

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (*գլխ. խմբագրի տեղակալ*), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իննիկյան (*գլխ. խմբագիր*), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Սանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Լ. Գ. Մելրոնյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (*պատ. քարտուղար*), Ց. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабалян, Ш. О. Баданян (зам. главного редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (глав. редактор),
Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян,
Г. Т. Мартиросян, Л. Г. Мелконян, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чухаджян

Խմբագրութիւնն հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66.094 38+678.763.2

ДЕЙСТВИЕ СМЕСИ АНТИОКСИДАНТ+СВЕТОСТАБИЛИЗАТОР
 НА ПРОЦЕСС ФОТООКСИДЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
 ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Р. А. ПЕТРОСЯН, Р. В. БАГДАСАРЯН и К. А. ОРДУХАНЫАН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 9 VII 1973

Изучено влияние бинарных смесей [2-(2'-окси-5'-метилфенил)бензотриазол (ОМБТ) + 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутилфенол (2246), а также 2-окси-4-октилоксибензофенон (ООБФ) + 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутилфенол (2246)] на процесс фотоокислительной деструкции полихлоропрена. Установлено, что в смеси наблюдается взаимное усиление действия, т. е. проявляется эффект синергизма. Максимальный эффект синергизма (S_{max}) соответствует мольному соотношению компонентов 1:1.

Наиболее эффективно подавляет фотоокисление полихлоропрена антиоксидант 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-трет-бутилфенол в сочетании со светостабилизатором 2-окси-4-октилоксибензофеноном. S_{max} для этой пары равен 11,8.

Рис. 2, библиографические ссылки 6.

Ингибирующее действие антиоксиданта может быть усилено добавлением светостабилизатора. Это явление (синергизм) было замечено на различных полимерах [1—3]. В работах [4—5] исследовано ингибированное окисление полибутадиена с применением синергических смесей на основе вторичных аминов и пространственно затрудненных фенолов и установлено, что зависимость эффекта синергизма от мольного соотношения компонентов смеси описывается экстремальной кривой с максимумом. Однако наряду с усилением использование синергических композиций может привести также к ослаблению при смешении антиоксидантов. Ослабление эффективности может проявиться и при сочетании антиоксиданта с фотостабилизатором.

В настоящей работе исследовано влияние синергических композиций типа антиоксидант+светостабилизатор на процесс фотоокислительной деструкции полихлоропрена. Экспериментальные данные о таком влиянии тем более необходимы, что, помимо подбора практически важных синергических пар, они помогут найти рациональные пути синтеза высокоэффективных стабилизаторов. Следует отметить, что количество работ в этом направлении ограничено и относится, в основном, к синерги-

ческим смесям чисто антиоксидантов, применяемых для ингибирования термоокисления полимеров [3].

Экспериментальная часть

Образцы полихлоропрена синтезировались методом эмульсионной полимеризации при 40°. Инициатором служил персульфат калия, регулятором—*трет*-додецилмеркаптан, эмульгатором—алкилсульфонат натрия (Е-30) $C_{15}H_{31}SO_3Na$.

Чистота исходного хлоропрена контролировалась хроматографически. Конверсия образцов составляла 65% ($M=250000$). Выделенные образцы высушивались при 50° и 100 мм. рт. ст. Добавки светостабилизаторов (УФ—абсорберов ОМБТ и ООБФ) и антиоксиданта 2246 вводились в раствор (3%) полихлоропрена в тетрахлорметане перед поливом пленок.

Концентрация синергической смеси при различных мольных соотношениях антиоксиданта и светостабилизатора менялась от $5,84 \cdot 10^{-3}$ до $9,13 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г полихлоропрена и соответствовала дозировке по 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-*трет*-бутилфенолу 0,25—2,00 вес. %.

Методика приготовления образцов и их исследования подробно описаны в [6]. УФ облучение образцов пленок полимера проводилось при 25° лампой ПРК-4 с использованием светофильтра БС-4, срезающего интеркомбинационную линию резонансного излучения 2537 Å.

Результаты и их обсуждение

Эффективность действия синергической смеси проверялась построением диаграмм состав—свойства по методу, характерному для эффекта синергизма [4]. На рис. 1 приведены диаграммы такого типа, одна из которых (кр. 1) выражает функциональную зависимость периода индукции τ от мольного соотношения антиоксиданта 2246 и светостабилизатора ОМБТ. Как видно из диаграммы, эта зависимость выражается экстремальной кривой с максимумом, соответствующим мольному соотношению компонентов 1:1. При этом не наблюдается критической концентрации ни для антиоксиданта 2246 (рис. 1, кр. 2), ни для светостабилизатора ОМБТ (рис. 1, кр. 3) при их индивидуальном действии. Для ОМБТ увеличение дозировки в пределах от 0,25 до 2,00 вес. % приводит лишь к незначительному росту τ от 510 до 680 мин. Отметим, что индукционный период окисления для нестабилизированных образцов составляет 500 мин. Следовательно, светостабилизатор ОМБТ является слабым УФ-абсорбером и расходуется на воздухе, в основном, в темновой реакции окисления. Действительно, в ИК спектрах свеженegotовленных образцов пленок полихлоропрена, содержащих различные дозы светостабилизатора ОМБТ, замечено постепенное накопление карбо-

нильных групп в области 1720 см^{-1} без предварительного облучения. Воздействие ультрафиолетовой радиации, в свою очередь, интенсифицировало процесс фотоокисления полимера. Однако в смеси при добавлении к нему антиоксиданта 2246 наблюдалось взаимное усиление действия.

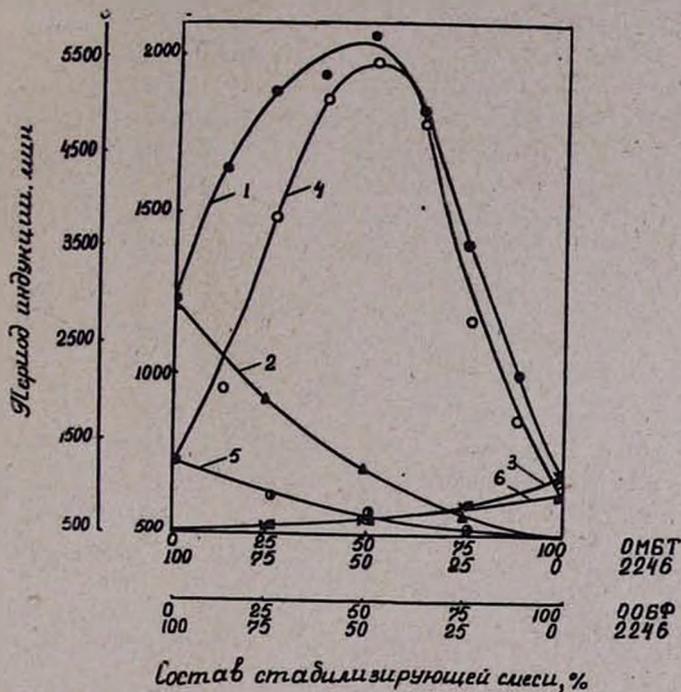


Рис. 1. Фотоокисление полихлоропрена, содержащего смесь антиоксиданта и светостабилизатора. Смесь 2246 + ОМБТ ($7,7 \cdot 10^{-3}$ моля на 100 г полимера); 1, 2, 3 — индукционные периоды окисления полихлоропрена, стабилизированного смесью 2246+ОМБТ (1), 2246 (2), ОМБТ (3). Смесь 2246 + ООБФ ($6,0 \cdot 10^{-3}$ моля на 100 г полимера): 4, 5, 6 — индукционные периоды окисления полихлоропрена, стабилизированного смесью 2246 + ООБФ (4), 2246 (5), ООБФ (6). Концентрация компонентов смеси изменяется от 0 до 2 вес. %.

Замена светостабилизатора ОМБТ на ООБФ резко повышает (рис. 1, 4) величину индукционного периода окисления. И в данном случае максимальная величина периода индукции соответствует мольному соотношению компонентов 1:1. Индукционный период окисления в максимуме для бинарной смеси составляет 5400 мин. и приблизительно в 4 раза превышает период индукции при употреблении индивидуальных соединений, взятых в концентрации, равной суммарной для смеси.

Эффект синергизма, рассчитанный по формуле

$$S = \frac{[(\tau_{см} - \tau_0) - (\tau_1 + \tau_2 - 2\tau_0)]}{(\tau_1 + \tau_2 - 2\tau_0)}, \quad [5]$$

где S — величина эффекта синергизма (τ_0 , $\tau_{см}$, τ_1 , τ_2 — индукционные периоды окисления нестабилизированного полихлоропрена, стабилизированного смесью антиоксидант-светостабилизатор, только антиоксидантом и только светостабилизатором), максимален для обеих синергических пар при соотношении компонентов 1:1. На рис. 2 приведены диаграммы эффект синергизма—молярный состав смеси, построенные на основании количественного расчета величин эффекта синергизма. Из полученного треугольника можно оценить эффект синергизма для любых молярных соотношений компонентов бинарной смеси, если известен S_{max} .

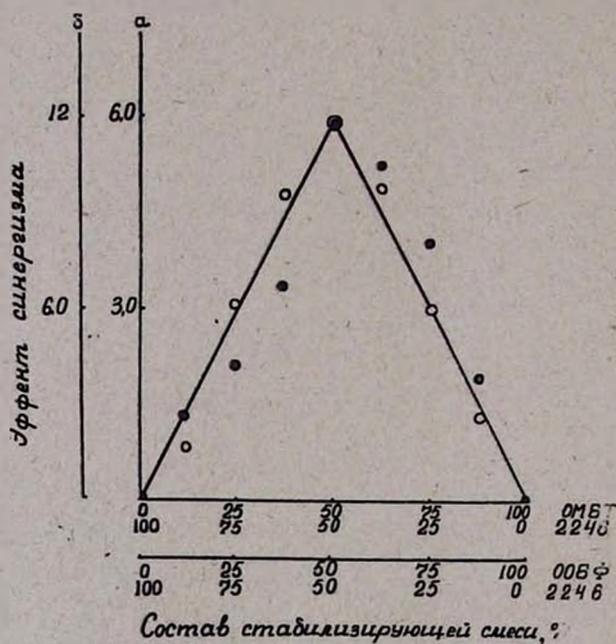


Рис. 2. Зависимость эффекта синергизма от молекулярной доли смеси: ● — 2246 + ОМБТ ($7,7 \cdot 10^{-3}$ моля на 100 г полимера), ○ — 2246 + ООБФ ($6,0 \cdot 10^{-3}$ моля на 100 г полимера). Концентрация компонентов смеси изменяется от 0 до 2 вес. %.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о преимуществах использования синергической композиции 2-окси-4-октилксибензофенон + 2,2'-метилден-бис-4-метил-6-трет-бутилфенол, для которой максимальная величина эффекта синергизма составляет 11,8, в то время как для другой пары — ОМБТ и 2246, $S_{max} = 5,8$. Расхождение в параметрах усиления эффективностей этих композиций связано с различием в химической структуре используемых светостабилизаторов.

а, стало быть, и с различной реакционной способностью их молекул в электронно-возбужденном состоянии. Очевидно, светостабилизатор 2-окси-4-октилоксибензофенон активнее тушит возбужденное состояние молекул антиоксиданта и этим тормозит его фотохимическое превращение. Светостабилизатор ОМБТ менее активен при окислении, и продукты непосредственного его превращения ускоряют фотоокислительную деструкцию полихлоропрена.

ՀԱԿԱՕՔՍԻԴԱՆՏ + ԼՈՒՍԱՍՏԱՐԻԼԻԶԱՏՈՐ ԽԱՌՆՈՒՐՈՂԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՖՈՏՈՕՔՍԻԴԱՑՄԱՄԲ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ.

Ռ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ռ. Վ. ԲԱԳԴԱՍՍԱՐՅԱՆ և Կ. Ա. ՕՐԴՈՒԽԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բինար խառնուրդների [2-(2'-օքսի-5-մեթիլֆենիլ)բենզոտրիազոլ] (ՕՄԲՏ) + 2,2'-մեթիլեն-բիս-4-մեթիլ-6-տրետ-բութիլֆենոլ (2246), ինչպես նաև 2-օքսի-4-օքտիլօքսիբենզոֆենոն (ՕՕՐՖ) + 2,2'-մեթիլեն-բիս-4-արևտրութիլֆենոլ (2246) ազդեցությունը պոլիքլորոպրենի ֆոտոօքսիդացմամբ քայքայման պրոցեսի վրա:

Ցույց է տրված, որ խառնուրդում դիտարկվում է նրանց ազդեցությամբ իոխադարձ ուժեղացում, այսինքն՝ սիներգիզմի էֆեկտ: Սիներգիզմի մաքսիմալ էֆեկտը (S_{max}) համապատասխանում է խառնուրդի բաղադրիչների 1:1 մոլյար հարաբերությանը:

Պոլիքլորոպրենի ֆոտոօքսիդացմանը առավել էֆեկտիվ ճնշում է հակաօքսիդանտի 2246 և ՕՕՐՖ զուգակցումը: Այդ զույգի համար S_{max} հավասար է 11, 8:

THE EFFECT OF ANTIOXIDANT LIGHT STABILISER
MIXTURE THE PHOTOOXIDATION PROCESS
OF POLYCHLOROPRENE

R. A. PETROSSIAN, R. V. BAGHDASSARIAN and K. A. ORDUKHANIAN

The effect of binary mixture of [2-(2'-oxy-5'-methylphenyl)]bensotriazol and 2,2'-methylene-bis-4-methyl-6-tretbutylphenol, as well as 2-oxy-4-octyloxybensophenone and 2,2'-methylene-bis-4-methyl-6-tret-buthylphenol on the photooxidation process of polychloroprene has been studied. The maximum synergetic effect (S_{max}) corresponds the equimolar ratio of the mixture.

The most effective antioxidant which inhibits photooxidation of polychloroprene is 2,2'-methylene-bis-4-methyl-6-tret-buthylphenol in combination with stablliser 2-oxy-4-octyloxybensophenone and S_{max} for this pair is equal to 11,8.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *G. Scott*, Chem. Ind. (London), 1963, 271.
2. *J. R. Dunn*, J. Appl. Polym. Sci., 4, 11, 151 (1960).
3. *G. Scott*, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Amsterdam, 1965.
4. *Г. В. Карпухина, Э. К. Майзус, Н. М. Эмануэль*, ДАН, 369 (1961).
5. *К. Б. Пиотровский, А. П. Иванов, М. П. Ронина*, ДАН, 201, 369 (1971).
6. *К. А. Асланян, Р. В. Багдасарян, Е. А. Кафадарова*, Высокомолекулярные соединения, A12, 2, 434 (1970).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.734+546289+548.734.032

ИК СПЕКТРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $PbO-Al_2O_3-GeO_2$

О. К. ГЕОКЧЯН, К. А. КОСТАНЫАН, А. М. ШЕВЯКОВ и Ю. П. ТАРЛАКОВ

Поступило 27 IX 1973

Приведены результаты исследования ИК спектров стекол системы $PbO-Al_2O_3-GeO_2$, подтверждавшие высказанные ранее предположения о существовании в этих стеклах координационного изменения германия GeO_4-GeO_6 и роли алюминия при этом. Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 7.

На основании исследования физико-химических свойств стекол системы $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ высказано предположение о существовании координационного изменения германия и тормозящей роли окиси алюминия в этом процессе [1—3].

В настоящей работе приводятся ИК спектры стекол указанной системы, дающие дополнительный материал относительно координационных изменений германия и роли алюминия при этом.

ИК спектры снимались на автоматическом спектрометре UR-20 в области $1400-400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовились прессовкой 5 мг стекла в 500 мг бромистого калия с использованием вакуумной пресс-формы с подогревом до 80° . В таблице даны характеристические полосы поглощения.

Из рисунка видно, что ИК спектры стекол характеризуются в основном двумя широкими интенсивными полосами поглощения в области частот $700-1100$ (валентные колебания германия в комплексе $Ge-O-Ge$) и $400-680\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания) [4].

По мере увеличения содержания PbO до 30 мол. % в бинарных стеклах происходит уменьшение интенсивности основной полосы ИК спектра и монотонное смещение ее центра тяжести с 880 до 800 см^{-1} (рис. а и табл.). При этом одновременно уменьшается также интенсивность полосы деформационных колебаний. Дальнейшее увеличение содержания PbO (до 50 мол. %) смещает основную полосу в область низких частот до 760 , а деформационных колебаний—до 550 см^{-1} .

Образовавшийся в спектрах бинарных стекол двойной пик (некоторый) при добавке PbO до 25 мол. %, вероятно, связан с изменением сте-

пени упорядоченности упаковки решетки GeO_2 при введении модифицирующего катиона. Евстропьевым с сотр. [5] для бинарных стекол системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ были найдены такие же характерные полосы. В [5, 6] отмечается, что преобладающей причиной большого смещения основной полосы в ИК спектрах является переход германия из тетраэдрической в октаэдрическую координацию. Различие в спектрах закристаллизованных стекол, содержащих до 15—20 и 30—45 мол. % PbO , объясняется существованием PbGe_4O_9 и PbGe_3O_7 [5].

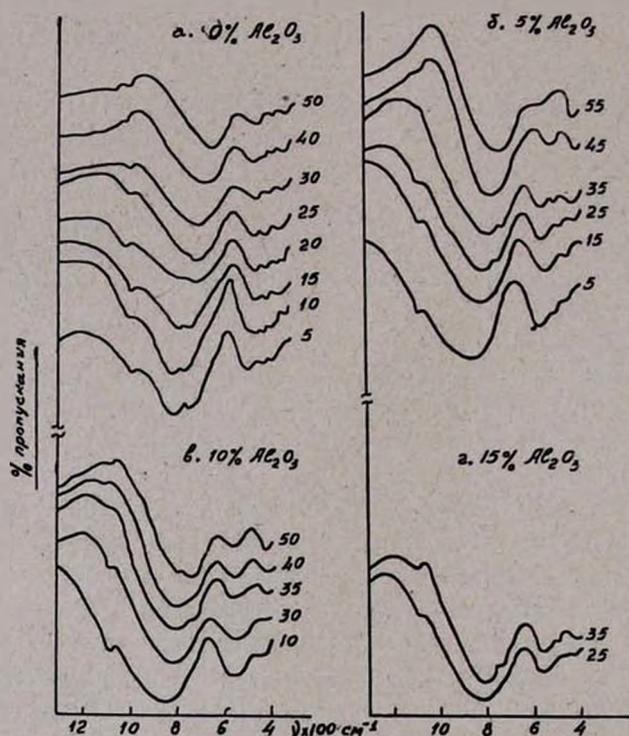


Рис. ИК спектры стекол системы $\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$.

