидропиран. Выход 80%, т. кип. 118°/5 мм; n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,042. Найдено %: N 6,63; Cl 16,54. $C_{11}H_{18}NOCl$. Вычислено %: N 6,49; Cl 16,47.

4-Метил-3-(1'-хлор-3'-диэтиламинопропенил-1')- Δ^3 -дигидропиран. Выход 69%, т. кип. 125—126°/6 мм; n_D^{20} 1,5080; d_4^{20} 1,0457. Найдено %: N 5,90; Cl 14,82. $C_{13}H_{22}NOCl$. Вычислено %: N 5,74; Cl 14,58.

4-Метил-3-(1'-хлор-3'-пиперидинопропенил-1')- Δ^3 -дигидропиран. Выход 59%, т. кип. 132°/2 мм; n_D^{20} 1,5215; d_4^{20} 1,0655. Найдено %: N 5,63; Cl 13,58. $C_{14}O_{22}NOCl$. Вычислено %: N 5,47; Cl 13,50.

ГЖХ аминов на колонке длиной 200 см, с 3%-ной жидкой фазой СМ-1835, нанесенной на хроматон, обработанный 5%-ным раствором NaOH, при температуре колонки 135—160° показала, что они, в отличие от исходного хлорида, являются индивидуальными продуктами.

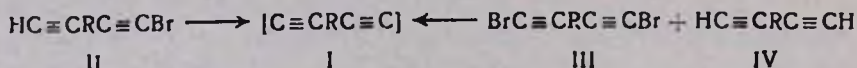
ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, А. А. Манукян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 25, 909, (1971).
2. С. А. Вартамян, А. А. Геворкян, Ф. В. Дангян, Изв. Арм. ССР, ХН 15, 259 (1962).
3. А. А. Геворкян, Ш. О. Баданян, П. И. Казарян, А. А. Манукян, Арм. хим. ж., в печати.
4. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, «Успехи химии», 34, 618 (1965).
5. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Г. А. Мусаханян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 19 (1963).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ
 ПО РЕАКЦИИ ХОДКЕВИЧА-КАДИО

Нами показана возможность синтеза диацетиленовых полимеров I гомополиконденсацией смешанных бромацетиленов II или гетерополиконденсацией *бис*-бромацетиленов (III) с α, ω -диацетиленовыми соединениями (IV) в условиях реакции Ходкевича-Кадио по схеме:



Для этой цели нами были получены и охарактеризованы исходные бромацетиленовые мономеры II и III. Так, из IV гипобромидным методом приготовлены:

II. $\text{R} = (\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$; выход 51,2%; т. кип. $58,5^\circ/1 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4929; d_4^{20} 1,4234. Найдено: MR_D 41,45, %: C 41,41; H 3,70; Br 39,15. $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$. Вычислено: MR_D 41,57, %: C 41,41; H 3,47; Br 39,36.

II. $\text{R} = [\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{CH}_2$; выход 23,0%; т. кип. $64^\circ/1 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4688; d_4^{20} 1,1997. Найдено: MR_D 60,14; %: C 50,86; H 5,85; Br 30,97. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$. Вычислено: MR_D 60,05; %: C 50,98; H 5,83; Br 30,84.

III. $\text{R} = (\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2$; 34,1%; т. кип. $97,5^\circ/1,5 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,5285; d_4^{20} 1,7701. Найдено: MR_D 49,09; %: C 29,58; H 2,21; Br 56,81. $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_2$. Вычислено: MR_D 49,39; %: C 29,82; H 2,15; Br 56,69.

III. $\text{R} = [\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{CH}_2$; выход 64,8%; т. кип. $92^\circ/1 \text{ мм}$; n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,4639. Найдено: MR_D 67,58; %: C 39,18; H 4,28; Br 47,77. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2$. Вычислено: MR_D 67,51; %: C 39,08; H 4,17; Br 47,28.

Поликонденсацию II, а также III с IV осуществляли в среде этилового спирта в присутствии катализатора Cu_2Cl_2 и акцептора НВ пропиламина при $18-20^\circ$. При этом образуются растворимые в ацетоне, бензоле, тетрагидрофуране и диметилформамиде полимеры диацетиленового ряда в виде каучукоподобных масс темного цвета (см. табл.), в то время как обычная окислительная дегидрополиконденсация (по Глазеру) *бис*-пропаргиловых соединений приводит к нерастворимым полимерам [I].

В ИК спектрах полученных полимеров имеются следующие полосы поглощения: 3319 ($\equiv\text{CH}$), 2123 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 2221 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1100 см^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), подтверждающие их строение.

