

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Ն Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ս. Դ. Աղրալյան, Հ. Գ. Բաբայան,
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Ս. Թառայան, Ա. Ս. Հախումյան, Հ. Ա. Հարություն,
Ա. Հ. Մանգաշյան, Մ. Դ. Սանվելյան, Լ. Դ. Սևրոբյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Պետրոսյան (պատ. խմբագր.), Տ. Վ. Քրիստյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

С. Г. Азбалаян, В. Д. Азатян (зам. главного редактора), А. Н. Акопян,
А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, Г. О. Григорян, С. А. Вартанян, Т. В. Крмоян,
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь),

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամություն, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7.541.14+542.943+547.532

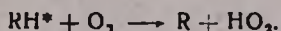
ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ВЫМОРАЖИВАНИЯ РАДИКАЛОВ
 РЕАКЦИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ЦЕПИ В ПРОЦЕССЕ
 ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 24 V 73

Методом вымораживания радикалов изучены первичные стадии возникновения радикалов в процессе фотохимического окисления бензола в газовой фазе. Показано, что образование радикалов в стадии зарождения в основном связано с реакцией



Исходя из фотофизических и фотохимических процессов, приводящих к образованию возбужденных молекул и радикалов, рассчитана скорость накопления радикалов, описывающая экспериментальные данные.

Рис. 3, библи. ссылок 16.

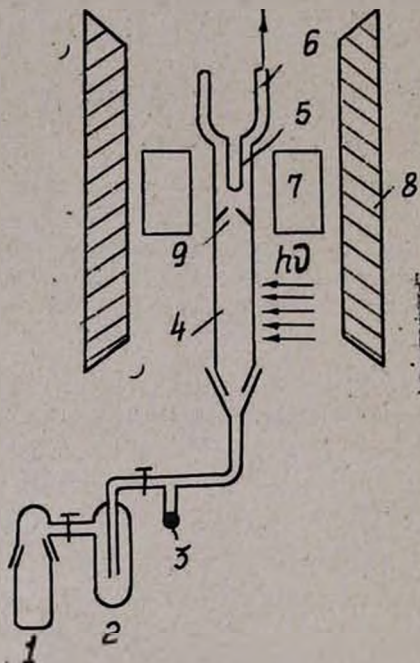
В работе [1] была предпринята первая попытка изучить фотохимическое окисление бензола в газовой фазе методом вымораживания радикалов. В частности, было показано, что при облучении паров бензола в струевых условиях (при давлениях меньше 1 тор) светом ртутно-кварцевой лампы образуются фенильные радикалы. Облучение бензол-кислородной смеси в этих же условиях приводит к образованию перекисных радикалов.

Сравнение спектров ЭПР перекисных радикалов, приведенных в работе [1], с более поздними экспериментальными данными [2], полученными при изучении фотохимического окисления парафиновых углеводородов методом вымораживания радикалов, приводит к выводу, что они принадлежат радикалам HO_2 . С другой стороны, как было показано недавно [3], при фотохимическом окислении бензола при обеспечении условия развития цепи (за счет повышения концентрации реагентов, увеличения времени контакта, а также температуры) из зоны реакции были вытянуты и выморожены радикалы, спектр ЭПР которых похож на спектры ЭПР алкилперекисных радикалов.

В связи с этим, в настоящей работе поставлена задача методом вымораживания радикалов подробно изучить природу и поведение радика-

лов, возникающих в процессе фотохимического окисления бензола, начиная со стадии первичного зарождения цепей до полного их развития.

Опыты проводились в присутствии сенсibilизатора—паров ртути, т. к. в этом случае, как показано в [1,3], концентрация радикалов большая, а кинетические закономерности накопления их [3] и промежуточных продуктов реакции такие же, что и в несенсибилизированной реакции [4,5]. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Она аналогична примененной в работах [1,6] и отличается лишь наличием щели. Пары бензола, насыщенные парами ртути и тщательно очищенные от следов кислорода, при низких давлениях с большой скоростью



пропускались через оптически прозрачную кварцевую трубку, облучаемую сбоку ртутно-кварцевой лампой ПРК-2М. От следов кислорода бензол очищался путем последовательного и многократного испарения и конденсирования в ловушках при температуре жидкого азота с последующей откачкой при вакууме ($P < 10^{-4}$ тор).

Рис. 1. Схема установки: 1, 2 — ловушки для подачи бензола; 3 — испаритель ртути; 4 — кварцевая трубка; 5 — накопитель радикалов; 6 — сосуд с жидким азотом; 7 — резонатор ЭПР; 8 — магнит; 9 — диафрагма со щелью.

Опыты показали, что облучением струи паров бензола при давлении 0,04 тор в течение 60 мин. на охлажденной жидким азотом поверхности удастся вымораживать фенильные радикалы, спектр ЭПР которых совпадает со спектрами, приведенными в [1,7]. Расстояние от зоны облучения до узла вымораживания в этих опытах составляло 4 см. При удалении зоны облучения на расстояние 15 см накопить фенильные радикалы в регистрируемых прибором ЭПР количествах не удастся в течение гораздо большего времени (90 мин.).

Этот результат говорит о том, что фенильные радикалы быстро погибают на пути к узлу вымораживания. В случае облучения паров бензола, не очищенных от следов кислорода, при тех же условиях накапливаются радикалы HO_2 . Удаление зоны облучения в этом случае также приводит к снижению выхода радикалов. Так, например, с увеличением расстояния от 15 до 30 см выход радикалов уменьшается в 8 раз. Вид спектра ЭПР вымороженных радикалов во всех случаях остается неиз-

менным и соответствует радикалам HO_2 . Это говорит о том, что фенил-перекисные радикалы в заметных количествах не образуются. В опытах, когда генерация радикалов изучалась при более повышенных давлениях и временах контакта, зона облучения была отделена от узла вымораживания кварцевой диафрагмой, снабженной узкой щелью. Отметим, что при наличии диафрагмы со щелью накапливать облучением паров бензола (при $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,04 \text{ тор}$) фенильные радикалы не удается. Увеличение диаметра щели от 0,1 до 0,6 мм, а также уменьшение расстояния между щелью и узлом вымораживания до 2—3 см не приводит к появлению фенильных радикалов. Эти результаты свидетельствуют о гибели фенильных радикалов на щели с большой скоростью.

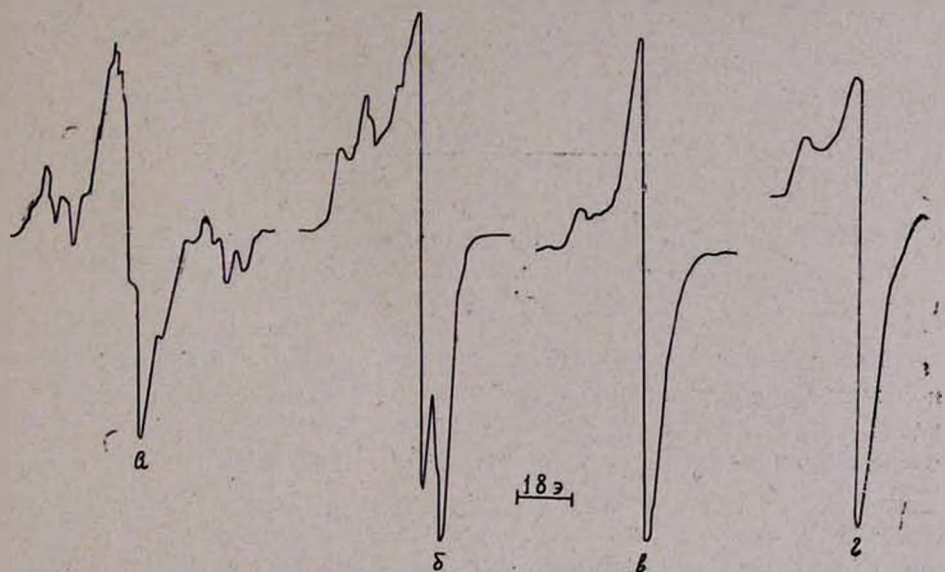


Рис. 2. Спектр ЭПР радикалов: а) фенильных, б) гидроперекисных, в) полученный при $P_{\text{O}_2} > 0,04 \text{ тор}$, г) полученный в условиях полного развития цепи [3].

В опытах на установке, снабженной диафрагмой, регистрируемые прибором количества радикалов не накапливаются даже при облучении паров бензола, содержащих следы кислорода. Только увеличение концентрации кислорода ($P = 0,04 \text{ тор}$) приводит к появлению перекисных радикалов. Однако спектр ЭПР этих радикалов отличается от спектров HO_2 и радикалов, вытянутых из зоны реакции фотохимического окисления бензола при сравнительно больших давлениях и временах контакта в реакторе [3] (рис. 2). Дальнейшее повышение содержания кислорода в зоне облучения (при постоянной концентрации бензола $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,04 \text{ тор}$) приводит к возрастанию выхода радикалов, достигающего максимума при $P_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ тор}$. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода не приводит к изменению выхода радикалов. С целью проверки влияния общего давления и, в частности, роли третьей частицы

на образование фиксируемых перекисных радикалов при постоянных парциальных давлениях бензола и кислорода $P_{C_6H_6} = P_{O_2} = 0,04 \text{ тор}$ в зону реакции добавлялся молекулярный азот. Как видно из данных, представленных на рис. 3 (кр. 2), увеличение парциального давления азота не привело к изменению выхода радикалов.

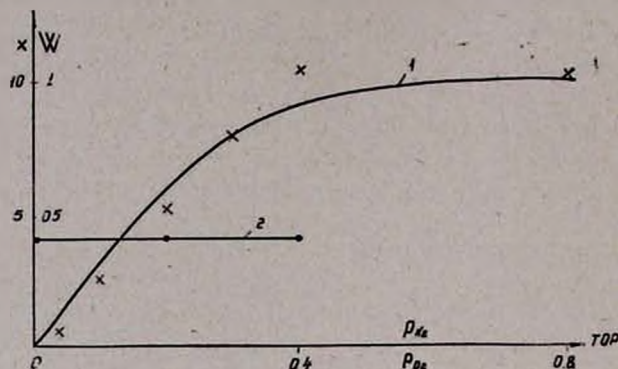
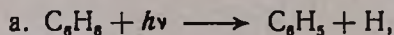
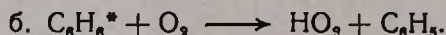


Рис. 3. Зависимость выхода радикалов: 1) от концентрации кислорода (сплошная кривая — теоретически рассчитанная, крестики — экспериментальные точки); 2) от общего давления.

Рассматривая полученные экспериментальные данные, можно предположить, что образование первичных радикалов, т. е. инициирование реакции фотохимического окисления бензола происходит как путем непосредственного распада молекулы бензола по реакции [1]

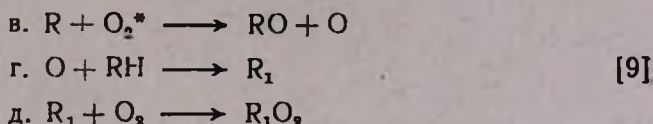


так и в результате взаимодействия возбужденных молекул бензола с кислородом:



Эта реакция также была принята в работе [4] при обсуждении механизма фотохимического окисления бензола. Действительно, при облучении паров бензола в отсутствие кислорода или при содержании в них его следов генерация фенильных радикалов происходит, в основном, по первому пути. Возникающие при этом атомы водорода в присутствии следов кислорода на охлажденной поверхности могут приводить к образованию HO_2 радикалов. Снижение выхода радикалов с удалением зоны облучения (от узла вымораживания), очевидно, связано с возрастанием гибели атомов водорода и фенильных радикалов в пути. Данные, полученные при малых содержаниях кислорода в опытах, когда после зоны облучения была поставлена диафрагма со щелью, приводят к выводу, что в этих условиях атомы водорода и фенильные радикалы погибают в пространстве до щели и на самой щели, не доходя до узла вымораживания.

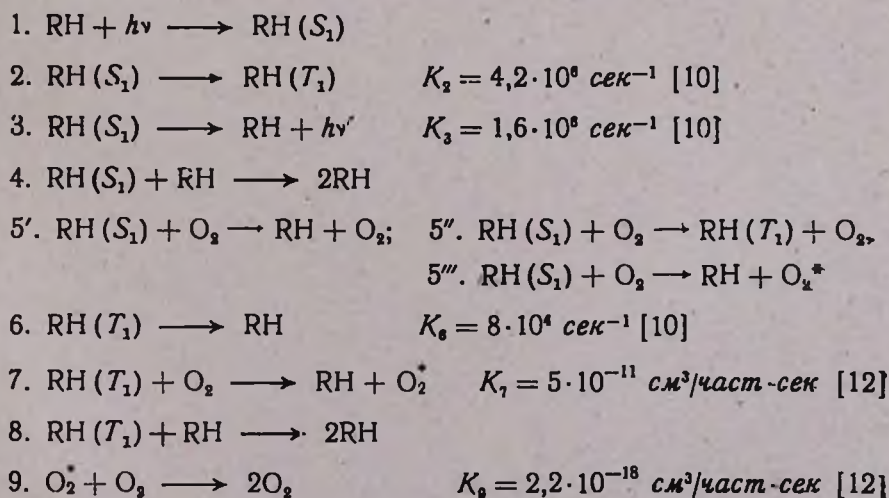
По мере увеличения концентрации кислорода в зоне реакции может возрасти удельный вес второго пути возникновения радикалов. Наряду с этим будет также увеличиваться и концентрация возбужденных молекул кислорода. В результате фенильные радикалы могут реагировать с ними, приводя к возникновению вторичных радикалов:

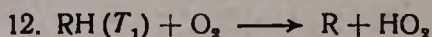
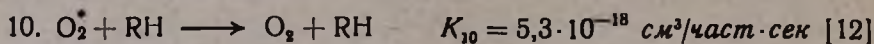


Эти реакции приведены в работах [3, 4, 8, 15] для объяснения кинетики накопления промежуточных продуктов и радикалов при фотохимическом окислении бензола в газовой фазе.

Таким образом, ввиду отсутствия условий для полного развития цепей в вышеописанных опытах накапливается смесь первоначально образовавшихся и вторичных радикалов (рис. 2в). Повышение концентрации реагентов улучшает условия развития цепей и изменяет соотношения концентраций радикалов. Действительно, спектры ЭПР радикалов, вытянутых из зоны реакции [3], когда обеспечены условия развития цепей, отличаются от полученных в трубке при более низких давлениях (рис. 2). Легко видеть, что центральное расщепление на спектрах ЭПР радикалов в первом случае заметно вытянуто по сравнению со вторым. Кроме того, ширина расщеплений линий в первом случае больше, по-видимому, из-за наличия в смеси HO_2 радикалов. Таким образом, в первом случае (рис. 2в) вероятно накапливается смесь HO_2 , феноксильных и вторичных перекисных радикалов, во втором же случае (рис. 2г) — в основном, вторичные перекисные радикалы.

Исходя из приведенных выше рассуждений, наблюдаемую экспериментальную зависимость выхода радикалов от концентрации кислорода можно связать со следующими фотофизическими [10—12] и приведенными выше фотохимическими процессами.





О процессах 5'' и 5''' в литературе нет прямых данных. Однако результаты работ [13, 14] свидетельствуют о том, что эти элементарные реакции должны протекать при облучении бензол-кислородной смеси ультрафиолетовым светом. Отметим, что концентрации возбужденных молекул кислорода, возникающих при облучении бензол-кислородной смеси, достаточно велики, поэтому эта система используется в качестве источника кислорода, в частности, в $^1\Delta_g$ состоянии [12].

Основываясь на приведенных выше элементарных стадиях образования возбужденных молекул и радикалов (1+11, в+д), можно оценить зависимость скорости накопления радикалов при различных условиях и сопоставить с экспериментальными данными. Было предположено [15], что процесс фотохимического окисления бензола протекает по цепному разветвленному механизму с участием возбужденных молекул кислорода в условиях, когда скорость реакции разветвления несколько меньше скорости реакции обрыва цепи. Исходя из этого предположения показано [3], что при учете реакций (в+д), а также других реакций продолжения и обрыва цепи для концентрации активного центра (R) получается выражение

$$R = \frac{W_0}{g - f} [1 - e^{-(g-f)t}], \quad \text{I}$$

которое описывает кинетику накопления радикалов в зоне реакции. Здесь W_0 — скорость зарождения радикалов, g и f — кинетические коэффициенты реакции гибели и разветвления. Эти закономерности находятся в хорошем согласии также с данными по кинетике накопления молекулярных продуктов реакции. Согласно экспериментальным данным [3], показатель экспоненты $(g - f)$ в уравнении I в зависимости от условий меняется от 1 до 10^{-1} сек . Согласно этим данным, в условиях нашего эксперимента, т. е. при низких давлениях и времени контакта 0,1 сек, показатель экспоненты мал и после разложения в ряд экспоненциального члена в уравнении I можно получить

$$R = W_0 \cdot t.$$

Считая, что зарождение в основном происходит в результате реакции (12), для суммарной скорости накопления радикалов (HO_2), (RO) и (R_1O_2) получим

$$W_{\text{ра}} = K_{12} [\text{RH}(T_1)] (\text{O}_2) + 2K_5 (R) (\text{O}_2) = K_{12} [\text{RH}(T_1) (\text{O}_2)] [1 + 2K_5 (\text{O}_2^*)] \quad \text{II}$$

Исходя из элементарных актов (1+11), для концентрации возбужденных частиц можно получить выражения:

$$RH(S_1) = \frac{K_1 J(RH)}{K_2 + K_3 + K_4(RH) + \sum_i K'_5(O_2)} \quad III$$

$$RH(T_1) = \frac{K_1 J(RH) [K_2 + K'_5(O_2)]}{[K_2 + K_3 + K_4(RH) + \sum_i K'_5(O_2)] [K_6 + K_7(O_2) + K_8(RH)]} \quad IV$$

$$O_2^* = \frac{K_1 J(RH) (O_2)}{[K_2 + K_3 + K_4(RH) + \sum_i K'_5(O_2)]} \cdot \left[K''_6 + K_7 \frac{K_2 + K'_5(O_2)}{K_6 + K_7(O_2) + K_8(RH)} \right] t \quad V$$

Подставляя значение IV и V в уравнение II получим

$$W_{\text{рад}} = \frac{K_{12}(O_2) K_1 J(RH) [K_2 + K'_5(O_2)]}{[K_2 + K_3 + K_4(RH) + \sum_i K'_5(O_2)] [K_6 + K_7(O_2) + K_8(RH)]} \times \\ \times \left\{ 1 + 2K_8 t^2 \frac{K_1 J(RH) (O_2)}{K_2 + K_3 + K_4(RH) + \sum_i K'_5(O_2)} \times \right. \\ \left. \times \left[K''_6 + K_7 \frac{K_2 + K'_5(O_2)}{K_6 + K_7(O_2) + K_8(RH)} \right] \right\} \quad VI$$

Из выражения VI видно, что скорость накопления радикалов с увеличением концентрации кислорода должна расти, стремясь к некоторому пределу. На рис. 3 приведены рассчитанные по выражению VI скорости накопления радикалов (сплошная кр. 1), сопоставленные с экспериментальными данными (крестники). Как видим, совпадение хорошее.

В расчете для констант тушения синглетного состояния бензола молекулами кислорода $\sum k'_5$ принято значение $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек} \cdot \text{част}$, равное константе скорости элементарного акта тушения триплетного состояния бензола. Согласно данным [16], для константы скорости тушения синглетного и триплетного состояний бензола самим же бензолом взято значение $10^{-10} \text{ см}^3/\text{част} \cdot \text{сек}$.

ԳԱՋ ՀԱԶՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԻ ՀՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ
ՇՂԹԱՆԵՐԻ ՍԿԶԲՆԱՎՈՐՎԵԼՈՒ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ՝
ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՍԱՌԵՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Գ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ա. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ռադիկալների սառեցման մեթոդով ուսումնասիրվել են բենզոլի ֆոտոքիմիական օքսիդացման պրոցեսում շղթաների սկզբնավորվելու ռեակցիաները:

Ցույց է տված, որ ռադիկալների առաջանալու ստադիան հետևյալն է՝



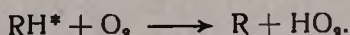
հիմնով գրգռված մոլեկուլների և ռադիկալների առաջացման հանգեցնող ֆոտոֆիզիկական և ֆոտոքիմիական պրոցեսներից, հաշված է փորձնական տվյալները նկարագրող ռադիկալների կուտակման արագությունը :

STUDIES ON THE CHAIN FORMATION REACTION DURING THE PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF BENZENE IN GAS PHASE BY RADICAL FREEZING METHOD

P. S. GHOUKASSIAN, A. S. SAHAKIAN, A. H. MANTHASHIAN and
A. B. NALBANDIAN

By the radical freezing method the initial stages of radical formation in the process of photochemical oxidation of benzene in gas phase has been studied.

It has been shown, that the formation of radicals occur through the following reaction:



Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 177, 149 (1967).
2. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 304 (1971).
3. П. С. Гукасян, А. С. Саакян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 213, 372 (1973).
4. Г. Л. Григорян, Канд. дисс., Ереван, 1970.
5. О. М. Ниазян, Канд. дисс., Ереван, 1972.
6. Т. А. Гарибян, Г. Л. Григорян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 176, 866 (1967).
7. J. E. Bennet, B. Mile, A. Thomas, Proc. Roy. Soc., 293, 216 (1966).
8. A. A. Mantashyan, G. L. Grigoryan, O. M. Nlasyan, M. D. Musserldze, A. B. Nalbandian, Text of contributed Papers Simposium on Gas kinetics, Szeged Hungary, 1969.
9. Richard A. Bonnano, Poonzag Kim, Yel-Hoon Lee, Richard B. Timons, J. Chem. Phys., 57, 1377 (1972).
10. B. B. Condall, A. S. Davies, Trans. Faraday Soc., 62, 1151 (1966).
11. D. R. Snelling, Chim. Phys. Letters, 2, 346 (1968).
12. F. D. Findlay, D. R. Snelling, J. Chem. Phys., 55, 545 (1971).
13. S. N. Jones, T. L. Brewer, J. Am. Chem. Soc., 94, 6310 (1972).
14. A. U. Khan, D. R. Kearns, International Oxidation Simposium, San-Francisco, California, 1967.
15. А. А. Манташян, II Всес. симп. по горению и взрыву, Ереван, 1969.
16. G. Das, Gupta, D. Phillips, J. Phys. Chem., 24, 3668 (1972).

УДК 531.2+531.3+66.015.23

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЗНАЧИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ РАВНОВЕСИЯ И КИНЕТИКИ В ПРОЦЕССЕ МАССОПЕРЕДАЧИ ПРИ БАРБОТАЖЕ

С. О. НАЛЧАДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VI 1973

Показано, что средняя скорость газа относительно межфазной поверхности в всплывающем пузыре составляет несколько процентов скорости движения пузырей при барботаже и, следовательно, скорость жидкости относительно аппарата (плотность орошения) не должна существенным образом влиять на коэффициент массоотдачи в жидкой фазе. Дано математическое описание процесса на основе приближенной модели взаимодействия потоков газа с радиальным циркуляционным потоком жидкости в газо-жидкостном слое. Показано, что влияние кинетических факторов на процесс незначительно, и в условиях, имеющих практическое значение, определяющими являются факторы равновесия и материального баланса.

Рис. 6. библиографических ссылок 16.

Процесс массообмена между газом и жидкостью, а также при барботаже состоит из последовательных процессов массоотдачи в каждой фазе и перехода от одной фазы в другую, совершающегося на поверхности раздела фаз.

По исследованиям в макросистемах с определенными геометрическими параметрами [1—3] скорость массоотдачи между данной поверхностью и текущей фазой однозначно определяется физико-химическими и геометрическими параметрами системы и средней скоростью движения фазы относительно геометрической фигуры, образуемой поверхностью, ограничивающей данную фазу. Распространяя указанные закономерности на газо-жидкостной слой, образуемый при барботаже, можно утверждать, что скорость массоотдачи в газовой фазе зависит от параметров скорости газа относительно межфазной поверхности, а скорость массоотдачи в жидкой фазе — от параметров скорости жидкости также относительно межфазной поверхности.

Между средними скоростями движения фаз относительно аппарата (являющимися непосредственно-измеряемыми величинами) и их средними скоростями относительно их поверхности раздела имеется следующее соотношение [4].

$$\frac{\bar{W}_r}{1-\varepsilon} - \frac{\bar{W}_ж}{\varepsilon} = \bar{I}_r + \bar{I}_ж, \quad (1)$$

где $\bar{I}_r$ и $\bar{I}_ж$ — средние скорости газа и жидкости относительно межфазной поверхности; $\bar{W}_r/(1-\varepsilon)$ — скорость геометрической фигуры пузыря относительно аппарата [4], но отличающаяся от средней скорости жидкости относительно межфазной поверхности вследствие подвижности последнего. Соотношение между указанными величинами схематично показано на рис. 1.

В пределах практически применяемых скоростей подачи жидкости в газо-жидкостной слой при барботаже (до $10 \text{ м}^3/\text{м}^2 \text{ час}$) скорость жидкости в аппарате составляет всего несколько процентов скорости всплывания пузырей, а также средней скорости жидкости относительно межфазной поверхности.

Зависимость $\bar{I}_r$ от $\bar{W}_r$ по расчетам на основе теоретически выведенных уравнений [5, 6] и экспериментальных данных [7, 8] по параметрам газо-жидкостного слоя, состоящего из воды и воздуха, которые являются сходными с данными для многих других систем, показывают, что $\bar{I}_r$ составляет также несколько процентов от скорости всплывания пузырей; следовательно, можно принять следующее приближение:

$$\bar{I}_ж \approx \frac{\bar{W}_r}{1-\varepsilon}. \quad (2)$$

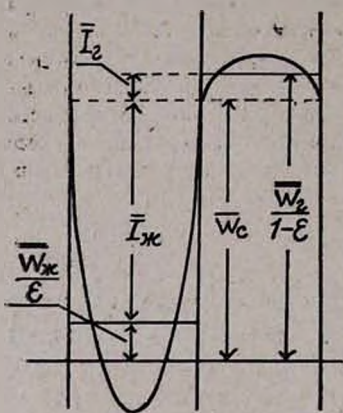


Рис. 1. Взаимная связь между отдельными составляющими скоростей газа и жидкости.