Проведенные нами рентгенофазовые анализы нескольких закристаллизованных стекол показали, что в случае кристаллизации бинарных стекол, содержащих 5, 10, 15 мол. % PbO , основной кристаллической фазой является α -гексагональная форма двуокиси германия, а при 10—20 мол. % PbO второй кристаллической фазой— PbGe_3O_7 . Дальнейшее увеличение содержания PbO приводит к образованию соединений типа PbGe_2O_6 и PbGe_4O_9 . Последнее говорит о том, что за формирование стекол отмеченных составов ответственны, главным образом, неванные соединения, в которых германий может менять свою координацию от 4 до 6. В [7] на основании данных ЭПР объясняется явление «германатной аномалии», связанное с заполнением существующих в стекле кислородных вакансий германиевокислородной решетки. Эта

гипотеза позволяет предположить, что свойства стекла должны сильно зависеть от условий варок и опыта. Однако полученные нами воспроизводимые значения по электропроводности, плотности, вязкости и КЛТР стекол, сваренных в различных условиях, не доказывают достоверности этого предположения [1, 2].

Таблица

Характеристические полосы поглощения, см^{-1}

| Состав*, мол. % | | Ч а с т о т ы, см^{-1} | | | | | |
|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|---------|
| PbO | Al ₂ O ₃ | | | | | | |
| 5 | — | 1090 | 880 | 845 | 600 | 520 | 475 |
| 10 | — | 1090 | 870 | 840 | 600 | 520 | 475 |
| 15 | — | 1090 | 850 | 600 | 525 | 475 | |
| 20 | — | 1090 | 880 | 580 | 525 | 475 | |
| 25 | — | 1090 | 810 | 570 | 525 | 475 | |
| 30 | — | 1090 | 800 | 550 | 525 | 475 | |
| 40 | — | 1090 | 780 | 550 | | | |
| 50 | — | 1090 | 760 | 550 | | | |
| 5 | 5 | 1090 | 880 | 580 | 525 | 470 | |
| 15 | 5 | 1090 | 850 | 570 | 525 | 470 | |
| 25 | 5 | 1090 | 830 | 770 | 570 | 520 | 420 |
| 35 | 5 | 1090 | 810 | 770 | 750 | 585 | 515 420 |
| 45 | 5 | 1090 | 770 | 550 | 450 | 420 | |
| 55 | 5 | 1090 | 738 | 600 | 400 | | |
| 10 | 10 | 1090 | 860 | 580 | 470 | | |
| 30 | 10 | 1090 | 820 | 750 | 580 | | |
| 35 | 10 | 1090 | 610 | 750 | 580 | | |
| 40 | 10 | 1090 | 810 | 740 | 580 | 425 | |
| 50 | 10 | 1090 | 810 | 740 | 580 | 425 | |
| 25 | 15 | 1090 | 810 | 580 | | | |
| 35 | 15 | 1090 | 810 | 750 | 590 | 530 | |

* Третий компонент — GeO₂.

Из сравнительного анализа спектров по разрезу с содержанием 5 мол. % Al₂O₃ следует, что с увеличением PbO наблюдается постепенный переход германия из координации 4 в 6, проявляющийся в смещении полосы 880—830 см^{-1} и появлении при 17—25 мол. % PbO частоты (460—770) и 420 см^{-1} , отвечающей колебаниям Ge—O—Ge в октаэдрической координации. Интегральная интенсивность последних по сравнению с таковой у 810 см^{-1} растет с увеличением PbO до 35 мол. % (рис. 6). Дальнейшее добавление PbO переводит весь германий в октаэдрическую координацию (770, 550, 420 см^{-1}). При 55 мол. % PbO наблюдается смещение полосы 770—735 и 550—600 см^{-1} и увеличение

интенсивности полосы 400 см^{-1} , т. е. они занимают положение, характерное для германия в октаэдрической координации.

Увеличение Al_2O_3 с 5 до 10 мол. % по разрезу (при содержании 30 мол. % PbO) способствует переходу германия в тетраэдрическое положение, сохраняющееся до 40 мол. % PbO (рис. в).

Следовательно, роль алюминия сводится фактически к стабилизации четырехкоординированного германия, причем, начиная с 30 мол. % PbO , алюминий находится в четверной координации. Как видно из спектров (широкие контуры полос у 810 см^{-1}) в составах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{5}$, PbO 5 и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{10}$, и $\text{Pb10}\%$, первые добавки Al_2O_3 приводят к разупорядочению структуры стекла. Причем при 10 мол. % PbO и 10 мол. % Al_2O_3 алюминий не полностью находится в тетраэдрической координации, часть его находится в октаэдрическом окружении (1090 и 480 см^{-1}). Дальнейшее увеличение PbO переводит почти весь алюминий в четверную координацию (табл.). Согласно [1—3], по физико-химическим свойствам стекол системы $\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ и данным ИКС «аномальное» поведение свойств этой системы необходимо связывать с координационными изменениями германия и алюминия.

$\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԻԿ ԱՊԵԿՏՐԵՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Օ. Դ. ԳՅՈԿՉՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ա. Մ. ՇԵՎՅԱԿՈՎ Լ ՅՈՒ. Պ. ՏԱՐԼԱԿՈՎ

Հոդվածում բերված են $\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ սիստեմի ապակիների իվ սպեկտրների հետազոտության արդյունքները, որոնք հաստատում են նախկինում արտահայտված այն միտքը, որ նրանցում նկատվում է գերմանիումի կոորդինացիոն թվի փոփոխություն՝ $\text{GeO}_4 \rightarrow \text{GeO}_6$: Ալյումինիումի դերը (նրա բավականին շատ քանակների դեպքում) հանգում է չորս կոորդինացիայով գերմանիումի կայունացմանը: Ալյումինիումը նույնպես փոխում է իր կոորդինացիոն թիվը՝ 4-ից 6-ի:

IR SPECTRA OF $\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ GLASSES

O. K. GEOKJIAN, K. A. KOSTANIAN, A. M. SHEVIAKOV
and Yu. P. TARLAKOV

Studies of IR spectra of $\text{PbO—Al}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ glasses have demonstrated that the coordination number of Germanium is change from GeO_4 to GeO_6 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. К. Геокчян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 24, 310 (1971).
2. О. К. Геокчян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 24, 387 (1971).
3. О. К. Геокчян, К. А. Костанян, Сб. «Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе», Тезисы докл. к Всес. совещ., Изд. ВНИИЭСМ, Минск, 1971.
4. И. И. Плюсина, Инфракрасные спектры силикатов, МГУ, 1967.
5. К. С. Евстропьев, Ю. С. Крупин, Д. Т. Галимов, А. М. Шевяков, И. В. Иконицкий, ДАН СССР, 188, 5 (1969).
6. M. K. Murthy, E. M. Kirby, Phys. and Chem. of Glasses, 5, 5 (1964).
7. В. А. Тюлкин, Н. И. Шалуненко, Неорг. материалы, 7, 12 (1971).

МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН, Р. А. МЕГРОЯН и А. С. ТЕВОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VI 1972

Предложен новый вариант микроопределения галогенов (Cl, Br, I) в органических соединениях с использованием в качестве окислителя и поглотителя галогенов продукта термического разложения перманганата калия, осажденного на кварце. Окисление осуществляется в пробирках из тугоплавкого стекла при 400—600° в течение 20—40 мин. Хлор и бром определены меркурометрически, а йод—аргентометрически. Абсолютная погрешность определений не превышает $\pm 0,3\%$.

Табл. 2, библиографических ссылок 5.

Известно [1, 2], что продукт термического разложения перманганата калия является не только поглотителем галогенов (Cl, Br, I), но и хорошим катализатором сжигания. В продолжение этих исследований разработан способ определения галогенов в органических соединениях различного строения и элементного состава.

Экспериментальная часть

Приготовление продукта термического разложения перманганата калия, осажденного на зернистом кварце, описано ранее [3]. Окисление ведется в открытых (при содержании галогена $< 50\%$) или запаянных (при большем содержании галогена, а также при анализе легколетучих веществ) пробирках из тугоплавкого стекла длиной в 150—180 мм с диаметром 10—12 мм.

Навеска исследуемого соединения добавляется к продукту термического разложения перманганата калия и пробирка нагревается в муфельной печи типа МА-6К 20—40 мин. при 400—600°.

Широкие интервалы температуры и продолжительности нагревания обусловлены составом и структурой анализируемых соединений.

Выделяющиеся галогенсодержащие продукты разложения реагируют с окислами калия и марганца, находящимися в составе катализатора-поглотителя, образуя соответствующие галогениды. После обработки содержимого пробирки дистиллированной водой галогенид-ионы определяются объемным методом [4].

Навески твердых веществ (1,5—8 мг) берутся по разности, а жидких—при помощи стеклянных капилляров, после чего они помещаются

в пробирки для сожжения с заранее насыпанным слоем катализатора-поглотителя, осажденного на зернистом кварце, толщиной в 2 см (приблизительно 2 г). Затем добавляется катализатор-поглотитель в таком количестве, чтобы высота наполнения составляла 2/3 части пробирки, входящей в секцию муфельной печи, приблизительно 4,5—5 г.

После окончания окисления содержимое пробирки переносится в воронку для фильтрования, пробирка несколько раз промывается дистиллированной водой, осадок на фильтре также тщательно промывается малыми количествами дистиллированной воды, фильтрат собирается в конической колбе. К фильтрату добавляются HNO_3 и H_2O_2 . Хлор и бром-ионы определяются меркурометрически, а йод-ионы—аргентометрически [4,5]. Каждое определение при серийных анализах требует 20—30 мин. (табл. 1,2).

Обсуждение результатов

Исследования велись в направлении поиска оптимальных температуры и времени окисления при минимальном количестве катализатора-поглотителя. Для определения оптимального количества катализатора-поглотителя была проведена серия опытов с монохлоруксусной кислотой (табл. 1).

Опыты по микроопределению галогенов (Cl, Br, I) проводились с органическими соединениями различного состава и строения. Были выявлены оптимальные условия окисления в зависимости от содержания галогена в веществе. Оказалось, что при содержании галогенов меньше 50% требуется температура в 450—550° и 20—25 мин. При большем содержании галогенов оптимальная температура 600°, а время 40—45 мин. В этих условиях галогенсодержащие органические соединения успевают полностью разложиться, однако воспроизводимых данных не получается, т. к. некоторая часть продуктов сожжения улетучивается из реакционной зоны, не успевая полностью окислиться и поглотиться катализатором-поглотителем. Это осложнение устраняется проведением сожжения в запаянных пробирках. Открывание их не сопряжено с трудностями, имеющимися при других методах микроопределения галогенов, поскольку давление внутри пробирки приблизительно равно внешнему. Во избежание многократного запаивания и открывания пробирок можно пользоваться пробирками со шлифовыми пробками.

Обобщая сказанное, мы приходим к выводу, что предложенный вариант микроопределения галогенов обладает рядом преимуществ по сравнению с имеющимися, например, с методом Шенигера. Они заключаются в возможности применения метода к веществам: а) трудно разлагающимся, например, полимерным; б) с высоким процентным содержанием галогена; в) взрывающимся при горении в кислороде (1000°). Кроме того, кварц, на котором осаждается катализатор-поглотитель, может быть использован многократно, что удешевляет стоимость анализа.

Таблица 1

Зависимость точности определения хлора в хлоруксусной кислоте от температуры, времени разложения и количества катализатора-поглотителя (в открытых пробирках), % Cl=37,59

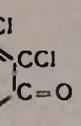
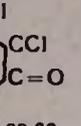
| Температура сожжения, °С | Время сожжения, мин | Кол-во катализатора-поглотителя, г | Навеска, мг | Галоген, % | |
|--------------------------|---------------------|------------------------------------|-------------|------------|---------------------|
| | | | | найдено | отклонение (абс. %) |
| 300 | 10 | 2-2,5 | 7,945 | 36,03 | -1,56 |
| | | | 8,550 | 35,55 | -2,04 |
| | | | 5,030 | 36,74 | -0,85 |
| 300 | 15 | 2-2,5 | 7,852 | 36,59 | -1,00 |
| | | | 8,195 | 36,49 | -1,10 |
| | | | 6,850 | 36,45 | -1,14 |
| 300 | 20 | 2-2,5 | 7,490 | 37,71 | +0,12 |
| | | | 7,562 | 38,32 | +0,73 |
| | | | 7,735 | 37,70 | +0,11 |
| 400-450 | 10 | 2-2,5 | 8,500 | 37,46 | -0,13 |
| | | | 6,500 | 36,78 | -0,81 |
| | | | 5,050 | 37,46 | -0,13 |
| 400-450 | 15 | 2-2,5 | 4,310 | 38,12 | +0,53 |
| | | | 5,120 | 37,38 | -0,21 |
| | | | 5,630 | 37,15 | -0,44 |
| 400-450 | 20 | 2-2,5 | 6,510 | 37,41 | -0,18 |
| | | | 7,345 | 37,19 | -0,40 |
| | | | 7,440 | 37,49 | -0,10 |
| 400-450 | 10 | 4,5-5,0 | 4,120 | 37,64 | +0,05 |
| | | | 7,072 | 37,42 | -0,17 |
| | | | 6,110 | 37,80 | +0,21 |
| 400-450 | 15 | 4,5-5,0 | 4,660 | 37,49 | -0,10 |
| | | | 5,130 | 37,37 | -0,22 |
| | | | 5,210 | 37,56 | -0,03 |
| 450-500 | 20 | 4,5-5,0 | 5,408 | 37,58 | -0,01 |
| | | | 5,052 | 37,69 | +0,10 |
| | | | 6,220 | 37,45 | +0,14 |

Таблица 2

Количественное определение галогенов в органических веществах с использованием продукта термического разложения перманганата калия

| Вещества | Температура сожжения, °С | Время сожжения, °С | Кол-во катализатора-поглотителя, г | Навеска, мг | Галогены, % | |
|---|--------------------------|--------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | | | найдено | отклонение (абс. %) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 7 |
| $ \begin{array}{c} \text{NH} \\ \parallel \\ (\text{CH}_2)_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{S}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \text{S}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \right. \cdot 2\text{HCl} \\ \parallel \\ \text{NH} \\ \text{\% Cl=28,28} \end{array} $ | 450-500 | 20 | 4,5-5,0 | 9,080 7,320 7,400 | 28,49 28,22 28,59 | +0,21 -0,06 +0,31 |

Продолжение таблицы 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---------|----|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $(C_6H_4NH_2)_2 \cdot 2HCl$ % Cl = 27,96 | 450—500 | 20 | 4,5—5,0 | 5,600 5,550 7,410 | 27,90 27,85 27,66 | —0,06 —0,11 —0,30 |
|  % Cl = 26,00 | 450—500 | 20 | 4,5—5,0 | 4,090 4,200 7,590 | 25,87 26,07 26,25 | —0,13 —0,07 —0,25 |
|  % Cl = 39,66 | 450—500 | 20 | 4,5—5,0 | 7,450 6,590 9,550 | 39,79 39,52 39,40 | +0,13 —0,14 —0,26 |
| диаддукт-6-метил-3,4-ди- хлорпирона-2 с малеино- вой кислотой $C_{13}H_8Cl_2O_4$ % Cl = 21,45 | 450—500 | 15 | 4,5—5,0 | 5,050 4,620 4,770 | 21,27 21,40 21,35 | —0,18 —0,05 —0,10 |
| BrC_6H_4COOH % Br = 39,80 | 550—600 | 20 | 4,5—5,0 | 7,230 5,840 6,070 | 39,79 39,99 39,58 | —0,01 +0,19 —0,22 |
| 6-метил-3,4-дибромпирон-2 $C_8H_6Br_2O_2$ % Br = 59,70 | 550—600 | 25 | 4,5—5,0 | 3,300 3,320 2,900 | 59,65 59,73 59,71 | —0,05 +0,03 +0,01 |
| йодистый-2-метил, 2-этил- изоиндольный $C_{16}H_{18}IN$ % I = 43,93 | 450—500 | 20 | 4,5—5,0 | 4,000 3,350 4,410 | 43,82 44,01 43,95 | —0,11 +0,08 +0,02 |
| $(C_2H_5)_2NI$ % I = 49,41 | 550—600 | 30 | 4,5—5,0 | 4,100 3,500 3,820 | 49,47 49,36 49,20 | +0,06 —0,05 —0,21 |
| $CCl_3-CCl_2-COOH^*$ % Cl = 72,02 | 450—500 | 40 | 4,5—5,0 | 1,600 2,093 2,070 | 71,80 70,05 68,55 | —0,22 —1,97 —3,47 |
| CCl_3-CCl_2-COOH % Cl = 72,02 | 550—600 | 40 | 4,5—5,0 | 1,850 1,650 3,280 | 72,25 72,24 72,01 | +0,23 +0,22 —0,01 |
| CCl_4 % Cl = 92,20 | 550—600 | 40 | 4,5—5,0 | 3,025 2,850 2,785 | 92,23 92,15 91,95 | +0,03 —0,05 —0,25 |
| $C_6H_4Br_2$ % Br = 86,02 | 550—600 | 40 | 4,5—5,0 | 3,910 3,500 3,500 | 85,92 86,24 85,84 | —0,10 +0,22 —0,18 |

* При сожжении CCl_3-CCl_2COOH навески умышленно взяты меньше, чем в остальных случаях. При взвешивании пользовались весами типа ВЛМ-20М. Результаты анализа при 550—600° воспроизводимы.