Таблица

Диациетиленовые полимеры, полученные по реакции Ходкевича—Кадио

Исходные компоненты		Выход полимера, %	[η] в бензоле при 20°	А н а л и з, %			
				С		Н	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
II, R = (CH ₂ O) ₂ CH ₂		57,3	0,063*	67,76	68,85	5,21	4,95
III, R	IV, R						
(CH ₂ O) ₂ CH ₂	(CH ₂ O) ₂ CH ₂	90,2	0,084*	68,55	68,85	4,80	4,95
(CH ₂ O) ₂ CH ₂	[C(CH ₃) ₂ O] ₂ CH ₂	76,6	0,081	69,34	71,98	7,31	6,71
[C(CH ₃) ₂ O] ₂ CH ₂	(CH ₂ O) ₂ CH ₂	83,3	0,083	69,82	71,98	6,83	6,71
[C(CH ₃) ₂ O] ₂ CH ₂	[C(CH ₃) ₂ O] ₂ CH ₂	92,7	0,065	73,57	74,13	8,14	7,92

* В диметилформамиде.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Прогресс полимерной химии, „Наука“, М. 1969, стр. 87.

Л. А. АКОПЯН
Э. В. ОВАКИМЯМ
С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии
АН Арм. ССР

ԸՆԳԽԱՑՈՒՐ և ՖԻԳՐԱԿԱՆ ՐԻՎԻՍ

Շահնագարայան Ի. Կ., Դանդայան Տ. Մ., Սալյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Բացառա-
ման երկրորդ և երրորդ սահմանների միջև շրջանի գանգաղ օբեկտացման կի-
նեմատիկա* և *սուսման թրուքում* 543

Սարգսյան Վ. Կ., Պարոնյան Ռ. Պ. — *Արեւիկայի շրջանի կրկնադ ագրարատիկ
սեզման և ընդարձակման պայմաններում* 551

Ազատյան Ն. Ա., Կարապետյան Գ. Վ., Մալգուս Զ. Կ. — *Ֆենոլայի ագրիկոլային ազ-
դեցությունը գերը ֆենոլի խառնուրդներով ածխաշրջանների օբեկտացման
սեզմանում* 560

Բեյլիբյան Ն. Մ., Մխիթարյան Ս. Լ., **Զալիկյան Հ. Հ.** — *Ձանգվածում բենզոլի գեր-
օքսիդացման արեկտրոնային սինթեզով հարուցված վերադարձի պոլիմերաց-
ման կինեմատիկա* 568

Բեյլիբյան Ն. Մ., Հակոբյան Ռ. Մ., **Զալիկյան Հ. Հ.** — *Ջրային լուծույթում կա-
լիումի պերսուլֆատով էթիլդիթրոնային օքսիդացման արագության կոն-
ցենտրացիոն կախման մասին* 575

Ա.ՅՕՐԳԱՑՄԱՆԿԱՆ Լ ԽՈՍԱՆԿՈՒԹՅԱՆ ԲԻՐԻՄԱՆ

Թառայան Վ. Մ., Հովսեփյան Ե. Ն., Քարիմյան Ն. Ս. — Բրոմիդերգուրեթառ-անիոնի
փոխազդեցիկ մեթիլենային կառույցի հիմնային ներկայացումի հետ 581

Օրգանական բիոֆա

[illegible]

Կարճ Խաղարկումներ

Մարգարյան Ա. Ա., Աֆանասի Վ. Գ., Դրիգորյան Ա. Լ., Գևորգյան Ս. Ն., Դրիգորյան
Ե. Վ., Մելիքյան Ա. Մ. — *Երգիվարչական ժանրերի պարզ արվեստագիտական-
տարրերը* 630

Դևորգյան Ա. Ա., Բաղդյան Շ. Հ., Մանուկյան Ա. Ա. — *Հայկական դրամատիկական
արվեստի պատմությունը* 623

Նամակներ խմբագրությանը

Հավաքյալ Լ. Ա., Հովակիմյան Է. Վ., Մացոյան Ս. Գ. — *Հւժեղի երկացեալներնայն*
պոլիմերները սխիզոկ ինքնակաշիւղիոյ առկայութեամբ 626

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Шахназарян И. К., Дангян Т. М., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.</i> — Изучение кинетики медленного окисления водорода между вторым и третьим пределами воспламенения	543
<i>Саркисян В. К., Паронян Р. В.</i> — Термический крекинг ацетилена в условиях адиабатического сжатия и расширения	551
<i>Азатян Н. А., Карпухина Г. В., Майзуз З. К.</i> — Роль активности феноксильных радикалов в реакции ингибированного смесями фенолов окисления углеводов	560
<i>Бейлерян Н. М., Мхитарян С. Л., Чалтыкян О. А.</i> — Кинетика полимеризации винилацетата, инициированной системой перекись бензоила—триэтанолламин	568
<i>Бейлерян Н. М., Акопян Р. М., Чалтыкян О. А.</i> — Концентрационная зависимость скорости окисления этилдиэтанолламина персульфатом калия в водных растворах	575

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Таракян В. М., Овсепян Е. Н., Каримян Н. С.</i> — Взаимодействие броммеркуриата—аниона с основным красителем—метиленовым зеленым	581
---	-----