По закономерностям, наблюдаемым в микросистемах, коэффициент массоотдачи в жидкой фазе должен определяться значением $\bar{W}_r/(1-\varepsilon)$, а не $\bar{W}_ж$, изменение которой существенным образом не влияет на структуру и характерные параметры газо-жидкостного слоя.

Экспериментальные наблюдения показывают, что в ряде случаев, с так называемой «жидкофазной» стадией массоотдачи, замечается почти линейная пропорциональность между $\bar{W}_ж$ и скоростью переноса.

В экспериментах непосредственно измеряемыми параметрами массопередачи являются скорость перехода диффундирующих компонентов во всем объеме контактирования и определение разных выражений коэффициентов массопередачи или коэффициентов массоотдачи в отдельных фазах связано с задачей функциональной зависимости последних от суммарной скорости переноса каждого компонента.

Затронутая функциональная связь приближенно выражается [9] уравнением

$$G' = K_0 \Delta C_{\text{ср}} S, \quad (3)$$

где G' — суммарная скорость переноса в аппарате; K_0 — суммарный коэффициент массопередачи; $\Delta C_{\text{ср}}$ — средняя движущая сила переноса; S — поверхность контакта фаз.

Исходя из вышеизложенного, K_0 не должен существованно изменяться от $\bar{W}_{\text{ж}}$; следовательно, наблюдаемое изменение G' от $\bar{W}_{\text{ж}}$ может являться следствием изменения $\Delta C_{\text{ср}}$ или S , вызываемого изменением $\bar{W}_{\text{ж}}$. Если же учесть, что одинаковое изменение S , вызываемое изменением скорости газа, выражаемой ростом высоты газо-жидкостного слоя, не вызывает одинакового изменения G' , то можно заключить, что наблюдаемая функциональная зависимость G' от $\bar{W}_{\text{ж}}$ в системах с преобладанием жидкофазной стадии процесса преимущественно обусловлена зависимостью $\Delta C_{\text{ср}}$ от $\bar{W}_{\text{ж}}$. Зависимость G' от высоты газо-жидкостного слоя при изменении $\bar{W}_{\text{ж}}$ и $\bar{W}_{\text{г}}$ при десорбции CO_2 из водного раствора воздухом в аппарате провального типа [10, 11] приведена на рис. 2. Так как увеличение скорости газа также приводит к некоторому росту $\Delta C_{\text{ср}}$, а наблюдаемый при этом рост G' частично относится к росту $\Delta C_{\text{ср}}$ и повышение $\bar{W}_{\text{г}}$, приводящее к росту $\bar{I}_{\text{ж}}$ (параметра, непосредственно определяющего коэффициент массоотдачи в жидкой фазе), не вызывает значительного роста G' , то можно утверждать, что приведенные данные указывают на незначительное влияние кинетических факторов на процесс в обсуждаемом случае.

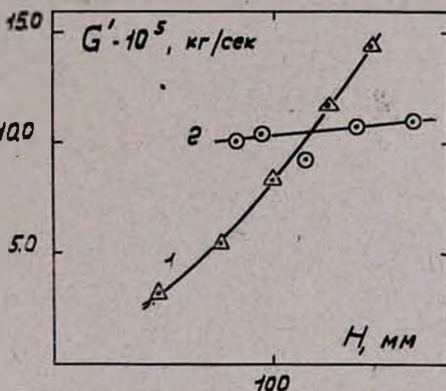


Рис. 2. Зависимость скорости десорбции (G') от высоты пены, при изменении плотности орошения (1) и скорости газа (2).

Более подробный анализ взаимных функциональных зависимостей параметров процесса можно осуществить, если G' выразить в виде явной функции от независимых аргументов процесса, зависящей от структуры потоков в газо-жидкостном слое. Необходимо учесть также, что $\Delta C_{\text{ср}}$ не является независимым аргументом и зависит также от G' ; для однозначных заключений необходимо выразить G' в виде непосредственной функции от независимых аргументов. Указанная зависимость выражается уравнением (4) при проточном и уравнением (5) при противоточном взаимодействии фаз

$$G' = -\frac{\Gamma_{y_{\text{н}}} - x_{\text{н}}}{\Gamma_{\text{г}} + \frac{1}{Q_{\text{ж}}}} (1 - e^{-F}) \quad (4)$$

$$G' = \frac{\Gamma y_n - x_n}{\frac{\Gamma}{Q_r} - \frac{1}{Q_{ж}}} (1 - e^{-F'}), \quad (5)$$

где

$$F = \left(\frac{\Gamma}{Q_r} + \frac{1}{Q_{ж}} \right) K_0 S \quad (6)$$

и

$$F' = \left(\frac{\Gamma}{Q_r} - \frac{1}{Q_{ж}} \right) K_0 S. \quad (7)$$

Q_r и $Q_{ж}$ — расходы жидкости и газа; Γ — средний коэффициент равновесия между двумя фазами по диффундирующему компоненту ($\Gamma = x/y$); x_n и y_n — начальные концентрации жидкости и газа.

Наблюдения и теоретические расчеты [12, 13] показывают, что всплытие пузырей при барботаже вызывает интенсивную радиальную циркуляцию жидкости по схеме, показанной на рис. 3, в которой потоки подачи и отвода жидкости соответствуют аппарату провального типа.

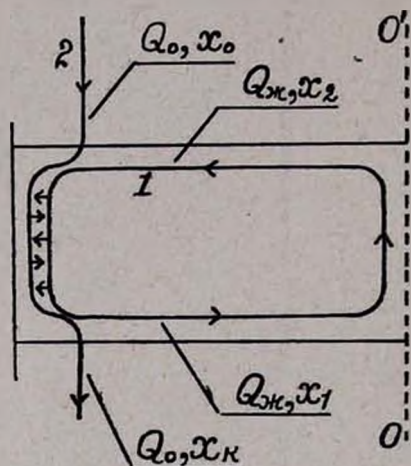


Рис. 3. Схема потоков жидкости в газо-жидкостном слое: 1 — циркуляционный поток; 2 — поток свежей жидкости.

В расчетах по массопередаче на провальных тарелках часто принимается полное перемешивание в жидкой фазе [6—8, 14]; при этом концентрация жидкой фазы принимается равной концентрации на дне слоя. Равновесной концентрацией газа считается значение соответствующей концентрации выходящей жидкости, а при расчете, достигнутом степени равновесия, необходимо было бы ее сравнивать с концентрацией жидкости на верхнем ее уровне, несомненно отличающейся от концентрации на дне слоя.

Строгого математического описания структуры потоков жидкости и распределения концентраций в данной стадии исследований нет; полагаем, что даже приближенное выражение циркуляционного потока жидкости и соответствующее изменение концентрации жидкости вдоль этого потока соответствует более высокой точности, чем принятие одинаковой концентрации жидкости во всем газо-жидкостном объеме. Например было показано [12], что неучет циркуляционного потока и принятие полного перемешивания может привести к значительным ошибкам в расчете коэффициентов массоотдачи.

Ниже приводится вариант выражения зависимости G' от определяющих параметров с учетом циркуляционного потока жидкости, для описания которого применяются уравнения, приводимые в работе [5].

Согласно схеме, принятой в основу данного обсуждения, в периферийной зоне на расстоянии r от оси аппарата, превышающей $r_1 = 0,79 R$ (радиус аппарата), средняя составляющая скорости жидкости имеет отрицательное, а в центральной зоне ($r < r_1$) — положительное значение.

Ниже приводится уравнение зависимости G' от определяющих параметров, в котором принято противоточное взаимодействие в периферийной зоне и прямоточное в центральной. В нем использованы следующие данные, вытекающие из работы [5]:

интенсивность циркуляционного потока жидкости

$$Q_{\text{ж}} = 0,21 \bar{W}_r \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \pi R^2, \quad (8)$$

интенсивность потока газа в центральной зоне

$$Q_{\text{гц}} = 0,825 Q_r \quad (9)$$

и в периферийной

$$Q_{\text{гп}} = 0,175 Q_r. \quad (10)$$

В выводах допущен возможный проскок свежей жидкости, что выражается коэффициентом перемешивания этого потока с циркуляционным потоком жидкости газо-жидкостного слоя (m). При этом принимается, что m — часть потока свежей жидкости (Q_0), полностью смешивающейся с циркуляционным потоком ($Q_{\text{ж}}$), а ее $(1 - m)$ часть проходит через периферийную зону и выходит из аппарата без изменения.

82,5% потока газа проходит через центральную, а остальная часть — через периферийную зону. Объем и сечение центральной части составляет 62% всего сечения аппарата, а остальную часть — периферийная зона.

По принятой схеме потоков зависимость G' от определяющих параметров выражается следующим уравнением:

$$G' \left(\frac{1}{D_{\text{ж}}} \cdot \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{m Q_0} \right) = \Gamma y_{\text{н}} - x_0, \quad (11)$$

где x_0 — концентрация, Q_0 — расход свежей жидкости,

$$D_{\text{ж}} = \frac{\varphi(K_0)}{1,21 \Gamma + 5 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}} + \frac{\psi(K_0)}{5,7 \Gamma - 5 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon}} \quad (12)$$

$$\varphi(K_0) = 1 - e^{-f} \quad (13)$$

$$\psi(K_0) = 1 - e^{-f''} \quad (14)$$

$$f = \frac{K_0 S}{Q_r} \left(0,75 \Gamma + 3,4 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (15)$$

$$f' = \frac{K_0 S}{Q_r} \left(2,77 \Gamma - 1,8 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right). \quad (16)$$

Уравнение (11) удобно для использования в следующем преобразованном виде:

$$\frac{\Gamma y_n - x_0}{G'} = \frac{1}{D_k} \cdot \frac{1}{Q_r} + \frac{1}{m Q_0}. \quad (17)$$

По экспериментальным данным массообмена в системах CO_2 — H_2O , NH_3 — H_2O [11], SO_2 — H_2O [10] и O_2 — H_2O [16] в барботажном аппарате провального типа наблюдается прямолинейная зависимость между $(\Gamma y_n - x_0)/G'$ с одной стороны и $1/Q_r$ и $1/Q_0$ с другой. На рис. 4—6 приведены примерные кривые, соответствующие десорбции O_2 [16] и абсорбции SO_2 [10].

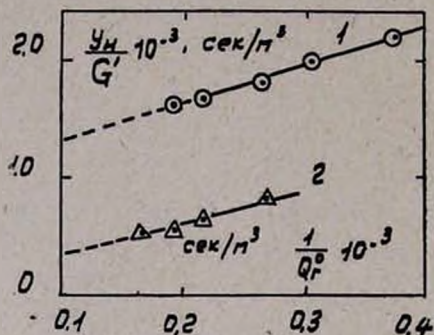


Рис. 4. Абсорбция SO_2 водой: 1 — $Q_0 = -1,165 \cdot 10^{-5}$; 2 — $Q_0 = 11,05 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{сек}$; сечение аппарата = $0,00568 \text{ м}^2$.

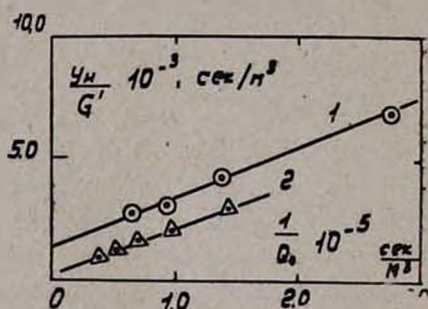


Рис. 5. Абсорбция SO_2 водой: 1 — $\bar{W}_r = 0,145$; 2 — $\bar{W}_r = 0,58 \text{ м/сек}$; сечение аппарата = $0,00568 \text{ м}^2$.

В рассматриваемых случаях имеется функциональная зависимость типа $Y = aX + b$, где Y есть $(\Gamma y_n - x_0)/G'$, а X — $1/Q_r$ или $1/Q_0$.

В случае зависимости $(\Gamma y_n - x_0)/G'$ от $1/Q_0$ при десорбции O_2 , $a = 1/m$ и $b = 1/G_k \cdot Q_r$. При этом следует обратить внимание на нижеизлагаемые факты.

В случае низких значений Γ , имеющихсся при малорастворимых газах, $1/D_k Q_r \ll 1/m Q_0$ и функциональная зависимость выражается прямой линией, проходящей очень близко от начала координат (рис. 6). В этих случаях значения f и f' низкие, но соответствующие низкие значения $\varphi(K_0)$ и $\psi(K_0)$ не влияют существенным образом на суммарное значение функции.

При более высоких значениях Γ величина $1/D_k \cdot Q_r$ является существенной, но вышеуказанная прямолинейная зависимость сохраняется, что может наблюдаться при значительном постоянстве m и D_k или их линейном изменении симбатно с $1/Q_0$ или $1/Q_r$.

Линейное изменение $\varphi(K_0)$ и $\psi(K_0)$, содержащееся в D_* , может наблюдаться при низком значении f и f' , когда справедливо приближение

$$1 - e^{-Z} \approx 1 - (1 - Z) \approx Z, \quad (19)$$

где Z это f или f' . Но т. к. переносы веществ в обсуждаемых случаях значительны (больше 50%), низкие значения f и f' исключены.

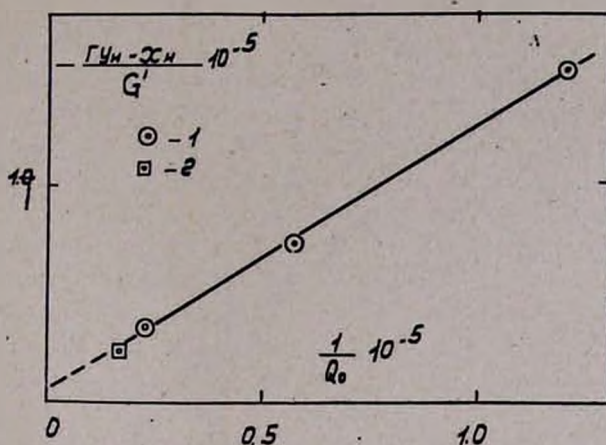


Рис. 6. Десорбция O_2 из воды: 1 — $\overline{W}_r = 0,74, 1,22$ и $1,85$ м/сек; 2 — $\overline{W}_r = 1,85$ м/сек; сечение аппарата = $0,01$ м².

Постоянство $\varphi(K_0)$ и $\psi(K_0)$ возможно при: а) постоянстве f и f' , б) при таких высоких значениях f и f' , при которых

$$1 - e^{-f} \approx 1 \quad (20)$$

$$1 - e^{-f'} \approx 1 \quad (21)$$

Случай (а) исключается, т. к. при изменении Q_0 изменяется, по крайней мере, S за счет изменения высоты газо-жидкостного слоя при практическом постоянстве других параметров, входящих в f и f' ($K_r, K_m, Q_r, Q_m, \Gamma$ и ϵ).

Из приведенного следует, что практическое постоянство D_* возможно при наличии условий, выражаемых уравнениями (20) и (21).

При изменении Q_r в выражениях f и f' одновременно изменяется несколько величин (Q_r, Q_m, K_0 и S). В отсутствии четкого выражения для функциональной зависимости всех переменных, входящих в f и f' от Q_r , невозможно определенно установить направление их изменения, но маловероятно, чтобы при разных системах, с параметрами значительно отличающимися друг от друга, изменения разных величин, входящих в f и f' , компенсировали бы друг друга и $\varphi(K_0)$ и $\psi(K_0)$ оставались бы постоянными. Кроме того, в опытах с переменным Q_r

значения f и f' такого же порядка, что и при опытах с переменным Q_0 и, следовательно, условия (20) и (21) справедливы также для функциональной зависимости, наблюдаемой в этих случаях.

Из уравнений (20) и (21) следует:

$$D'_x = \frac{1}{1,21 \Gamma + 5 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}} + \frac{1}{5,7 \Gamma - 5 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}}. \quad (22)$$

Условия (20), (21) и (22) указывают на незначительное влияние кинетических факторов на процесс и преобладание влияния факторов равновесия и материального баланса.

Окончательное обоснование выдвинутой нами точки зрения требует более строгого математического описания процесса и использования в обсуждениях более богатых экспериментальных данных; но полученная при этом значительная согласованность с данными по абсорбции и десорбции газов, считавшихся типичными для разных режимов процесса (с жидкофазным, газофазным и смешанным сопротивлением), дает основание для представления изложенной точки зрения на обсуждение.

ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՀԱՎԱՍՏԱՐԱԿՇՈՒԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՆՇԱՆԱԿԱԼԻՌՈՒԹՅԱՆ
ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԳՆԱՀԱՏՈՒՄ ՆՅՈՒԹՈՒՓՈՒՆԱՆՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ,
ԲԱՐՔՈՏԱԺԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ս. ՆԱԼՉԱՃՅԱՆ

Տեսական հաշվարկներով ցույց է տրված, որ բարրոտաժի պայմաններում միջֆազային մակերեսի նկատմամբ շարժվող գազային բշտիկում գազի միջին արագությունը կազմում է բշտիկի արագության մի քանի տոկոսը և, հետևաբար, հեղուկի արագությունը սարքի նկատմամբ (ողողման խտությունը) չպետք է էականորեն ազդի հեղուկ ֆազում նյութափոխանցման գործակցի վրա: Գազի և շառավղային շրջանառության հեղուկի հոսքերի մոտավոր մոդելի հիման վրա, տրված է պրոցեսի մաթեմատիկական նկարագրությունը: Դուրս բերված հավասարումների հիման վրա կատարված փորձնական տվյալների մշակումով ցույց է տրված, որ գործնական նշանակություն չունեցող պայմաններում պրոցեսի վրա կինետիկական ազդակների ազդեցությունն աննշան է, և որոշիչ են հանդիսանում հավասարակշռության և նյութական հաշվեկշռի ազդակները:

A RELATIVE METHOD FOR THE ESTIMATION OF FACTORS WHICH INFLUENCE MASS TRANSFER IN FOAMS

S. H. NALCHAJIAN

It has been shown theoretically that the mean velocity of the gas with respect to the interface constitutes only a few percent of the ve-

locity of the ascending bubble and velocity of the liquid does not affect the process of mass transfer. The kinetic parameters have a minor effect on the process, which is mainly controlled by the equilibrium conditions of the system.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Касаткин, Основные процессы и аппараты химической технологии, ГХИ, М., 1960.
2. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
3. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. «Наука», М., 1967.
4. С. О. Налчаджян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 112 (1968).
5. С. О. Налчаджян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 68, 1972.
6. В. В. Дильман, Э. В. Сенькина, Химия и технология топлива и масел, № 8, 46 (1964).
7. А. И. Родионов, В. М. Радиковский, ЖПХ, 41, № 1, 82 (1968).
8. А. И. Родионов, А. М. Кашиников, ЖПХ, 38, 1063 (1965).
9. В. В. Рамм, Абсорбция, Госхимиздат, М., 1965; Тадеуш Хоблер, Массопередача и абсорбция, Изд. Химия, Л., 1964.
10. Р. В. Григорян, Канд. дисс. Ер НИИ химии, Ереван, 1968 г.
11. Р. В. Григорян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 21, 428 (1968).
12. Л. Н. Колтунова, Л. С. Позин, Е. П. Даровских, М. Э. Азров, Т. А. Быстрова, Теор. основы хим. технол., 5, 295 (1971).
13. В. С. Талачев, И. В. Чепура, В. П. Павлов, Теор. основы хим. технол., 6, 219 (1972).
14. Ю. И. Дытнерский, А. Г. Касаткин, Л. П. Холпанов, ЖПХ, 39, 92 (1966).
15. С. О. Налчаджян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 47 (1972).
16. Кашиников А. М., Исследование поверхности контакта фаз и массоотдача в жидкой фазе на барботажных тарелках, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965.

КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ ВИСМУТА СВИНЦОМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

М. Л. ЕПИСКОПОСЯН, Б. А. БАГДАСАРЯН и Г. М. ГРИГОРЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт цветной металлургии
 (Ереван).

Поступило 6 V 1972

Установлено что в пределах 45—85° реакция вытеснения висмута свинцом из хлоридных растворов протекает в диффузионной области. Выявлено влияние температуры, концентрации хлорида натрия и кислотности раствора на константу скорости реакции. Вычислены экспериментальные энергии активации для разных температурных интервалов.

Рис. 4, библи. ссылок 8.

Данная работа является продолжением цикла исследований кинетики гидрометаллургических процессов, проводимых с применением методики вращающегося диска [1—5].

Вытеснение висмута другим металлом при переработке тонких пылей пирометаллургического производства меди представляет большой практический интерес.

Кефилян и Анисимов исследования по вытеснению висмута железом из хлоридных растворов [6] проводили в неподдающихся гидродинамическому расчету условиях перемешивания раствора. Нами этот процесс впервые исследован с применением методики вращающегося диска [7].

Установка для изучения процесса осаждения висмута свинцом, как и ранее, состояла из стеклянного сосуда емкостью 2 л, электродвигателя, металлического вала, автотрансформатора и контактного термометра. Более подробно она описана в [1—4].

Константу скорости реакции определяли по формуле:

$$K = \frac{2,303V}{S\tau n^{1/2}} \lg \frac{C_0}{C}, \quad (1)$$

где S — поверхность диска, см^2 ; n — скорость вращения вала, об/сек ; V — объем раствора в реакционном сосуде, дм^3 ; K — константа скорости реакции, $\text{дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1/2} \cdot \text{об}^{-1/2}$.

Уравнение (1) после преобразования может быть представлено в таком виде:

$$\lg C = \lg C_0 - \frac{KSn^{1/2}}{2,303V} \tau = a - b\tau, \quad (2)$$

где $b = \frac{KSn^{1/2}}{2,303V}$ (размерность постоянной b — мин^{-1} или сек^{-1}).

Для уточнения порядка и характера реакции были поставлены опыты на растворах, приготовленных из BiCl_3 при 55° , начальной концентрации висмута в растворе $C_0 = 5,25 \text{ г/дм}^3$; $n = 8 \text{ об/сек}$; $S = 12,5 \text{ см}^2$; $V = 2 \text{ дм}^3$ и кислотности раствора 30 г/л (свободной HCl). Результаты опытов показали, что $\lg C = f(\tau)$ является прямой линией. Следовательно, процесс вытеснения висмута свинцом при данных условиях протекает согласно уравнению реакции первого порядка.

Так как процесс проводился в растворе хлорида натрия, то изучение влияния концентрации NaCl в растворе на скорость реакции представляло теоретический интерес. Опыты проводились при равных условиях, но с изменением концентрации хлорида натрия от 25 до 268 г/дм^3 (предел насыщения). Результаты опытов, приведенные на рис. 1, показывают, что с повышением содержания поваренной соли в растворе скорость реакции повышается.

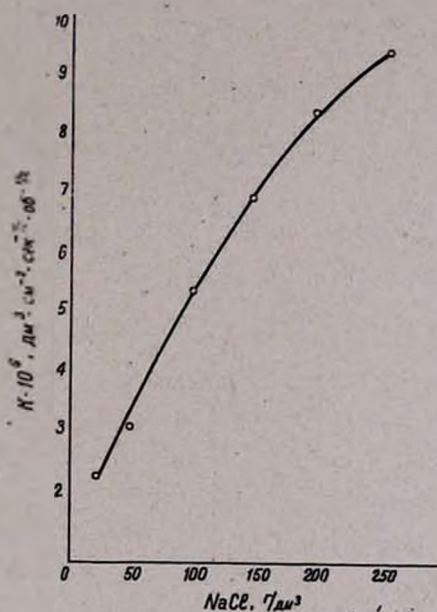


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения висмута свинцом из хлоридных растворов от содержания NaCl в растворе.

Следующая серия опытов проводилась для изучения влияния температуры на константу скорости осаждения висмута при содержании в растворе $50, 150$ и 268 г/дм^3 NaCl и 30 г/дм^3 свободной соляной кислоты.

На основании полученных данных построены графики зависимости $\lg K$ от $1/T$ (рис. 2). Как видим, первые две кривые состоят из трех, а третья — из двух участков.

Энергии активации (экспериментальные), вычисленные по тангенсам углов наклона отрезков к горизонтальной оси:

$E_1 = 4,4$; $E_2 = 11,88$; $E_3 = 4,3$; $E_4 = 7,3$; $E_5 = 16,9$; $E_6 = 2,7$; $E_7 = 7,2$ и $E_8 = 14,6 \text{ ккал/моль}$.

Из приведенных данных видно, что участки 1, 3 и 6 подходят к диффузионному, 4 и 7 — переходному, а 2, 5 и 8 — кинетическому режиму.

Результаты опытов позволили вывести температурную зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры (в пределах 45—85°) для первого участка кривых (рис. 2), т. к. он имеет наибольшее практическое значение.

$$\lg K = -2,09 - 962/T \quad (3)$$

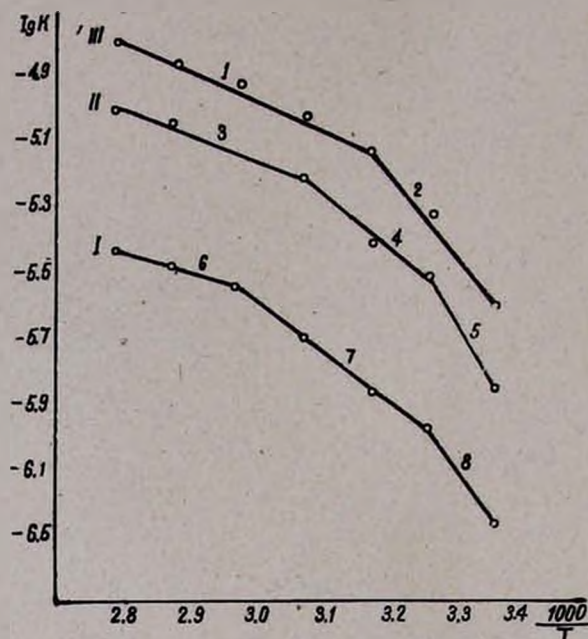


Рис. 2. Зависимость логарифма константы осаждения висмута свинцом от обратной температуры при содержании NaCl в растворе: I — 50; II — 150; III — 268 г/дм³ (насыщ. раствор).