ՀԱՆՈՒՅՆՆԵՐԻ ՄԻԿՐՈՐՈՇՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՐԲԱՄՅԱՆ, Հ. Ա. ՄԵՂՐՈՅԱՆ և Ա. Ս. ԲԵՎՈՍՅԱՆ

Առաջարկված է օրգանական միացություններում հալոգենների (Cl, Br, I) միկրոորոշման մի նոր սարքերակ, որի դեպքում, որպես օքսիդիչ և հալոգենների կլանիչ օգտագործվել է կալիումի պերմանգանատի ջերմային քայքայման պրոդուկտը՝ նստեցրած հատիկավոր կվարցի վրա: Օրգանական միացությունների օքսիդացումը տարված է ապակյա դժվարահալ փորձանոթում 400—600°-ում 10—40 րոպե տևողությամբ МА-6К տիպի մուֆելային վառարանում: Յուրյց է սրված, որ եթե օրգանական միացությունը պարունակում է մինչև 50% հալոգեն, ապա նրա օքսիդացումը կարելի է տանել բաց փորձանոթում, 50%-ից ավելի հալոգեն պարունակելու դեպքում քայքայումը պետք է տանել զոդված ապակյա փորձանոթում: Օքսիդացումից հետո ջրը և բրոմը սրոշում են մերկուրիմետրիկ եղանակով, իսկ յոդը՝ արգենտոմետրիկ: Առաջարկված սարքերակով կարելի է կատարել մասսայական որոշում: Յուրաքանչյուր որոշման համար պահանջվում է 20—30 րոպե: Բացարձակ ճշտությունը $\pm 0,3\%$ է:

THE MICRODETERMINATION OF HALOGENS IN ORGANIC COMPOUNDS

A. A. ABRAMIAN, H. A. MEGHROYAN and A. S. TEVOSSIAN

A new variant for the determination of halogens (Cl, Br, I) in organic compounds is suggested where the thermal destruction product of potassium permanganate precipitated on quartz is used as the oxidizing and halogen adsorbing agent. Oxidation was carried in glass tubes at 400--600° for 10--40 minutes. Chlorine and bromine were determined by mercurimetric and iodine by argentometric methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, A. A. Кочарян, Арм. хим. ж., 19, 849 (1966).
2. A. A. Абрамян, A. A. Кочарян, Арм. хим. ж., 20, 515 (1967)
3. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, P. C. Саркисян, P. A. Галстян, Арм. хим. ж., 19, 859 (1966)
4. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, A. A. Кочарян, Арм. хим. ж., 20, 29 (1967).
5. A. A. Абрамян, P. A. Мегроян, Арм. хим. ж., 20, 191 (1967).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.1+547.315.1

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XIV. ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИДА И ЭФИРОВ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА
 В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ С КУМУЛИРОВАННЫМИ
 КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Ш. О. БАДАНЯН и М. С. САРГСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 VI 1973

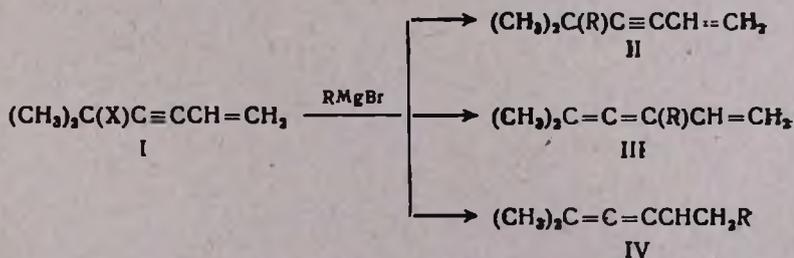
Исследовано замещение галогена и эфирной группировки в винилацетиленовых галогенидах и эфирах алкильными группами, приводящее к получению непредельных соединений с кумулированными кратными связями.

Табл. 4, библи. ссылок 5.

В последние годы большое внимание уделяется соединениям с кумулированными кратными связями.

Это обусловлено тем, что среди метаболитов растений и грибов были найдены их различные функционально замещенные производные с высокой антибактериальной и фунгицидной активностью [1]. Известно, что пропаргильные галогениды служат исходными соединениями для синтеза кумулированных диенов по реакции Гриньяра [2]. Однако сообщения, посвященные вовлечению винилпропаргильных галогенидов в указанную реакцию, до сих пор носят эпизодический характер [3,4].

Целью данной работы является разработка методов синтеза непредельных углеводородов с кумулированными кратными связями. Объектом исследований выбраны функционально замещенные винилацетиленовые галогениды, эфиры и магнийорганические соединения. Оказалось, что взаимодействие диметилвинилэтинилхлорметана (I) с магнийорганическими соединениями при -5 — $+40^\circ$ приводит к образованию смеси винилацетиленовых (II), винилалленовых (III) и кумуленовых (IV) углеводородов:



R = C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇O, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, *трет*-C₄H₉;
 X = Cl, CH₃O, C₂H₅O, C₃H₇O, *изо*-C₃H₇O, C₄H₉O, *изо*-C₄H₉O.

Увеличение объема алкильных радикалов в реактиве Гриньяра повышает выходы углеводородов с бутатриеновым скелетом (IV).

Для выяснения причин, влияющих на направление замещения, в реакцию были введены эфиры диметилвинилэтинилкарбинола (ДВЭК) (табл. 1). При этом, в отличие от диметилвинилэтинилхлорметана, были получены лишь винилаллиеновые (III) и кумуленовые (IV) углеводороды. Оказалось, что реакцию можно селективно направить в сторону преобладающего образования производных бутатриена, если исходить из эфиров ДВЭК и высших спиртов или увеличить пространственные препятствия со стороны замещающей группы (табл. 1,4). Сняты ИК спектры синтезированных непредельных соединений. Вещество II характеризуется частотами при 2221—2223, 1610, 912, 992, 3100—3110 см^{-1} , отвечающими сопряженным кратным связям (тройной и двойной) и незамещенной винильной группе, соответственно. В спектрах III наблюдались интенсивные полосы алленовой группировки (1950—1968 см^{-1}), валентных и деформационных колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ связей винильной группы (1590—1610, 920, 980—990, 3095—3110 см^{-1}). Спектр вещества, полученного взаимодействием реактива Гриньяра с эфирами ДВЭК, не содержал поглощения в области 2200 см^{-1} , что позволило исключить продукты нормального замещения—винилацетиленовые углеводороды. Поглощение же при 2070—2080 см^{-1} соединения IV отвечает приписываемому ему строению.

Таблица 1

| X | R | Соединение | Общий выход, % | Относит. выход, % |
|-------------------------------------|------------------------|------------|----------------|-------------------|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ | C_2H_5 | III | 66 | 77 |
| | | IV | | 23 |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ | C_2H_5 | III | 61 | 82 |
| | | IV | | 18 |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ | C_2H_5 | III | 49 | 66 |
| | | IV | | 34 |
| <i>изо</i> - C_3H_7 | C_2H_5 | III | 45 | 54 |
| | | IV | | 46 |
| <i>изо</i> - C_4H_9 | C_2H_5 | III | 38 | 30 |
| | | IV | | 70 |

Кроме того, гидрированием 2,7-диметилоттатриена-2,3,4 получен 2,7-диметилоттан.

С целью нахождения оптимальных условий образования кумуленовых углеводородов изучено влияние температуры, продолжительности реакции, концентрации реагентов на ее направление и выход полученных непредельных углеводородов. Установлено, что при низких температурах (от -5 до $+5$) эфиры не взаимодействуют с реагентами Гриньяра, при $20-25^\circ$ реакция протекает с саморазогреванием; высокие выходы достигаются при 40° . Более продолжительное нагревание приводит

к сильному понижению количества бутатриенов вследствие их полимеризации (табл. 2).

Найдено, что увеличение количества реагентов реактива Гриньяра приводит к возрастанию общего выхода продуктов реакции (табл. 3).

Таблица 2

Выход продукта в зависимости от продолжительности реакции при 40° в 100 мл эфира

| Исходное соединение | RMgBr | Время, час | Общий выход углеводорода, % | Аллилен | | Кумулен IV |
|--|--------------------|------------|-----------------------------|---------|----|------------|
| | | | | III | IV | |
| Метилловый эфир диметилацетиленкарбинола | <i>изо</i> -PrMgBr | 4 | 40 | — | 40 | |
| | <i>изо</i> -PrMgBr | 6 | 30 | — | 30 | |
| | EtMgBr | 6 | 54 | 28 | 26 | |
| | EtMgBr | 10 | 61 | 50 | 11 | |
| | | | | | | |

Таблица 3

Выход продуктов в зависимости от мольных соотношений реагентов при 40° в течение 4 час.

| Кол-во исходных соединений | | Растворитель, мл | Выход кумулена, % |
|----------------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| эфир ДВЭК | <i>изо</i> -PrMgBr | | |
| 0,1 | 0,6 | 150 | 44 |
| 0,1 | 0,3 | 150 | 40 |
| 0,1 | 0,2 | 150 | 22 |
| 0,1 | 0,1 | 150 | 15 |
| 0,1 | 0,1 | 100 | 16 |
| 0,1 | 0,1 | 50 | 15 |

Из существующих схем протекания реакции наиболее принятым является радикальный механизм [5], с помощью которого можно объяснить изменение направления замещения при увеличении объема алкильных групп в реактиве Гриньяра. Однако при этом остается открытым вопрос увеличения выхода производных IV при введении в реакцию высших эфиров ДВЭК (табл. 1). Кроме того, по этой схеме не объясняется возможность осуществления реакции при сравнительно низких температурах (20—40°), а также отсутствие продуктов аддитивной димеризации ожидаемых радикалов и продуктов нормального замещения при употреблении эфиров ДВЭК. Эти факты можно объяснить, если предположить, что реакция протекает по шестичленной циклической схеме. Эта схема хорошо объясняет структурную направленность замещения и его неоднозначный характер. Однако подробное толкование вызывает определенное сомнение в случае образования бутатриеновых углеводородов, поскольку восьмичленное переходное состояние маловероятно. По-видимому, реакция протекает по более сложному механизму, где в переходном состоянии участвует не менее двух молекул реактива Гриньяра.

Экспериментальная часть

Чистота и строение всех синтезированных соединений доказывались с помощью ГЖХ на приборе «Хром-3» с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 160 см, наполненной хроматоном с 5% апиэсона и 15% твина. Тем-

пература разделения 100—130°, скорость газа-носителя (азот) 50 мл/мин. Спектры поглощения сняты на двухлучевом ИК спектрометре УР-10 и ИКС-14А. Толщина образца 0,01—0,03 мм.

Общее описание взаимодействия винилацетиленовых галогенидов и эфиров с реагентами Гриньяра. К алкилмагниибромиду, приготовленному из 0,3 моля магния и 0,31 моля алкилгалогенида в 100 мл абс. эфира, при охлаждении постепенно прибавлялось 0,1 моля свежеперегнанного диметилвинилэтинилхлорметана или эфира ДВЭК с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала—5°. Затем перемешивание продолжалось при 20—40° от 2 до 10 час. Реакционная смесь обрабатывалась 100 мл 10% соляной кислоты при 0°, экстрагировалась эфиром, высушивалась над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Условия реакции и некоторые физико-химические константы полученных винилацетиленовых и кумуленовых углеводородов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Ненасыщенные углеводороды

| X | R | Соединение | Общий выход, % | Относит. выход | Т. кип., °С/мм | n_D^{20} | d_4^{20} | Анализ, % | | | | |
|-------------------|------------------------------------|------------|----------------|----------------|----------------|------------|------------|-----------|-------|-----------|-------|-------|
| | | | | | | | | найдено | | вычислено | | |
| | | | | | | | | C | H | C | H | |
| CH ₃ O | C ₂ H ₃ | II* | 62 | 8 | 47—48/38 | 1,4645 | 0,7745 | 88,09 | 11,79 | 88,52 | 11,47 | |
| | | III | | 86 | 70 | 42—44/20 | 1,4825 | 0,8021 | 88,50 | 11,10 | 88,52 | 11,47 |
| | | IV | 55* | 14 | 22 | 55—57/11 | 1,4940 | 0,7910 | 88,05 | 10,90 | 88,52 | 11,47 |
| CH ₃ O | C ₃ H ₇ | III | 51 | 86 | 56—58/20 | 1,4790 | 0,7794 | 88,00 | 11,32 | 88,23 | 11,77 | |
| | | IV | | 14 | | 42—45/5 | 1,4950 | 0,8010 | 88,11 | 11,75 | 88,23 | 11,77 |
| CH ₃ O | C ₄ H ₉ | III | 49 | 81 | 66—68/12 | 1,4770 | 0,8181 | 87,60 | 11,51 | 88,00 | 12,00 | |
| | | IV | | 19 | | 62—65/3 | 1,4980 | 0,8115 | 87,40 | 12,10 | 88,00 | 12,00 |
| CH ₃ O | изо-C ₃ H ₇ | II* | | 45 | 55—57/30 | 1,4635 | 0,7615 | 88,35 | 11,12 | 88,23 | 11,77 | |
| | | III* | 44 | 32,5 | 42—43/10 | 1,4830 | 0,7663 | 88,15 | 11,95 | 88,23 | 11,77 | |
| | | IV | 43* | 100 | 32,5 | 48—49/5 | 1,5030 | 0,7892 | 88,46 | 11,99 | 88,23 | 11,77 |
| CH ₃ O | изо-C ₄ H ₉ | II* | 40 | 32 | 50—53/15 | 1,4660 | 0,7877 | 88,07 | 12,19 | 88,00 | 12,00 | |
| | | III* | | 25 | 25 | 57—59/10 | 1,4870 | 0,7950 | 88,25 | 11,50 | 88,00 | 12,00 |
| | | IV | 40* | 100 | 43 | 57—58/3 | 1,5045 | 0,8050 | 87,56 | 11,51 | 88,00 | 12,00 |
| CH ₃ O | трет-C ₄ H ₉ | IV | 40 | 100 | 53—54/5 | 1,5060 | 0,7869 | 88,08 | 12,12 | 88,00 | 12,00 | |

* Данные получены при взаимодействии диметилвинилэтинилхлорметана с алкилмагниибромидом.

Гидрирование 2,7-диметилоктатриена-2,3,4. 2 г 2,7-диметилоктатриена-2,3,4 гидрировалось в 10 мл абс. этилового спирта в присутствии 0,12 г окиси платины (по Адамсу). Выделен 1 г 2,7 диметилоктана, т. кип. 50—51°/15 мм; n_D^{20} 1,4150. Последний идентифицирован сравнением с известным образцом (по ГЖХ), синтезированным из 1-бром-4-метилбутена реакцией Вьюрца.

ԶԱԳԵՑԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

XIV. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ԵՎ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ԿՈՄՈՒԼԱՑՎԱԾ ԿՐԿՆԱԿԻ ԿԱԳԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱԾԵԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՀԱՄԱՐ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԴՍՅԱՆ

Հետազոտված է վինիլացետիլենային հալոգենիդներում և եթերներում հալոգենի և ալկօքսի խմբերի տեղակալումը ալկիլ խմբերով, որը բերել է հիմնականում կոմուլացված կապեր պարունակող շահագեցած միացությունների առաջացման:

Ուսումնասիրված է ալկիլ և ալկօքսի խմբերի փոփոխության ազդեցությունը տեղակալման ուղղության և ընթացքի վրա: Պարզվել է, որ ռեակցիան կարելի է միանիշ կերպով ուղղել բուտատրիենների ստացման կողմը, ելնելով դիմեթիլվինիլէթիլիկարբինոլի բարձր եթերներից կամ մեծացնելով տեղակալող ալկիլ խմբերի ծավալը:

THE REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XIV. THE SYNTHESIS OF HYDROCARBONS WITH CUMULATED DOUBLE BONDS ON THE BASIS OF VINYLACETYLEN HALIDES AND ETHERS

Sh. H. BADANIAN and M. S. SARGSIAN

The substitution of halogens or ether groups in vinylacetylen halids and ethers has been studied, which leads to the preparation of unsaturated compounds containing cumulated double bonds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. C. L. Weedon, Chem. in Britain, 3, 424 (1967).
2. М. В. Маиров, В. Ф. Кучеров, Сб. «Реакции и методы исследования органических соединений», 21, 1970, стр. 90.
3. А. Н. Пудовик, Л. А. Мухамедова, ЖОХ, 21, 1472 (1951).
4. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, З. Т. Карапетян, Арм. хим. ж., 22, 77 (1969).
5. К. Ингольд, Б. Робертс, Реакции свободнорадикального замещения, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 28.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XVII. О НЕКОТОРЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ВИНИЛПРОПАРГИЛКАРБИНОЛОВ

Ш. О. БАДАНЯН и М. С. САРГСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

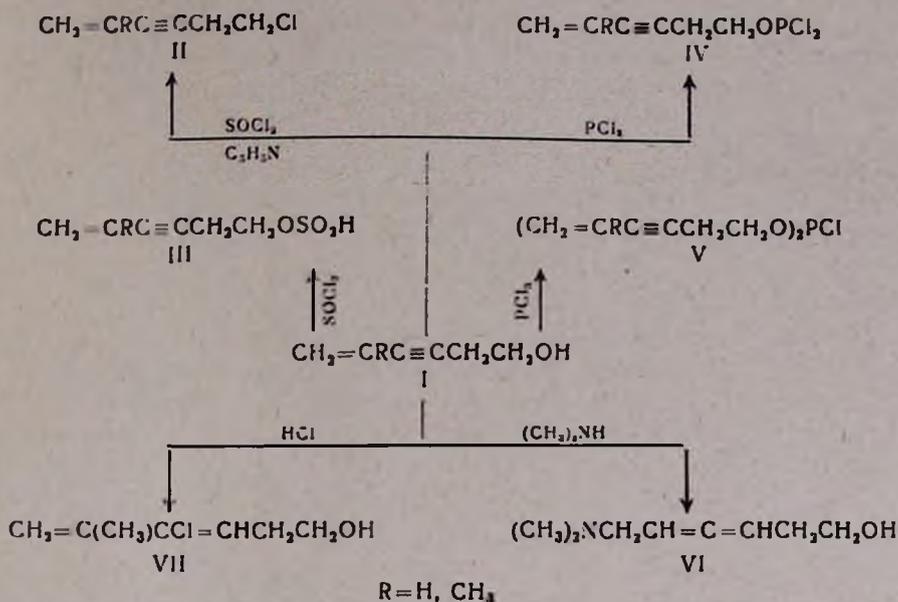
Поступило 25 IX 1973

Исследованы реакции замещения и присоединения винилпропаргильных карбинолов. Показано, что в реакциях замещения винилпропаргильные карбинолы отличаются от винилацетиленовых.

Библ. ссылок 6.

Несмотря на большое число исследований, посвященных строению и реакционной способности винилацетиленовых спиртов [1], до настоящего времени почти отсутствуют данные относительно поведения и свойств винилпропаргильных карбинолов. Между тем соединения указанного типа, содержащие гидроксильную группу в β -положении к тройной связи, по аналогии с соответствующими аллильными системами [2] могут обладать специфическими свойствами, а также служить исходными в синтезе физиологически активных и других ценных веществ. В связи с этим нами предпринято изучение реакций замещения и присоединения в ряду винилпропаргильных карбинолов, получающихся, согласно литературным данным, из соответствующих винилацетиленовых углеводородов и окиси этилена реакцией Гриньяра [3] или аммиачным синтезом [4]. Однако, как показали наши экспериментальные данные, более целесообразным является синтез через винилнатрийацетиленид, обеспечивающий более приемлемые выходы по сравнению с получаемыми по реакции Гриньяра [3].