Органическая химия

<i>Геворкян А. А., Бадальян Ш. О., Малхасян А. Ц., Казарян П. И.</i> — Реакции галогенорганических соединений. II. Реакции бис-хлорметилового эфира с алленами и ее химизм	587
<i>Тоганян С. В., Испирян Р. М., Бабалян В. О.</i> — Хлорирование 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 и превращения продукта конденсации	594
<i>Маркарян Э. А., Аракелян Е. А., Хоренян Г. Х.</i> — Производные фенолокислот. XXVIII. Аминоэфир 2-окси-4-алкоксибензойных кислот	598
<i>Боякян А. П., Оганесян Л. Л., Татевосян Г. Т.</i> — Синтез многоядерных кетонов. XII. 2-Метил-1'-кето-3',4'-дигидроспиро[Δ ² -циклогексен-1,2'(1'H)]-нафталин	604
<i>Вартамян С. А., Абгарян Э. А.</i> — С-Алкилирование некоторых енаминов	609
<i>Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х.</i> — Синтез пестицидов. 2-Хлор-4-(α-метил-β-ацилгидразино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины	613

Краткие сообщения

<i>Маргарян А. А., Афанасьев В. П., Григорян А. Л., Геворкян С. Н., Григорян Е. В., Меликян А. М.</i> — ЭПР двухвалентного марганца в простых щелочногерманатных стеклах	620
<i>Геворкян А. А., Бадальян Ш. О., Манукян А. А.</i> — Реакция галогенорганических соединений. III. Циклоалкилирование бис-хлорметилового эфира дивинилацетиленовыми углеводородами	623

Письма в редакцию

<i>Акопян Л. А., Овакимян Э. В., Мацюк С. Г.</i> — Синтез растворимых диацетиленовых полимеров по реакции Ходкевича—Кадио	626
---	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Shakhnazarian I. K., Danghian T. M., Sachian G. A., Nalbandian A. B.</i> — Kinetics of Slow Oxidation of Hydrogen Between the Second and the Third Inflammation Limits	543
<i>Sargislian V. K., Paronian R. V.</i> — Thermal Cracking of Acetylene under Adiabatic Compression and Expansion	551
<i>Azatian N. A., Karpukhina G. V., Mayzus Z. K.</i> — The Role of Phenoxy Radical Activities in the Inhibition of Hydrocarbon Oxidation Reactions	560
<i>Beylerian N. M., Mkhitarian S. L., Chaltiklan H. H.</i> — The Kinetics of Vinyl Acetate Bulk Polymerization Initiated by Benzoyl Peroxide—Triethanolamine System	568
<i>Beylerian N. M., Hakopian R. M., Chaltiklan H. H.</i> — On the Kinetics of Ethyldiethanolamine Oxidation by Potassium Peroxidisulphate in Water Solution	575

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Tarayan V. M., Houseplan, Ye. N., Karamian H. S.</i> — Interaction of Bromomeric Anion with Methylen Green	581
---	-----

Organic Chemistry

<i>Gevorkian A. A., Badanian Sh. H., Malkhaslian A. Ts., Kazarian P. Y.</i> — Reactions of Halorganic Compounds. II. The Reaction of <i>bis</i> -Chloromethyl Ether with Allenes	587
<i>Toghanian S. V., Ispirian R. M., Babayan V. H.</i> — Chloroarylation of 2-Chloro-3-methylbutadiene-1,3 and the Reactions of the Products	594
<i>Markarian E. A., Arakelian Y. A., Khorenian G. Kh.</i> — Phenolic Acid Derivatives. XXVIII. Aminoesters of 2-Oxy-4-alkoxybenzoic Acids	598
<i>Boyakhchian A. P., Oghanessian L. L., Tatevosian G. T.</i> — Synthesis of Polynuclear Ketones. XII. 2-Methyl-1'-keto-3',4'-dihydrospiro[(Δ^2 -cyclohexen-1,2'(1'H))-naphthalene	604
<i>Vartanian S. H., Abgarian E. A.</i> — C-Alkylation of some Enamines	609
<i>Dovlatian V. V., Khachatrian P. Kh.</i> — Preparation of Pesticides. 2-Chloro-4-(α -methyl- β -acylhydrazino)-6-alkyl(dialkyl)amino-symm-triazines	613

Short Communications

<i>Margarian A. A., Afanasiev V. P., Grigoriant L. L., Gevorkian S. N., Grigoriant E. V., Melikiant A. M.</i> — EPR of Bivalent Mangan in Simple Alkali—Germanate Glasses	620
<i>Gevorkian A. A., Badanian Sh. H., Manukian A. A.</i> — Reaction of Halorganic Compounds. III. Cycloalkylation of <i>bis</i> -Chloromethyl Ether with Divinylacetylenic Hydrocarbons	623

Letters to the Editor

<i>Hakopian A. L., Hovakimian E. V., Matsoyan S. G.</i> — Synthesis of Soluble Diacetylenic Polymers by Khodkevich-Kadio Reaction	626
---	-----