В следующей серии опытов исследовали зависимость между константой скорости осаждения висмута свинцом и концентрацией свободной соляной кислоты в насыщенном растворе поваренной соли. Условия проведения опытов те же, только концентрация висмута в растворе составляла 2,25 г/дм³, а соляной кислоты — от 10 до 160 г/дм³. График, построенный на основании полученных результатов (рис. 3), состоит из трех участков. На первом с повышением кислотности раствора до 50 г/дм³ константа скорости осаждения растет до $12,75 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{об}^{-1/2}$, повышение до 80 г/дм³ не оказывает существенного влияния на скорость процесса (участок 2), а выше 80 г/дм³ (участок 3) наблюдается снижение «К». Это можно объяснить кинетическими осложнениями, связанными, по всей вероятности, с выпадением в осадок хлорида натрия при повышении содержания свободной соляной кислоты. Дальнейшее повышение концентрации (выше 160 г/дм³) приводило к форсированной кристаллизации NaCl.

Зависимость скорости вытеснения висмута свинцом от интенсивности перемешивания раствора изучена при содержании свободной соляной кислоты в растворе 30 г/дм^3 , хлорида натрия $50, 150$ и 268 г/дм^3 и постоянной температуре 55° . Опыты проводились при скоростях вращения диска $6; 8; 9,7; 12,3; 14,0 \text{ об/сек.}$

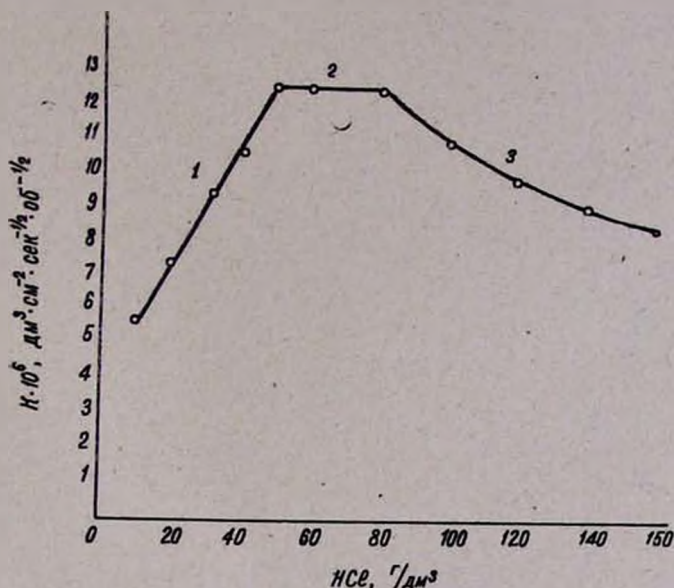


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения висмута свинцом от содержания соляной кислоты в растворе.

Результаты опытов приведены на рис. 4, из которого видно, что формуле вращающегося диска соответствует только третья кривая, при которой скорость осаждения пропорциональна $n^{1/2}$ (только для насыщенных хлоридом натрия растворов). Вытеснение висмута свинцом в остальных двух растворах протекает не в диффузионной области.

Обсуждение результатов

Зависимость изменения концентрации висмута в растворе от продолжительности осаждения, скорости процесса от интенсивности перемешивания и невысокое значение экспериментальной энергии активации свидетельствуют о том, что процесс вытеснения висмута свинцом из хлоридных растворов, насыщенных поваренной солью, в пределах $45-85^\circ$ протекает в диффузионной области, согласно уравнению реакции первого порядка.

Рассмотрим влияние на скорость осаждения добавления NaCl и HCl .

Повышение скорости процесса с увеличением концентрации электролита, имеющего общий ион с солью осаждаемого металла (NaCl и HCl), объясняется теорией Аррениуса о диффузии солевых смесей

[8] и повышением средней мольности диффундирующей соли тяжелого металла. Повышение скорости осаждения при повышении температуры и подкислении растворов имеет практическое значение, поскольку позволяет интенсифицировать процесс, особенно при обработке растворов с низким содержанием висмута.

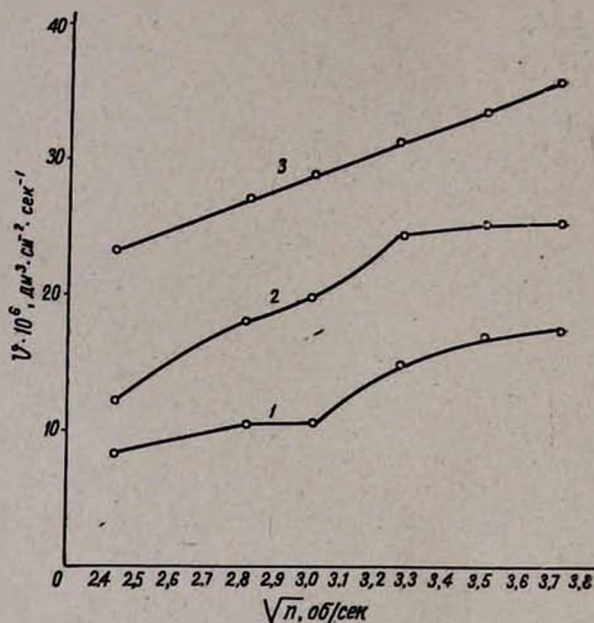


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения висмута свинцом от интенсивности перемешивания раствора (скорости вращения диска) при содержании NaCl в растворе: 1 — 50; 2 — 150; 3 — 268 г/дм³.

ՔԼՈՐԻԴԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԿԱՊԱՐՈՎ ԲԻՍՄՈՒԹԻ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Մ. Լ. ԵՊԻՍԿՈՊՈՍՅԱՆ, Բ. Ա. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Գ. Մ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Դուրս է բերված քլորիդային լուծույթներից բիսմութը կապարով նրստեցնելու ռեակցիայի արագության հաստատունը և նրա կախումը պրոցեսի ջերմաստիճանից, լուծույթում կերակրի աղի ու աղաթթվի պարունակությունից և լուծույթը խառնելու արագությունից:

Գտնված է հաստատունի հավասարումը, կախված ջերմաստիճանից՝ $\lg K = -2.09 - 262/T$, Կառուցված է Արենիուսի գրաֆիկը և հաշվված է $2\text{BiCl}_3 + 3\text{Pb} = 3\text{PbCl}_2 + 2\text{Bi}$ ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան NaCl-ի տարբեր կոնցենտրացիայի լուծույթների դեպքում և ջերմաստիճանի տարբեր միջակայքի համար:

THE PRECIPITATION REACTION OF BISMUTH
BY LEAD IN CHLORIDE SOLUTIONS

M. L. YEPISKOPOSIAN, B. A. BAGHDASSARIAN and G. M. GRIGORIAN

The rate constant of the precipitation reaction of Bismuth by lead in chloride solutions is determined, its temperature dependence studied and the activation energy of the reaction $2\text{BiCl}_3 + 3\text{Pb} = 3\text{PbU}_2 + 2\text{Bi}$ calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский, Цветные металлы, № 10, 1965.
2. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский, Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, № 1, 1966.
3. Ж. Г. Гукасян, М. Л. Епископосян, О. А. Саакян, А. В. Бунатян, Науч. тр. НИГМИ, № 9, Ереван, 1971.
4. Л. Н. Пахлеванян, А. С. Сукиасян, М. Л. Епископосян, Арм. хим. ж., 24, 520 (1971).
5. М. Л. Епископосян, АНТИ, Информ. листок, № 63, 1969.
6. Р. П. Кефилян, С. М. Анисимов, Науч. тр. НИГМИ, в. VI, 189, Ереван.
7. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Физматгиз, М., 1959.
8. Ж. Дюкло, Диффузия в жидкостях, ГОНТИ, М., 1939, стр. 50.

УДК 543.217+546.683+668.813.1

Поступило 28 IV 1973

Исходный раствор таллия (I) готовили растворением гарантийного препарата нитрата таллия в дистиллированной воде. Титр раствора устанавливали броматометрическим методом. Для окисления таллия (I) в таллий (III) использовали свежеприготовленную хлорную воду. Ввиду некоторой неустойчивости раствора АЖ во времени, применяли свежеприготовленные его растворы. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Установлено, что в солянокислой среде хлоридный анионный комплекс таллия (III) взаимодействует с катионом основного красителя АЖ с образованием ионного ассоциата, легко экстрагируемого органическими растворителями.

В качестве экстрагентов были изучены различные растворители. Из них наилучшим оказался дихлорэтан.

Спектры поглощения водных растворов красителя, а также экстрактов хлороталлата с АЖ аналогичны. В обоих случаях максимум светопоглощения отмечается в области спектра 450—452 нм (рис. 1).

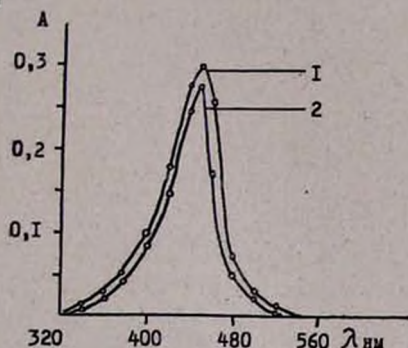


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора АЖ (кр. 1) и дихлорэтанового экстракта соединения хлороталлата АЖ (кр. 2; измерено по отношению к экстракту „холостого“).

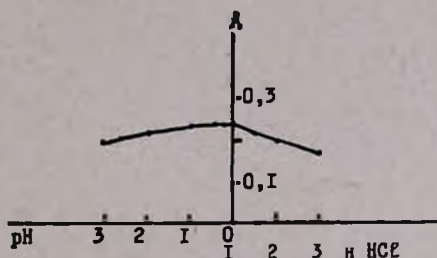


Рис. 2. Зависимость оптической плотности дихлорэтановых экстрактов хлороталлата АЖ от кислотности водной фазы.

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности дихлорэтановых экстрактов от кислотности водной фазы. Максимальная экстракция соединения таллия (III) с АЖ достигается в широком интервале кислотности водной фазы (0,01—1,0 н НСl), где поглощение экстракта холостого опыта незначительно ($A=0,02-0,03$) (рис. 2).

Достаточно высокий коэффициент распределения ионного ассоциата хлороталлата АЖ между органической и водной фазами позволил ограничиться однократной экстракцией*. Оптическая плотность экстрактов при соотношении фаз ($V_{орг.}/V_{водн.}$) от 1:1 до 1:3 не изменяется и тем самым создается возможность концентрирования исходных таллийсодержащих растворов.

Оптическая плотность экстрактов достигает максимального и постоянного значения в интервале $3,6 \cdot 10^{-5} - 1,5 \cdot 10^{-4}$ М концентрации реагента в конечном объеме водной фазы.

Окраска дихлорэтановых экстрактов соединения устойчива 4—5 час.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале 1,0—50,0 мкг Тl/10 мл дихлорэтана. На основании данных ка-

* Для достижения равновесия достаточно встряхивать 1—2 мин.

либровочного графика было вычислено среднее значение кажущегося мольного коэффициента погашения ($\epsilon = 5 \cdot 10^4 \pm 1,5 \cdot 10^3$).

Мольное отношение компонентов ионного ассоциата хлороталлата АЖ было определено методами: а) сдвига равновесия (рис. 3) и б) прямой линии (Асмуса) (рис. 4).

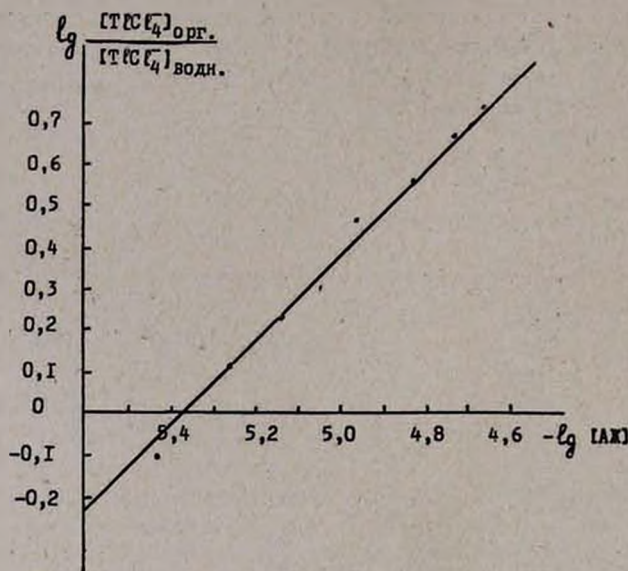


Рис. 3. Логарифмический график зависимости образования соединения таллия(III) от концентрации АЖ. $[TlCl_4] = 4,9 \cdot 10^{-6}$ М.

Результаты, приведенные на рис. 3 и 4, однозначны и свидетельствуют о том, что хлороталлат-анион взаимодействует с катионом АЖ в мольном отношении 1:1.

Для выяснения возможностей количественного определения таллия в различных таллийсодержащих объектах было изучено влияние посторонних сопутствующих таллию ионов на экстракцию хлороталлата АЖ дихлорэтаном (табл. 1).

Определение осуществимо и в 0,5 М по сульфат-иону растворах. Au (III), Sb (V), а также нитрат-ионы мешают определению.

Поскольку экстракты флуоресцируют, реагент может быть использован и для экстракционно-флуориметрического определения таллия, чему будет посвящено следующее сообщение.

Разработанная методика экстракционно-фотометрического определения таллия АЖ проверена на некоторых таллийсодержащих образцах. Полученные результаты обработаны методом математической статистики (табл. 2).

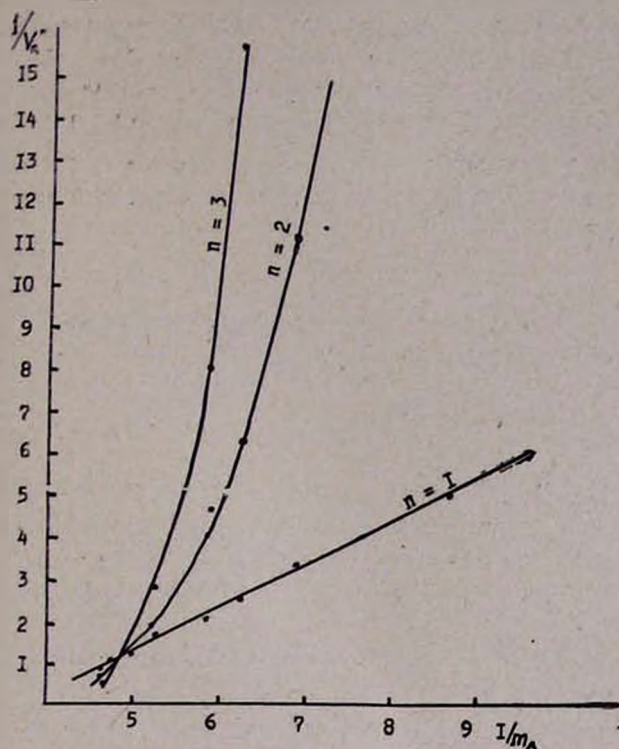


Рис. 4. Определение соотношения компонентов в хлоротеллате АЖ методом прямой линии (Асмуса). $[TiCl_4] = 4,9 \cdot 10^{-6}$ М; при $n=1$ функция прямолинейна.

Таблица 1
Избирательность
экстракции таллия АЖ;
 $[TiCl_4] = 4,9 \cdot 10^{-6}$ М,
 $[H^+] = 0,5$ н

И о н	$\frac{[ион]}{[TiCl_4]}$ *
Co	$3,5 \cdot 10^4$
Ni	$3,5 \cdot 10^4$
Cd	$2 \cdot 10^4$
Cu	$2 \cdot 10^4$
Pb	$1 \cdot 10^4$
Fe(III)	$3 \cdot 10^4$
In	400
Ga	600
Hg(II)	10
As(V)	$3 \cdot 10^4$

* Концентрация постороннего иона.

Таблица 2
Результаты экстракционно-фотометрического определения таллия
в таллийсодержащих образцах ($n = 5$; $\alpha = 0,95$)

Наименование пробы	Тl, %		S	E	$E_{отн.} \%$
	содержание	найденно			
Руда 104	0,200	0,194	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	2,8
Руда 105	0,015	0,016	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	1,43
Халькопирит, концентрат	0,042	0,040	$9 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	2,9
Окисная марганцевая руда. 119/67	0,006	0,006	$8,07 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	2,0

где n —число определений; S —средняя квадратичная ошибка $S = \pm \sqrt{\frac{\sum_i (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$,

α —надежность, E —точность метода $E = \pm \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$, $E_{отн.} \%$ —относительная погреш-

ность метода $E_{отн.} = \pm \frac{E \cdot 100}{\bar{x}} \%$.

Ход определения. Навеску руды обрабатывают 10 мл царской водки при умеренном нагревании. После разложения раствор упаривают досуха и проводят денитрацию. Разбавляют 0,1—0,5 н соляной кислотой до объема 50 мл. Затем аликвотную часть раствора переносят в делительную воронку, создают оптимальную кислотность водной фазы (0,1—0,5 н HCl), вводят 1 мл $3.6 \cdot 10^{-4}$ М красителя и экстрагируют 10 мл дихлорэтана в течение 1 мин. Оптическую плотность экстрактов измеряют при длине волны 450—452 нм.

ԹԱԼԻՈՒՄԻ ՄԻԿՐՈԳՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ ԱԿՐԻՆԻՆԱՅԻՆ ԴԵՂԻՆՈՎ

Վ. Ժ. ԱՐՇՐՈՒՆԻ և Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ

Հետազոտված է, որ ալրիդինային շարքի հիմնային ներկանյութ ալրիդինային դեղինը փոխազդում է քլորաթալատ անիոնի հետ, առաջացնելով օրգանական լուծիչի՝ դիբորոէթանի ֆազում լուծելի իոնային ասոցիատ, որի լուսակլանման առավելագույնը դիտվում է 450—452 նմ. ալիքի երկարության տակ:

Որոշված են օպտիմալ թթվության պայմանները, ռեագենտի անհրաժեշտ կոնցենտրացիան, ինչպես նաև ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Առաջացած բաղադրյալ միացության մարման մոլային գործակիցը հավասար է $5,0 \cdot 10^4 \pm 1,5 \cdot 10^3$,

Որոշված է ալրիդինային դեղինի և թալիումի անիոնային կոմպլեքսի մոլային հաբաբերությունը (1:1):

Հետազոտված է նաև թալիումի էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման վրա նրան ուղեկցող իոնների ազդեցությունը:

Մշակված է թալիում պարոմակոդ նմուշներում ալրիդինային դեղինով էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակով թալիումի որոշման մեթոդիկա:

THE EXTRACTION- PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAMME AMOUNTS OF THALLIUM (III) WITH ACRIDIN YELLOW

V. Zh. ARTSRUNI and V. M. TARAYAN

The interaction of $TlCl_4^-$ with acridin dyes-acridin yellow has been studied. The compound formed is extracted and the absorption maximum of the extracts is determined. It has been shown that the $TlCl_4^-$ -anion interacts with the cation of the dye, at a molar ratio 1:1.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 25, 819 (1972).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 65.018.2+542.943+546.131+547.313.3+547.313.2

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

ХИИ. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ 1,1,3-ТРИХЛОРПРОПЕНА, ТРИ- И ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНОВ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 IV 1973

Для оптимизации окислительной перегруппировки ди- и трихлорвиниловых соединений при реакции с надуксусной кислотой (НУК) изучено влияние концентрации НУК, мольного соотношения реагентов, температуры, продолжительности реакции и каталитического действия различных добавок на образование продуктов перегруппировки (ПП) и продуктов присоединения хлора (ППХ) по двойной связи исходного олефина. Условиями, обеспечивающими лучший выход ПП— α -хлоркарбоновых кислот, оказались: концентрация НУК 18—25%, мол. соотношение олефин: НУК=1:5, температура 40—50°, продолжительность реакции 12—15 час. Установлено, что процесс окисления гем-дихлороолефинов является автокаталитическим, с явно выраженным индукционным периодом. Обсуждена схема образования основных и побочных продуктов реакции.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 7.

Принимая во внимание, что при окислении ди- и трихлорвиниловых соединений надкислотами, кроме α -хлоркислот, образуются ППХ по двойной связи хлоролефина [1—3], в настоящем сообщении сделана попытка на примере 1,1,3-трихлорпропена, три- и тетрахлорэтиленов выяснить изменение соотношения образующихся продуктов в зависимости от условий реакции. Преимуществом выбранных для исследования соединений является легкость разделения продуктов реакции простой перегонкой* и то, что получаемые из них продукты реакции известны.

Изучено влияние концентрации НУК, мольных соотношений реагентов, температуры, продолжительности реакции и каталитических добавок на выход конечных продуктов. Установлено, что с увеличением концентрации НУК возрастает выход ППХ; при низких концентрациях они практически отсутствуют. Лучшие выходы α -хлоркислот обеспечиваются при 18—25% НУК (табл.). При 5-кратном избытке НУК по отношению к ди-, три- и тетрахлористому винилу выход α -хлоркислот до-

* Хотя полное разделение α -хлоркислот от уксусной кислоты трудно осуществить фракционной перегонкой, все же полученные результаты достаточны для оценки препаративной стороны реакции.

стигает максимума, а ППХ практически отсутствуют. Дальнейшее увеличение этого отношения приводит к понижению выхода α -хлоркислот (рис. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации НУК на выходы конечных продуктов в реакции ди-, три- и тетрахлорвиниловых соединений с НУК в мол. соотношениях надк-та : олефин, 2 : 1, при 40°

Олефин	Конц. надк-ты, %	Продолжительность реакции, часы	Продукты реакции, %	
			α -хлоркислота	продукты присоединения хлора по двойной связи
$\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CCl}$	82	15	$\text{ClCH}_2\text{CHClCOOH}$ (35)	$\text{ClCH}_2\text{CHClCCl}_2$ (27)
"	20	15	" (49)	" (9)
"	8	15	" (10)	" (0)
$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$	80	15	Cl_2CHCOOH (21)	$\text{Cl}_2\text{CHCCl}_2$ (26)
"	19	15	" (31)	" (16)
"	8	15	" 0	" 0
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	75	15	CCl_3COOH (26)	CCl_3CCl_2 (24)
"	19	15	" (38)	" (8)
"	9	15	" 0	" 0

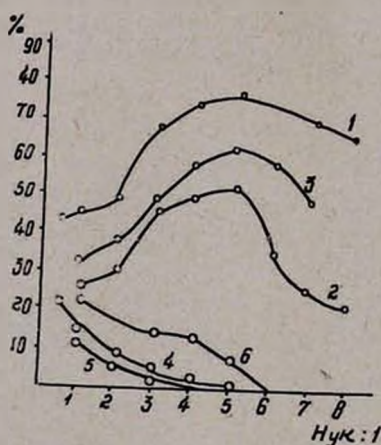


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов окислительной перегруппировки 1,1,3-трихлорпропена, три- и тетрахлорэтиленов от мол. соотношения НУК/хлоролефин (18–21% НУК; температура 40–45°). 1 — α,β -дихлорпропионовая кислота; 2 — дихлоруксусная кислота; 3 — трихлоруксусная кислота; 4 — 1,1,1,2,3-пентахлорпропан; 5 — пентахлорэтан; 6 — гексахлорэтан.

Характерной особенностью окисления хлоролефинов НУК является ее автокаталитический характер, что видно из кинетической кривой расходования ди-, три- и тетрахлоролефинов в ходе окисления (рис. 2). По-видимому, автокатализ обусловлен каталитическим действием про-

межуточных хлорангидридов (или продуктов их превращения— HCl и Cl_2), образующихся при перегруппировке промежуточных хлорэпоксидов. Действительно, отдельными опытами показано, что добавки хлорангидридов кислот, хлористого водорода и хлора в отдельности частично снимают индукционный период. Все это свидетельствует о чрезвычайной сложности процесса окисления.

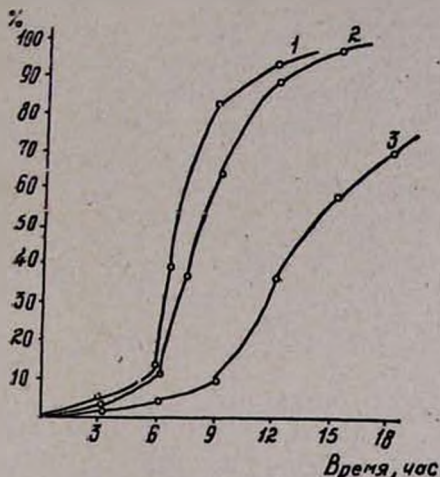


Рис. 2. Кривые расхождения 1,1,3-трихлорпропена (1); трихлорэтилена (2); тетрахлорэтилена (3) во времени при 40° и 20% НУК. (Мол. соотношения НУК/хлоролефин = 5).

Индукционный период окисления длится от 6 до 10 час. и сильно зависит от природы хлоролефина, температуры реакции и концентрации НУК. В интервале 40 — 50° при 4-кратном избытке 20% НУК индукционный период трихлорэтилена равен 6 час., при повышении температуры до 60° он сокращается до 4 час. Дальнейшее повышение температуры окисления приводит к резкому снижению периода индукции и значительному увеличению скорости окисления; однако, при этом уменьшается выход α -хлоркислот. Отдельными опытами показано, что при пропускании хлора в НУК с одновременным добавлением хлоролефина происходит относительное снижение выходов как α -хлоркислот, так и ППХ, причем, по сравнению с реакцией без хлора выход α -хлоркислот уменьшается приблизительно в 2 раза больше, чем выход ППХ. При добавлении хлорангидридов или пропускании хлористого водорода наблюдается аналогичное явление с одновременным сильным разложением НУК.