Оказалось, что винилпропаргильные карбинолы I с хлористым тиоцианом при комнатной температуре образуют моноэфиры сернистой кислоты III, в то время как винилацетиленовые карбинолы в аналогичных условиях ведут себя как алифатические спирты, давая соответствующие хлориды [5]. Для получения винилпропаргилкарбинилхлоридов II требуется нагревание реакционной смеси при 60° в присутствии эквимолярного количества пиридина в течение 2 час:



Указанная реакция не может быть осуществлена в отсутствие пиридина или в присутствии его каталитических количеств. В этих условиях исходные карбинолы возвращаются без изменений. Интересно, что винилпропаргилловые карбинолы в реакциях с треххлористым фосфором также ведут себя иначе, чем винилацетиленовые спирты [6], образуя аналогично первичным алифатическим спиртам непредельные эфиры дихлорангидрида фосфористой кислоты IV, легко гидролизующиеся в эфиры соответствующей кислоты. Однако попытки выделить последние путем перегонки не увенчались успехом. При этом были выделены и охарактеризованы также диэфиры хлорангидрида фосфористой кислоты V.

Винилпропаргилкарбинол I (R=H) с диметиламином образует диметиламиноалленовый карбинол VI, а с хлористым водородом (R=CH₃) — 2-метил-3-хлоргексадиен-1,3-ол-6 (VII).

Структуры синтезированных соединений доказаны данными ИК спектров, а также сравнением с известными образцами. Индивидуальность их определена при помощи ГЖХ.

Экспериментальная часть

2-Метилгексен-1-ин-3-ол-6 (I, R=CH₃). К 500 мл жидкого аммиака и 0,5 г девятиводного азотнокислого железа при -50° и перемешивании прибавлялось небольшими кусочками 23 г (1 г-ат) натрия. К полученному темно-синему раствору амида натрия при -45 + 50° добавлялось 70 г изопропенилацетилена, после чего постепенно пропускалось 88 г окиси этилена. Реакционная смесь перемешивалась 6 час., затем добавлялось 100 г хлористого аммония. После удаления аммиака оста-

ток растворялся в воде, экстрагировался эфиром, высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Получено 65 г (60%) I ($R=CH_3$); т. кип. $79-81^\circ/12$ мм; n_D^{20} 1,4890 [3]. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-C} 2235, $\nu_{C=C}$ 1599, 980, 910, ν_{OH} 3170—3550.

Гексен-1-ин-3-ол-6 (I, $R=H$). Аналогичным образом из 60 г (1,02 моля) амида натрия, 52 г (1,02 моля) винилацетилена и 88 г (2 моля) окиси этилена получено 48 г (50%) I ($R=H$); т. кип. $69-70^\circ/10$ мм; n_D^{20} 1,4975 [3]. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2203, $\nu_{C=C}$ 1599, ν_{OH} 3093,5—3468.

Алкенилпропаргилкарбинилэфир сернистой кислоты (III). а) К смеси 9,6 г (0,1 моля) карбинола I ($R=H$) и 20 мл пиридина при $-5-10^\circ$ и энергичном перемешивании прибавлялось 12,9 г (0,1 моля) хлористого тионила. Реакционная смесь перемешивалась 2 часа. Затем добавлялось 30 мл воды и смесь экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 8 г (60,2%) эфира сернистой кислоты III; т. кип. $131-134^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,5198; d_4^{20} 1,1701. Найдено %: С 45,15; Н 5,15; S 19,90. $C_6H_8O_3S$. Вычислено %: С 45,00; Н 5,00; S 20,00. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2239, $\nu_{C=O}$ 3129; ν_{C-S} 1601.

б) Аналогично из 5,5 г (0,05 моля) карбинола I ($R=CH_3$) получено 4 г (50%) изопропенилпропаргилкарбинилэфира сернистой кислоты (III, $R=CH_3$); т. кип. $139-142^\circ/1$ мм; n_D^{20} 1,5130; d_4^{20} 1,1436. Найдено %: С 48,06; Н 5,48; S 18,58. $C_7H_{10}O_3S$. Вычислено %: С 48,02; Н 5,47; S 18,38. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2232, $\nu_{C=O}$ 3122, ν_{C-S} 1614.

Алкенилпропаргилкарбинилхлорид (II). а) К смеси 9,6 г (0,1 моля) карбинола I ($R=H$) и 20 мл пиридина при $-5-10^\circ$ и энергичном перемешивании прибавлялось 12,9 г (0,1 моля) хлористого тионила. Реакционная смесь нагревалась при 60° 2 часа. Затем добавлялось 30 мл воды и смесь экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выделено 4,5 г (40%) 6-хлоргексен-1-ина-3 (II); т. кип. $32-35^\circ/12$ мм; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 0,9829. Найдено %: С 62,60; Н 5,54; Cl 29,50. C_6H_7Cl . Вычислено %: С 62,88; Н 6,11; Cl 31,0.

б) Аналогично из 17 г (0,15 моля) карбинола I ($R=CH_3$) и 20 г (0,15 моля) хлористого тионила в присутствии 20 мл пиридина получено 6 г (32,8%) 2-метил-6-хлоргексен-1-ина-3 II; т. кип. $51-53^\circ/13$ мм; n_D^{20} 1,4855; d_4^{20} 0,9541. Найдено %: С 66,10; Н 7,30; Cl 27,60. C_7H_9Cl . Вычислено %: С 65,57; Н 7,0; Cl 27,62.

Взаимодействие карбинолов I ($R=H, CH_3$) с треххлористым фосфором. а) К смеси 4,8 г (0,05 моля) I ($R=H$) и 30 мл абс. эфира при $-5-10^\circ$ прибавлялось 4 г (0,025 моля) треххлористого фосфора. Реакционная смесь перемешивалась при 25° 2 часа. После отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Выделено 3 г (38,2%) винилпропаргилкарбинового эфира дихлорангидрида фосфористой кислоты (IV), т. кип. $75-76^\circ/3$ мм; n_D^{20} 1,5193; d_4^{20} 1,2590. Найдено %: С 36,34; Н 3,84; Cl 36,00; P 15,30. $C_6H_7OCl_2P$. Вычислено %: С 36,54; Н 3,53;

Cl 35,56; P 15,70. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2239; ν_{C-C} 1601, ν_{CH_2} 3129. Получен также 1 г (17,3%) дивинилпропаргилкарбинолового эфира хлорангидрида фосфористой кислоты (V), т. кип. 135—137°/2 мм; n_D^{20} 1,5230; d_4^{20} 1,0145. Найдено %: C 55,80; H 5,07; Cl 13,10; P 11,51. $C_{12}H_{14}O_2PCl$. Вычислено %: C 56,24; H 5,47; Cl 13,67; P 12,10. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2239, ν_{-CH_2} 3129, ν_{C-C} 1599.

б) Аналогично предыдущему из 5,5 г (0,05 моля) карбинола I ($R = CH_3$) и 4 г (0,025 моля) треххлористого фосфора в присутствии 30 мл абс. эфира получено 2,3 г (22,7%) изопропенилпропаргилкарбинолового эфира дихлорангидрида фосфористой кислоты (IV), т. кип. 92—95°/3 мм; n_D^{20} 1,5158; d_4^{20} 1,1750. Найдено %: C 39,70; H 4,41; Cl 32,94; P 13,90. Вычислено %: C 39,89; H 4,26; Cl 33,05; P 14,30. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2235, ν_{-CH_2} 3124, ν_{C-C} 1603. Получено также 3,2 г (44,9%) диизопропенилпропаргилкарбинолового эфира хлорангидрида фосфористой кислоты (IV); т. кип. 158—162°/3 мм; n_D^{20} 1,5140; d_4^{20} 1,0668. Найдено %: C 52,00; H 5,84; Cl 22,35; P 9,60. $C_{14}H_{18}O_2PCl$. Вычислено %: C 52,50; H 5,62; Cl 22,18; P 9,70. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ 2236, ν_{-CH_2} 3105, ν_{C-C} 1601.

Взаимодействие карбинола I ($R = H$) с диметиламином. Смесь 4,8 г (0,05 моля) I и 20 мл (25%) водного раствора диметиламина нагревалась в запаянной ампуле 20 час. на кипящей водяной бане. Избыток амина удалялся в вакууме на водяной бане при 45°, раствор подкислялся соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Органические основания высаливались поташом, экстрагировались эфиром, высушивались над сульфатом магния и перегонялись в вакууме. Получено 3,5 г (49,6%) 1-диметиламино-2,3-гексадиенола-6 (VI); т. кип. 76—78°/1,5 мм; n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,1718. Найдено %: C 67,76; H 10,38; N 10,46. $C_8H_{13}ON$. Вычислено %: C 68,08; H 10,62; N 9,93. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C=C-C}$ 1963, ν_{OH} 3118—3415.

Взаимодействие карбинола I ($R = CH_3$) с соляной кислотой. К смеси 9 г (0,081 моля) изопропенилпропаргилкарбинола, 2 г Cu_2Cl_2 и 2 г хлористого аммония при комнатной температуре постепенно добавлялось 50 мл (37%) соляной кислоты. Реакционная смесь перемешивалась 2 часа, экстрагировалась эфиром и высушивалась над серноокислым магнием. После отгонки эфира выделено 5 г (46,7%) 2-метил-3-хлоргексадиен-1,3-ола-6 (VII), т. кип. 47—49°/11 мм; n_D^{20} 1,4703; d_4^{20} 1,0986. Найдено %: C 56,67; H 7,35; Cl 24,95. $C_7H_{11}ClO$. Вычислено %: C 57,14; H 7,40; Cl 24,48.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

XVII. ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Հետազոտված է վինիլպրոպարգիլային կարբինոլների տեղակալման և միացման ռեակցիաները: Ցույց է տրված, որ տեղակալման ռեակցիաներում վինիլպրոպարգիլային կարբինոլները տարբերվում են վինիլացետիլենային կարբինոլներից, իսկ միացման ռեակցիաներում անարդգ են վերջիններիս:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XVII. SOME TRANSFORMATIONS OF VINYLPROPARGYL CARBINOLS

Sh. H. BADANIAN and M. S. SARGSIAN

The substitution and addition reactions of vinylpropargyl carbinols have been studied. It has been shown that vinylpropargyl carbinols and the vinylacetylenic carbinols act differently in substitution reactions while in addition reactions they behave simmlary.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ս. Ա. Վարդանյան, «Химия винилацетилена и его производных», Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1966.
2. Ժ. Բեյլ, Վ. Գոլդ. Կարբոնիլային իոններ, Изд. «Мир», 1970, стр. 295.
3. Ի. Ն. Նազարով, Ա. Ի. Էլիզարով, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 189.
4. Ա. Կ. Կուբովիչ, Ս. Ս. Մաքարով, ЖОХ, 30, 606 (1960).
5. Ս. Ա. Վարդանյան, Մ. Ս. Բարխուդարյան, Մ. Օ. Բադանյան, ЖОрХ, 3, 1967 (1967).
6. Ի. Ն. Նազարով, Տ. Ս. Վերխոլետով, Ի. Վ. Թորգով, ЖОХ, 3317 (1959).

УДК 547.314+547.316.4+547.317.8

ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНИДАМИ Cu (II)

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

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
 институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 19 VII 1973

Проведено галогенирование ацетиленов и его производных галогенидами двухвалентной меди в спиртовых и водных растворах. Синтезированы галогенсодержащие олефины, карбинолы, сопряженные диены и триены.

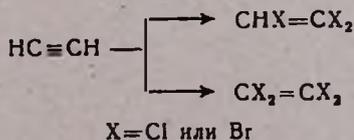
Библ. ссылок 12.

Впервые галогенирование тройной связи галогенидами Cu (II) было осуществлено Ньюландом [1].

При пропускании ацетиленов через солянокислый раствор $CuCl_2$ наблюдалось образование *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов. Применяя менее кислые растворы и высокие соотношения солей $CuCl_2/CuCl$, Ольсон [2] из ацетиленов получил смесь три- и тетра-хлорэтиленов. Клебанский с сотр. [3], позже Якобовский и Зеневальд [4] осуществили хлорирование винилацетиленов водными растворами хлорной меди и получили 1,2-дихлорбутадие-1,3, а Мкрян и соавторы [5] этим способом из диацетиленов получили 1,2,3,4-тетрахлорбутадие-1,3 и 1,2-дихлорбутен-1-ин-3. Кастро с сотр. [6] показали, что дизамещенные ацетилены в метанольных растворах $CuBr_2$ образуют дигалогидолефины, галогенирование же тройной связи в терминальных ацетиленов сопровождается заместительным галогенированием ацетиленового водорода.

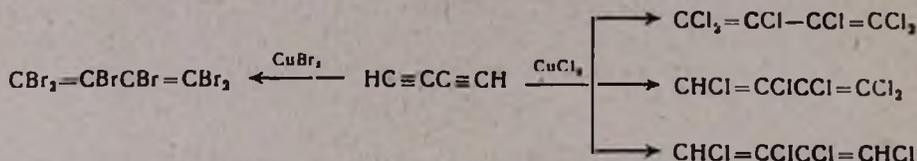
С целью синтеза полигалогидроненасыщенных соединений и выяснения применимости этого способа галогенирования к более сложным ненасыщенным соединениям нами проведено галогенирование ацетиленов и ряда его производных.

Установлено, что ацетилен в метанольных растворах $CuCl_2$ и $CuBr_2$ галогенируется с образованием тригалогид- и тетрагалогидэтиленов по схеме:



Реакция протекает избирательно, при этом отпадает необходимость применения специальных растворов, создающих буферную емкость, и строгого соблюдения соотношений Cu^{++}/Cu^+ в растворе (реакция в водных растворах чувствительна к изменениям соотношений Cu^{++}/Cu^+ и pH среды [2]). При галогенировании бутилацетиленов получают в основном 1,1,2-тригалогидгексены-1.

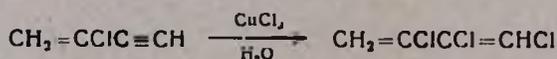
Можно было ожидать, что диацетилен будет реагировать с галогенидами Cu (II) двумя ацетиленовыми фрагментами, с замещением и без замещения ацетиленового водорода, образуя смесь галоиддиенов. Однако опыты показали, что бромирование диацетилена в метанольном растворе CuBr_2 происходит избирательно с образованием гексабромбутадиена-1,3. При хлорировании же избирательность значительно снижается, и вместе с гексахлорбутадиеном-1,3 получаются 1,1,2,3,4-пента- и 1,2,3,4-тетрахлорбутадиены-1,3.



Метанольные растворы галогенидов Cu (II) избирательно галогенируют и винилацетиленовые соединения. Если винилацетилен в водных растворах CuCl_2 галогенируется с образованием 1,2-дихлорбутадиена-1,3 [4], то в метанольных растворах CuCl_2 процесс удается направить в сторону образования 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3.



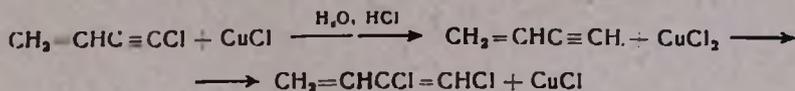
Бромирование винилацетилена этим путем приводит к 1,1,2-трибромбутадиену-1,3. Производные винилацетилена—изопренилацетилен и 1,2-дихлорбутен-1-ин-3—галогенируются аналогично. Хлорирование 2-хлорбутен-1-ина-3 в водных растворах CuCl_2 приводит к 1,2,3-трихлорбутадиену-1,3.



Константы полученного нами 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3 значительно отличаются от констант этого же соединения, полученного ранее Карозерсом и др. [7] отщеплением хлористого водорода от 1,2,2,3,4-пентахлорбутана. Хроматографический анализ 1,2,3-трихлорбутадиена-1,3, полученного Карозерсом, показал, что в нем содержится 2—3% примеси, которая оказалась (полученным нами) трихлорбутадиеном: ИК спектры обоих соединений одинаковы. Исходя из того, что хлорирование ацетиленовых соединений галогенидами Cu (II) стереонаправленно (в основном образуется *транс*-изомер) мы пришли к выводу, что описанный Карозерсом трихлорбутадиен имеет *цис*-, а полученный нами—*транс*-конфигурацию. Оба изомера при взаимодействии с цинковой пылью в этиленгликоле образуют одни и те же продукты восстановления: 2-хлорвинилацетилен, винилацетилен и бутадиен-1,3.

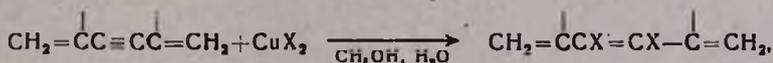
Клебанский с сотр. получил 1,2-дихлорбутадиен-1,3 действием сульфатнокислого раствора CuCl на 1-хлорвинилацетилен. Авторы представляют реакцию протекающей по схеме, включающей гидрохлорирова-

ние хлорвинилацетилена [3]. То обстоятельство, что α -галогенацетилены в водной среде окисляют CuCl до CuCl_2 , навело нас на мысль о том, что образование 1,2-дихлорбутадиена-1,3 происходит не вследствие гидрохлорирования α -хлорвинилацетилена, а путем ряда последовательных реакций, включающих и галогенирование хлорной медью согласно следующей схеме:



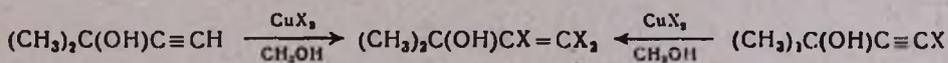
Подтверждением этой схемы служит и тот обнаруженный нами факт, что в присутствии восстановителей, как например меди, выводящей из реакционной сферы CuCl_2 ($\text{CuCl}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2\text{CuCl}$), вместо ожидаемого 1,2-дихлорбутадиена-1,3, получаются хлорпропен и 1,3-дихлорбутен-2.

Преимущество способа галогенирования солями двухвалентной меди наиболее очевидно на примере дивинилацетиленовых соединений. Установлено, что они в определенных условиях избирательно галогенируются, образуя сопряженные дигалоидтриены [8]:



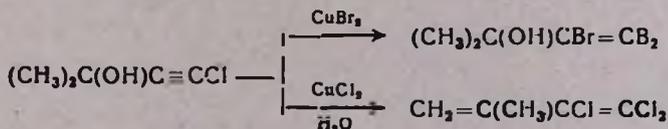
где $\text{X}=\text{Cl}$ или Br .

Известно, что при действии солянокислых водных растворов CuCl_2 на *трет*-ацетиленовые спирты гидроксильная группа замещается на хлор, в присутствии же CuCl реакция сопровождается ацетилен-аллен диеновой перегруппировкой. Нами установлено, что спиртовые растворы CuCl_2 и CuBr_2 галогенируют *трет*-ацетиленовые спирты и их α -галоидпроизводные с образованием ди- и тригалоидвинилкарбинолов:



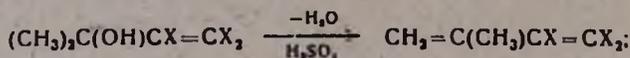
$\text{X}=\text{Cl}$ или Br

Интересно отметить, что бромирование α -хлорацетиленового карбинола приводит к образованию трибромвинилового карбинола вместо ожидаемого дибромхлорвинилового. При проведении же реакции в воде наряду с галогенированием происходит дегидратация с образованием диена:



Показано, что в водных растворах CuBr_2 диметилэтинилкарбинол также галогенируется, образуя 1,2- и 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ол-3.