Таким образом, окисление ди-, три- и перхлорвиниловых соединений НУК является более сложным процессом по сравнению с окислением обычных непредельных соединений. Сделать окончательный вывод о механизме окислительной перегруппировки пока нельзя. Однако, опираясь на полученные экспериментальные результаты и некоторые литературные сведения, можно наметить в общих чертах путь этой сложной

каждым опытом определена концентрация НУК. Концентрированная перекись водорода получена перегонкой пергидроля в вакууме.

Методика окислительной перегруппировки: при комнатной температуре или в термостатированном аппарате (для кинетических целей) при 40° и перемешивании в колбу загружают уксуснокислый раствор НУК и хлоролефин. Через 5—10 час. начинается обильное выделение хлора. После завершения реакции (15—25 час.), отгоняют уксусную кислоту, вместе с ней перегоняются исходные хлоролефины и ППХ*. Остальную часть содержимого колбы перегоняют в вакууме. Пробы (по 150 г), отобранные для определения процента расходования хлоролефина во времени в ходе опытов, обрабатывают бисульфитом натрия и перегонкой определяют количество непрореагировавшего хлоролефина. Содержание хлоролефина в пробах определяли также методом ГЖХ.

Физико-химические данные полученных продуктов приведены в работе [1].

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XII. ՔԱՑԱԽԱԳԵՐԹՔՎՈՎ 1,1,3-ՏՐԻԺԼՈՐՊՐՈՊԵՆԻ, ՏՐԻ- եՎ ՏԵՏՐԱԺԼՈՐԷՔԻԼԵՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՕՊՏԻՄԱԼԱՑՈՒՄ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Քացախագերթթվով դի- և տրիբլորվինիլային միացությունների օքսիդացուցիչ վերախմբավորման ռեակցիայի օպտիմալ պայմաններ գտնելու նըպատակով ուսումնասիրված է քացախագերթթվի կոնցենտրացիայի, ռեագենտների մոլային հարաբերության, ջերմաստիճանի, ռեակցիայի տևողության և որոշ նյութերի կատալիտիկ ազդեցությունը վերախմբավորման և ելանյութին քլորի միացմամբ արգասիքների առաջացման վրա:

Վերախմբավորման արգասիքներ հանդիսացող α-քլորկարբոնաթթուների ստացման լավագույն ելքն ապահովող գտնված պայմաններն են՝ քացախագերթթվի կոնցենտրացիան 18—25%, օլեֆին, գերթթու մոլային հարաբերությունը 1:5, ջերմաստիճանը 40—50°, ռեակցիայի տևողությունը 12—15 ժամ: Հաստատված է, քացախագերթթվով հեմինալ դիբլորվինիլային միացությունների օքսիդացման պրոցեսն ինքնակատալիտիկ է, պարզ արտահայտված ինդուցիոն ժամանակաշրջանով:

Քննարկված է ռեակցիայի հիմնական և կողմնակի արգասիքների առաջացման սխեման:

* В случае тетрахлорэтилена после окончания реакции разбавляют водой и отфильтровывают выпавшие кристаллы гексахлорэтана.

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XII. OPTIMISATION OF OXIDATION PROCESSES OF 1,1,3-TRICHLOROPROPENE,
TRI- AND TETRACHLOROETHYLENS BY PERACETIC ACID

G. M. SHACHNAZARIAN

The optimal conditions for the oxidation-rearrangement reaction of di- and trichlorovinyl compounds by peracetic acid has been determined. It has been shown that the oxidation reaction is autocatalytical with a deeply expressed induction period.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 962 (1968).
2. Е. Н. Прилежаева, Н. А. Прилежаев, ЖОХ, 9, 1766 (1939)
3. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, С. Ф. Месропян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 956 (1968).
4. А. Н. Несмеянов, Э. И. Кан, ЖОХ, 4, 1243 (1934).
5. J. Ogata, K. Aoki, J. Org. Chem., 31, 1625, 4181 (1966).
6. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 4, 1588 (1968).
7. Орг. реакции, сб. 7, ИЛ, М., 1956, стр. 489.

УДК 542.91+547.362+547.364+547.424.2

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ГЛИКОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ α -МЕТОКСИЛЬНУЮ ГРУППУ

Р. С. ВАРТАНЯН, В. Н. ЖАМАГОРЦЯН и В. Ф. КУЧЕРОВ

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

Поступило 20 IV 73

Изучены реакции этилирования метоксиацетона по Фаворскому и Иоцичу и дегидратации полученных карбинолов.

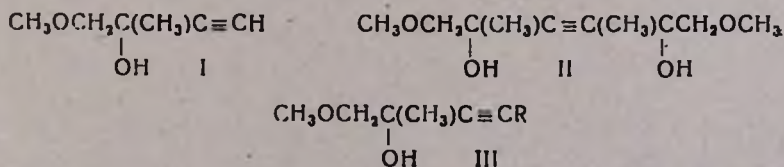
Табл. 2, библи. ссылок 5.

Известно, что β -алкоксикетоны не способны вступать в реакцию Фаворского вследствие уплотнения в условиях реакции [1, 2]. В противоположность им α -алкоксикетоны легко конденсируются с ацетиленовыми соединениями в присутствии едкого кали в эфире [3, 4].

В настоящей работе нами изучены реакции этилирования метоксиацетона по Фаворскому и Иоцичу и дегидратации полученных карбинолов с целью получения из них ацетиленовых альдегидов.

Метоксиацетон гладко конденсируется с ацетиленовыми соединениями в присутствии порошкообразного едкого кали как в эфире, так и без растворителя, с образованием соответствующих спиртов и гликолей. Из ацетилена и метоксиацетона нами были получены ожидаемые спирт I и гликоль II. Последний был синтезирован также конденсацией спирта I с метоксиацетоном в тех же условиях реакции.

Винилацетилен, изопропенилацетилен, циклогексенилацетилен, 2,2-диметил- $\Delta^{3,4}$ -дегидропиранил-4-ацетилен, фенилацетилен и метиловый эфир пропаргилового спирта также гладко конденсируются с метоксиацетоном с образованием ожидаемых спиртов III с высоким выходом.

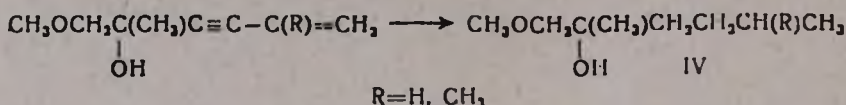


$\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{CH}_3=\text{C}(\text{CH}_3)$, CH_3OCH_2 , C_6H_5 , циклогексенил,

2,2-диметил- $\Delta^{3,4}$ -дегидропиранил

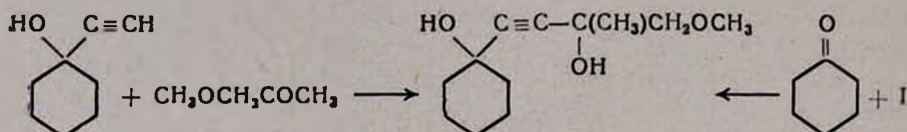
Для всех полученных ацетиленовых карбинолов характерны следующие частоты поглощения в их ИК спектрах: OH в области 3450, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2230—40 и CH_3OSCH_2 1120 cm^{-1} . Для $\text{I}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 2120 cm^{-1} .

Указанные винилацетиленовые спирты гидрируются в присутствии Pt-катализатора с образованием соответствующих предельных спиртов IV с высоким выходом.

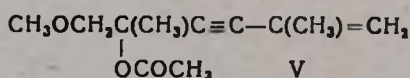


При пропускании ацетилена в эфирный раствор этилмагнийбромида при -20 — -30° и прибавлении метоксиацетона получается только ацетиленовый спирт I.

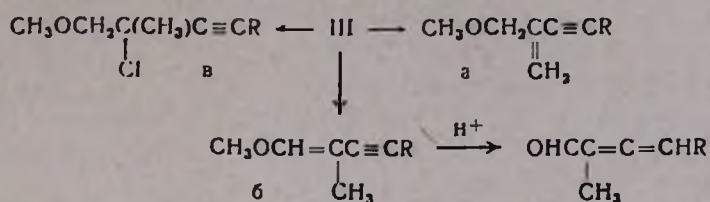
Конденсацией метоксиацетона с этинилциклогексаноном и метилметоксиметилэтинилкарбинола с циклогексаноном образуется один и тот же несимметричный гликоль.



В настоящей работе были сделаны также попытки дегидратации полученных карбинолов различными дегидратирующими агентами: серной кислотой различной концентрации в присутствии растворителей и без них, с варьированием времени и температуры проведения реакции, муравьиной, щавелевой (безводной и водным раствором), *n*-толуолсульфокислотой, *n*-толуолсульфохлоридом, бисульфатом калия (с растворителем и без него), хлористым тионилом, пятиокисью фосфора, а также пиролизом ацетата V в силиконовом масле.



Применение хлорокси фосфора в пиридине привело к образованию смеси продуктов, из которой действием 2,4-динитрофенилгидразина удалось выделить динитрофенилгидразоны альдегидов, полученных, очевидно, из образовавшихся виниловых эфиров (б) в результате их гидролиза при обработке реакционной смеси разбавленной кислотой. Смесь продуктов была многократно разогнана в вакууме, в результате чего были выделены в чистом виде небольшие количества наиболее низкокипящего вещества, соответствующего общей формуле (а) и наиболее высококипящего — хлориду (в). Остальные компоненты, присутствующие на хроматограммах, составляли в сумме не более 10% и их выделение и идентификация нами не проводились.



2,4-Динитрофенилгидразоны представляют собой индивидуальные вещества (ТСХ, система этилацетат-гексан, насыщенный водой 15/100, на пластинках Силуфол «Р» 2,5×7,5 см, проявитель—диметиламин). По данным УФ спектров, полученные альдегиды являются α,β-непредельными соединениями с алленовой и винилалленовой структурой [5] либо превращаются в таковые при образовании 2,4-динитрофенилгидразонов (табл. 1).

Таблица 1

ДНФГ	Т. пл., °C	N, %		УФ спектры	
		вычис- лено	най- дено	λ _{max}	ε
H ₂ C=C=C(CH ₃)-CHO	184—185	21,37	21,32	217 258 370 427	15500 12100 16870 6800
H ₂ C=CH-CH=C(CH ₃)-CHO	153—154	19,43	19,52	215 258 370	18400 18800 27400
H ₂ C=C(CH ₃)CH=C=C(CH ₃)-CHO	118—120	18,54	18,83	221 260 295 370	17100 14700 5220 25200
C ₆ H ₅ -CH=C-C(CH ₃)CHO	179—180	16,56	16,60	227 265 296 378	14000 12000 4980 15700

Экспериментальная часть

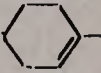
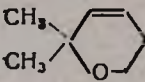
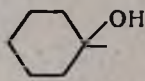
Чистота и индивидуальность всех полученных соединений проверена методом ГЖХ. Колонки набивные, длиной 200 мм, стекло, хроматон N—AW—ДМЦС, 5% силикона ХЕ-60, а также хромосорб W, промытый кислотой, 10% лукопрена Г1000.

Этинирование по Иоцичу. К полученному обычным образом раствору ацетиленмагнийбромиды в эфире при —5—0° добавляют эквимольное количество метоксиацетона в равном объеме эфира. Смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем температуру смеси вновь доводят до —5—0° и проводят гидролиз продукта 8—10% раствором соляной кислоты. Продукт экстрагируют эфиром, экстракт промывают

раствором соды, водой и высушивают сульфатом магния, после отгонки растворителя перегоняют в вакууме.

Этилирование по Фаворскому. К суспензии, полученной из эквивалентных количеств КОН и терминального ацетиленового соединения в эфире (или в его отсутствии) при $-5-0^\circ$ медленно, по каплям, добавляют метоксиацетон в равном объеме эфира. Соотношение кетон — комплекс КОН-терминальный ацетилен во всех случаях сохраняют 1:1,25. Смесь оставляют на ночь и далее обрабатывают как в предыдущем случае. Константы и выходы полученных соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CR}$ $\quad \quad \quad \text{OH}$									
R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %			
						найденно		вычислено	
						С	Н	С	Н
H	60,9	54—56/30	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	0,9470	1,4142	63,20	9,00	63,16	8,77
$\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})$	65,2	128/3	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$	1,0665	1,4660	59,72	8,65	59,40	8,91
$\text{CH}_2=\text{CH}$	67,3	92/15	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	0,9723	1,4752	68,93	8,80	68,57	8,57
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$	96,2	64/2	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$	0,8914	1,4788	69,60	9,26	70,13	9,09
	51,2	126—127/3	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$	0,9859	1,5072	74,64	9,56	74,22	9,28
	95,2	137/3	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2$	1,0120	1,4968	70,06	9,15	69,64	8,93
C_6H_5	49,8	119/2	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$	1,0320	1,5411	75,46	7,67	75,78	7,36
CH_3OCH_2-	59,3	72/1	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$	1,0090	1,4550	60,96	9,20	60,76	8,86
	65,3	154/3	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$	1,0520	1,4818	67,84	9,65	68,24	9,48

Дегидратация метилметоксиметилалкинилкарбинолов хлорокисью фосфора в пиридине. К одному моллю ацетиленового карбинола в 2 молях пиридина при комнатной температуре медленно добавляют при интенсивном перемешивании 1 моль хлорокиси фосфора. Перемешивание продолжают 5—6 час., температуру смеси доводят до 60° и при этой температуре продолжают еще 1—2 часа, после чего температуру смеси снижают до $-5-0^\circ$ и медленно добавляют рассчитанное количество 17% серной кислоты, смесь перемешивают при 0° в течение 2 час. и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой, сушат сульфатом магния и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получаются продукты, кипящие в пределах $1-2^\circ$, которые 1—2-кратной перегонкой разделить не удается.

Гидрирование метилметоксиметилвинилэтинилкарбинола. 2,6 г карбинола III ($R=CH_2=CH-$) гидрируют в присутствии Pt-катализатора. Получают 2,3 г (85%) спирта IV ($R=H$). Т. кип. $73^\circ/20$ мм; d_4^{20} 0,8520; n_D^{20} 1,4242; MR_D найдено 41,85, вычислено 42,31. Найдено %: C 65,66; H 12,50. $C_8H_{18}O_2$. Вычислено %: C 65,71; H 12,40.

Гидрирование метилметоксиметилизопропенилэтинилкарбинола. Из 3 г карбинола III [$R=CH_2=C(CH_3)-$] аналогично вышеописанному получают 2,4 г (80%) карбинола IV ($R=CH_3$). Т. кип. $67^\circ/7$ мм; d_4^{20} 0,8794; n_D^{20} 1,4250; MR_D найдено 46,61, вычислено 46,93. Найдено %: C 67,80; H 12,00. $C_9H_{20}O_2$. Вычислено %: C 67,50; H 12,50.

Получение ацетата метилметоксиметилизопропенилэтинилкарбинола (V). К суспензии, полученной по реакции Июича из 6 г магния, 30 г бромистого этила, 16,5 г изопропенилацетилен и 22 г метоксиацетона в 100 мл эфира, при охлаждении до $-5-10^\circ$ медленно, по каплям добавляют 31 г уксусного ангидрида (свежеперегнанного) в 30 мл эфира. По окончании смесь прогревают до 30° в течение 1 часа, затем охлаждают до $-5-10^\circ$, разбавляют водой, нейтрализуют, продукт экстрагируют эфиром и сушат сульфатом магния. После отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 12 г ацетата V. Т. кип. $84^\circ/2$ мм; d 0,9785; n_D^{20} 1,4668; MR_D найдено 55,62, вычислено 53,83. Найдено %: C 67,68; H 8,53. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 67,32; H 8,21.

α -ՄԵԹՕՔՍԻ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՅՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ, ՎԻՆԻԼԱՅԵՆՏԻԼԵՆԱՅԻՆ
ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՈՒ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՏՅԱՆ Ե Վ. Ֆ. ԿՈՒՇԵՐՈՎ

Ուսումնասիրված է մեթօքսիացետոնի էթինիլացման ռեակցիան՝ այն Ֆավորսկու և Իոցիչի ռեակցիաներ կոնդենսելով վինիլ-, իզոպրոպենիլ-, մեթօքսիմեթիլ-, ֆենիլ-, ցիկլոհեքսենիլ-, 2,2-դիմեթիլ- $\Delta^{2,3}$ -դեհիդրոպիրանիլ-4-ացետիլենի, ինչպես նաև ացետիլենի ու էթինիլցիկլոհեքսանոլի հետ: Ստացված են համապատասխան կարբինոլներն ու գլիկոլները: Ուսումնասիրված է ստացված կարբինոլների դեհիդրատացումը:

SYNTHESIS OF ACETYLENIC AND VINYLACETYLENIC ALCOHOLS AND GLYCOLS CONTAINING α -METHOXY GROUPS

R. S. VARTANIAN, V. N. ZHAMAGORTSIAN and V. F. KOUCHEROV

The ethinylation reaction of methoxyacetone has been studied by the Favorsky and Iotsich reaction with vinyl-, isopropenyl-, cyclohexenyl-, phenyl-, methoxy-methyl-, 2,2-dimethyl-3,4-dehydropyranyl-4-acetylene, acetylene, ethynylcyclohexanol and the corresponding alcohols and glycols have been synthesised. The dehydration of the carbinols obtained have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 24, 1953 (1954).
2. И. Н. Назаров, С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ, 24, 109 (1956).
3. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 99 (1958).
4. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 45 (1959).
5. E. A. Braude, E. R. Jones, J. Chem. Soc., 1945, 498.

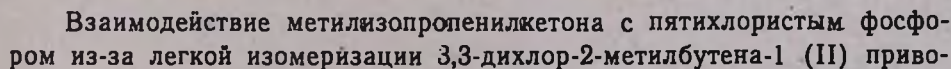
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Э. С. ВОСКАНЯН, О. Г. АКОПЯН, Э. Е. КАПЛАНЯН и Г. М. МКРЯН

Поступило 24 II 1973

Табл. 3. библ. ссылок 7.

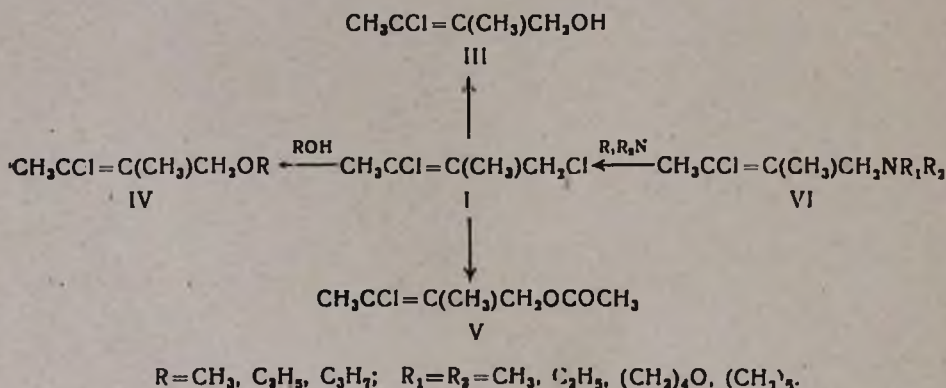
Получение 1,3-дихлор-2-метилбутена-2 осуществили из метилизо-пропенилкетона аналогично 1,3-дихлорбутену-2 из метилвинилкетона [3]*.



* Можно было ожидать получение дихлорида I из 3-хлор-2-метилбутадиена-1,3 (хлоризопрен) присоединением хлористого водорода. Однако изучение этой реакции [4] показало, что образуется смесь четырех изомерных продуктов гидрохлорирования, из которых трудно выделить I.

дит, в основном, к образованию I. Лучшие выходы (40—50%) I получены при прибавлении кетона к мелко измельченному пятихлористому фосфору и перемешивании в течение 4—5 час. при 0—5°. Выделенный I содержит лишь следы изомерного дихлорида II и, по ГЖХ, выходит двумя близко расположенными пиками (*цис*- и *транс*- формы).

Реакционная способность аллильного атома хлора в I позволила заменить его различными нуклеофильными группами. Так, при омылении I водным раствором гидроокиси кальция (10—12 час., 90—95°) образуется хлорспирт III с 70% выходом, а при взаимодействии со спиртовыми растворами едкого натра хлор легко замещается на алкоксильную группу с образованием эфиров IV с 68—75% выходом.

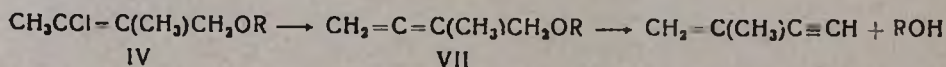


По ГЖХ, эфиры IV идентичны эфирам, полученным ранее присоединением хлорметилловых эфиров к диметилацетилену [5].

Действием ацетата натрия на I в диметилформамиде при 90—95° хлор замещается на ацетатную группу с образованием V (выход 70%), легко омыляемого водным раствором едкого натра в хлорспирт III. Аллильный хлор легко замещается и на аминогруппу при взаимодействии I с вторичными аминами с образованием соответствующих третичных аминов VI (выход 65—85%).

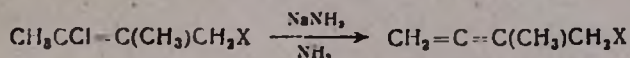
В ИК спектрах I—IV имеются все полосы поглощения, соответствующие их строению, а III—VI являются смесями *цис*- и *транс*- изомеров и, по ГЖХ, выходят двумя близко расположенными пиками.

В то время как хлорсодержащие эфиры IV при нагревании с едким кали или его спиртовыми растворами сравнительно легко отщепляют хлористый водород с образованием алленовых эфиров VII, в условиях реакции расщепляющихся в изопропенилацетилен и соответствующий спирт [6],



амины VI и спирт III в этих же условиях не подвергаются каким-либо изменениям; с порошкообразным едким кали наблюдается лишь частичное отщепление хлористого водорода при 190°. Однако эти соединения

легко отщепляют хлористый водород под действием амида натрия в жидком аммиаке. При этом образуются алленовые амины VIII и спирт IX с весьма высокими выходами (65—85%).



III, X=OH; VI, X=NR₁R₂; VIII, X=NR₁R₂; IX, X=OH.

Алленовые амины VIII и спирт IX, по ГЖХ—индивидуальные соединения, в их ИК спектрах имеются все соответствующие полосы поглощения.

Экспериментальная часть

Чистоту полученных продуктов и их идентичность определяли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8М с детектором—катарометром; колонка длиной 3 м с 5% твина-80 и 5% апиезона-L на хромосорбе-W и с 10% полиэтиленгликоля на хромосорбе-W, предварительно обработанном 0,1% раствором КОН, газ-носитель—гелий, скорость 40—60 мл/мин, температура 110—170°.

Метилизопропенилкетон получили гидратацией изопропенилацетилена по [6]; т. кип. 94—95°/680 мм, n_D^{20} 1,4197. По ГЖХ, индивидуальное вещество.

1,3-Дихлор-2-метилбутен-2 (I). К 250 г мелко измельченного пятихлористого фосфора при охлаждении (0 + —5°) и перемешивании по каплям прибавляли 84 г метилизопропенилкетона в течение 2 час. Перемешивание продолжали при этой температуре еще 2 часа и 0,5 часа при комнатной температуре. Затем реакционную смесь перегоняли с водяным паром. Масляный слой отделяли, промывали водой и высушивали над хлористым кальцием. ГЖХ анализ показал наличие 3,3-дихлор-2-метилбутена-1, 1,3-дихлор-2-метилбутена-2 (I) и двух высекипающих (ближе не изученных) продуктов в процентных соотношениях 11,5:71,2:6,4:10,9, соответственно. После перегонки на лабораторной колонке выделили 58,7 г (42,2%) дихлорида I, т. кип. 147—149°/680 мм (78—79°/82 мм); n_D^{20} 1,4803; d_4^{20} 1,1430; MR_D 34,545, вычислено 34,557 (в лит. [2] т. кип. 151—153°/760 мм, n_D^{19} 1,4737). ИК спектр: $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1642, ν_{CH} 830, 895, 973, $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ 690 см⁻¹. По ГЖХ, I содержит ~1% 3,3-дихлор-2-метилбутена-1 и выходит двумя близко расположенными пиками.

Из низкокипящих фракций, полученных в нескольких аналогичных опытах, выделили 3,3-дихлор-2-метилбутен-1 (содержащий по ГЖХ 3—4% I); т. кип. 117—118°/680 мм; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 1,1222; MR_D 33,426, вычислено 34,557, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1635 см⁻¹ (в лит. [2] т. кип. 124—126°/760 мм, n_D^{20} 1,4531). По ГЖХ, полученные I и II идентичны продуктам присоединения хлористого водорода к хлоризопрену в положении 4,3 и 4,1 [4].

1-Окси-3-хлор-2-метилбутен-2 (III). Смесь 22 г гидроокиси кальция, 75 мл воды и 41,7 г 1,3-дихлор-2-метилбутена-2 перемешивали на водяной бане 15 час. при 90—95°. Затем экстрагировали эфиром, отделяли эфирный слой, высушивали над сульфатом натрия и после отгонки эфира перегоняли. Получено 25,5 г (70,5%) спирта III с т. кип. 93—95°/30 мм; n_D^{20} 1,4792; d_4^{20} 1,1144. Найдено %: С 49,94; Н 7,80; Cl 29,21. C_5H_9ClO . Вычислено %: С 49,79; Н 7,47; Cl 29,46. По ГЖХ, III выходит двумя близко расположенными пиками. ИК спектр: 3325 (ОН), 1640 (C=C) cm^{-1} .

Полученный хлороспирт III, по ГЖХ, идентичен спирту, полученному при омылении 1-ацетокси-3-хлор-2-метилбутена-2 10% водным раствором едкого натра.