Полученные тригалоидвинилкарбинолы при действии конц. H_2SO_4 отщепляют воду с образованием тригалоиддиенов:



под действием же этанольного раствора едкого кали при 25° расщепляются на ацетон и дигалогенацетилен. Эти реакции были использованы для идентификации полученных нами 1,1,2-тригалоиддиенов.

Показано, что галогенирование *трет*-ацетиленовых спиртов можно осуществить и в отсутствие растворителя. Однако в этом случае избирательность галогенирования снижается и получается смесь продуктов, из которых идентифицированы 1,2-дибром-3-метилбутен-1-ол-3; 1,1,2-трибромбутен-1-ол-3 и 1,2-дибром-3-метилбутадиен-1,3.

Экспериментальная часть

Три- и тетрабромэтилены. Через раствор 44,8 г (0,2 моля) $CuBr_2$ в 50 мл метанола при 55° и перемешивании в течение 2 час. пропущен слабый ток ацетилена. После охлаждения к реакционной смеси добавлен эфир, органический слой отделен от осадка, дважды промыт волным раствором KCl (NH_4Cl). Перегонкой получено 5,5 г (41,7%) трибромэтилена с т. кип. $51-53^\circ/9$ мм; n_D^{20} 1,6025; d_4^{20} 2,7210 и 4,7 г (24%) тетрабромэтилена с т. кип. $85^\circ/9$ мм; т. пл. 56° .

Три- и тетрахлорэтилены. Аналогично из 54 г $CuCl_2$ в 90 мл метанола и ацетилена получено 3 г вещества, представляющего собой, по данным хроматографии, смесь 60% три- и 40% тетрахлорэтиленов.

1,1,2-Трибромгексен-1. Смесь 67,2 г (0,3 моля) $CuBr_2$, 65 мл метанола, 8,2 г (0,1 моля) бутилацетилена перемешивалась при 60° 5 час. Перегонкой получено 10 г (62,5%, считая на $CuBr_2$) 1,1,2-трибромгексена-1 с т. кип. $60-62^\circ/2$ мм; n_D^{20} 1,5530; d_4^{20} 1,9542. Найдено %: Br 74,9. Вычислено %: Br 74,7.

1,1,2-Трихлоргексен-1. Аналогично из 35 г (0,02 моля) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, 60 мл метанола и 4,1 г (0,05 моля) бутилацетилена получено 4 г (40,4%) 1,1,2-трихлоргексена-1 с т. кип. $80-81^\circ/25$ мм; n_D^{20} 1,4740; d_4^{20} 1,1898 [9].

Гексабромбутадиен-1,3. Смесь 112 г (0,5 моля) $CuBr_2$, 70 мл метанола и 2,5 г (0,5 моля) диацетилена в запаянной ампуле нагревалась 3 часа при 65° . Получено 12,5 г (47,3%) гексабромбутадиена-1,3 с т. кип. $125-128^\circ/1,5$ мм; n_D^{20} 1,6950; d_4^{20} 3,0218; т. пл. $56-57^\circ$ (из метанола). Найдено %: Br 90,26. Вычислено %: Br 91. В спектре ЯМР отсутствует сигнал на протон. ИК спектр: ν_C 1570; 1518; 1114; 880; 690 cm^{-1} .

Хлорирование диацетилена. Аналогично из 135 г (1 моля) $CuCl_2$, 300 мл метанола, 5 г (0,1 моля) диацетилена при нагревании в течение 13 час. получено 10 г жидкости, перегоняющейся в интервале $71-74^\circ/10$ мм и представляющей собой, по данным ГЖХ, смесь 25,5% 1,2,3,4-тетра-, 63,5% 1,1,2,3,4-пента- и 11% гексахлорбутадиенов-1,3; 5 г жидкости, перегоняющейся при $74-77^\circ/10$ мм — смесь 70% 1,1,2,3,4-пента- и

30% гексахлорбутадиенов-1,3 и 4 г жидкости, перегоняющейся при 79—81°/10 мм, содержащей 90% гексахлорбутадиена-1,3.

1,1,2-Трихлорбутадиен-1,3. Смесь из 27 г (0,2 моля) CuCl_2 , 55 мл метанола, 2,6 г (0,05 моля) винилацетилена нагревалась в запаянной ампуле 5 час. при 50° и 7 час. при 75°. Получено 2,5 г (32%) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с т. кип. 41—43°/15 мм; n_D^{20} 1,5340; d_4^{20} 1,3592 [10].

1,1,2-Трибромбутадиен-1,3. Аналогично из 80 г (0,357 моля) CuBr_2 , 60 мл метанола, 5,2 г (0,1 моля) винилацетилена в течение 7 час. при 35° получено 8 г (27%) 1,1,2-трибромбутадиена-1,3 с т. кип. 68—70°/5 мм; n_D^{20} 1,6310; d_4^{20} 2,3887. Найдено %: Br 83. Вычислено %: Br 82,4.

1,1,2-Трибром-3-метилбутадиен-1,3. а) Смесь 80 г CuBr_2 , 65 мл метанола, 6,6 г (0,1 моля) 2-метилбутен-1-ина-3 перемешивалась при 30° 6 час. Получено 13,6 г (44,5%) 1,1,2-трибром-3-метилбутадиена-1,3 с т. кип. 65—68°/4 мм; n_D^{20} 1,5820; d_4^{20} 2,1341.

б) Смесь 24 г конц. H_2SO_4 , 7,5 мл воды, 6,5 г 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ола-3 перемешивалась при 85° 7 час. После извлечения продуктов реакции хлористым метилом перегонкой получено 2 г (35%) 1,1,2-трибром-3-метилбутадиена-1,3 с т. кип. 68—70°/5 мм; n_D^{20} 1,585; d_4^{20} 2,1562.

1,1,2-Трихлор-3-метилбутадиен-1,3. а) Из 54 г (0,4 моля) CuCl_2 , 120 мл метанола, 6,6 г (0,1 моля) 2-метилбутен-1-ина-3 при перемешивании при 55—60° в течение 14 час. получено 4,5 г (28%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3 с т. кип. 38—40°/11 мм; n_D^{20} 1,4975; d_4^{20} 1,2718 [10].

б) Из 34,2 г (0,2 моля) $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 58 г (0,2 моля) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 мл HCl (конц.), 50 мл воды и 10 г (0,083 моля) 1-хлор-3-метилбутен-1-ола-3 в течение 4 час. при 75° получено 4 г (28%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3 с т. кип. 61—62°/50 мм; n_D^{20} 1,5020.

в) Из 24 г конц. H_2SO_4 , 7,5 мл воды и 8,5 г (0,045 моля) 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 в течение 5 час. при 85° получено 4,5 г (58%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутадиена-1,3 с т. кип. 39—40°/11 мм; n_D^{20} 1,5002; d_4^{20} 1,2872.

1,1,2,3,4-Пентахлорбутадиен-1,3. Смесь 27 г (0,2 моля) CuCl_2 , 70 мл метанола и 4,2 г (0,035 моля) 1,2-дихлорбутен-1-ина-3 перемешивалась 5 час. при 63°. Получено 1,5 г жидкости с т. кип. 55—65°/9 мм, содержащей, по данным ГЖХ, 20% 1,2,3,4-тетрахлорбутадиена-1,3 и 80% 1,1,2,3,4-пентахлорбутадиена-1,3; 2,5 г жидкости с т. кип. 65°/9 мм; n_D^{20} 1,5425; d_4^{20} 1,5923, содержащей 95% 1,1,2,3,4-пентахлорбутадиена-1,3. ИК спектр: 1612, 1528, 1106, 944, 864 см^{-1} . Лит. [11], т. кип. 78—79°/12 мм; n_D^{20} 1,5516; d_4^{20} 1,6121.

1,1,2-Трибром-3,4-дихлорбутадиен-1,3. Аналогично предыдущему из 24 г CuBr , 30,2 мл метанола и 1,4 г 1,2-дихлорбутен-1-ина-3 при одностороннем перемешивании получено 2 г (50%) 1,1,2-трибром-3,4-дихлорбутадиена-1,3 с т. кип. 77—79°/1,5 мм; n_D^{17} 1,6200; d_4^{17} 2,3523. ИК спектр: 1604,

1520, 1076, 885 см^{-1} . Найдено %: Cl 19,92; Br 67,31. Вычислено %: Cl 19,72; Br 66,62.

транс-1,2,3-Трихлорбутадиен-1,3. К смеси 25 г CuCl , 50 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50 г NH_4Cl , 85 г конц. HCl и 100 мл воды при 90° в течение 5 час. добавлено 9 г 2-хлорбутен-1-ина-3. После извлечения продуктов реакции хлористым метилом получено 9,5 г (60%) *транс-1,2,3-трихлорбутадиена-1,3* с т. кип. $46^\circ/25\text{мм}$; n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,3550. ИК спектр: 1636; 1603 см^{-1} .

1,2-Дибром- и 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ол-3. а) Смесь 45 г (0,2 моля) CuBr_2 , 75 мл метанола и 4,2 г (0,05 моля) диметилэтинилкарбинола перемешивалась 5 час. при 64° . Получено 3 г (24,5%) 1,2-дибром-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип. $52-54^\circ/1,5\text{ мм}$; n_D^{20} 1,5505; d_4^{20} 1,8725 [12] и 6 г (37%) 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип. $73-75^\circ/1,5\text{ мм}$: т. пл. $57-58^\circ$.

б) Аналогично из 16,3 г (0,1 моля) 1-бром-3-метилбутен-1-ола-3, 56 г (0,25 моля) CuBr_2 , 65 мл метанола, 2 мл HBr (40%) при 55° и 4-часовом перемешивании получено 28 г (85%) 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ола-3 с т. пл. $57-58^\circ$.

в) Аналогично из 11,8 г (0,1 моля) 1-хлор-3-метилбутин-1-ола-3, 66 г (0,3 моля) CuBr_2 , 65 мл метанола при 64° и 6-часовом перемешивании получено 25 г (77%) 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ол-3 с т. пл. 57° .

г) Из 8,4 г (0,1 моля) диметилэтинилкарбинола, 56 г (0,25 моля) CuBr_2 , 70 мл воды, 2 капель HBr (40%) при 70° и 2-часовом перемешивании получено 5,5 г (18,3%, считая на CuBr_2) 1,2-дибром-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип. $52-54^\circ/1,5\text{ мм}$; n_D^{20} 1,5565; d_4^{20} 1,8760 и 9 г (47,4% считая на CuBr_2) 1,1,2-трибром-3-метилбутен-1-ола-3 с т. пл. $57-58^\circ$.

1,2-Дихлор- и 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ол-3. а) Смесь 68,4 г (0,4 моля) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100 мл метанола и 8,4 г (0,1 моля) диметилэтинилкарбинола перемешивалась 7 час. при $60-62^\circ$. Получено 3 г (20%) 1,2-дихлор-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип. $61-64^\circ/9\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4825; d_4^{20} 1,274 [12] и 4,5 г (24%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип. $72-75^\circ/9\text{ мм}$; n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,3312 [10].

б) Аналогично из 11,8 г (0,1 моля) 1-хлор-3-метилбутин-1-ола-3, 34 г (0,25 моля) CuCl_2 , 85 мл метанола при 65° 5-часовом перемешивании получено 14,2 г (73%) 1,1,2-трихлор-3-метилбутен-1-ола-3 с т. кип. $80-81^\circ/12\text{ мм}$; n_D^{25} 1,5060; d_4^{25} 1,3693.

ԱՅՅՏԻԼՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՀԱՆՈԳՆԱՑՈՒՄԸ ԵՐԿԱՐԺԵՔ
ՊՂՆՁԻ ՀԱՆՈԳՆԻՎՆԵՐՈՎ

Կ. Ա. ԿՈՒՂԻՅԱՆ, Ռ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ Ե Վ. Ա. ՉՈՒԽԱԺՅԱՆ

Իրականացված է անտիլենի և նրա ածանցյալների հալոգենացումը երկարժեք պղնձի հալոիդների ջրային և սպիրտային լուծույթներում և ցույց է

տրված, որ ստացվում են դի- և տրիհալոդիոլեֆիններ: Վինիլացետիլենի և նրա ծանցյալների հալոգենացումից առաջանում է 1,2-դի- և 1,1,2-տրիհալոդիոդիենների խառնուրդ: Երկարժեք պղնձի հալոդներով հալոգենացվում են նաև ացետիլենային սպիրտները և նրանց α -հալոգենածանցյալները՝ առաջացնելով դի- և տրիհալոդիլինիլարբինոլներ: Հաստատված է, որ α -քլորացետիլենային կարբինոլի բրոմացումը բերում է տրիբրոմվինիլարբինոլի, իսկ քլորացումը՝ 1,1,2-տրիքլոր-3-մեթիլբրոտադիեն-1,3-ի: Տրիհալոդիլինիլարբինոլները կոնցենտրիկ ծծմբական թթվի ազդեցության ներքո անջատում են ջուր, առաջացնելով տրիհալոդիոդիեններ:

HALOGENATION OF ACETYLENE AND ITS DERIVATIVES WITH COPPER(II) HALIDES

K. A. KURGHINIAN, R. G. KARAPETIAN and G. A. CHOUKHAJIAN

The halogenation of acetylene and its derivatives by means of copper(II) halides in alcoholic or aqueous solutions has been studied and the halogen derivatives of olefins, carbinols, conjugated dienes and trienes have been prepared.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Nieuland, W. Foohey, Prog. Ind. Acad., Sci., 38, 196 (1929); [C. A., 25, 2683 (1931)].
2. R. Ohlson, Acta Chem. Scand., 20, 585 (1966).
3. А. Л. Клебанский, А. С. Волкенштейн, А. П. Орлова, ЖОХ, 5, 1254 (1935).
4. Пат. ФРГ, 1014102; РЖХим., 53736 (1960).
5. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Э. С. Восканян, Д. Г. Рафавлян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 19, 192 (1966).
6. G. Castro, E. Saugan, D. Owsley, J. Org. Chem., 30, 587 (1965).
7. W. Carothers, G. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2004 (1933); Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Г. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН Арм.ССР, 18, 50 (1965).
8. К. А. Кургинян, Р. Г. Карапетян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 25, 270 (1972)
9. R. Norris, G. F. Hennion, Am. Soc., 62, 449 (1940).
10. Белг. пат., 622421; [C. A., 11255 (1963)].
11. A. Roedlg, R. Kloss, Lieb. Ann., 612, 1 (1957).
12. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 331 (1943).

ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫЕ АКРИЛОНИТРИЛА

А. Е. КАЛАЙДЖЯН, К. А. КУРГИНЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 7 IX 1973

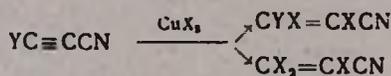
Избирательным галогенированием цианацетиленя водными или спирто-водными растворами CuCl_2 и CuBr_2 синтезированы α,β -ди-, α,β,β -три- и смешанные хлорбром-производные акрилонитрила; каталитическим гидрогалогенированием цианацетиленя и его галоидпроизводных— α -цис- β -галоид-, β,β -дигалоидпроизводные акрилонитрила. Галогенирование оксима пропилового альдегида с последующей дегидратацией полученного дигалоидоксима приводит к дигалоидпроизводным акрилонитрила.

Библ. ссылок 7.

Известные способы синтеза галоидпроизводных акрилонитрила многостадийны. Получаются они с низкими выходами [1,2], а главное, часто связаны с применением синильной кислоты [3,4].

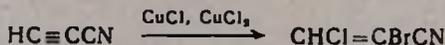
Нами показано, что аналогично другим ацетиленовым соединениям [5] цианацетилен легко и с большой избирательностью галогенируется в спиртовых и спирто-водных растворах хлоридов и бромидов двухвалентной меди, образуя соответственно α,β -дихлор-, α,β -ди- и трибромпроизводные акрилонитрила.

В аналогичных условиях галогенируется и бромцианацетилен:

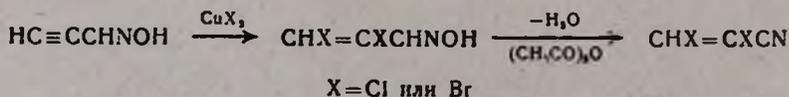


а) $\text{Y}=\text{H}$, $\text{X}=\text{Cl}$ или Br ; б) $\text{Y}=\text{Br}$, $\text{X}=\text{Br}$.

Галогенирование цианацетиленя в метанольных растворах CuCl_2 и CuBr_2 приводит к образованию смешанных хлорбромпроизводных акрилонитрила. При этом, как и следовало ожидать, получается α -бром- β -хлоракрилонитрил:

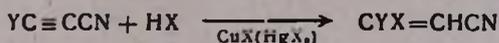


Галоидпроизводные акрилонитрила получены также из оксима пропилового альдегида и галогенидов Cu (II) с последующей дегидратацией:



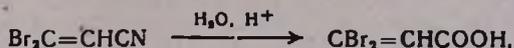
При галогенировании в продуктах реакции хроматографически были обнаружены и продукты гидрогалогенирования цианацетиленна. На основании этих данных нами исследовалась возможность получения галоидпроизводных акрилонитрила гидрогалогенированием цианацетиленна. Было показано, что в водных растворах соответствующих галогеноводородных кислот и галогенидов Cu(I) при 30—50° цианацетилен легко гидрогалогенируется, образуя исключительно *цис*- β -галоидпроизводные акрилонитрила.

Аналогичным образом гидрогалогенируются бромцианацетилен и йодцианацетилен, образуя с высокими выходами β , β -смешанные дигалоидпроизводные акрилонитрила. Реакция проводилась с использованием в качестве катализатора HgCl₂ или HgBr₂:

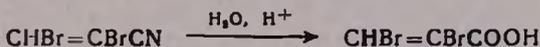


Структуры β -хлор- β -бром, β -хлор- β -йод и β -бром- β -йодакрилонитрилов доказаны ЯМР, масс- и ИК спектроскопическими методами и на основании данных элементного анализа.

Строение β , β -дибромакрилонитрила установлено его омылением серной кислотой в известную β , β -дибромакриловую кислоту:



а α , β -дибромакрилонитрила — в α , β -дибромакриловую кислоту:



Предложенными методами галоидпроизводные акрилонитрила получают не только с высокими выходами (75—90%), но и с высокой избирательностью. Кроме того, разработанный метод позволяет синтезировать целый ряд смешанных галоидпроизводных акрилонитрила.

Экспериментальная часть

α , β -Дибромакрилонитрил и α , β , β -трибромакрилонитрил. К 45 мл метанола и 70 г (0,3 моля) дибромиди меди при 35° и перемешивании в течение 3—4 мин. прибавлено 5,1 г (0,1 моля) свежеперегнанного цианацетиленна. Нагревание при 40—50° продолжалось 1 час. После отфильтрования осадка перегонкой фильтрата получено 14,8 г (70,4%) α , β -дибромакрилонитрила с т. кип. 55—57°/5 мм; n_D^{20} 1,5670; d_4^{20} 2,2841. Найдено %: С 17,13; Н 0,66; Br 76,01; N 6,50. С₃HBr₂N. Вычислено %: С 17,06; Н 0,50; Br 75,83; N 6,62.

Из остатка в перегонной колбе выделен α , β , β -трибромакрилонитрил с т. пл. 88—89° [6].

Синтез α , β -дихлор-, α -бром- β -хлоракрилонитрила и оксима α , β -дибром-, α , β -дихлоракролеина осуществлен аналогично.

Из 5,1 г (0,1 моля) цианацетилену, 51,3 г (0,3 моля) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 45 мл метанола получено 9,7 г (80,1%) α, β -дихлоракрилонитрила с т. кип. 53—54°/60 мм (125—127°/680 мм); n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,4224 [2]. Найдено %: С 30,03; Н 0,93; Cl 58,15; N 11,53. $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{N}$. Вычислено %: С 29,54; Н 0,82; Cl 58,14; N 11,49.

Из 2,6 г (0,05 моля) цианацетилену, 10,2 г (0,05 моля) CuBr_2 , 51,3 г (0,3 моля) $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 4 мл конц. HCl в 150 мл метанола получено 10,9 г (71,7%) α -бром- β -хлоракрилонитрила; т. кип. 63—66°/30 мм; n_D^{20} 1,5370; d_4^{20} 1,8782. Найдено %: С 19,93; Н 1,01; Cl 20,35; Br 49,57; N 8,29. C_3HClBrN . Вычислено %: С 21,65; Н 0,60; Cl 21,31; Br 48,02; N 8,41.

Из 3,5 г (0,05 моля) оксима пропилового альдегида [7], 35 г (0,15 моля) CuBr в 24 мл метанола получено 8,2 г (71,5%) оксима α, β -дибромакролеина, разлагающегося при перегонке. Найдено %: С 15,31; Н 1,95; Br 69,10; N 5,94. $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{ON}$. Вычислено %: С 15,73; Н 1,32; Br 69,20; N 6,11.

Из 3,5 г (0,05 моля) оксима пропилового альдегида, 25,6 г (0,16 моля) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 24 мл метанола получено 4,5 г (75%) оксима α, β -дихлоракролеина; т. кип. 30—32°/40 мм. Найдено %: С 25,69; Н 2,32; Cl 50,20; N 9,89. $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{ON}$. Вычислено %: С 25,74; Н 2,15; Cl 50,66; N 10,00.

Дегидратация оксима α, β -дибромакролеина. Смесь 4,6 г (0,02 моля) оксима α, β -дибромакролеина и 30 мл уксусного ангидрида кипятилась 2—3 часа. После добавления воды и декантации вещества получено 3,2 г (76,3%) α, β -дибромакрилонитрила с т. кип. 54—56°/5 мм; n_D^{20} 1,5650; d_4^{20} 2,2826 и 0,3 г α, β -трибромакрилонитрила.

β -Бром(хлор)акрилонитрил. К 40 мл воды, 30 г бромистоводородной кислоты ($d_4^{20} = 1,421$), 20 г (0,17 моля) бромистого калия и 30 г (0,2 моля) CuBr при 40° добавлено 2,6 г (0,05 моля) свежеперегнанного цианацетилену. Смесь перемешивалась при 50° 3—4 часа. Получено 5,1 г (77,2%) β -бромакрилонитрила с т. кип. 60—61°/4 мм; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 1,6684. Найдено %: С 27,12; Н 1,43; Br 60,60; N 10,43. $\text{C}_3\text{H}_2\text{BrN}$. Вычислено %: С 27,30; Н 1,52; Br 60,56; N 10,61.

β -Хлоракрилонитрил получен аналогично из 2,6 г (0,05 моля) цианацетилену, 35 г воды, 35 мл конц. HCl ($d_4^{20} = 1,17$), 9 г (0,16 моля) хлористого аммония и 30 г (0,3 моля) CuCl при 45°. Выход 3,5 г (79,5%), т. кип. 140—141°/680 мм; n_D^{20} 1,4556; d_4^{20} 1,1582 [3]. Найдено %: С 40,91; Н 2,15; Cl 40,85; N 16,20. $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClN}$. Вычислено %: С 41,18; Н 2,30; Cl 40,51; N 16,00.

β, β -Дибромакрилонитрил. Смесь 40 г бромистоводородной кислоты ($d_4^{20} = 1,4221$), 15 мл воды, 3,8 г (0,017 моля) окиси ртути, 3,9 г (0,03 моля) бромцианацетилену [6] перемешивалась при 45° 3 часа. Получено 5,9 г (94%) β, β -дибромакрилонитрила с т. пл. 44—45°; т. кип. 50—51°/5 мм. Найдено %: С 17,37; Н 0,83; Br 76,21; N 6,30. $\text{C}_3\text{HBr}_2\text{N}$. Вычислено %: С 17,06; Н 0,50; Br 75,83; N 6,62.

β -Хлор- β -бромакрилонитрил получен аналогично из 3,9 г (0,03 моля) бромцианацетилену, 35 мл конц. HCl, 17 мл воды и 8,9 г (0,03 моля)

HgCl_2 . Выход 4,2 г (84%), т. пл. 35—36°. Найдено %: С 21,34; Н 0,79; Cl 21,45; Br 47,92; N 8,58. C_3HClBrN . Вычислено %: С 21,65; Н 0,60; Cl 21,30; Br 48,20; N 8,41.

β -Хлор- β -йодакрилонитрил. Смесь 25 мл конц. HCl, 12,5 мл воды, 6,5 г (0,024 моля) HgCl_2 , 3,6 г (0,02 моля) йодцианацетилен [6], растворенного в 6 мл диоксана, перемешивалась при 60° 10 час. и экстрагировалась эфиром. После удаления растворителя получено 2,8 г (66,6%) β -хлор- β -йодакрилонитрила с т. пл. 67—68° (из петр. эфира). Найдено %: С 16,87; Н 0,36; Cl 16,31; J 59,13; N 6,56. C_3HClJN . Вычислено %: С 16,88; Н 0,46; Cl 16,32; J 59,46; N 6,20.

β -Бром- β -йодакрилонитрил. Смесь 14 г HBr ($d_4^{20} = 1,421$), 6 мл воды, 1,5 г (0,007 моля) HgO , 1,8 г (0,01 моля) йодцианацетилен [6], растворенного в 15 мл бензола, перемешивалась при 50° 5 час. Отделением бензольного слоя получено 2,3 г (80%) β -бром- β -йодакрилонитрила с т. пл. 79—80°. Найдено %: С 13,87; Н 0,47; Br 30,50; J 49,70; N 5,21. C_3HBrJN . Вычислено %: С 13,96; Н 0,38; Br 30,99; J 49,21; N 5,43.

В ИК спектрах всех синтезированных ди- и тригалондпроизводных акрилонитрила обнаружены валентные колебания в области 2220—2270 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) и 1557—1600 ($\text{C}=\text{C}$) см^{-1} .

ԱԿՐԻԼՆԻՏՐԻԼԻ ՀԱԼՈԳԵՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Ա. Ե. ԿԱԼԱՅՋՏԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՏԱՆ

Երկարժեք պղնձի հալոգենիդներով՝ ջրային կամ սպիրտա-ջրային միջավայրում ցիանացետիլենը հնթարկելով ընտրողական հալոգենացման ստացված է ալրիլոնիտրիլի դի- և տրիհալոգեն ածանցյալներ, Ցիանացետիլենի և նրա հալոգեն ածանցյալների կատալիտիկ հիդրոհալոգենացմամբ ստացված է ալրիլոնիտրիլի ցիս- β -հալոգեն և β , β -դիհալոգեն ածանցյալները:

HALOGEN DERIVATIVES OF ACRYLONITRILE

A. E. KALAJIAN, K. A. KURGHINIAN and G. A. CHUKHAJIAN

Di- and trihalogen derivatives of acrylonitrile have been synthesised by the selective halogenation of cyanoacetylene in alcoholic or aqueous solutions of CuCl_2 or CuBr_2 . Cis- β -halogen and β , β -dihalogen derivatives of acrylonitrile have been obtained from cyanoacetylene and its halogen derivatives.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. О. Пастушак, А. В. Домбровский, Л. И. Раговик, ЖОХ, 34, 2243 (1964).
2. H. Brintzinger, K. Pfannstied, H. Koddebusch, *Angew. Chem.*, A60, 311 (1948);
N. Hashimoto, K. Matsumure, T. Sarale, Y. Kawano, K. Morita, *J. Org. Chem.*,
35, 675 (1970).
3. F. Scotti, E. J. Frazza, *J. Org. Chem.*, 29, 1800 (1964).
4. B. Miller, M. V. Kalnins, *Tetrahedron*, 23, 1145 (1967).
5. C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, *J. Org. Chem.*, 30, 587 (1965).
6. E. Kloster-Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1859 (1963).
7. Пат. США, 3 006 948 (1962); [С. А., 58, 8574 (1962)].

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ
 ПИРРОЛА К β -АРОИЛАКРИЛОВЫМ КИСЛОТАМ

С. Г. АГБАЛЯН, Г. А. ГАЛОЯН и Г. В. ГРИГОРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 X 1973

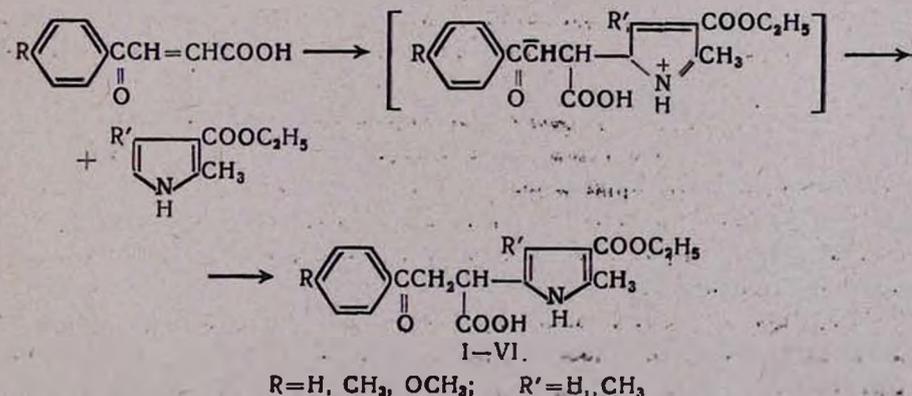
Взаимодействием β -бензоил-, β -толуил- и β -анизоилакриловых кислот с 2-метил-3- и 2,4-диметил-3-карбэтоксипирролами получены соответствующие β -ароил- α -(2-метил-3-карбэтокси-5-пирролил)- и β -ароил- α -(2,4-диметил-3-карбэтокси-5-пирролил)-пропионовые кислоты.

Табл. 2, библи. ссылки 3.

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии β -ароилакриловых кислот с индолом и его производными, не имеющими заместителей в положении 3, образуются соответствующие β -ароил- α -(индолил-3)пропионовые кислоты. Известно также, что β -ароилакриловые кислоты взаимодействуют с пирролом, образуя двухосновные кислоты [2].

С целью получения одноосновных кислот пиррольного ряда нами исследована реакция β -ароилакриловых кислот с ди- и тризамещенными пирролами, имеющими одно свободное α -положение.

Оказалось, что при кипячении β -бензоил-, β -толуил- и β -анизоилакриловых кислот в бензоле в течение 6—10 час. с 2-метил-3-карбэтокси- и 2,4-диметил-3-карбэтоксипирролами образуются кислоты I—VI. Поскольку для ароилакриловых кислот установлено однозначное направление атаки нуклеофильного реагента с образованием карбаниона ацетофенонового типа [3], реакцию можно представить схемой, включающей промежуточное образование диполярного σ -комплекса, стабилизирующегося далее в соответствующую β -ароил- α -замещенную пропионовую кислоту.

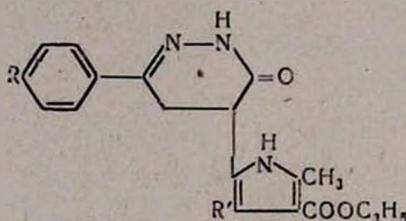


Следует отметить, что реакция производных пиррола с β -ароилакриловыми кислотами идет в отсутствие катализаторов с выходами 50—89%, в то время как с акриловой кислотой, ее эфиром и нитрилом реакция идет удовлетворительно лишь в присутствии BF_3 [4].

Согласно данным ТСХ, образуются индивидуальные продукты.

Кислоты I—VI взаимодействием с 0,5% раствором хлористого водорода были превращены в эфиры (VII—XII). Те же метиловые эфиры были получены при взаимодействии метиловых эфиров β -ароилакриловых кислот с производными пиррола.

Конденсация синтезированных γ -кетокислот с гидразин-гидратом приводит, вероятно, вследствие инертности 3-карбэтоксигруппы к образованию 6-фенил-, 6-*п*-метилфенил- и 6-*п*-метоксифенил-4-замещенных 2,3,4,5-тетрагидропиридазинов-3 (XIII—XVIII).



XIII—XVIII

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10. Использован метод ТСХ на силуфоле (UV 254), система—абс. спирт: сухой ацетон, 9:1.

β -Бензоил- α -(2-метил-3-карбэтоксипирролил-5)пропионовая кислота. Смесь 1,53 г (0,01 моля) 2-метил-3-карбэтоксипиррола [5] и 1,78 г (0,01 моля) β -бензоилакриловой кислоты в 6 мл сухого бензола нагревалась на водяной бане в течение 10 час. Образовавшийся осадок отфильтрован, промыт смесью эфир-бензол (1:1), высушен, перекристаллизован из бензола.

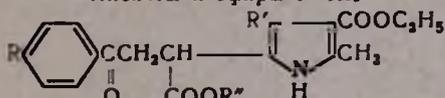
Аналогично получены другие β -ароил- α -замещенные пропионовые кислоты и очищены перекристаллизацией из бензола или спирта (табл. 1). ИК спектры, см^{-1} : C=O 1700—1710 (кисл., сопряж. сложноеэфирн.), 1666—1675 (кетонный).

Метиловые эфиры β -ароил- α -замещенных пропионовых кислот (VII—XII). а) К 0,005 моля соответствующей β -ароил- α -замещенной пропионовой кислоты прибавлено 10 мл 0,5 % раствора хлористого водорода в метаноле и смесь оставлена при комнатной температуре на несколько суток. Образовавшийся осадок после испарения метанола перекристаллизован из спирта (табл. 1).

б) К 0,005 моля метилового эфира соответствующей β -ароилакриловой кислоты добавлено 0,005 моля замещенного пиррола [5,6] и 5 мл сухого бензола. Реакционная смесь нагрета на водяной бане 6 час.

Кислоты и эфиры I—XII

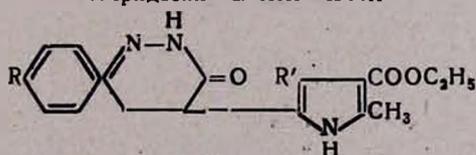
Таблица 1



| Соединение | R | R' | R'' | Т. пл., °С (растворитель д/крист.) | Найдено, % | | | Вычислено, % | | | R _f | Выход, % |
|------------|-------------------|-----------------|-----------------|--|------------|------|------|--------------|------|------|----------------|-------------|
| | | | | | C | H | N | C | H | N | | |
| I | H | H | H | 148 (бензол) | 65,34 | 5,72 | 3,90 | 65,64 | 5,77 | 4,29 | 0,69 | 60 |
| II | CH ₃ | H | H | 159 (эфир—бензол) | 66,82 | 6,05 | 4,06 | 66,45 | 6,16 | 4,07 | 0,66 | 76 |
| III | H | CH ₃ | H | 175 (бензол) | 66,30 | 6,38 | 4,00 | 66,45 | 6,16 | 4,07 | 0,68 | 50 |
| IV | CH ₃ | CH ₃ | H | 184 (эфир—бензол) | 67,14 | 6,44 | 3,97 | 67,21 | 6,48 | 3,91 | 0,69 | 89 |
| V | CH ₃ O | H | H | 157 (бензол) | 67,70 | 8,21 | 4,12 | 67,83 | 8,38 | 4,16 | 0,67 | 72 |
| VI | CH ₃ O | CH ₃ | H | 180 (бензол) | 68,46 | 8,22 | 4,00 | 68,55 | 8,61 | 3,96 | 0,64 | 70 |
| VII | H | H | CH ₃ | 103 (спирт) | 66,57 | 6,28 | 4,48 | 66,45 | 6,16 | 4,07 | 0,70 | 63 |
| VIII | CH ₃ | H | CH ₃ | 145 (спирт) | 66,84 | 6,48 | 4,10 | 67,21 | 6,48 | 3,91 | 0,75 | 80 |
| IX | H | CH ₃ | CH ₃ | 122 (спирт) | 67,38 | 6,22 | 3,68 | 67,21 | 6,48 | 3,91 | 0,70 | 70 |
| X | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | 140 (спирт) | 67,92 | 6,75 | 3,50 | 67,90 | 6,78 | 3,77 | 0,75 | 67 |
| XI | CH ₃ O | H | CH ₃ | 112 (спирт) | 64,61 | 6,18 | 4,28 | 64,32 | 6,21 | 3,77 | 0,74 | 45 |
| XII | CH ₃ O | CH ₃ | CH ₃ | 100 (спирт) | 65,18 | 7,00 | 3,50 | 65,10 | 6,54 | 3,61 | 0,73 | 50 |

Пиридазиноны XIII—XVIII

Таблица 2



| Соединение | R | R' | Т. пл., °С | Найдено, % | | | Вычислено, % | | |
|------------|-------------------|-----------------|------------|------------|------|-------|--------------|------|-------|
| | | | | C | H | N | C | H | N |
| XIII | H | H | 193 | 66,37 | 6,10 | 13,00 | 66,23 | 6,18 | 12,87 |
| XIV | CH ₃ | H | 198 | 66,99 | 6,50 | 12,00 | 67,02 | 6,23 | 12,38 |
| XV | CH ₃ O | H | 186 | 63,98 | 5,92 | 12,00 | 64,20 | 5,96 | 11,81 |
| XVI | H | CH ₃ | 183 | 66,77 | 6,18 | 11,85 | 67,02 | 6,23 | 12,38 |
| XVII | CH ₃ | CH ₃ | 236 | 67,91 | 6,65 | 12,10 | 67,96 | 6,55 | 11,89 |
| XVIII | CH ₃ O | CH ₃ | 212 | 65,20 | 6,06 | 11,09 | 65,02 | 6,28 | 11,37 |

После испарения бензола остаток промыт сухим эфиром, затем перекристаллизован из спирта. ИК спектры, см^{-1} : $\text{C}=\text{O}$ 1665—1670, 1695—1705, 1730—1742.