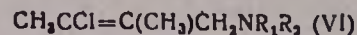
1-Алкокси-3-хлор-2-метилбутены-2 (IV). К 0,45 молям едкого натра и 0,45 молям соответствующего спирта медленно прибавляли 0,3 моля 1,3-дихлор-2-метилбутена-2 и продолжали перемешивание при 70—80° в течение 6 час. После обычной обработки и перегонки выделяли соответствующие эфиры IV (табл. 1), которые, по ГЖХ, не содержат примесей.

Таблица 1

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Лит. [4]	
				т. кип., °C/мм	n_D^{20}
CH_3	68	76—78/70	1,4496	76—78/70	1,4490
C_2H_5	75	82—84/54	1,4492	80—82/50	1,4470
C_3H_7	70	96—97/46	1,4472	96—98/46	1,4467

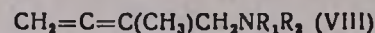
1-Ацетокси-3-хлор-2-метилбутен-2 (V). К 12,3 г прокаленного ацетата натрия в 25 мл диметилформамида прибавляли 13,9 г дихлорида I. Смесь перемешивали 10 час. при 90—95°. Затем разбавляли водой, экстрагировали эфиром и высушивали. Перегонкой выделили 11,5 г (70,7%) ацетата V с т. кип. 74—76°/10 мм; n_D^{20} 1,4579; d_4^{20} 1,0966; MR_D 39,987, вычислено 40,580. Найдено %: С 51,23; Н 7,18; Cl 21,65. $C_7H_{11}ClO_2$. Вычислено %: С 51,69; Н 6,92; Cl 21,84. ИК спектр: $\nu_{C=O}$ 1640, ν_{O-H} 1748 cm^{-1} . По ГЖХ, V выходит двумя пиками (цис- и транс-изомеры).

1-Амино-3-хлор-2-метилбутены-2 (VI). К 0,65 моля вторичного амина в 75 мл эфира при перемешивании прибавляли 0,2 моля 1,3-дихлор-2-метилбутена-2 (в случае диметиламина через эфирный раствор дихлорида I пропускали ток диметиламина). Смесь перемешивали при комнатной температуре 10 час. и оставляли на ночь, после чего прибавляли разбавленный раствор соляной кислоты, отделяли водный слой и обрабатывали поташом. Обратно выделившиеся амины экстрагировали эфиром. После отгонки эфира перегонкой выделяли соответствующие третичные амины VI (табл. 2).



R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молеку- лярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	А н а л и з, %								Г и д р о х л о р и д				
							най д е н о				в ы ч и с л е н о				т. пл., °C	Cl, %		N, %	
							C	H	Cl	N	C	H	Cl	N		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
CH ₃	CH ₃	78	71—73/40	C ₇ H ₁₄ ClN	1,4592	0,9427	56,78	9,65	23,95	9,62	56,95	9,49	23,95	9,49	168—169	38,69	38,59	7,68	7,60
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	65	92—94/30	C ₉ H ₁₈ ClN	1,4607	0,9284	60,74	9,87	20,56	8,22	61,54	10,25	20,22	7,92	158—160	33,17	33,49	6,45	6,60
	(CH ₂) ₄ O	81	93/7	C ₉ H ₁₈ ClON	1,4893	1,0639	56,75	8,65	18,32	7,53	56,99	8,44	18,73	7,39	174—175	31,34	31,41	6,08	6,19
	(CH ₂) ₅	85	98—99/10	C ₁₀ H ₁₈ ClN	1,4880	0,9288	63,99	9,75	18,78	7,29	64,00	9,60	18,93	7,47	213—215	31,63	31,74	6,13	6,25

Таблица 3



R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молеку- лярная формула	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Анализ, %		ν _{C=C=CH₂} , см ⁻¹	Пикрат		
							N			т. пл., °C	N, %	
							най- дено	вычис- лено			най- дено	вычис- лено
CH ₃ *	CH ₃	75	115—116/680	C ₈ H ₁₅ N	1,3996	0,7853	12,43	12,61	1956	85—86	23,21	23,33
C ₂ H ₅ **	C ₂ H ₅	81	40—41/10	C ₉ H ₁₇ N	1,4402	0,7920	10,24	10,07	1960	65—66	20,73	20,89
	(CH ₃) ₄ O	87	74—75/10	C ₉ H ₁₅ ON	1,4670	0,9250	9,31	9,15	1965	108—109	19,64	19,82
	(CH ₃) ₅	85	68—69/10	C ₁₀ H ₁₇ N	1,4695	0,8602	9,21	9,27	1970	128—129	19,87	20,00

* Лит. [7] т. кип. 115—117/680 мм; n_D²⁰ 1,4400; т. пл. пикрата 86—87°.

** Лит. [7] т. кип. 39—40/10 мм; n_D²⁰ 1,4485; т. пл. пикрата 67—69°.

1-Диалкиламино-2-метилбутадиены-2,3 (VIII). К амиду натрия в жидком аммиаке (полученного из 4,26 г натрия в 400 мл аммиака) при перемешивании по каплям прибавляли 0,1 моля соответствующего амина VI. После 4-час. перемешивания смесь обрабатывали хлористым аммонием и водой. отделяли масляный слой, высушивали поташом. Перегонкой выделяли соответствующие алленовые амины VIII (табл. 3), индивидуальные по ГЖХ.

1-Окси-2-метилбутадиен-2,3 (IX). К амиду натрия (из 13,8 г натрия в 400 мл аммиака) медленно прибавляли 27,8 г 1-окси-3-хлор-2-метилбутена-2 (III). После 4—5-час. перемешивания смесь обрабатывали аналогичным образом. После сушки над сульфатом натрия получили 17,4 г (82%) хроматографически чистого алленового спирта IX; т. кип. 60—62/30 мм, n_D^{20} 1,4430; d_4^{20} 0,8627; M_R 25,804, вычислено 25,881. Найдено %: C 71,11; H 10,08. C_5H_8O . Вычислено %: C 71,42; H 9,52. ИК спектр: $\nu_{C=C-CH_2}$ 1954, ν_{OH} 3310 cm^{-1} .

ՀԱՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

I. 1,3-ԴԻԲՐՈՐ-2-ՄԵԹԻԼՐՈՒՄԵՆ-2-Ը ԵՎ ՆՐԱ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Զ. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Է. Ե. ԿԱՊԵԼՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Մեթիլիզոպրոպենիլկետոնի և ֆոսֆորի պենտաքլորիդի փոխազդմամբ ստացված է 1,3-դիբրո-2-մեթիլբուտեն-2(I) և տետրամասիրված են նրա մի քանի փոխարկումները: Կալցիումի հիդրօքսիդի ջրային լուծույթով 1,3-դիբրո-2-մեթիլբուտեն-2-ի հիդրոլիզով ստացվում է 1-օքսի-3-բրո-2-մեթիլբուտեն-2 (III), իսկ դիմեթիլֆորմամիդում նրա ռեակցիան նատրիումի ացետատի հետ հանգեցնում է 1-ացետօքսի-3-բրո-2-մեթիլբուտեն-2-ի գոյացման: Նատրիումի ալկոհոլատների և երկրորդային ամինների հետ I-ի փոխազդմամբ համապատասխանաբար ստացված են 1-ալկօքսի- (IV) և 1-դիալկիլամինա-3-բրո-2-մեթիլբուտեն-2-ներ (VI):

Նատրիումի ամիդով հեղուկ ամոնիակում III-ի և VI-ի դեհիդրոբրոմումով ստացվում են համապատասխան ալենային սպիրտ և երրորդային ամիններ:

STUDIES IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

I. SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF 1,3-DICHLORO-2-METHYL-2-BUTENE

E. S. VOSKANIAN, H. G. HAKOPIAN, E. E. KAPLANIAN and
G. M. MKRIAN

1,3-Dichloro-2-methyl-3-butene have been synthesized by the reaction of methylisopropenyl ketone with phosphoric pentachloride.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Исагулянц, Г. Г. Татевосян, Г. Т. Есаян, Усп. хим., 19, 744 (1950). В. И. Исагулянц, Г. Т. Есаян, Усп. хим., 33, 52 (1964).
2. Д. В. Тищенко, ЖОХ, 8, 1232 (1938).
3. А. Н. Чурбаков, ЖОХ, 10, 977 (1940).
4. Г. М. Мкрян, Э. Е. Капатьян, Н. Т. Татевосян, Ф. Х. Снярян, ЖОрХ, 9, 1126 (1973).
5. Г. М. Мкрян, Э. Е. Капатьян, Арм. хим. ж., 23, 698 (1970).
6. К. А. Оглоблин, ЖОХ, 18, 2151 (1948).
7. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, ЖОрХ, 7, 27 (1971).

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2,2-ДИМЕТИЛ-4-
-ФОРМИЛТЕТРАГИДРОПИРАНА

А. С. НОРАВЯН, Э. С. САРКИСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 2 II 1972

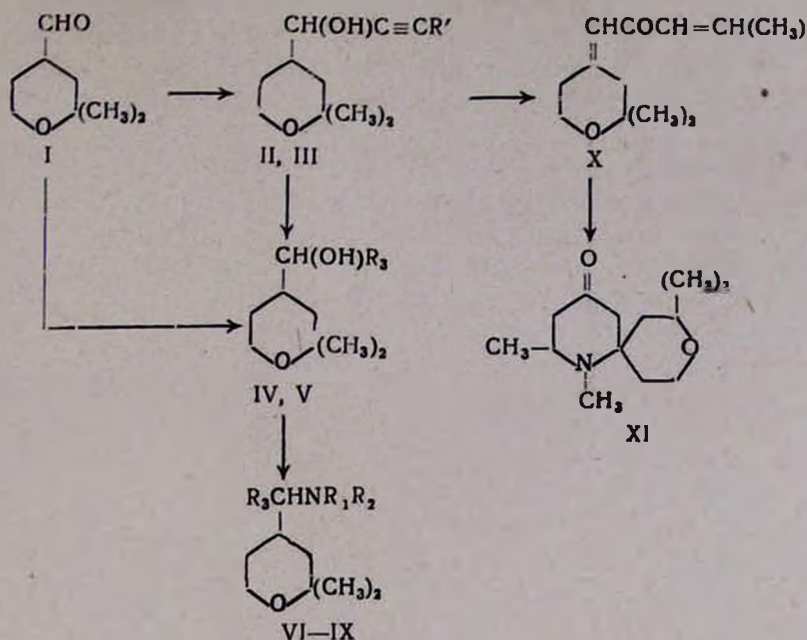
Синтезированы некоторые 4-замещенные аминопроизводные 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана с целью исследования фармакологических свойств.

Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Данных о биологической активности 4-замещенных аминосоединений тетрагидропиранового ряда в литературе очень мало. С целью исследования биологических свойств таких аминов нами изучены некоторые пути синтеза 4-замещенных 2,2-диметилтетрагидропирановых соединений, содержащих аминогруппы. Исходным веществом для их синтеза служил 2,2-диметил-4-формилтетрагидропиран (I), легко получающийся из технически доступного диметилвинилэтилкарбинола [1].

Показано, что при взаимодействии 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана с ацетиленом и винилацетиленом образуются соответствующие непредельные спирты II, III, а при их гидрировании—предельные спирты IV, V. Эти спирты получают также встречным синтезом из самого альдегида с бромистым этилом и бутилом в присутствии лития. В ИК спектрах ацетиленовых II и винилацетиленовых спиртов III присутствуют полосы поглощения в области 1620 ($C=C$), 2120 ($C\equiv CH$), 2210 ($C\equiv C$), 3100 ($=CH_2$), 3300 ($\equiv CH$) и 3400—3500 cm^{-1} (OH). Спирты IV, V при нагревании реагируют с аминами, образуя соответствующие аминопроизводные VI—IX.

Гидратация винилацетиленового карбинола III приводит к дивинилкетону X, при взаимодействии которого с метиламином получается 1,2-диметил-6-спиро-(2,2-диметилтетрагидропиранил-пиперидон-4) (XI). В ИК спектре дивинилкетона имеются полосы поглощения 1670 ($C=O$) и 1600 ($C-C$) cm^{-1} .

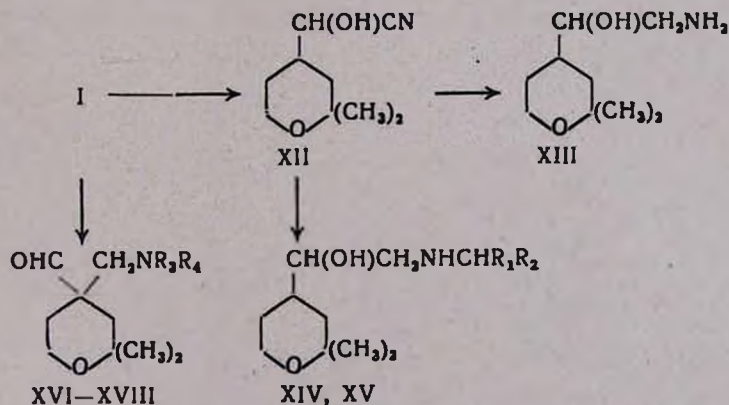


II $R' = H$; III $R' = CH=CH_2$; IV $R_3 = C_2H_5$; V $R_3 = C_4H_9$;

VI $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = C_2H_5$; VII $R_1 = R_2 = C_2H_5$, $R_3 = C_2H_5$;

VIII $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = C_4H_9$; IX $R_1 = R_2 = C_2H_5$, $R_3 = C_4H_9$.

Взаимодействием альдегида I с цианистым водородом получается оксинитрил XII, гидрированием которого образуется амин XIII. При взаимодействии оксинитрила с кетонами и с водородом в присутствии никеля Ренея под давлением и при нагревании получают соответствующие вторичные аминоспирты XIV, XV, в ИК спектрах которых присутствуют полосы поглощения в области 3310 (NH) и 3350—3600 (OH) $см^{-1}$.

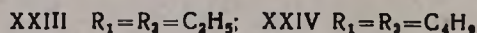
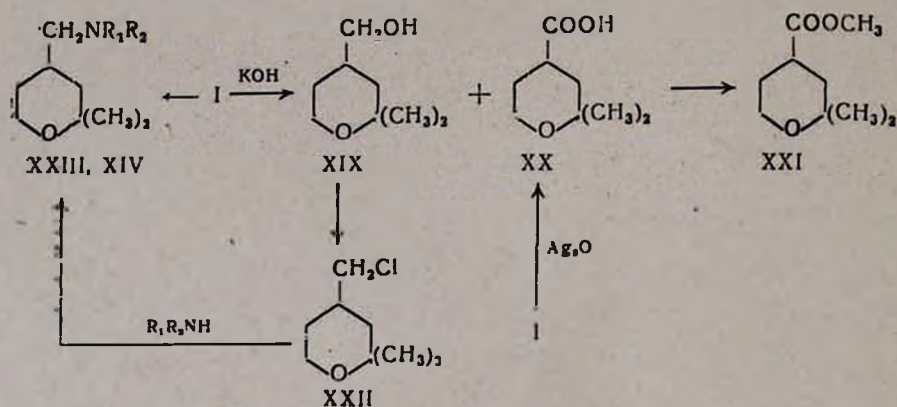


XIV. $R_1 = R_2 = CH_3$; XV. $R_1 = CH_3$, $R_2 = C_2H_5$; XVI. $R_3 = H$, $R_4 = C_4H_9$;

XVII. $R_3 = R_4 = C_2H_5$; XVIII. $R_3 = R_4 = C_4H_9$.

Альдегид I реагирует с формальдегидом и аминами по реакции Манниха с получением аминокальдегидов XVI—XVIII, в ИК спектрах которых присутствуют полосы поглощения в области 1730 (C=O) и 2720 (CHO) см^{-1} .

По реакции Канниццаро альдегид в присутствии едкого кали образует соответствующие спирт XIX и кислоту XX, получающиеся также восстановлением и окислением альдегида I. Взаимодействием кислоты с диазометаном получен ее метиловый эфир, а спирта XIX с хлористым тионом — хлорид XXII, который при нагревании с аминами образует амины XXIII—XXIV, получающиеся также из альдегида с муравьиной кислотой и аминами по реакции Лейкарта-Валлаха.



Экспериментальная часть

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилэтинилкарбинол (II). Через реактив Гриньяра, полученный из 2,4 г (0,1 г-ат) металлического магния и 10,9 г (0,1 моля) бромистого этила в абс. эфире, при -10 — -2° в течение 6 час. пропускают ацетилен; на следующий день при той же температуре в течение 2 час. добавляют 7,1 г (0,05 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана и оставляют на ночь, затем нагревают еще 2 часа и по охлаждении по каплям добавляют 8% HCl до кислой реакции. Реакционную смесь экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира продукт реакции перегоняют в вакууме и получают 4,5 г (50,4%) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилэтинилкарбинола II с т. кип. 98 — $100^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,4680; d_4^{20} 1,0007; MR_D найдено 46,06, вычислено 47,34. Найдено %: C 70,98; H 10,07. $C_{10}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 71,39; H 9,51.

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилвинилкарбинол (III). Через реактив Гриньяра, полученный из 1,8 г (0,075 г-ат) металлического магния и 8 г (0,075 моля) бромистого этила, при -2° в течение 3 час. пропускают 50 мл винилацетилена и оставляют на ночь. При комнатной тем-

пературе в течение 2 час. добавляют 5 г (0,035 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана; далее обрабатывают аналогично вышеописанному, получают 3,7 г (54,4%) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилвинилэтилкарбинола III с т. кип. 124—128°/4 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 0,9743; MR_D найдено 57,83, вычислено 56,18. Найдено %: С 74,56; Н 10,08. $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74,22; Н 9,66.

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилэтилкарбинол (IV). а) 2 г (0,01 моля) карбинола II в растворе 10 мл сухого спирта гидрируют в присутствии платинового катализатора Адамса. Получают 1,4 г (70,0%) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилэтилкарбинола IV с т. кип. 95—98°/4 мм; n_D^{20} 1,4630; d_4^{20} 0,9950; MR_D найдено 47,84, вычислено 49,34. Найдено %: С 69,81; Н 11,53. $C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 70,00; Н 11,62.

б) Из 1 г (0,14 г-ат) металлического лития, 7,6 г (0,07 моля) бромистого этила и 5 г (0,035 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана получают 2,9 г (58,0%) карбинола IV с т. кип. 95—98°/4 мм; n_D^{20} 1,4630.

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилбутилкарбинол (V). а) Аналогично из 1,7 г (0,24 г-ат) металлического лития, 19,4 г (0,12 моля) бромистого бутила и 10 г (0,07 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана получают 5,3 г (53,0%) 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилбутилкарбинола V с т. кип. 110—112°/4 мм; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 0,9812; MR_D найдено 57,85, вычислено 58,57. Найдено %: С 71,92; Н 12,11. $C_{12}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 72,00; Н 12,00.

б) 2 г (0,01 моля) карбинола III гидрируют с помощью катализатора Адамса. Получают 1,5 г (75,0%) карбинола V с т. кип. 110—112°/9 мм; n_D^{20} 1,4670.

2,2-Диалкил-4-(1-диалкиламинопропил-1)тетрагидропиран (VI—IX). Смесь 0,017 моля 2,2-диметил-4-алкилтетрагидропиран-4-ола IV, V, 0,017 моля амина и 25 мл спирта нагревают в запаянной ампуле при 90—98° в течение 12 час. После отгонки спирта в смесь добавляют соляную кислоту до кислой реакции. Соль органического основания нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира получают соответствующие амины VI—IX, константы которых приведены в таблице.

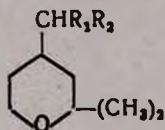
2,2-Диметилтетрагидропиранилиден-4-пропенилкетон (X). Из 17 г (0,09 моля) карбинола III в присутствии 3,7 г сернокислой ртути в 75 мл метанола, 10 мл воды и 3 капль серной кислоты известным способом [1] получают 8,5 г (50,0%) соответствующего кетона с т. кип. 96—97°/5 мм; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 0,9852; MR_D найдено 54,15, вычислено 56,03. Найдено %: С 74,37; Н 9,27. $C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74,22; Н 9,67. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 84—85°. Найдено %: N 15,40. $C_{18}H_{24}N_4O_4$. Вычислено %: N 14,97.

1,2-Диметил-6-спиро(2,2-диметилтетрагидропиранил-4)пиперидон (XI). Из смеси 6,5 г (0,033 моля) дивинилкетона X и 30,5 г 25% метил-амина известным способом получают 3,4 г (45,3%) соответствующего пи-

Вещество	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰
VI	N(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	40,0	90—93/2	1,4585
VII	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₂ H ₅	43,6	108—110/1	1,4590
VIII	N(CH ₃) ₂	C ₄ H ₉	38,0	110—113/4	1,4570
IX	N(C ₂ H ₅) ₂	C ₄ H ₉	36,0	109—111/1	1,4545
XIV	CH ₂ NHCH(CH ₃) ₂	OH	47,4	84—86/4	1,4620
XV	CH ₂ NHCHCH ₃ C ₂ H ₅	OH	44,5	85—87/2	1,4610
XXIII	N(C ₂ H ₅) ₂	H	43,0	78—81/3	1,4420
XXIV	N(C ₄ H ₉) ₂	H	36,5	104—107/2	1,4500

† Кристаллические производные крайне гигроскопичны.

Таблица



d_4^{20}	Молекулярная формула	А н а л и з, %						О к с а л а т		
		С		Н		N		Т. пл., °C	N, %	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		найдено	вычислено
0,8759	$C_{12}H_{23}NO$	71,97	72,36	12,26	12,56	6,84	7,03	64—65,5	4,52	4,84
0,8732	$C_{14}H_{29}NO$	74,25	74,00	12,56	12,33	6,66	6,16	69—71	4,36	4,41
0,8807	$C_{14}H_{29}NO$	73,68	74,00	12,46	12,33	5,93	6,16	86—86,5	4,23	4,41
0,8701	$C_{16}H_{33}NO$	75,90	75,30	12,67	12,94	6,36	5,49	122	3,83	4,05
0,9899	$C_{11}H_{23}NO_2$	65,67	66,24	11,24	11,44	7,33	6,96	*	—	—
0,9973	$C_{12}H_{23}NO_2$	64,67	65,11	10,71	11,11	5,94	6,51	275 обуг. цитрат	2,97	3,46
0,9500	$C_{13}H_{25}NO$	72,25	72,36	12,38	12,56	7,19	7,03	*	—	—
0,9286	$C_{16}H_{33}NO$	75,89	75,30	12,68	12,94	5,16	5,49	138	4,44	4,05

перидона XI с т. кип. $95-98^{\circ}/4$ мм; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,0020; MR_D найдено 61,42, вычислено 62,32. Найдено %: C 70,28; H 9,92; N 6,14. $C_{13}H_{23}NO_2$. Вычислено %: C 70,00; H 10,02; N 6,22. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. $97-98^{\circ}$. Найдено %: N 16,88. $C_{19}H_{29}N_5O_6$. Вычислено %: N 17,28. Пикрат т. пл. $110-111^{\circ}$. Найдено %: N 12,39. $C_{19}H_{26}N_4O_9$. Вычислено %: N 12,33.

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилицианкарбинол (XII). а) Из 6 г (0,046 моля) альдегида I, 4 г (0,046 моля) цианистого калия, 25 мл воды и 15 г 30% серной кислоты известным способом [2] получают 4,6 г (64,8%) оксинитрила XII с т. кип. $100-104^{\circ}/5$ мм; n_D^{20} 1,4680; найдено %: C 64,41; H 8,85; N 7,73. $C_9H_{15}NO_2$. Вычислено %: C 63,89; H 8,87; N 8,28.

б) Из 7 г (0,05 моля) альдегида, 6 г бисульфита натрия и 4 г (0,05 моля) цианистого калия известным способом [2] получают 4,7 г (56,6%) оксинитрила XII с т. кип. $100-104^{\circ}/5$ мм; n_D^{20} 1,4680.

2,2-Диметил-4-тетрагидропираниламинометилкарбинол (XIII). Восстановлением 4 г (0,023 моля) оксинитрила XII, 30 мл 3% эфирного раствора алюмогидрида лития получают 2,6 г (63,0%) амина с т. кип. $100-103^{\circ}/4$ мм; n_D^{20} 1,4610; d_4^{20} 1,0176; MR_D найдено 47,10, вычислено 48,14. Найдено %: C 62,69; H 11,14; N 8,51. $C_9H_{19}NO_2$. Вычислено %: C 62,42; H 10,98; N 9,08; цитрат гигроскопичен.

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилизоалкиламинометилкарбинол (XIV, XV). Из смеси 0,06 моля 2,2-диметил-4-циантетрагидропиран-4-ола XII, 0,18 моля кетонов, 1 г никеля Ренея известным способом [3] получают соответствующие аминоспирты XIV, XV, константы которых приведены в таблице.

2,2-Диметил-4-формил-4-диалкиламинометилтетрагидропиран (XVI—XVIII). Из 1 моля параформа, 1 моля аммиака и 1 моля альдегида I в диоксане в присутствии $FeCl_3$ по реакции Манниха [4] получают соответствующие аминокальдегиды XVI—XVIII.

2,2-Диметил-4-формил-4-бутиламинометилтетрагидропиран (XVI). Получен из альдегида I и бутиламина. Выход 32,0%; т. кип. $92-95^{\circ}/4$ мм; n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,9535. Найдено %: C 69,24; H 10,71; N 6,78. $C_{13}H_{25}NO_2$. Вычислено %: C 68,72; H 11,01; N 6,16. Оксалат, т. пл. 72° . Найдено %: N 4,33. $C_{13}H_{25}NO_2 \cdot H_2C_2O_4$. Вычислено %: N 4,05. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 88° . Найдено %: N 17,58. $C_{19}H_{29}N_5O_5$. Вычислено %: N 17,20.