6-Арил-4-замещенные-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 (XIII—XVIII). Смесь 0,02 моля соответствующей β -арил- α -замещенной пропионовой кислоты и 2 мл 80% гидразин-гидрата нагревалась на водяной бане 3—4 часа. Образовавшийся осадок перекристаллизован из спирта (табл. 2). ИК спектры, см^{-1} : $\text{C}=\text{O}$ 1675—1700 (широкая полоса).

Բ-ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻՆ ՊԻՐՐՈՒԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ
ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ

Ս. Գ. ԱԴԲԱԼԻԱՆ, Գ. Ա. ԳԱԼՈՅԱՆ և Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

β -Բենզոյլ-, -տոլույլ-, -անիզոյլակրիլաթթուների և 2-մեթիլ-3-կարբեթ-
օքսիպիրրոլի ու 2,4-դիմեթիլ-3-կարբեթօքսիպիրրոլի փոխազդեցություններից համապատասխանաբար ստացված են β -արոյլ - α -(2-մեթիլ-3-կարբեթօք-
սի-5-պիրրոլիլ)- և β -արոյլ - α -(2,4-դիմեթիլ-3-կարբեթօքսի-5-պիրրոլիլ)-
պրոպիոնաթթուներ:

NUCLEOPHILIC ADDITION REACTIONS OF PYRROLE
DERIVATIVES WITH β -AROYLACRILIC ACIDS

S. G. AGHBALIAN, G. A. GALOYAN and G. W. GRIGORIAN

β -Aroyl- α (2-methyl-3-carbethoxy-5-pyrrole)- and β -aroyl- α (2,4-dime-
thyl-3-carbethoxy-5-pyrrole)propionic acids was prepared by interaction of
 β -benzoyl-, β -toluyl- and β -anisoylacrylic acids with 2-methyl-3-carbethoxy
pyrrole and 2,4-dimethylcarbethoxy pyrrole.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалин, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, К. А. Оганесян, ХГС (в печати).
2. E. Buchta, H. Schamberger, Ber., 92, 1363 (1959).
3. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим., 36, 1089 (1967).
4. A. Treibs, K. H. Michl, Ann., 589, 163 (1954).
5. A. Treibs, W. Ort, Ann., 615, 156 (1958).
6. H. Fischer, B. Walach, Ber. 58, 2820 (1925).

Рядом опытов с P_2O_5 показано, что наилучшие выходы перегруппировки достигаются при молекулярных соотношениях карбинол: P_2O_5 , 1:1,5.

Результаты перегруппировки трихлорметил *пара*-замещенных фенолкарбинолов в одинаковых условиях показывают, что электроакцепторные группы способствуют увеличению выхода ТХС (табл. 2).

Таблица 2

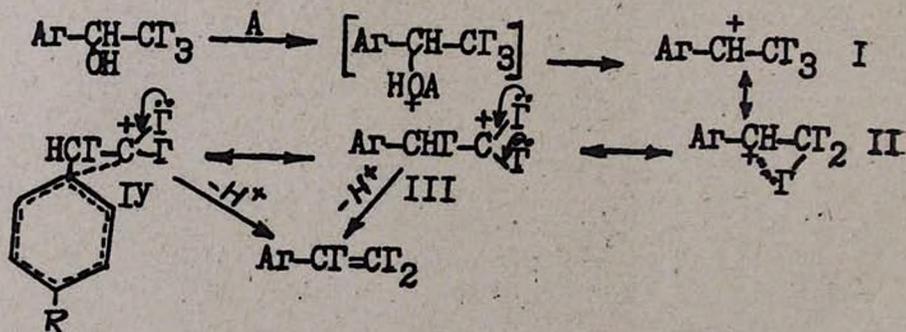
$$n-R-C_6H_4-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-CCl_3 \xrightarrow{P_2O_5} n-R-C_6H_4-CCl=CCl_2$$

| R | σ -Гаммета | Выход ТХС, % |
|-----------------|-------------------|--------------|
| MeO | -0,268 | 6 |
| Me | -0,170 | 72 |
| H | 0,000 | 83 |
| Cl | +0,227 | 91 |
| NO ₂ | +0,778 | 69 |

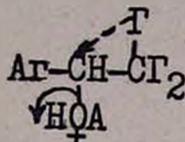
На примере трибромметилфенилкарбинола показана применимость реакции к трибромметиларилкарбинолам, по той же схеме получен α,β,γ -трибромстирол с хорошим выходом.

Структуры полученных соединений подтверждены отсутствием в ИК спектрах области поглощения при 3460 см^{-1} , характерной для неассоциированной OH-группы, имеющейся в исходных карбинолах, отрицательной реакцией на пробу Фулявара, характерной для CCl_3 -группы [3], а также совпадением физико-химических констант с литературными данными [14]. Индивидуальность вещества проверена методом ГЖХ (хроматограф марки ЛХМ-8М, детектор-катарометр, жидкая фаза ПЭГ-4000 и SE-301 в количестве 5% на хромосорбе W, колонка $300 \times 0,5 \text{ см}$, температура колонки $190-205^\circ$, газ-носитель He, 60 мл/мин).

Дегидратационная изомеризация тригалогенметиларилкарбинолов нами рассматривается как модифицированная ретропинаколиновая перегруппировка, протекающая с участием кислотных агентов (А) по схеме.



Дальнейшая судьба карбониевого иона I определяется дестабилизирующим J эффектом $СГ_3$ -группы, а также J и M эффектами заместителей бензольного ядра, в большей или меньшей степени способствующими перегруппировке катиона I или II в относительно стабильный катион III. В стабилизации III, кроме Р электронов атомов галогена, могут участвовать π -электроны ароматического ядра в общепринятой форме катионов фенония IV. Поскольку фенильная группа, тем более с электроакцепторными заместителями, должна дестабилизировать переходное состояние отщепления ОН, возможен альтернативный—синхронный механизм отщепления-перегруппировки:



Этой схемой может быть объяснено благоприятное влияние электроакцепторных групп на перегруппировку. Нет оснований для выбора одной из приведенных схем. По-видимому, механизм может меняться в зависимости от структуры карбинола и условий проведения реакции.

Аналогичную перегруппировку наблюдали Кирман [4] и Пирсе [5] при дегидратации 1,1,1-трихлоризопропанола, однако реакция у них протекала сложнее: продукт перегруппировки—1,1,2-трихлорпропен, был получен лишь с 8—10% выходом наряду с другими продуктами.

Благодаря высоким выходам и легкости эксперимента перегруппировка тригалогенметиларилкарбинолов может быть рекомендована в качестве препаративного метода получения ТХС с заместителями в ядре. Методика очень проста по сравнению с известными [6, 7, 14]. Смесь карбинола и фосфорного ангидрида в мол. соотношениях 1:1,5 медленно перегоняется при 50—60 мм рт. ст. Отдельным опытом показано, что предварительное нагревание смеси или оставление ее до перегонки не влияет на выход.

Экспериментальная часть

Арилтрихлорметилкарбинолы (АТМК). Трихлорметилфенилкарбинол (ТМФК), *n*-метил-ТМФК, *n*-хлор-ТМФК, *n*-метокси-ТМФК получены по [8,9]. Найдено, что ТМФК можно получить с почти количественным выходом при проведении реакции в двойном по сравнению с [8] количестве бензола. К смеси 100 г (0,67 моля) безводного хлорала и 1000 г (12,7 моля) бензола в течение 1,5 час. порциями добавляю 20 г (0,15 моля) $AlCl_3$. На следующий день смесь после промывки водой, 10% раствором соды, онова водой и отгонки бензола перегнана в вакууме. Выход ТМФК 136 г (95%), т. кип. 146—148/17 мм; n_D^{20} 1,5663, при стоянии закристаллизовывается, т. пл. 37° [9].

***n*-Нитро-ТМФК.** Получен по [9].

Трибромфенилкарбинол. К 500 мл абс. эфира и 120 г порошкообразного КОН при -5° и интенсивном перемешивании в течение 2 час. прикапана смесь 212 г (2 моля) свежеперегнанного бензальдегида и 732 г (3,3 моля) бромформа. Через 2 часа на смесь вылиты ледяная вода и 100 г серной кислоты. Органический слой промыт разбавленным раствором соды, непрореагировавшие бензальдегид и бромформ отогнаны. Оставшаяся густая масса после 3-дневного стояния закристаллизовалась. Выход трибромфенилметилкарбинола 390 г (53%); т. пл. 78° (петр. эфир) [11].

Получение ТХС дегидратацией ТМФК.

α, β, β -Трихлорстирол. а) Смесь 20 г ТМФК и 18,8 г фосфорного ангидрида (1:1,5) при нагревании медленно перегонялась из колбы с 15 см дефлегматором под водоструйным насосом до прекращения перегонки. Вторичной перегонкой получено 15,1 г (83%) ТХС; т. кип. 230—231/680 мм; n_D^{20} 1,5838 [12].

б) Смесь 15 г ТМФК и 15 г хлорокиси фосфора (1:1,5) кипятилась до прекращения выделения хлористого водорода (15 час), после чего перегонялась. Выход 9,2 г (66%); т. кип. 228—230/680 мм; n_D^{20} 1,5836.

в) Смесь 20 г ТМФК, 42 г хлористого тионила (1:4) и 0,7 г пиридина кипятилась до прекращения выделения хлористого водорода (20 час). Избыток хлористого тионила отогнан, перегонкой получено 19,8 г (88%) α, β, β -тетрахлорэтилбензола, т. кип. 249—250°/680 мм, n_D^{20} 1,5725. [13]. К 11,2 г спиртового раствора тетрачлорэтинилбензола порциями добавлено 4 г порошкообразного КОН. После 6 час. перемешивания промыто водой и высушено, получено 7 г (73%) ТХС с т. кип. 230—231/680 мм. n_D^{20} 1,5836.

***n*-Метил-ТХС.** Смесь 20 г *n*-метил-ТМФК и 16,8 г пятиокси фосфора (1:1,5) медленно перегонялась в вакууме. Выход *n*-метил-ТХС 14 г (72%), т. кип. 107—109/5 мм; n_D^{20} 1,5750; d_4^{20} 1,3078 [14]. Найдено %: С 48,52; Н 3,47; Cl 48,28. $C_8H_7Cl_3$. Вычислено %: С 48,62; Н 3,16; Cl 48,08.

***n*-Хлор-ТХС.** Аналогично из 27 г *n*-хлор-ТМФК и 15 г P_2O_5 (1:1,0) получено 22 г (91%) *n*-хлор-ТХС; т. кип. 117°/5 мм; n_D^{20} 1,5940; d_4^{20} 1,4717 [14]. Найдено %: С 39,84; Н 2,11; Cl 58,77. $C_8H_4Cl_4$. Вычислено %: С 39,67; Н 1,65; Cl 58,68.

***n*-Метокси-ТХС.** Аналогично из 16 г *n*-метокси-ТМФК и 13 г P_2O_5 получено 0,9 г (6%) *n*-метокси-ТХС; т. кип. 266/680 мм; n_D^{20} 1,5840. Найдено %: С 45,30; Н 3,41; Cl 44,60. $C_9H_7Cl_3O$. Вычислено %: С 45,46; Н 2,95; Cl 44,86

***n*-Нитро-ТХС.** Из 16 г *n*-нитро-ТМФК и 12 г P_2O_5 получено 9,95 г (69%) *n*-нитро-ТХС; т. кип. 175—179/5 мм; т. пл. 49° [14]. Найдено %: С 38,20; Н 1,71; N 5,54; Cl 42,67. $C_8H_4NCl_3O_2$. Вычислено %: С 38,01; Н 1,58; N 5,50; Cl 42,18.

α, β, β -Трибромстирол. Из 20 г трибромфенилметилкарбинола и 12 г P_2O_5 (1:1,5) получено 13,6 г (72%) α, β, β -трибромстирола; т. кип. 136—138/3 мм; n_D^{20} 1,6420; d_4^{20} 2,050 [7]. Найдено %: Вг 70,56. $C_8H_5Br_3$. Вычислено %: Вг 70,38.

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XIII. ՄՈՂԻՅԻԿԱՑՎԱԾ ՌԵՏՐՈՊԻՆԱԿՈԼԻՆԱՑԻՆ ՎԵՐԱԽՄՐԱՎՈՐՈՒՄ
ՏՐԻՀԱԼՈՂԵՆՄԵԹԻԼԱՐԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Գտնված է, որ տրիքլոր- և տրիբրոմմեթիլարիլկարբինոլները դեհիդրատացնելիս ենթարկվում են վերախմբավորման, առաջացնելով α, β, β -տրիհալոգենաստիրոլներ:

Ուսումնասիրված է դեհիդրատացնող ազնետների և կարբինոլների բրենոլթի ազդեցութունը այդ ռեակցիայի վրա: Ցույց է տրված, որ պարա-դիքրում էլեկտրակցեպտոր խմբեր ունեցող տրիքլորմեթիլարիլկարբինոլներից ստացվող տրիքլորաստիրոլների ելքը բարձր է:

Ռեակցիայի մեխանիզմը քննարկվում է մոդիֆիկացված ռետրոպինակոլինային վերախմբավորման տեսակետից:

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XIII. MODIFIED RETROPINACOLINIC REARRANGEMENT OF
TRIHALOMETHYLARYLCARBINOLS

G. M. SHAHNAZARIAN

It has been shown that trichloro- and tribromocarinols undergo rearrangement during dehydration and α, β, β -trihalostyrens are produced. The influence of dehydration agents and the nature of carbinols on the rearrangement has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, М. М. Дангян, В. С. Восканян, Арм. хим. ж., 25, 81 (1972).
2. D. C. Kundtger, H. Pledger, L. Ott, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
3. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, т. 1, «Мир», М., 1970, стр. 187.
4. A. Kirmann, G. Ostermann, Bull. Soc. chim. France, 15, 168 (1948).
5. O. Pierse, E. Fritsch, D. Smith, J. Org. Chem., 25, 472 (1960).
6. C. Biltz, Lieb. Ann., 296, 270 (1897).
7. C. E. Casmro, E. Gaughan, D. C. Owsley, J. Org. Chem., 30, 587 (1965).
8. A. Dinesman, C. r., 141, 201 (1905); Zbl., II, 753 (1905).
9. E. Bergmann, D. Ginsburg, J. Am. Chem., Soc., 72, 5012 (1950).
10. Общий практикум по органической химии, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 492.
11. Bellst., I, 476.
12. Bellst., IX, 450.
13. Bellst., V, 355.
14. А. А. Найдан, А. В. Домбровский, ЖОрХ, 1, 1998 (1965).

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ С
 НЕКОТОРЫМИ β, γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ
 ГАЛОГЕНИДАМИ

Р. А. ХАЧАТРЯН, А. М. ТОРГОМЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 XII 1973

Взаимодействием с трибутилфосфином 1,3-дихлорбутена-2, бромистых пропаргила и бутин-2-ила получены четвертичные фосфониевые соли с 3-хлорбутен-2-ильной, пропин-1-ильной и 1,2-бутадиенильной группами. Показано, что трибутилфосфин с 1,3-дихлорбутеном-2 дает смесь соединений с 3-хлорбутен-2-ильной и 3-хлорбутен-1-ильной группами. Соль трифенил-3-хлорбутен-2-илфосфония подвергнута водно-щелочному расщеплению, приводящему, в основном, к 2-хлорбутену-2.

Библ. ссылка 3.

Ранее нами было найдено, что 1-хлор-5-метоксипентен-2 образует с трибутил- и трифенилфосфинами не ожидаемые β, γ -непределельные фосфониевые соли, а их α, β -изомеры. В случае же 1-хлор-3-метил-5-метоксипентена-2 получается смесь солей [1].

В продолжение этих исследований в настоящей работе показано, что взаимодействие 1,3-дихлорбутена-2 с трифенилфосфином приводит к образованию соли трифенил-3-хлорбутен-2-илфосфония, в случае же трибутилфосфина получается смесь соединений с α, β - и β, γ -непределельными группами. В первом случае в спектре обнаружены частоты, присущие дизамещенной двойной связи (1655 см^{-1}), во втором—характерные как для дизамещенной двойной связи (1659 см^{-1}), так и для α, β -непределельной группировки в четвертичных фосфониевых солях (1625 см^{-1}).

В [2] описано получение хлористой соли трипропил-3-хлорбутен-2-илфосфония нагреванием компонентов в этиловом спирте при соотношении фосфин : 1,3-дихлорбутен-2=2:1. Однако в работе отсутствуют данные ИК спектра.

Как показали наши опыты, согласно ИК спектрам, в описанных в литературе условиях из трибутилфосфина получается смесь соединений с α, β - и β, γ -непределельными связями. Попытка превращения полученной смеси в чистое α, β -непределельное соединение кипячением в диметилформамиде и ацетонитриле в присутствии и в отсутствие трибутилфосфина не увенчалась успехом.

Соль трифенил-3-хлорбутен-2-илфосфония была подвергнута расщеплению под действием 25% раствора едкого кали. При этом в качестве бесфосфорных продуктов реакции были выделены 2-хлорбутен-2

3. *Попытка изомеризации полученной в оп. 2 смеси в чистую соль трибутил-3-хлорбутен-1-илфосфония.* а) В отсутствие трибутилфосфина. Смесь 3,3 г (0,01 моля) хлористых солей трибутил-3-хлорбутен-2-ил- и трибутил-3-хлорбутен-1-илфосфония, растворенная в минимальном количестве диметилформамида, при непрерывном токе азота нагревалась с обратным холодильником при 100° 8 час. Диметилформамид был удален, осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес соли не изменился. ИК спектр: 1659, 1625 см^{-1} .

б) В присутствии трибутилфосфина. Смесь 3,3 г (0,01 моля) хлористых солей трибутил-3-хлорбутен-2-ил- и трибутил-3-хлорбутен-1-илфосфония, растворенная в минимальном количестве ацетонитрила, при непрерывном токе азота нагревалась с обратным холодильником 8 час. с 2 г (0,01 моля) трибутилфосфина. Ацетонитрил был удален, осадок промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Вес соли не изменился. ИК спектр: 1659, 1625 см^{-1} .