2,2-Диметил-4-формил-4-диэтиламинометилтетрагидропиран (XVII). Получен аналогично из альдегида I и диэтиламина. Выход 34,6%; т. кип. $100-103^{\circ}/5$ мм; n_D^{20} 1,4640; d_4^{20} 1,0177. Найдено %: C 67,94; H 10,71; N 6,24. $C_{13}H_{25}NO_2$. Вычислено %: C 68,72; H 11,01; N 6,16. Оксалат, т. пл. 182° . Найдено %: N 4,43. $C_{13}H_{15}NO_2 \cdot H_2C_2O_4$. Вычислено %: N 4,05. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 140° . Найдено %: N 17,53. $C_{19}H_{29}N_5O_5$. Вычислено %: N 17,20.

2,2-Диметил-4-формил-4-дибутиламинометилтетрагидропиран (XVIII). Получен аналогично из альдегида I и дибутиламина. Выход 25,5%, т. кип. $147-150^{\circ}/5$ мм; n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 0,9525. Найдено %: C 71,86; H 11,48;

N 5,39. $C_{17}H_{33}NO_2$. Вычислено %: C 72,09; H 11,66; N 4,94. Оксалат гигроскопичен. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 108°. Найдено %: N 14,79. $C_{29}H_{37}N_5O_5$. Вычислено %: N 15,11.

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранилкарбинол (XIX). 5,5 г (0,064 моля) альдегида I восстанавливают известным способом [5], 1,6 г (0,04 моля) алюмогидрида лития в 50 мл эфира. Получают 2,6 г (49,5%) 2,2-диметил-4-оксиметилтетрагидропирана с т. кип. 68—70°/2 мм; n_D^{20} 1,4545; d_4^{20} 0,9563; MR_D найдено 40,64, вычислено 40,11. Найдено %: C 66,52; H 10,91. $C_8H_{16}O_2$. Вычислено %: C 66,63; H 11,18.

2,2-Диметилтетрагидропиран-4-карбоновая кислота (XX). а) К раствору 14,5 г (0,08 моля) азотинокислого серебра в 25 мл воды по каплям добавляют 6,8 г (0,16 моля) едкого натра в 50 мл воды. Смесь нагревают до 90—96° и в течение 15 мин. по каплям добавляют 4,5 г (0,03 моля) альдегида I; нагревание продолжают 6 час. Массу оставляют на ночь, отфильтровывают и фильтрат экстрагируют эфиром, а водную фазу упаривают на водяной бане, подкисляют до кислой реакции и экстрагируют эфиром. После отгонки эфира продукт реакции разгоняют в вакууме и получают 2,3 г (46,0%) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты с т. кип. 120—123°/3 мм; n_D^{20} 1,4625; т. пл. 59°. Найдено %: C 61,31; H 9,31. $C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: C 60,76; H 8,86.

б) По реакции Канниццаро [6] из 10 г 45% раствора NaOH, 6,5 г (0,045 моля) альдегида I, из нейтральной фракции получается 2,4 г (24,0%) 2,2-диметил-4-оксиметилтетрагидропирана с т. кип. 68—70°/3 мм, n_D^{20} 1,4545, константы которых совпадают с константами XIX и 0,9 г вещества с т. кип. 130—142°/2 мм; n_D^{20} 1,4800, которое не изучено.

После упаривания щелочной фазы и подкисления ее соляной кислотой получают 0,5 г кислоты с т. пл. 59°. Проба смешения с кислотой XX не показала депрессии температуры плавления.

Метиловый эфир 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (XXI). Из 450 мл эфира, 80 г сильно охлажденного 40% раствора KOH, 25 г нитрозометилмочевины и 4 г (0,025 моля) 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты известным способом [7] получают 4 г (93,0%) метилового эфира 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты с т. кип. 90—93°/7 мм; n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 1,0202; MR_D найдено 45,12, вычислено 44,86. Найдено %: C 62,72; H 9,49. $C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: C 62,79; H 9,03.

2,2-Диметил-4-хлорметилтетрагидропиран (XXII). Из смеси 6,2 г (0,043 моля) спирта XIX, 3,4 г (0,043 моля) сухого пиридина и 6,7 г (0,056 моля) хлористого тионила при 0° получают 3,6 г (51,4%) 2,2-диметил-4-хлорметилтетрагидропирана с т. кип. 73—74°/5 мм; n_D^{20} 1,4665; d_4^{20} 1,0127; MR_D найдено 43,43, вычислено 43,45. Найдено %: C 52,71; H 9,44; Cl 21,30. $C_8H_{15}ClO$. Вычислено %: C 52,92; H 9,23; Cl 21,81.

2,2-Диметил-4-диалкиламинометилтетрагидропиран (XXIII, XXIV). а) К смеси 6,94 г 85% муравьиной кислоты и 0,057 моля альдегида I при охлаждении прибавляют 0,057 моля амина. Смесь получают на водяной бане в течение 12 час. После добавления соляной кислоты до

кислой реакции отгоняют муравьиную кислоту, остаток растворяют в воде, нейтрализуют 25% раствором едкого натра, экстрагируют эфиром, промывают водой и высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира продукт реакции разгоняют в вакууме и получают соответствующие амины XXIII, XXIV, константы которых приведены в таблице.

б) Смесь (0,01 моля) хлорида XXII и 0,01 моля амина в 20 мл глицерина нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 10 час., после чего обрабатывают аналогично а) и получают соответствующие амины XXIII, XXIV, константы которых совпадают с вышеописанными.

2,2-ԴԻՄԵԹԻԼ-4-ՖՈՐՄԻԼՏԵԿՏՐՈՒԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ, Է. Ս. ՍԱՐԴՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Նկարագրված է ֆորմալկոլոգիական ուսումնասիրման նպատակով ըստացված 2,2-դիմեթիլտետրահիդրոպիրանի մի քանի 4-տեղակալված ածանցյալների ստացումը:

Ցույց է տրված, որ 2,2-դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանը ացետիլենի և վինիլացետիլենի հետ փոխազդելիս առաջացնում են II և III չհագեցած սպիրտները, որոնց հիդրմամբ ստացվում են IV, V սպիրտները: Վերջիններս ամինների հետ փոխազդմամբ առաջացնում են ամինաածանցյալները: III կարբինոլի հիդրատացիան հանգեցնում է X դիվինիլկետոնի, որը մեթիլամինի հետ առաջացնում է XI պիպերիդոնը: Ալդեհիդը ցիանջրածնի հետ առաջացնում է օքսիմիտրիլ XII, որի հիդրմամբ գոյանում է XIII ամինը: Օքսիմիտրիլը կետոնների հետ ջրածնի ներկայությամբ ճնշման տակ նիկելի ներկայությամբ տաքացնելիս առաջացնում է XIV և XV երկրորդային ամինները: Ալդեհիդը ռեակցիայի մեջ է մտնում ֆորմալդեհիդի և ամինի հետ ըստ Մանիխի ռեակցիայի, առաջացնելով XVI—XVIII ամինաալդեհիդները:

Ալդեհիդը կալիումի հիդրօքսիդի ներկայությամբ առաջացնում է XIX սպիրտը և XX թթուն, որոնք ստացվում են նաև ալդեհիդի վերականգնմամբ և օքսիդացմամբ: Թթուն դիազոմեթանի հետ՝ նրա էսթերը, XIX սպիրտը թիոնիլի քլորիդի հետ՝ XXII քլորիդը, որը ամինների հետ տաքացնելիս առաջացնում է XXIII և XXIV ամինները:

SOME TRANSFORMATIONS OF 2,2 DIMETHYL-4-FORMYL-TETRAHYDROPYRANE

A. S. NORAVIAN, E. S. SARKISSIAN and S. H. VARDANIAN

The synthesis of some 4-substituted aminoderivatives of 2,2-dimethyltetrahydropyrane is described. The preparation has been carried out for purposes of pharmacological studies.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартанян, А. С. Нораян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж., **19**, 447 (1966).
2. С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, **16**, 399 (1963).
3. А. С. Нораян, А. П. Мкртчян, С. А. Вартанян (в печати).
4. G. Mannich, Ber., **53**, 1874 (1920); **55**, 3510 (1922).
5. R. F. Nystrom, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1197, 2548 (1947); **70**, 3738 (1948).
6. В. М. Радионов, А. М. Федорова, ЖОХ, **7**, 947 (1937).
7. L. Stmon, Ber., **26**, 769 (1893).

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β -ИНДОИЛ- α - ИНДОЛИЛПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

С. Г. АГБАЛЯН, Г. В. ГРИГОРЯН, А. А. ДЖАНИНЯН и К. Г. ОГАНЕСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

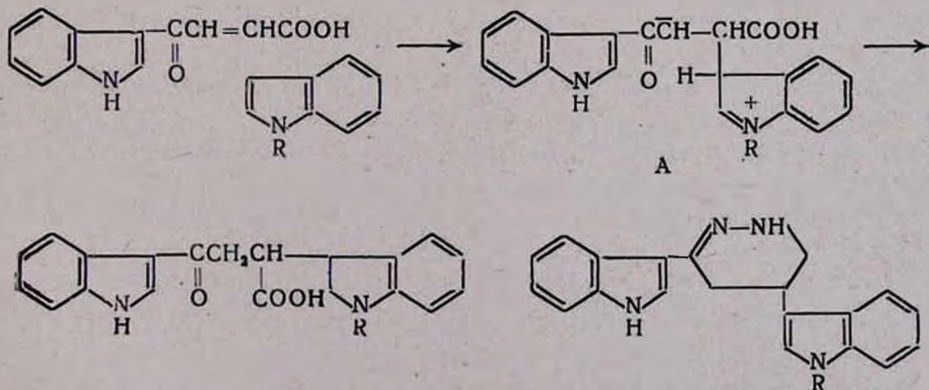
Поступило 25 XII 1972

Конденсацией β -индоилакриловой кислоты с индолом и его N-производными получены β -индоил- α -(3-индолил)пропионовая кислота и ее N-производные.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

Ранее нами было показано, что ароилакриловые кислоты входят в реакцию нуклеофильного присоединения с индолом и его производными [1]. С целью получения кислот, подобно природным, содержащих в молекуле два индольных фрагмента [2], исследована реакция индола и его N-производных с β -индоилакриловой кислотой.

При нуклеофильном присоединении индола к β -индоилакриловой кислоте в принципе возможно промежуточное образование двух цвиттерионов. Работами Несмеянова и Рыбинской, а также других авторов [3] показано однозначное направление присоединения нуклеофильных реагентов к β -ароилакриловым кислотам, обусловленное большой стабильностью ионов типа А. В случае β -индоилакриловой кислоты нужно ожидать образования β -индоил- α -(3-индолил)пропионовой кислоты. Согласно данным тонкослойной хроматографии, при взаимодействии индола и его производных с β -индоилакриловой кислотой образуется одно соединение.



Образование кетокислот подтверждено данными ИК и УФ спектроскопии. В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения, характерные для кислого (1705) и кетонного карбониллов (1640 см^{-1}), величины которых согласуются с данными работы [4], в которой полоса поглощения при $1620\text{—}1640$ отнесена к кетонному карбонилу, а при $1684\text{—}1733\text{ см}^{-1}$ — карбонильной группе γ -(3-индолил)- γ -кетомасляной кислоты и подобных по строению γ -кетокислот. Сопоставлены УФ спектры (прибор СФ-4А, растворитель—спирт) β -индоил- α -(3-индолил)пропионовой и β -бензоил- α -(3-индолил)пропионовой кислот. Интересно отметить, что форма кривой поглощения у обеих кислот одна и та же. Значения $\lambda_{\text{max}} 280\text{ нм}$ ($\lg \epsilon 2,94$) и $\lambda_{\text{min}} 265\text{ нм}$ ($\lg \epsilon 2,86$) для первой и $\lambda_{\text{max}} 280\text{ нм}$ ($\lg \epsilon 3,88$) и $\lambda_{\text{min}} 265\text{ нм}$ ($\lg \epsilon 3,78$) для второй кислоты.

Из синтезированных кислот были получены метиловые эфиры при нагревании их с 0,5% раствором хлористого водорода в метаноле. В ИК спектрах полученных метиловых эфиров обнаружены полосы поглощения, характерные для кетонного и несопряженного сложнэфирного карбониллов при $1640\text{—}1660$ и $1725\text{—}1730\text{ см}^{-1}$.

Взаимодействием β -индоил- α -индолилпропионовой кислоты и ее N-производных с гидразин-гидратом получены производные пиридазинона-3. В ИК спектрах последних обнаружены полосы поглощения при 1680 см^{-1} , характерные для карбонила в гетероциклической системе пиридазинона.

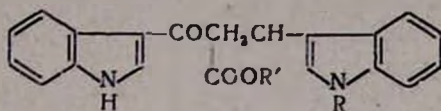
Экспериментальная часть

β -Индоил- α -(3-индолил)пропионовая кислота и ее производные. Смесь 0,5г (0,0023 моля) индоилакриловой кислоты, 0,27 г (0,0023 моля) индола в 10 мл этилового спирта и несколько капель соляной кислоты оставили на 5—6 дней при комнатной температуре, затем реакционную смесь разбавили водой. Образовавшийся осадок отфильтровали, высушили, а затем перекристаллизовали из спирта. Аналогично идут реакции с N-метилиндолом и N-цианэтилиндолом. Синтезированные кислоты представляют собою желтые кристаллы (табл. 1). Хроматографирование последних проводилось на полосках силуфола (Silufol). Система—метанол-ацетон, 1:1.

Метиловые эфиры β -индоил- α -(3-индолил)пропионовых кислот. 0,002 моля соответствующей кислоты кипятили 6 час. с 10 мл 0,5% раствора хлористого водорода в метаноле. Охлажденную реакционную смесь разбавили водой, образовавшийся осадок отфильтровали, затем перекристаллизовали из этилового спирта, все эфиры получили в виде белых кристаллов (табл. 1).

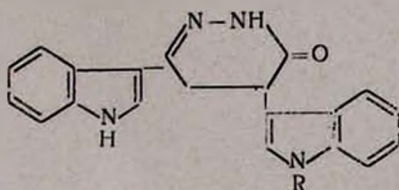
6-Индолил-4-замещенные-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3. Смесь 0,002 моля соответствующей кислоты и 1,5 мл 80% гидразин-гидрата нагревали на водяной бане 2—4 часа. Образовавшиеся осадки промывали горячим спиртом. Все пиридазины получили в виде кремовых кристаллов (табл. 2).

Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					C		H		N	
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
H	H	72,3	142	$C_{20}H_{16}N_2O_3$	72,26	72,09	4,86	4,70	8,43	8,12
CH ₃	H	50,0	210	$C_{21}H_{18}N_2O_3$	72,80	72,80	5,24	5,26	8,09	8,50
CH ₂ CH ₂ CN	H	70,5	140	$C_{23}H_{18}N_3O_3$	71,66	71,78	4,97	5,15	10,91	10,81
H	CH ₃	90,3	210	$C_{21}H_{18}N_2O_3$	72,83	72,52	5,27	5,23	8,09	8,08
CH ₂ CH ₂ CN	CH ₃	83,7	204	$C_{24}H_{21}N_3O_3$	72,16	72,31	5,29	5,32	10,52	10,27

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				C		H		N	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
H	79,7	275	$C_{23}H_{16}N_4O$	73,15	73,40	4,91	4,62	17,06	17,23
CH ₃	94,3	262	$C_{24}H_{18}N_4O$	73,66	73,20	5,30	5,01	16,36	16,01
CH ₂ CH ₂ CN	94,8	270	$C_{26}H_{19}N_5O$	72,42	72,01	5,02	4,76	18,36	18,32

β -индоил- α -индолилпропионовых кислот и их производных

У. Г. АХМЕТОВ, Г. Д. ГИРЬЯНОВ, А. А. ХАЛИЛОВ И Ч. Г. ЗОЛТАНОВ

В работе описаны синтез и свойства β -индоил- α -индолилпропионовых кислот и их производных. В частности, описаны синтез и свойства β -индоил- α -(3-индолил)пропионовых кислот и их производных. В работе описаны синтез и свойства β -индоил- α -(3-индолил)пропионовых кислот и их производных. В работе описаны синтез и свойства β -индоил- α -(3-индолил)пропионовых кислот и их производных.

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF β -INDOYL- α -INDOLYLPROPIONIC ACIDSS. G. AGHBALIAN, G. V. GRIGORIAN, A. A. JANINAN
and K. G. HOVHANNISSIAN

β -Indoyl- α -(3-Indolyl)propionic acid and its N-derivatives has been prepared by the condensation reaction of β -indoylacrilic acid with indole and its N-derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалин, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, ХГС (в печати).
2. J. A. Ballantine, C. B. Barrett, R. J. S. Beer, B. G. Boggiano, K. Clarke, S. Eardley, B. E. Jennings, A. Robertson, J. Chem. Soc., 1957, 2222.
3. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим., 36, 1089 (1967).
4. J. A. Ballantine, C. B. Barrett, R. J. S. Beer, B. G. Boggiano, S. Eardley, B. E. Jennings, A. Robertson, J. Chem. Soc., 1957, 2227.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

XLV. ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ДИГИДРОБЕНЗ(а)КАРБАЗОЛЕНИН-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Д. А. АВАНЕСОВА и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 24 II 1973

Описан синтез диалкиламиноэтиловых эфиров 5,6-дигидробенз(а)карбазоленин-6а- и 8-карбокси-5,6-дигидробенз(а)карбазоленин-6а-пропионовой кислот, полученных с целью исследования их биологических свойств.

Табл. 2, библи. ссыл. 7.

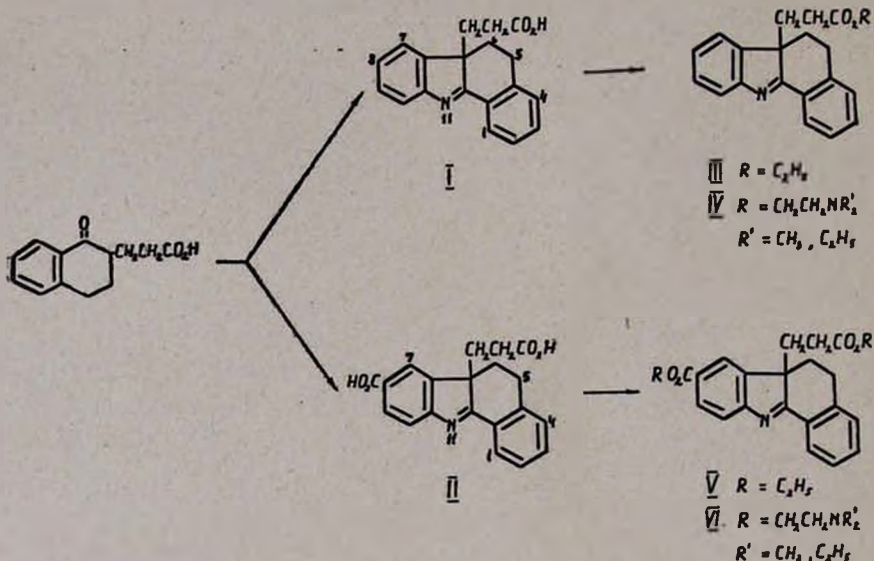
Бензокарбазолы ангулярного строения, по данным Быу-хоя и его сотрудников, канцерогенны [1]. Согласно А. Пульману и Б. Пульману канцерогенный эффект полициклических ароматических и гетероароматических углеводородов обусловлен наличием в них, так называемой, К-области (области наибольшей электронной плотности), подверженной атакам электрофильных реагентов [2]. В молекулах бенз(с)- и бенз(а)карбазолов К-область локализована между углеродными атомами 5 и 6.

В целях получения дополнительных материалов по этому вопросу ранее [3, 4] были синтезированы диалкиламиноэтиловые эфиры изомерных 5,6-дигидро-7Н-бензо(с)карбазол-карбоновых кислот и их 1,4-диметоксипроизводных, в которых углеродные атомы 5 и 6 соединены простой связью.

В настоящей статье описывается синтез полученных с той же целью аминоэфиров 5,6-дигидробенз(а)карбазоленин-6а-пропионовой и 8-карбокси-5,6-дигидробенз(а)карбазоленин-6а-пропионовой кислот. В этих соединениях отсутствует К-область, а наличие в боковой цепи аминоэфирной группировки может придать им биологические свойства, характерные для соединений, содержащих эту функцию. Имеются, однако, литературные данные, указывающие на протекание в животных организмах дегидрогенизационных ферментативных процессов, приводящих к образованию канцерогенных метаболитов [5].

Исходная β-(1-кетотетрагил-2)пропионовая кислота получена по прописи Энзела и сотрудников [6]. Фишеровская конденсация этой кислоты с фенилгидразином производилась сплавлением компонентов с последующим кипячением смеси образовавшегося фенилгидразона с раз-

бавленной серной кислотой [7]. Так же производилась конденсация той же кислоты с *п*-карбоксифенилгидразином, с той лишь разницей, что фенолгидразон получался кипячением спиртового раствора компонентов. В ИК спектрах кислот I и II отсутствовали полосы поглощения индольной иминогруппы, что наряду со способностью образовывать гидрохлориды свидетельствовало об их индолининовом строении. Этиловые эфиры кислот I и II получались кипячением их подкисленных концентрированной серной кислотой спиртовых растворов. Получение эфира V конденсацией этиловых эфиров исходных компонентов не привело к заметному изменению выхода.



Диалкиламиноэтиловые эфиры IV получались кипячением бензольного раствора диалкиламиноэтанола с хлорангидридом кислоты I, приготовленном также в бензольном растворе. Аминоэфиры кислоты II получались кипячением ее диэтилового эфира V с избытком диалкиламиноэтанола, содержащим каталитическое количество алкоголята натрия.

Гидрохлориды кислот и их этиловых эфиров гигроскопичны и неустойчивы, на воздухе быстро темнеют. Гидрохлориды же аминоэфиров не гигроскопичны и более устойчивы.

О результатах изучения биологических свойств соединений будет сообщено отдельно.

Экспериментальная часть

6a-(β -карбоксиэтил)-5,6-дигидробенз(*a*)карбазоленин (I). Смесь 4,34 г (0,02 моля) β -(1-кетотетраил-2) пропионовой кислоты и 2,16 г (0,02 м) фенолгидразина сплавлялась при температуре 100° до вспенивания. Нагревание продолжалось еще 30 мин. при той же температуре.

К сырому фенилгидразону при сильном перемешивании прибавлено 300 мл кипящей 20% серной кислоты. Смесь перемешивалась еще 30 мин. После охлаждения смесь нейтрализована водным аммиаком до pH 7. Кристаллический темный осадок отфильтрован и промыт водой 2—3 раза. После двухкратной перекристаллизации из сухого эфира получено 3,1 г белого кристаллического вещества (табл. 1). В ИК спектре имелось поглощение ($-N=C$) в области 1630—1700 cm^{-1} . Гидрохлорид осажден из эфирного раствора; сильно гигроскопичен и окрашивается на воздухе.

8-Карбокси-6a(β-карбоксиэтил)-5,6-дигидробенз(a)карбазоленин II. Смесь 3,04 г (0,02 моля) *п*-карбоксифенилгидразина, 4,34 г (0,02 моля) β-(1-кетотетралил-2)пропионовой кислоты и 200 мл безводного спирта кипятилась на водяной бане в течение 24 час. Затем спирт отогнан. К сырому гидразону прибавлена кипящая 20% серная кислота в количестве 300 мл. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 3 часа. По окончании реакции смесь нейтрализована водным аммиаком. Маслянистый продукт при растирании эфиром закристаллизовался. Получено 3,28 г вещества. После перекристаллизации из спирта получено вещество в виде кремовых кристаллов (табл. 2). Гидрохлорид осажден из эфирного раствора, гигроскопичен.

6a(β-Карбэтоксизтил)-5,6-дигидробенз(a)карбазоленин III. Смесь 10 г кислоты I, 300 мл безводного спирта и 3 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником 10—12 час. После отгонки примерно трети спирта остаток слит на 200 мл 10% щелочи. Выделившийся продукт экстрагирован эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен над сернокислым натрием. После отгонки эфира получено 5,3 г красного маслянистого продукта, который не закристаллизовался. Гидрохлорид осажден из эфирного раствора, гигроскопичен (табл. 1).

8-Карбэтоксизтил-6a(β-карбэтоксизтил)-5,6-дигидробенз(a)карбазоленин V. Смесь 10 г кислоты II, 350 мл безводного спирта и 3,5 мл концентрированной серной кислоты кипятилась с обратным холодильником в течение 16 час. Обработка опыта и выделение продукта проводилась по аналогии для соединения III. Получено 5,22 г темного маслянистого продукта. Гидрохлорид осажден из эфирного раствора, гигроскопичен (табл. 2).

Диалкиламиноэтиловые эфиры (5,6-дигидробенз(a)карбазоленил-6a)пропионовой кислоты IV. Смесь 10 г (0,033 моля) I, 4,47 г (0,036 моля) хлористого тионила и 200 мл бензола кипятилась 6 час. Бензол и избыток хлористого тионила отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Для полного удаления хлористого тионила к остатку дважды прибавлялся бензол (по 100 мл) и вновь отгонялся. К сырому хлорангидриду прибавлено 25 мл диалкиламиноэтанола в 100 мл бензола. Смесь нагревалась 8 час. Избыток диалкиламиноэтанола и добавленный вместе с ним бензол полностью удалялись при 40 мм остаточного давления.

R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула
H	53,4	228—230	$C_{19}H_{17}NO_2$
C_2H_5	48,6	маслообр.	$C_{21}H_{21}NO_2$
$(CH_3)_2N(CH_3)_2$	60,5	120—122	$C_{23}H_{26}N_2O_2$
$(CH_3)_2N(C_2H_5)_2$	57,4	133—134	$C_{25}H_{30}N_2O_2$

RO_2C

R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула
H	49,1	252—255	$C_{20}H_{17}NO_4$
C_2H_5	45,0	маслообр.	$C_{24}H_{25}NO_4$
$(CH_3)_2N(CH_3)_2$	58,7	170—172	$C_{26}H_{33}N_2O_4$
$(CH_3)_2N(C_2H_5)_2$	55,8	187—189	$C_{28}H_{43}N_2O_4$

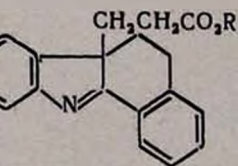


Таблица 1

А н а л и з, %						Гидрохлорид		
най д е н о			в ы ч и с л е н о			т. пл., °С	% хлора	
С	Н	N	С	Н	N		най- де н о	вычис- ле н о
78,18	5,80	4,59	78,35	5,84	4,81	—	10,70	10,83
78,45	6,33	4,76	78,99	6,58	4,38	—	10,01	9,98
75,86	7,21	7,52	76,24	7,18	7,73	99—101	16,58	16,32
76,74	7,90	7,51	76,92	7,69	7,17	100—102	15,00	15,33

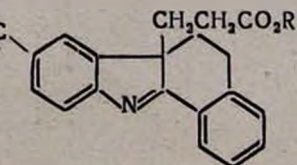


Таблица 2

А н а л и з, %						Гидрохлорид		
най д е н о			в ы ч и с л е н о			т. пл., °С	% хлора	
С	Н	N	С	Н	N		най- де н о	вычис- ле н о
72,02	5,36	4,23	71,64	5,07	4,17	—	10,08	9,55
72,90	6,80	4,02	73,65	6,39	3,58	—	8,60	8,30
71,60	7,52	9,20	70,44	7,33	8,80	193—195	17,85	18,15
72,00	7,84	7,78	72,04	8,06	7,87	214—217	16,28	16,57

Остаток обрабатывался 5% раствором щелочи и экстрагировался эфиром. При выпаривании эфирного раствора аминокэфиры осаждались в виде кристаллов белого цвета. В ИК спектре поглощение ($-N=C$) в области $1630-1680\text{ см}^{-1}$. Гидрохлориды осаждались из эфирных растворов (табл. 1).

Диалкиламиноэтиловые эфиры 8-карбокси-5,6-дигидробенз(а)карбазоленил-6а-пропионово́й кислоты VI. Получены перэтерификацией диэтилового эфира V ($R=C_2H_5$) в присутствии каталитических количеств натрия по прописи [4].

Гидрохлориды осажжены из эфирных растворов (табл. 2).

ԻՆԴՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XLV. ԴԻԱԿԻՐՈՐԵՆՆՁՈ (ա) ԿԱՐԲԱԶՈԼԻՆԵՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹԻՐՈՆԵՆՐԻ ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆԱԷՍԹԵՐԻՆԵՐԸ

Դ. Ա. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ Ա

Գ. Տ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

Նկարագրված է 5,6-դիհիդրոբենզ(ա)կարբազոլենին-6ա-պրոպիոնաթթվի և 10-կարբոքսի-5,6-դիհիդրոբենզ(ա)-կարբազոլենին-6ա-պրոպիոնաթթվի դիակիլամինաէսթերների սինթեզը: Այդ նյութերը ստացվել են նրանց կենսաբանական հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով:

INDOL DERIVATIVES

XLV. DIALKYLAMINOETHYL 5,6-DIHYDROBENZO(a)CARBAZOLENINE AND 10-CARBOXY-5,6-DIHYDROBENZO(a) CARBOZOLENINE PROPIONATES

D. A. AVANESSOVA and G. T. TADEVOSSIAN

Dialkylaminoethyl 5,6-dihydrobenzo(a)carbazolenine propionate and 10-carboxy-5,6-dihydrobenzo(a)carbozolenine Propionate have been prepared. The synthesis have been carried out for the purposes of pharmacological studies.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. P. Buu-hoi, R. Roger, B. Echept, P. Jacquignon, J. Chem. Soc., 4867 (1952).
2. A. Pullman, B. Pullman, Conserisation par les substances chimiques et structure moleculaire Masson et Cie, Paris, 1955.
3. Ժ. Ա. Ավանեսով, Գ. Թ. Թադեոսյան, Արմ. քիմ. ժ., 23, 280 (1970).
4. Ժ. Ա. Ավանեսով, Ա. Գ. Մուսալյան, Գ. Թ. Թադեոսյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 531, (1972).
5. N. P. Buu-hoi, P. Jacquignon, D. Lawit, J. Chem. Soc., 2593 (1956).
6. M. F. Ansell, D. Hey, J. Chem. Soc., 1683 (1950).
7. H. Fritz, P. Losacker, Ann., 709, 135 (1967).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

XXXIII. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ МЕРКАПТОПИРИМИДИНОВ

А. А. АРОЯН, Л. А. ГРИГОРЯН и М. А. КАЛДРИКЯН

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

Поступило 20 IV 1973

С целью изучения условий поэтапного замещения атомов хлора в 4,6-дихлорпири-
 мидинах они введены в реакцию с тиомочевинной. Полученные моно- и диизотиоуроние-
 вые соли щелочным расщеплением превращены в меркаптопроизводные.

Табл. 3, библиографические ссылки 11.

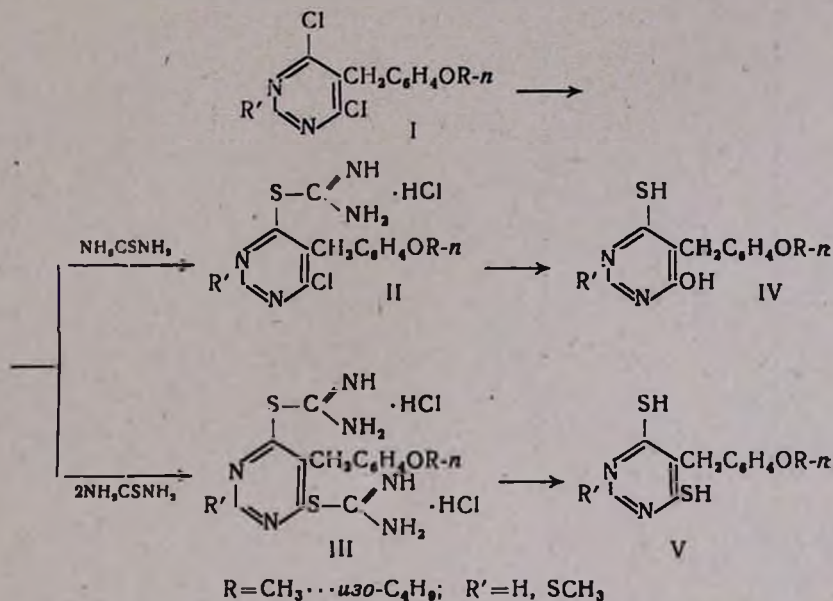
Ранее нами описаны некоторые 4,6-дихлор- и 2-метилтио-4,6-дихлор-
 5-(*n*-алкоксибензил)пириимидины [1] с целью изучения биологических
 свойств и влияния различных заместителей на возможную физиологи-
 ческую активность. Настоящая работа является продолжением этих ис-
 следований и посвящена синтезу изотиоурониевых солей II, III и соот-
 ветствующих тиопириимидинов IV, V.

Введение меркаптогруппы в пириимидиновый цикл осуществляется
 действием либо пентасульфида фосфора на оксипроизводные [3], либо
 гидросульфида натрия на хлорпириимидины в запаянной трубке [4]. Для
 синтеза 2-меркаптопириимидинов нами был применен один из распро-
 страненных методов получения меркаптопириимидинов—циклизация тио-
 мочевины с β -дикарбонильными соединениями [2].

Полоновским и Шмиттом впервые было показано, что меркаптопириимидины с хо-
 рошими выходами получают щелочным расщеплением соответствующих изотиоуро-
 ниевых солей [5]. О синтезе различных изотиоурониевых солей в этаноле сообщалось
 также Портнягиной и Карпом [6]. Однако литературный материал по синтезу тиопи-
 риимидинов несколько противоречив. По Полоновскому и Шмитту [5] при реакции тио-
 мочевины с полизамещенными хлорпириимидинами в мягких условиях получают со-
 ответствующие тиоурониевые соли, а с 2-амино-6-хлор-4-метилпириимидином—дипири-
 имидилсульфид. Борланд и сотр. сообщали, что почти в аналогичных условиях взаимо-
 действие тиомочевины с хлорпириимидинами непосредственно приводит к меркаптопи-
 риимидинам [7]. Подобные результаты получены на примере α -хлорхинолинов [8] и в тиа-
 зольном ряду [9]. Отмечено, что при реакциях гетероциклических галогенидов с тиомо-
 чевинной получается смесь тиоурониевой соли и сульфидов [10]. Обнаружено, что дли-
 тельное кипячение и водная среда благоприятствуют образованию тиола и сульфида
 [11].

Исходя из этого, представляло интерес исследование взаимодей-
 ствия 4,6-дихлорпириимидинов [1] с тиомочевинной в различных условиях.
 4-часовое нагревание эквимольных количеств хлорпириимидинов I и тио-
 мочевины в этаноле не приводило к продуктам конденсации. Из реак-

ционной смеси в основном выделяется исходный дихлорпириимидин. Применение двукратного количества тиомочевины в тех же условиях приводило к соединениям, которые не удалось идентифицировать. По-видимому, они представляют собой смесь I, солей моно- и диизотиоурониевых производных II и III. Изотиоурониевые соли II синтезированы 2-часовым нагреванием соответствующих дихлорпириимидинов I с тиомочевинной, взятых в эквимольных соотношениях как в этаноле, так и в ацетоне в присутствии соляной кислоты:



Соединения II представляют собой бледно-желтые кристаллы, умеренно растворимые в этаноле.

Синтез диизотиоурониевых солей III проводился при более длительном нагревании дихлорпириимидинов I с двумя эквивалентами тиомочевины. Данные элементного анализа III в случае $\text{R} = \text{C}_3\text{H}_7 \dots \text{изо-C}_4\text{H}_9$ неудовлетворительны, хотя щелочное расщепление этих продуктов приводит к димеркаптопроизводным V. По-видимому, при этом происходит также частичное расщепление изотиоурониевой соли до меркаптопириимидинов, в результате чего получается смесь III и V.

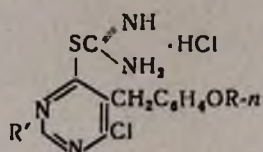
Характерно, что при расщеплении моноизотиоурониевой соли II 10% водным аммиаком или 1 н раствором едкого натра не удается сохранить атом хлора: соли даже в мягких условиях гидролизуются в оксипроизводные IV—желтые кристаллические вещества, растворимые в ацетоне.

Экспериментальная часть

Гидрохлориды 4-гуанилтио-6-хлор-5-(п-алкоксибензил)пириимидинов (II $\text{R}' = \text{H}, \text{SCH}_3$). К 0,42 г (5,5 ммоль) тиомочевины в 10 мл ацетона прибавляют 1—2 капли концентрированной соляной кислоты и спустя

10 мин. добавляют 5 ммоль соответствующего дихлорпиримидина I. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 2 час. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% этанола (табл. 1).

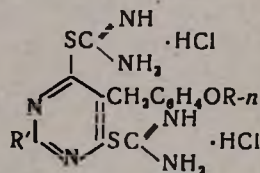
Таблица 1



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					N		S		Cl	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	H	78,1	226—227	C ₁₃ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ OS	16,41	16,22	9,45	9,28	20,45	20,56
C ₂ H ₅	H	50,4	185—186	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ OS	15,44	15,59	9,27	8,92	19,46	19,74
CH ₃	SCH ₃	72,2	200—201	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ OS ₂	14,59	14,31	16,12	16,38	17,92	18,13
C ₂ H ₅	SCH ₃	55,0	190—191	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ OS ₂	14,10	13,81	15,52	15,81	17,28	17,51
C ₃ H ₇	SCH ₃	60,1	195—196	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ OS ₂	13,34	13,35	15,32	15,28	17,12	16,92
изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	59,5	188—189	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ OS ₂	13,61	13,35	15,01	15,28	16,75	16,92
C ₄ H ₉	SCH ₃	71,4	182—183	C ₁₇ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ OS ₂	12,90	12,92	15,14	14,79	16,68	16,37
изо-C ₄ H ₉	SCH ₃	53,4	192—193	C ₁₇ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ OS ₂	12,75	12,92	15,00	14,79	16,11	16,37

Дихлоргидраты 4,6-дигуанилтио-5-(п-алкоксibenзил)пиримидинов (III R'=H, SCH₃). К 0,83 г (11 ммоль) тиомочевины в 15 мл ацетона при перемешивании прибавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты и через 10—15 мин. 5 ммоль дихлорпиримидина I. Смесь нагревают в течение 4 час. По охлаждении выпавший осадок отсасывают и промывают маленькими порциями ацетона (табл. 2).

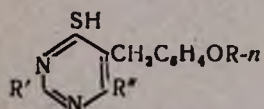
Таблица 2



R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					N		S		Cl	
					найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	H	52,4	205—206	C ₁₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ OS ₂	20,23	20,00	15,50	15,25	16,60	16,88
C ₂ H ₅	H	60,1	162—163	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ OS ₂	19,08	19,34	14,52	14,73	16,12	16,34
CH ₃	SCH ₃	81,8	174—175	C ₁₅ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ OS ₂	18,05	17,99	20,23	20,57	15,42	15,18
C ₂ H ₅	SCH ₃	88,0	177—178	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ N ₆ OS ₂	17,64	17,44	20,32	20,00	14,79	14,74

4-Окси-6-меркапто-, 2-метилмеркапто-4-окси-6-меркапто-, 4,6-димеркапто-, 2-метилмеркапто-4,6-димеркапто-5-(*n*-алкоксибензил)пиримидины (IV, V). Смесь 2 ммоль соответствующих изотиоурониевых солей II, III и 5 мл 1 *n* раствора едкого натра нагревают в течение 5 мин., отфильтровывают нерастворимую часть, фильтрат подкисляют уксусной кислотой. Выпавшие кристаллы очищают перекристаллизацией из этанола (табл. 3).

Таблица 3



R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., С°	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
						N		S	
						най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
CH ₃	H	OH	82,2	233—234	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂ S	11,23	11,28	12,61	12,91
CH ₃	H	SH	90,7	217—218	C ₁₃ H ₁₃ N ₂ OS ₂	10,35	10,59	24,35	24,25
C ₂ H ₅	H	OH	91,2	190—191	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S	10,99	10,67	12,50	12,22
C ₂ H ₅	H	SH	90,6	168—169	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ OS ₂	9,78	10,05	23,12	23,02
CH ₃	SCH ₃	OH	71,4	218—219	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂	9,23	9,51	21,75	21,77
C ₂ H ₅	SCH ₃	OH	83,3	206—207	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂	8,81	9,08	21,06	20,78
C ₃ H ₇	SCH ₃	OH	93,6	220—221	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂	8,40	8,68	19,57	19,89
изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	OH	92,8	208—209	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂	8,47	8,68	19,61	19,89
C ₄ H ₉	SCH ₃	OH	86,6	193—194	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂	8,02	8,32	19,34	19,06
изо-C ₄ H ₉	SCH ₃	OH	84,8	215—216	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂	8,44	8,32	18,74	19,06
CH ₃	SCH ₃	SH	68,4	203—204	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ OS ₃	9,29	9,02	31,12	31,00
C ₂ H ₅	SCH ₃	SH	73,8	201—202	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OS ₃	8,93	8,63	29,39	29,60
C ₃ H ₇	SCH ₃	SH	78,4	211—212	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ OS ₃	8,50	8,27	28,08	28,40
изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	SH	77,9	209—210	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ OS ₃	8,04	8,27	28,13	28,40
C ₄ H ₉	SCH ₃	SH	69,8	199—200	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ OS ₃	8,00	7,98	27,30	27,27
изо-C ₄ H ₉	SCH ₃	SH	72,5	213—214	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ OS ₃	8,18	7,98	27,00	27,27

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XXXIII. ՄԻ ՔԱՆԻ ՄԵՐԿԱՊՏՈՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

2. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ, Լ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԿԱԼԻՐԻԿՅԱՆ

4,6-Դիքլորպիրիմիդիններում քլորի ատոմները հերթականորեն տեղա-
կալելու պայմաններն ուսումնասիրելու նպատակով այդ պիրիմիդիններն ա-
ցետոնի միջավայրում մի քանի կաթիլ խիտ աղաթթվի ներկայությամբ ռեակ-
ցիայի մեջ են մտցված թիոմիզանյութի հետ: Ստացված են մոնո- և դի-

իզոթիոտրոնիումային աղեր: Վերջիններս նատրիումի հիդրոքսիդի մեկ նորմալանոց լուծույթի հետ փոխազդմամբ փոխարկված են համապատասխան մերկապտոպիրիմիդինների:

PYRIMIDINE DERIVATIVES

XXXIII. SYNTHESIS OF SOME MERCAPTOPYRIMIDINES

H. A. HAROYAN, L. A. GRIGORIAN and M. H. KALDRIKIAN

By the action of thiourea on 4,6-dichloropyrimidines mono- and diisothiourownium salts have been synthesized, which were converted to the corresponding mercaptopyrimidines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. А. Калдрикян, Л. А. Григорян, Арм. хим. ж., **22**, 341, 401 (1969); **23**, 462 (1970).
2. Г. Кеннер, А. Тодд, «Гетероциклические соединения» под ред. Р. Эльдерфильда, ИЛ., М., 6, 1960, 230.
3. H. C. Carrington, J. Chem. Soc., 1944, 124.
4. S. Gabriel, J. Colman, Ber., **32**, 2921 (1899).
5. M. Polonovski, H. Schmitt, Bull., Soc. Chim. France, **17**, 616 (1950).
6. В. А. Портнягина, В. К. Карп, Укр. хим. ж., **31**, 83 (1965).
7. M. P. V. Boarland, J. F. W. McOmie, J. Chem. Soc., 1951, 1218.
8. E. Rosenhauer, H. Hoffmann, W. Heuser, Ber., **62**, 2730 (1929).
9. W. Scott, G. W. Watt, J. Org. Chem., **2**, 148 (1937).
10. A. R. Surrey, H. G. Lindwall, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1697 (1940); **68**, 1433 (1946).
11. G. W. Watt, J. Org. Chem., **4**, 436 (1939).

ХЛОРДИЕНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ГЕТЕРОАТОМАМИ O, S, N

С. А. ВАРТАНЯН, Н. А. КУРОЯН и Р. А. КУРОЯН

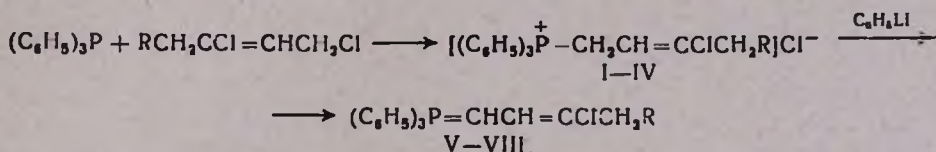
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР (Ереван)

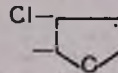
Поступило 2 II 1973

Взаимодействием 4-замещенных 1,3-дихлорбутенов-2 с трифенилфосфином получены соответствующие фосфониевые соли, обработка которых фениллитием приводит к ожидаемым илидам. Последние без выделения взаимодействуют с шестичленными гетероциклическими кетонами с образованием хлордиеновых продуктов указанных гетероциклов.

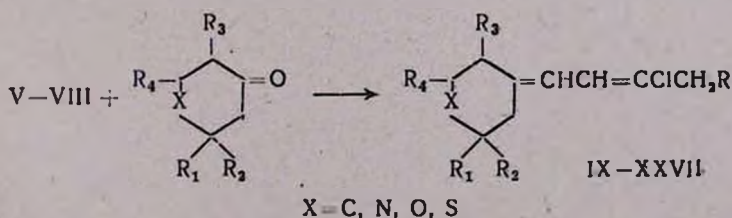
Табл. 2, библи. ссылок 1.

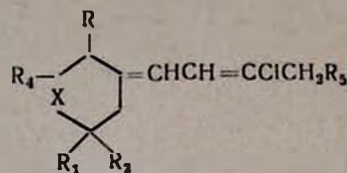
Реакция Витлига, успешно применяемая для удлинения углеродной цепи с разным числом углеродных атомов [1], нами использована для конденсации разнообразных 1,3-дихлорбутенов-2 с шестичленными гетероциклическими кетонами. Названные хлориды реагируют с трифенилфосфином с образованием соответствующих фосфониевых солей, которые, взаимодействуя с фениллитием, дают ожидаемые илиды.



I, V, R=H; II, VI R=CH₂OCH₃; III, VII R=CH₂OC₂H₅; IV, VIII R= 

Полученные илиды без выделения из реакционной среды взаимодействуют с замещенными тетрагидропиран-4-онами, тетрагидротиопиран-4-онами и 4-пиперидонами с образованием хлордиеновых производных указанных гетероциклических соединений с выходами 60—80%. Реакция протекает при слабом нагревании (32—35°) в течение 12—14 час.





X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰
C	H	H	H	H	H	60,0	84—85/4	1,5390	1,0183
O	CH ₃	CH ₃	H	H	H	55,2	101—104/2,5	1,5270	1,0663
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	66,4	109—110/3	1,5330	0,9875
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	61,2	108—110/2	1,5340	1,0002
S	CH ₃	CH ₃	H	H	H	60,3	126—128/4	1,5630	1,0691
C	H	H	H	H	CH ₂ OCH ₃	50,1	124—125/3	1,5300	1,0210
O	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₂ OCH ₃	50,8	122—124/2	1,5135	1,0682
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ OCH ₃	50,6	139—140/3	1,5315	1,0232
S	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ OCH ₃	50,2	166—169/2	1,5555	—
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OCH ₃	50,4	143—145/3	1,5268	1,0150
C	H	H	H	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	60,2	122—123/2	1,5260	1,0111
O	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	80,0	134—136/2	1,5140	1,0337
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	72,4	137—139/2	1,5215	1,0100
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	CH ₂ OC ₂ H ₅	66,2	149—150/2	1,5210	1,0070
S	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	58,4	154—157/1	1,5562	—
C	H	H	H	H		64,1	172—174/3	1,5530	1,1515
O	CH ₃	CH ₃	H	H		67,0	168—170/2	1,5250	—
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H		72,3	173—176/2	1,5420	—
NCH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃		60,0	189—191/2	1,5460	—

* Анализ серы.

** Т. пл. хлоргидрата.

Таблица 2

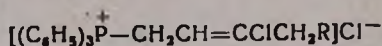
А н а л и з, %								П и к р а т		
С		Н		N		Cl		Т. пл., °C	N, %	
найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено		найде- но	вычис- лено
69,91	70,37	8,72	8,86	—	—	20,50	20,77	—		
65,78	65,82	8,64	8,54	—	—	17,98	17,67	—		
67,57	67,74	9,40	9,44	6,50	6,54	16,35	16,58	165—167	12,83	12,26
68,70	68,54	9,86	9,73	6,21	6,19	15,56	15,56			
60,58	60,95	7,28	7,21	14,89*	14,78	15,90	16,36			
67,23	67,22	8,97	8,96	—	—	16,57	16,52			
63,81	63,79	8,40	8,65	—	—	14,33	14,48			
65,53	65,27	8,95	9,38	5,64	5,51	13,85	14,04	130—132	11,66	11,47
59,48	59,86	8,20	8,11	11,88*	12,29	13,19	13,59			
66,14	65,65	9,44	9,67	5,30	5,15	12,98	13,04	120—122	11,17	11,18
67,92	68,28	9,00	9,25	—	—	15,25	15,54			
65,08	65,02	8,42	8,96	—	—	13,93	14,16			
67,45	67,18	9,09	9,04	5,29	5,26	12,96	13,12	132—133**	4,50	4,57
67,32	67,57	10,06	9,91	5,38	4,93	12,85	12,41			
60,40	60,73	7,90	8,30	11,21*	11,58	12,58	12,80			
61,42	61,09	6,89	7,32	—	—	25,61	25,76			
59,62	59,35	6,88	7,26	—	—	23,73	23,23			
60,94	60,76	7,70	7,91	4,03	4,40	22,03	22,28	146—148	10,41	10,23
61,78	61,45	8,00	8,19	4,29	4,21	21,41	21,36	125—127	9,79	9,90

ГЖХ показало, что получаются только хлордиеновые продукты, проявляющиеся в изомерных формах за счет боковых заместителей в цикле и *цис-транс*-изомерии у непредельной связи. Были получены ИК спектры всех продуктов, в которых четко проявляются частоты сопряженных двойных связей в области 1610—1615 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Получение фосфониевых солей. К необходимому для реакции количеству трифенилфосфина, растворенному в возможно малом количестве бензола, добавляют эквивалентное количество соответствующего 4-замещенного 1,3-дихлорбутена-2. Реакционную массу нагревают при 65—75° в течение 12—14 час. Полученную соль фильтруют, растворяют в хлороформе, осаждают эфиром и фильтруют отсасыванием водоструйным насосом. Продукт высушивают в вакуум-эксикаторе. Выходы и некоторые физико-химические константы приведены в табл. 1.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. пл., °С	А н а л и з, %							
			С		Н		Cl		Р	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	89,0	204—207	68,17	68,24	5,20	5,42	17,88	18,08	8,38	8,01
CH_2OCH_3	92,8	163—165	66,96	66,84	5,62	5,63	16,13	16,44	7,12	7,16
$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	89,6	177—179	67,45	67,46	6,16	6,13	15,67	15,93	6,77	6,99
	83,0	174—176	63,96	63,70	5,40	5,37	21,96	21,85	6,63	6,30

Конденсация фосфониевых илидов с использованными кетонами. К 0,25 моля высушенной и тщательно измельченной фосфониевой соли в 80 мл абс. эфира в атмосфере сухого азота при перемешивании прикапывают при комнатной температуре эквивалентное количество заранее приготовленного эфирного раствора фениллития. При этом появляется красная окраска и наблюдается слабый тепловой эффект. Через 10—15 мин. после добавления фениллития к образовавшемуся илиду прикапывают 0,025 моля соответствующего кетона в эфире. Наблюдается постепенное исчезновение красной окраски и выпадение осадка бетаина. После 12—14-час. нагревания при 30—35° в атмосфере азота эфирный раствор отделяют от осадка фильтрованием в вакууме водоструйного насоса, осадок промывают эфиром. Фильтрат промывают водой, высушивают над сульфатом магния, удаляют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Выход и некоторые физико-химические константы полученных соединений в виде смеси изомерных форм приведены в табл. 2.

O, N, S ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԵՑԱՆԴԱՄԱՆԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՔԼՈՐԴԻԵՆԱՑԻՆ
ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ն. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ և Ռ. Հ. ԿՈՒՌՈՅԱՆ

Տարբեր կառուցվածք ունեցող ալիլքլորիդների և տրիֆենիլֆոսֆինի փոխազդեցությամբ ստացվել են համապատասխան ֆոսֆոնիումային աղեր, որոնց ռեակցիան ֆենիլլիթիումի հետ ընթանում է սպասվող իլիդների առաջացմամբ: Ստացված իլիդները փոխազդեցության մեջ են մտնում O, N, S պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլիկ կետոնների հետ, առաջացնելով օգտագործված կետոնների քլորդիենային ածանցյալները: Ստացված բոլոր միացությունները ենթարկված են քրոմատոգրաֆիական ուսումնասիրման, ստացված են նաև նրանց իկ սպեկտրները, որտեղ հայտնաբերված են դիենային սիստեմին բնութագրական հաճախականություներ՝ 1610—1615 սմ⁻¹ մարզում:

SYNTHESIS OF CHLORODIENE DERIVATIVES OF SIX-MEMBERED
HETEROCYCLIC COMPOUNDS CONTAINING O, S, N

S. A. VARDANIAN, N. A. KUROYAN and R. H. KUROYAN

By the interaction of allyl chlorides and triphenyl phosphine the corresponding phosphonium salts have been obtained, whose reaction with phenyl lithium proceeds through the formation of ylids. The ylids obtained interact with six-membered heterocyclic ketones containing O, S and N Forming the corresponding chlorodiene derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Ислер, П. Шудель, Усп. хим., т. 4, Изд. «Мнр», М., 1966, стр. 124.

СТРУКТУРА И НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ МОЛЕКУЛ
ПОЛИХЛОРИЗОПРЕНА В РАСТВОРАХ

А. В. ГЕВОРКЯН, Л. Х. СИМОНЯН и А. С. МАРГАРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский институт
полимерных продуктов (Ереван)

Поступило 5 V 1972

Исследованы светорассеяние и вязкость ряда фракций полихлоризопрена (ПХИ) в тетрахлорметане, бензоле и двух θ -растворителях. Для исследованных систем установлены уравнения типа Марка—Куна—Хаувинка. Показано, что при переходе от полярной среды бензол+ацетон к неполярной тетрахлорметан+*n*-октан конформация молекул ПХИ в невозмущенном состоянии остается неизменной.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок. 10.

В последние годы неоднократно указывалось на специфическое влияние (электростатического характера) θ -растворителей на конформацию макромолекул в невозмущенном состоянии. Обобщая полученные экспериментальные данные для ряда виниловых полимеров и сополимеров по данному вопросу, Бенуа и Дондос [1—6] приходят к выводу, что современная термодинамика растворов полимеров справедлива лишь в неполярных растворителях, где возможность их самоассоциации исключается. Однако этот вывод не является бесспорным, если учесть то обстоятельство, что невозмущенные размеры макромолекул $(\bar{r}^2)_0^{1/2}$ были оценены расчетным путем — методом графической экстраполяции, предложенным Штокмайером и Фиксманом [7]. Поэтому современное состояние вопроса требует привлечения данных по конформации макромолекул непосредственно в θ -точке.

В настоящей работе, являющейся продолжением серии исследований конформационных свойств диеновых макромолекул в зависимости от структуры мономерного звена, рассматривается влияние полярности бинарных смесей θ -растворителей на невозмущенные размеры молекул ПХИ в растворах.

Экспериментальная часть

Исходный образец полимера был синтезирован эмульсионной полимеризацией 2-хлор-3-метилбутадиена-1,3 (β -хлоризопрена) при 30° в присутствии трет-додецилмеркаптана в качестве регулятора молекулярного веса полимера. Инициатором служила гидроперекись изопропилбензола.

Мономер имел следующие физико-химические показатели: $t_{\text{кип.}}$ 93°; d_4^{20} 0,9956; n_D^{20} 1,4688.

Полимер из латекса осаждали метиловым спиртом и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса, далее очищали многократной экстракцией парами ацетона и пересаждали из бензольного раствора метанолом и фракционировали при 20° методом дробного осаждения из 1% раствора в системе бензол—метанол, 4:1 (по объему). Таким образом были выделены 13 фракций, первая из которых не использовалась ввиду значительного содержания геля. Монодисперсность выделенных фракций контролировалась турбидиметрическим титрованием сильно разбавленных растворов [8]. Значения параметра $Q = M_w/M_n$ для ряда фракций представлены в таблице.

Таблица

Молекулярные характеристики фракций ПХИ в растворах

№ фракции	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	Q из кри- вых МВР	w весовая доля фракции	$[\eta]$, 100 $\text{см}^3/\text{г}$		$[\eta]_0$, 100 $\text{см}^3/\text{г}$	
				бензол	CCl_4	бензол + +ацетон	CCl_4 + +н-октан
II	2,90	1,10	0,030	0,66	0,89	0,44	0,43
IV	2,04	—	0,038	0,53	0,68	0,36	0,35
VI	1,38	1,23	0,085	0,42	0,52	0,295	0,29
VII	1,16	1,18	0,078	0,38	0,47	0,27	0,27
VIII	1,04	—	0,062	0,34	0,43	0,24	0,25
IX	0,90	1,16	0,045	0,32	0,38	0,23	0,23

Молекулярные веса фракций определяли в растворах тетрахлорметана визуальным круговым нефелометром при неполяризованном свете с длиной волны $\lambda_0 = 5460 \text{ Å}$. Оптическая постоянная для данной системы полимер—растворитель оказалась равной $N = 0,67 \cdot 10^{-7}$. Характеристическую вязкость растворов определяли в тетрахлорметане, бензоле и в двух θ -растворителях (бензол+ацетон, 1:1,59, по объему, $T = 20^\circ$ и CCl_4 +н-октан, 1:2,4, $T = 19,2^\circ$) модифицированным вискозиметром типа Уббелоде (с висющим уровнем).

Время истечения использованных растворителей составило 100 сек. Поправками на кинетическую энергию и градиентную зависимость пренебрегали.

Значения θ -температуры были определены на основании молекулярно-весовой зависимости критической температуры смешения ряда фракций ПХИ в бинарных смесях [9].

Композицию θ -систем (смесь полярная и неполярная) подбирали таким образом, чтобы получить одинаковую температуру и тем самым исключить возможность изменения гибкости молекул ПХИ. Очистка и приготовление растворов проводились согласно ранее описанной методике [10].

Результаты измерений молекулярных характеристик сведены в таблицу.

Приведенная на рис. 1 зависимость (кр. проводились методом наименьших квадратов) характеристической вязкости растворов фракций от молекулярного веса (в двойном логарифмическом масштабе) позволяет написать для исследованных систем полимер—растворитель следующие соотношения типа Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = 1,35 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,70} \quad (\text{в тетрахлорметане}) \quad (1)$$

$$[\eta] = 1,82 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,65} \quad (\text{в бензоле}) \quad (2)$$

$$[\eta]_0 = 10 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{1,50} \quad (\text{бензол} + \text{ацетон}, 1:1,59; \quad (3) \\ \text{CCl}_4 + n\text{-октан}, 1:2,4)$$

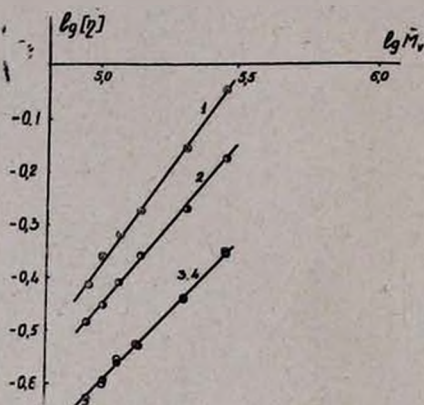


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_w$ для ряда фракций ПХИ в растворах: 1 — тетрахлорметане; 2 — бензоле; 3 — бензол + ацетон, 1:1,59; $T = 20^\circ$; 4 — тетрахлорметан + n -октан, 1:2,4, $T = 19,2^\circ$.

Наряду со специфическими взаимодействиями полимер—растворитель электростатического характера на гауссовую структуру молекул в «невозмущенном» состоянии влияют также селективные взаимодействия (избирательная адсорбция), проявляющиеся в тройных полимерных системах (полимер—бинарная смесь) [4]. С этой точки зрения, по-видимому, можно рассматривать существование двух θ -точек, обнаруженное в работе Бенуа и Дондоса [3] для растворов полимеров в бинарных смесях.

Однако, как отмечалось выше, эти авторы основываются не на непосредственном эксперименте, а на экстраполяции данных вдали от θ -точки.

На основании конформационного анализа было установлено, что молекулы ПХИ обладают большой термодинамической гибкостью молекулярной цепи, обусловленной наличием электроотрицательного атома глора в мономерной единице, в значительной степени облегчающим

вращение вокруг единичной связи С—С, соседней с двойной. Среднее значение конформационного параметра $\sigma = (\bar{h}^2)_0^{1/2} / (\bar{h}^2)^{1/2}$, усредненное по всем фракциям, оказалось равным 1,25. При этом результаты по «невозмущенным размерам» $(\bar{h}^2)_0^{1/2}$ удовлетворительно согласуются со значениями, определенными графическими методами [7] на основании данных характеристической вязкости растворов фракций ПХИ в тетра-хлорметане и бензоле (рис. 2).

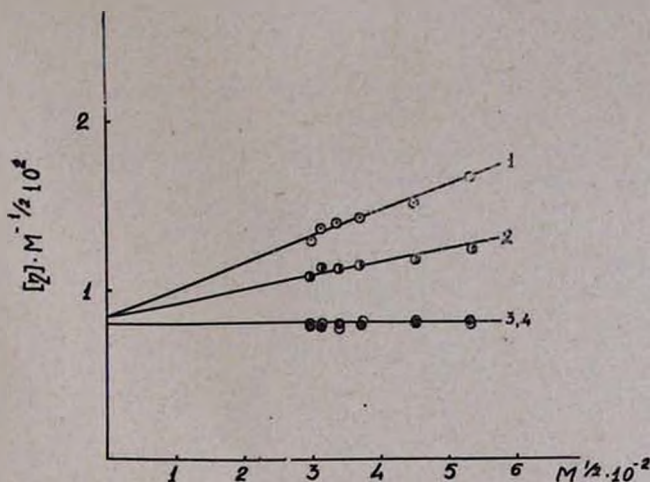


Рис. 2. Зависимость $[\eta] \cdot M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ (обозначение точек то же, что на рис. 1).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что при переходе от сильно полярной среды бензол+ацетон к совершенно неполярной CCl_4 +*n*-октан гауссовая структура макромолекул ПХИ в «невозмущенном» состоянии не искажается.

ՊՈԼԻՔԼՈՐԻՉՈՊՐԵՆԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՁԽՈՏՈՐՎԱԾ ՉԱՓԵՐԸ ԼՈՒՄՈՒՅՔՈՒՄ

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԴՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ և Ա. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են պոլիքլորիդոպրենի ֆրակցիաների լուսացրումն ու մածուցիկությունը տեսարարորմեթանում, բենզոլում և երկու θ -լուծիչներում: Ուսումնասիրված պոլիմեր—լուծիչ սիստեմների համար հաստատված են Մարկի-Կոմի-Հաուվինկի տիպի հավասարումները:

Ցույց է տրված, որ բենզոլին լուծիչների խառնուրդից ոչ բենզոլին անցնելիս պոլիքլորիդոպրենի մակրոմոլեկուլի կոնֆորմացիան չի փոփոխվում:

THE STRUCTURE AND THE DIMENSIONS
OF POLYCHLOROISOPRENE MOLECULES IN SOLUTIONS

A. V. GEVORKIAN, L. Ch. SIMOMIAN and A. S. MARGARIAN

Light scattering and viscosity of different polychloroisoprene fractions have been studied in polar and non polar media and it has been shown that the polarity of the medium does not effect the conformation of the macromolecules.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, Makromol. chem., 130, 233 (1969).
2. A. Dondos, H. Benoit, Europ. Polym. J., 4, 561 (1968).
3. A. Dondos, H. Benoit, J. Pol. Sci., B7, 335 (1969).
4. A. Dondos, H. Benoit, Makromol. Chem., 129, 35 (1969).
5. A. Dondos, H. Benoit, Europ. Polym. J., 6, 1439 (1970).
6. A. Dondos, Makromol. Chem., 135, 181 (1970).
7. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Pol. Sci. C1, 137 (1963).
8. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 333 (1965).
9. V. Creschenzl, P. Flory, J. Am. Chem. Soc., 86, 141 (1964).
10. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН Арм. ССР. Физ. 1, 75 (1966).

Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного и спектрального анализов. В ИК спектрах имеется полоса поглощения при 1705—1710 (CO в кольце циануровой кислоты), 3075, 1640 см^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). В спектре (γ -хлоркротил)диаллилизотиоцианурата имеется полоса поглощения при 1663 ($-\text{CH}=\text{CCl}$), а в спектре бензилдиаллилизотиоцианурата—3040, 1580, 1560 см^{-1} (бензольное кольцо). Строение (γ -хлоркротил)диаллилизотиоцианурата подтверждается также его химическими свойствами—обесцвечиванием на холоде раствора брома в четыреххлористом углероде и выделением хлористого водорода под действием конц. H_2SO_4 (сернокислотный гидролиз $-\text{CH}=\text{CCl}$ -группы).

Экспериментальная часть

(γ -Хлоркротил)диаллилизотиоцианурат. К смеси 23,2 г (0,1 моля) натриевой соли диаллилизотиоцианурата [2] и 35 мл ДМФА, нагретой на кипящей водяной бане, при перемешивании прибавляют 1,5 г порошкообразного едкого натра и по каплям в течение ~ 30 мин. 25 г (0,2 моля) 1,3-дихлорбутена-2, после чего перемешивание и нагревание продолжают еще 4 часа. Выпавший осадок NaCl отфильтровывают, из фильтрата отгоняют растворитель в небольшом вакууме, остаток обрабатывают ~ 500 мл 0,5 н водного раствора аммиака. Органический слой экстрагируют бензолом, бензольный экстракт сушат над безводным сернокислым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Получают бесцветную густую жидкость с т. кип. $185-187^\circ/5$ мм; выход 20 г (67,3%); n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,2121; $M_{r, \text{найдено}}$ 74,574, $M_{r, \text{вычислено}}$ 75,353. Найдено %: С 52,12; Н 5,63; N 14,41; Cl 11,80. $C_{13}H_{16}ClN_3O_3$. Вычислено %: С 52,44; Н 5,42; N 14,11; Cl 11,90.

Бензилдиаллилизотиоцианурат. Аналогично, взаимодействием 23,2 г натриевой соли диаллилизотиоцианурата с 19 г (0,15 моля) хлористого бензила в 35 мл ДМФА в присутствии 1,5 г едкого натра получено 21 г бензилдиаллилизотиоцианурата (70,2%). Т. пл. $66-67^\circ$ (из этанола). Найдено %: С 64,42; Н 5,50; N 14,06. $C_{16}H_{17}N_3O_3$. Вычислено %: С 64,20; Н 5,72; N 14,04.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kazuo Shiba, Japan Chem. Quart., 3 № 9, 19, (1967) [РЖХим, 1969, 6Н300]; пат. США 3065231 (1958) [СА 58, 4587 (1963)].
2. Л. И. Човник, З. Н. Пазенко, К. А. Корнев, К. К. Хоменкова, ЖОХ, 1, 1742 (1965); Л. Г. Балицкая, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, ЖОХ, 2, 1421 (1966); К. А. Корнев, З. Н. Пазенко, Л. И. Човник, И. С. Вакарчук, А. Г. Яковенко, Авт. свид. СССР, 165460 (1964); Бюлл. изобр. № 19 (1964); З. Н. Пазенко, Г. П. Тивоненко, Л. В. Степаненко, А. Д. Скарга, К. А. Корнев, Укр. хим. ж., 39, № 1, 57 (1973).
3. З. Н. Пазенко, Л. И. Човник, К. А. Корнев, К. К. Хоменкова, Авт. свид. СССР, 222662 (1968); Бюлл. изобр. № 23 (1968); З. Н. Пазенко, И. С. Вакарчук, Синтез и физико-химия полимеров, Наукова думка, 1966 г., стр. 61.

ԸՅՈՒՆՈՒՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Ղուկասյան Պ. Ա., Սահակյան Ա. Ս., Մանրաշյան Ա. Հ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Գազ ֆազում բենզոլի ֆատոքիմիական օքսիդացման պրոցեսում շղթաների ուղղորդվող ռեակցիայի ուսումնասիրությունը՝ ազդեցության մեթոդով	83
Նալբանդյան Ա. Հ. — Կինետիկական և հավասարակշռական պարամետրերի նշանակությունը համեմատական զննմանում նյութափոխանցման պրոցեսում, բարրոտածի պայմաններում	81
Եպիսկոպոսյան Մ. Լ., Բաղդասարյան Բ. Ա., Դրիգորյան Գ. Մ. — Ֆլուորոգային լուծույթներից կապարով բխման շատեցման կինետիկան	100

ԱՅՈՐԳՎԱՆԱԿԱՆ և ԱՆԱԼԻԻԿ ՔԻՄԻԱ

Արծրունի Կ. Ժ., Բառայան Վ. Մ. — Թալիումի միկրոգրամային քանակները էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշում ալերգիանային դեղինով	106
--	-----

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Շահնազարյան Գ. Մ. — Մոլեկուլային վերախմբավորումներ, XII. Քացախազեր-թթվով 1,1,3-տրիբրոմապրոպենի, տրի- և տետրաբրոմթրիլենների օքսիդացման պրոցեսի օպտիմալացում	111
Վարդանյան Ռ. Ս., Ժամագործյան Վ. Ն., Կուչերով Վ. Ֆ. — α-Մեթօքսի խումբ պարունակող ացետիլենային, վինիլացետիլենային օպերանների ու զինկոլների սինթեզ և փոխարկումներ	117
Ոսկանյան Է. Ս., Հակոբյան Հ. Գ., Կապլանյան Է. Ն., Մկրյան Գ. Մ. — Հետազոտություններ չհաղեցած միացությունների բնագավառում: I. 1,3-Դիբրոմ-2-մեթիլբուտեն-2-ը և նրա մի քանի փոխարկումները	123
Նորավան Ա. Ս., Սարգսյան Է. Ս., Վարդանյան Ա. Հ. — 2,2-Դիմեթիլ-4-ֆորմիլ-տետրահիդրապիրանի մի քանի փոխարկումներ	130
Աղբալյան Ս. Գ., Գրիգորյան Գ. Վ., Զանգյան Ա. Ա., Հովհաննիսյան Կ. Գ. — 3-Ինդոլ-α-ինդոլիլպրոպիոնաթթուների սինթեզ և փոխարկումներ	139
Ավանեսովա Դ. Ա., Թադևոսյան Գ. Տ. — Ինդոլի ածանցյալներ, XLV. Դիհիդրորենդ(α)կարբազոլենին կարբոնաթթուների զիալիլամինալոթերները	143
Հարոյան Հ. Ա., Գրիգորյան Լ. Ա., Կալդրիկյան Մ. Հ. — Պիրիմիդինի ածանցյալներ, XXXIII. Մի քանի մերկապատույթիմիդինների ստացում	148
Վարդանյան Ա. Հ., Կուտոյան Ն. Հ., Կուտոյան Ռ. Հ. — O, N, S-պարունակող վեցանդամանի հետերոցիկլերի քլորդինային ածանցյալների սինթեզ	153
Գևորգյան Ա. Վ., Ումոնյան Լ. Խ., Մարգարյան Ա. Ս. — Պոլիբրոմդպրենի մոլեկուլի կառուցվածքը և շխտորված չափերը լուծույթում	168

ԿԱՐՆ ԽԱՂՈՐԳՈՒՄՆԵՐ

Ստայան Հ. Տ., Հայրապետյան Ա. Ն., Իսայան Գ. Ա., Գասպարյան Ժ. Մ., Բաղդասարյան Ռ. Հ. — Դիբրոկրոտիլ- և բենզիլդիալիլիդոցիանուրատների սինթեզ	163
--	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Гукасян П. С., Саакян А. С., Мантасян А. А., Налбандян А. Б.</i> — Изучение методом вымораживания радикалов реакции зарождения цепи в процессе фотохимического окисления бензола в газовой фазе	83
<i>Налчаджян С. О.</i> — Сравнительная оценка значимости параметров равновесия и кинетики в процессе массопередачи при барботаже	91
<i>Епископосян М. Л., Багдасарян Б. А., Григорян Г. М.</i> — Кинетика осаждения висмута свинцом из хлоридных растворов	100

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Арцруни В. Ж., Тараян В. М.</i> — Экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств таллия акридиновым желтым	106
---	-----

Органическая химия

<i>Шахназарян Г. М.</i> — Молекулярные перегруппировки. XII. Оптимизация процесса окисления 1,1,3-трихлорпропена, три- и тетрахлорэтиленов надуксусной кислотой	111
<i>Вартанян Р. С., Жамагорцян В. Н., Кучеров В. Ф.</i> — Синтез и превращение ацетиленовых и винилацетиленовых спиртов и гликолей, содержащих α -метоксильную группу	117
<i>Восканян Э. С., Акопян О. Г., Каплянцян Э. Е., Мкрян Г. М.</i> — Исследования в области ненасыщенных соединений. I. Синтез и некоторые превращения 1,3-дихлор-2-метилбутена-2	123
<i>Нораян А. С., Саркисян Э. С., Вартанян С. А.</i> — Некоторые превращения 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана	130
<i>Агбалян С. Г., Григорян Г. В., Джанинцян А. А., Оганесян К. Г.</i> — Синтез и превращения β -индоил- α -индолилпропионовых кислот	139
<i>Аванесова Д. А., Татевосян Г. Т.</i> — Производные индола. XLV. Диалкиламиноэтиловые эфиры дигидробенз(а)карбазоленин карбоновых кислот	143
<i>Ароян А. А., Григорян Л. А., Калдрикан М. А.</i> — Производные пиримидина. XXXIII. Синтез некоторых меркаптопиримидинов	148
<i>Вартанян С. А., Куроян Н. А., Куроян Р. А.</i> — Хлордиеновые производные шестичленных гетероциклических соединений с гетероатомами O, S, N	153
<i>Геворкян А. В., Симонян Л. Х., Маргарян А. С.</i> — Структура и невозмущенные размеры молекул полихлоризопрена в растворах	158

Краткие сообщения

<i>Есаян Г. Т., Айрапетян А. Н., Исаян Г. А., Гаспарян Ж. М., Багдасарян Р. О.</i> — Синтез γ -хлоркротил- и бензилдиаллилизоциануратов	163
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Ghoukassian P. S., Sahakian A. S., Mantashian A. H., Nalbandian A. B.</i> — Studies on the Chain Formation Reaction during the Photochemical Oxidation of Benzene in Gas Phase by Radical Freezing Method . . .	83
<i>Nalchajian S. H.</i> — A Relative Method for the Estimation of Factors which Influence Mass Transfer in Foams	91
<i>Yeptskepssian M. L., Baghdassarian B. A., Grigorian G. M.</i> — The Precipitation Reaction of Bismuth by Lead in Chloride Solutions	100

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Artsrouni V. Zh., Tarayan V. M.</i> — The Extraction-Photometric Determination of Microgramme Amounts of Thallium (III) with Acridin Yellow	106
--	-----

Organic Chemistry

<i>Shaahnazarian G. M.</i> — Molecular Rearrangements. XII. Optimisation of Oxidation Processes of 1,1,3-Trichloropropene, Tri- and Tetrachloroethylenes by Peracetic Acid	111
<i>Vartanian R. S., Zhamagortsian V. N., Kucherov V. F.</i> — Synthesis of Acetylenic and Vinylacetylenic Alcohols and Glycols Containing α -Methoxy Groups	117
<i>Voskanian E. S., Hakopian H. G., Kaplanian E. E., Mkrian G. M.</i> — Studies in the field of Unsaturated Compounds. I. Synthesis and Conversions of 1,3-dichloro-2-methyl-2-butene	123
<i>Noravian A. S., Sarkissian E. S., Vardanian S. H.</i> — Some Transformations of 2,2-Dimethyl-4-Formyltetrahydropyran	130
<i>Aghbalian S. G., Grigorian G. V., Janinian A. A., Hovhannisian K. G.</i> — Synthesis and Transformations of β -Indoyl- α -Indoylpropionic Acids	139
<i>Avanessova D. A., Tadevosian G. T.</i> — Indol Derivatives. XLV. Dialkylaminoethyl 5,6-Dihydrobenzo(a)carbazolenine and 10-carboxy-5,6-dihydrobenzo(a)carbazolenine Propionates	143
<i>Haroyan H. A., Grigorian L. A., Kaldrikian M. A.</i> — Pyrimidine Derivatives. XXXIII. Synthesis of Some Mercaptopyrimidines	148
<i>Vartanian S. A., Kouroyan N. A., Kouroyan K. A.</i> — Synthesis of Chlorodine Derivatives of Six-membered Heterocyclic Compounds Containing O, S, N	153
<i>Gevorkian A. V., Simonian L. Ch., Margarian A. S.</i> — The Structure and the Dimensions of Polychloroisoprene Molecules in Solutions	158

Short Communications

<i>Yessayan H. T., Hayrapetian A. N., Isayan G. A., Gaspartian J. M., Bahgdasarian R. H.</i> — The Synthesis of γ -chlorocrotyl- and benzyldiallylisocyanurates	163
--	-----