4. *Расщепление хлористого трифенил-3-хлорбутен-2-илфосфония.* Смесь 20,8 г (0,053 моля) соли и 8,9 г (0,159 моля) едкого кали в 26,7 мл воды нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, охлажденным ледяной водой, и газометром. Расщепление проводилось в условиях перегонки бесфосфорных продуктов с водой при температуре реакционной смеси 105—110°.

В процессе расщепления к реакционной смеси несколько раз добавлялось небольшое количество воды и отгонялась жидкость. По окончании расщепления верхний слой содержимого приемника был отделен, высушен над сульфатом магния и перегнан. Получено 3 г (62,5%) 2-хлорбутена-2 с т. кип. 61—63°/680 мм и n_D^{20} 1,4200. По данным ГЖХ, в веществе присутствуют следы хлоропрена. Из фосфорных продуктов реакции выделено 12,0 г (81,1%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 153°.

5. *Расщепление смеси хлористых солей трибутил-3-хлорбутен-2-ил- и -3-хлорбутен-1-илфосфония.* Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 13,1 г (0,04 моля) смеси и 0,08 моля 25% водного раствора едкого кали получено 6,8 г (77%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 175°/180 мм [3].

6. *Получение бромистого трифенилпропин-1-илфосфония.* а) *Взаимодействие трифенилфосфина с 1-бромпропином-2.* Опыт проводился аналогично 2. Из 5,3 г (0,02 моля) трифенилфосфина и 2,4 г (0,02 моля) 1-бромпропина-2 получено 6,2 г (80%) кристаллического вещества, представляющего собой смесь бромистых солей трифенилпропин-1-ил- и трифенилпропадиен-1,2-илфосфония. Найдено %: P 7,85; Br 20,42. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{PBr}$. Вычислено %: P 8,16; Br 20,99. ИК спектр: 1970, 2220 см^{-1} .

б) *Изомеризация смеси, полученной в а).* Смесь 3,8 г (0,013 моля) бромистых солей трифенилпропин-1-ил- и трифенилпропадиен-1,2-илфосфония, растворенная в минимальном количестве этилацетата, при непрерывном токе азота нагревалась с обратным холодильником 8 час. Этилацетат был удален, осадок тщательно промыт сухим эфиром и вы-

сушен в вакууме. Вес соли не изменился. Найдено %: P 7,73; Br 20,53. Вычислено %: P 8,16; Br 20,98. ИК спектр: 2220 см^{-1} .

7. *Получение бромистого трибутилпропин-1-илфосфония.* а) *Взаимодействие трибутилфосфина с 1-бромпропином-2.* Опыт проводился аналогично 2. Из 8,7 г (0,042 моля) трибутилфосфина и 5 г (0,042 моля) 1-бромпропина-2 получено 13 г (95%) аморфного (вязкого) вещества, представляющего собой смесь бромистых солей трибутилпропин-1-ил- и трибутил-1,2-пропадиенилфосфония. Найдено %: C 55,82; H 9,00. $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{PBr}$. Вычислено %: C 56,07; H 9,34. ИК спектр: 1970, 2220 см^{-1} .

б) *Изомеризация смеси, полученной в а).* Опыт проводился аналогично 6б. Взято 3,2 г (0,01 моля) смеси бромистых солей трибутилпропин-1-ил- и трибутил-1,2-пропадиенилфосфония. Вес соли не изменился. Найдено %: C 55,93; H 9,20. ИК спектр: 2220 см^{-1} .

8. *Получение бромистого трибутил-1,2-бутадиенилфосфония.* а) *Взаимодействие трибутилфосфина с 1-бромбутином-2.* Опыт проводился аналогично 2. Из 4 г (0,02 моля) трибутилфосфина и 2,7 г 1-бромбутина-2 получено 5 г (74,6%) вязкого вещества, представляющего собой смесь бромистых трибутилбутин-2-ил- и трибутил-1,2-бутадиенилфосфония. Найдено %: P 9,18; Br 24,18. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{PBr}$. Вычислено %: P 9,53; Br 24,61. ИК спектр: 1965, 2250 см^{-1} .

б) *Изомеризация смеси, полученной в а).* Опыт проводился аналогично 6 б). Взято 3,4 г (0,01 моля) смеси бромистых солей трибутилбутин-2-ил- и трибутил-1,2-бутадиенилфосфония. Вес соли не изменился. Найдено %: P 9,14; Br 24,08. ИК спектр: 1965 см^{-1} .

**ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՄԻ ՇԱՐՔ β,γ -ՉԷԱԳԵՑԱՄ ԽՈՒՄՐ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՍՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ԳՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ**

Թ. Հ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԽՈՐԿՈՄՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

1,3-Դիբրոբրուտեն-2-ի, 1-բրոմպրոպին-2-ի, 1-բրոմբրուտեն-2-ի և տրիբրուտիլֆոսֆինի փոխազդեցութունից ստացվել են 3-բրոբրուտեն-2-իլ, պրոպին-1-իլ և 1,2-բրուտադինիլ խմբեր պարունակող շորրորդային ֆոսֆոնիումային աղեր:

Ցույց է տրված, որ տրիբրուտիլֆոսֆինի և 1,3-դիբրոբրուտեն-2-ի փոխազդեցութունից առաջանում են 3-բրոբրուտեն-2-իլ և 3-բրոբրուտեն-1-իլ խմբեր պարունակող աղերի խառնուրդ: Տրիֆենիլ-3-բրոբրուտեն-2-իլ ֆոսֆոնիումային աղը ենթարկվել է ջրահիմնային ճեղքման, որը հիմնականում բերել է 2-բրոբրուտեն-2-ի առաջացման:

ON THE INTERACTION OF TERTIARY PHOSPHINE WITH
 β,γ -UNSATURATED HALOGENIDESR. H. KHACHATRIAN, A. M. TORGOMIAN, M. Sh. HOVAKIMIAN
and M. H. INJIKIAN

The reaction of tributylphosphine with 1,3-dichlorbutene-2,1-brompropine-2 and 1-brombutine-2 leads to quaternary phosphonium compounds with 3-chlorbutene-2-yl, propine-1-yl and 1,2-butadienyl groups.

It has been found, that tributylphosphine with 1,3-dichlorbutene-2 produces a mixture of compounds with 3-chlorbutene-2-yl and 3-chlorbutene-1-yl groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян *Арм. хим. ж.*, 27 (1970).
2. P. E. Horn, E. Rothstein, *J. Chem. Soc.*, 1963, 1036.
. G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5508 (1950).

СИНТЕЗ БЕНЗАЗЕПИНСПИРОЦИКЛОГЕКСАНОВОЙ СИСТЕМЫ

Э. А. МАРКАРЯН и А. А. АГЕКЯН

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

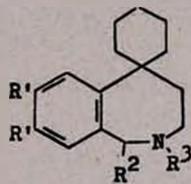
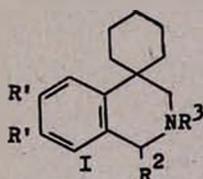
Поступило 31 VII 1973

Исходя из нитрила 1-(3,4-диметоксифенил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (III), через хлорангидрид (V) и диазокетон (VI) синтезирован замещенный циклогексилэтиламин (X). Последний циклизацией с формальдегидом дает 7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидро-(5H)-2-бензазепин-5,1'-циклогексан (IIa), из которого получено N-метильное производное (IIб).

Библ. ссылок 6.

Производные изохинолина со спироциклоалканильным заместителем в гетероциклическом кольце I проявляют различную биологическую активность [1,2].

Однако в литературе имеется ограниченное число данных [3,4] относительно синтеза бензазепинспироциклоалкенов II, являющихся структурным гомологом I.

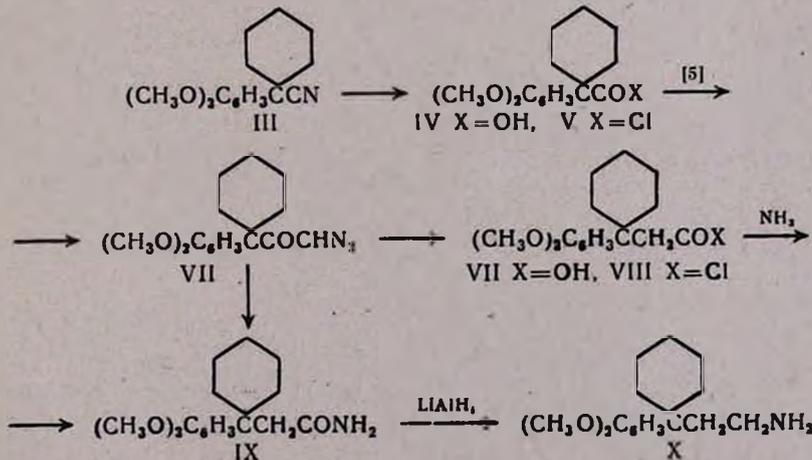


а) $R^1 = OCH_3, R^2 = R^3 = H$

б) $R^1 = OCH_3, R^2 = H, R^3 = CH_3$

IIa, б

Нами осуществлен синтез II на основе 2-[1-(3,4-диметоксифенил)циклогексан-1]этиламина (X), полученного по схеме



Циклизацией X по Пикте-Шпенглеру [6] выделен IIа и метилированием последнего получено N-метильное производное IIб. Следует отметить, что из двух приведенных в схеме путей синтеза IX более целесообразен путь, идущий непосредственно от diaзокетона, т. к. кислота VII получается с низким выходом.

Данные ИК спектров, анализа и ТСХ подтверждают строение и чистоту полученных веществ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на UR-20 в вазелиновом масле, ТСХ осуществлена на окиси алюминия II степени активности.

1-(3,4-Диметоксифенил)циклогексан-1-карбоновая кислота (IV). Смесь 18 г (0,08 моля) III и 12 г (0,2 моля) едкого кали в 100 мл этиленгликоля кипятят 6 час. Охлажденную массу выливают в 75 мл воды и экстрагируют 2 раза по 50 мл эфира. Смесь гликоля и воды подкисляют соляной кислотой, осадок отфильтровывают. Получают 10 г (51,7%) бесцветных кристаллов с т. пл. 118—119°. Найдено %: С 68,48; Н 7,62. $C_{15}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 68,16; Н 7,40.

Хлорангидрид 1-(3,4-диметоксифенил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (V). Смесь 10 г (0,04 моля) IV в 100 мл абс. бензола и 6 г (0,05 моля) хлористого тионила кипятят 5 час. После удаления растворителя остаток перегоняют. Получают 7 г (66,0%) хлорангидрида с т. кип. 203—205°/2 мм. Найдено %: Cl 12,09. $C_{15}H_{19}ClO_3$. Вычислено %: Cl 12,53.

Амид 1-(3,4-диметоксифенил)циклогексан-1-уксусной кислоты (IX). К раствору 6,3 г (0,12 моля) diaзометана в 100 мл эфира, охлажденному до 5°, при перемешивании и охлаждении добавляют 14 г (0,04 моля) хлорангидрида V в 50 мл эфира. Перемешивают 30 мин. при 0° и 3 часа при комнатной температуре. Получают 11,5 г diaзокетона VI.

К раствору 11,5 г (0,04 моля) diaзокетона VI в 30 мл диоксана прибавляют при 60—70° 50 мл водного аммиака и 10 мл 10% раствора азотно-кислого серебра. Смесь кипятят с обратным холодильником 2 часа. Охлаждают, прибавляют 50—60 мл воды и экстрагируют 2 раза по 30 мл бензола, экстракт высушивают над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Получают маслообразное вещество, кристаллизующееся при стоянии. После перекристаллизации из эфира получают 6,2 г (56,4%) амида IX с т. пл. 145—146°; R_f 0,53 (бензол—эфир, 3:1). Найдено %: С 68,73; Н 8,81; N 4,97. $C_{16}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 68,28; Н 8,35; N 5,05.

ИК спектр, cm^{-1} : 1625 ($N-C \begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array}$); 3400 ($-NH$).

1-(3,4-Диметоксифенил)циклогексан-1-уксусная кислота (VII). Раствор 4,8 г (0,016 моля) VI в 25 мл диоксана прибавляют по каплям при перемешивании к смеси 0,5 г окиси серебра и 1,3 г безводного углекислого натрия в 50 мл воды при 50—60°. После 1,5-часовой выдержки

при 80—90° и охлаждении фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой, отфильтровывают осадок. Получают 1,2 г (25,5%) кислоты с т. пл. 128—130°. Найдено %: С 69,15; Н 7,81. $C_{16}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 69,04; Н 7,96.

Хлорангидрид 1-(3,4-диметоксифенил)циклогексан-1-уксусной кислоты (VIII) получают аналогично хлорангидриду V. Выделяют вещество с выходом 75,6% и т. кип. 216—219°/1 мм. Найдено %: С 11,58. $C_{16}H_{21}ClO_3$. Вычислено %: С 11,94.

Амид 1-(3,4-диметоксифенил)циклогексан-1-уксусной кислоты (IX). Раствор 5,6 г (0,02 моля) VIII в 50 мл абс. бензола при 0° насыщают аммиаком. Отфильтровывают выпавшие кристаллы, промывают водой и сушат. Получают 4,8 г (85,7%) IX с т. пл. 145—146°, константы которого совпадают с константами IX, полученного вышеописанным способом.

1-(3,4-Диметоксифенил)циклогексан-1-этиламин (X). К 0,08 моля алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира при перемешивании прикапывают раствор 0,02 моля амида IX в 40 мл тетрагидрофурана. Смесь кипятят 16—18 час., охлаждают, разлагают 40—50 мл подщелоченной воды. Отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают бензолом, фильтрат сушат над едким кали. Отгоняют растворитель и получают 4,5 г (86,5%) X с т. кип. 173—175°/2 мм; R_f 0,57 (эфир). Найдено %: С 72,64; Н 9,24; N 5,01. $C_{16}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 72,96; Н 9,56; N 5,31. ИК спектр: 3380 cm^{-1} (—NH). Гидрохлорид гигроскопичен, т. пл. оксалата 85—86° (из спирта).

7,8-Диметокси-1,2,3,4-тетрагидроспиро-(5H)-2-бензазепин-5,1'-циклогексан (IIa). К 1,8 г (0,007 моля) X прибавляют по каплям 1 г 20% формалина. Смесь нагревают 1 час на водяной бане. Экстрагируют бензолом, промывают водой и отгоняют растворитель. Масло растворяют в 1,5 г 20% соляной кислоты и выпаривают доуха на водяной бане. Остаток растворяют в небольшом количестве воды, добавляют раствор едкого кали до сильно щелочной реакции, смесь экстрагируют эфиром. Растворитель отгоняют и получают 0,7 г (35,6%) амина с т. кип. 193—195°/2 мм; R_f 0,51 (эфир—бензол, 1:3). Найдено %: С 74,53; Н 9,37; N 5,19. $C_{17}H_{25}NO_2$. Вычислено %: С 74,14; Н 9,15; N 5,08. ИК спектр 3380 cm^{-1} — широкая полоса (ассоциированная NH). Гидрохлорид гигроскопичен, т. пл. оксалата 95—96° (из спирта).

N-Метил-7,8-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроспиро-(5H)-2-бензазепин-5,1'-циклогексан (IIb). К 1,5 г (0,005 моля) амина IIa, растворенного в 20 мл абс. эфира, добавляют 0,9 г (0,007 моля) йодистого метила и оставляют на 2 дня. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, растворяют в воде и подщелачивают 5% раствором едкого натра. Экстрагируют 2—3 раза по 50 мл эфира, высушивают над серноокислым натрием, отгоняют растворитель и продукт перегоняют в вакууме.

Получают 0,5 г (35,8%) вещества с т. кип. 200—201°/1 мм; R_f 0,49 (бензол—эфир, 3:1). Найдено %: С 74,38; Н 9,51; N 4,53. $C_{18}H_{27}NO_2$. Вычислено %: С 74,69; Н 9,40; N 4,83. В ИК спектре отсутствует полоса по-

глюшения NH. Гидрохлорид гигроскопичен, т. пл. оксалата 102—103° (из спирта).

ԲԵՆԶԱԶԵՊԻՆԱՍՊԻՐՈՑԻԿԼՈՂԵՔՍԱՆԱՑԻՆ ՍԻՍՏԵՄ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅԱՆ ՍԻՆԹԵԶԸ

Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ

Ելնելով 1-(3,4-դիմեթոքսիֆենիլ)ցիկլոհեքսան-1-կարբոնաթթվի նիտրիլից, V քլորանհիդրիդից և VI դիազոկետոնից սինթեզված է տեղակալված ցիկլոհեքսիլէթիլամին (X): Վերջինս ֆորմալդեհիդի հետ տվել է 6,7-դիմեթոքսի-1, 2, 3, 4-տետրահիդրոսպիրո (5H)-2-բենզազեպին-5,1'-ցիկլոհեքսան (IIa), որից և ստացված է նրա մեթիլ ածանցյալը (IIb):

SYNTHESIS OF BENZOSPIROCYCLOHEXANE

E. A. MARKARIAN and A. A. AGHEKIAN

An amide obtained from acid chloride through tozoketone was reduced to the amine which was then cyclized with formative to the corresponding cyclic amine. The transformations of the latter by methyl iodide was also studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 637.
2. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, Т. М. Мартиросян, Л. П. Соломина, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 1683.
3. T. Olshi, Lakyaki Zasshi, 85, 382 (1969); [С. А., 63, 5604 (1965)].
4. S. Uyeo, H. Shtrai, A. Koshiro, T. Lashiro, K. Kagel, Chem. Pharm. Bull., 14, 1033 (1966); [С. А., 66, 18661 (1967)].
- 5 P. Адамс, Орг. реакции, Изд. ИЛ М., 6, 198 (1953).
6. P. Адамс, Орг. реакции, Изд. ИЛ, М., 10, 69 (1953).

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXI. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С *транс*-1,4-ДИГАЛОГЕН-2-АЛКЕНАМИ

Г. Т. МАРТИРОСЯН и Н. Г. НОНЕЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

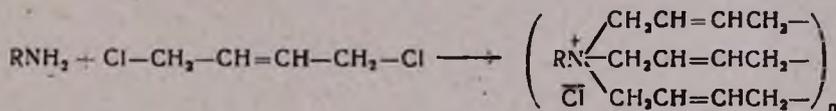
Поступило 20 VIII 1973

Установлено, что поликонденсация первичных ароматических аминов (анилин, *о*, *м*, *п*-толуидин, α и β -нафтиламин, *л*-анизидин, *л*-нитроанилин) с 1,4-дигалоген-2-алкенами (1,4-дибром-2-бутен); 1,4-дибром-2-метил-2-бутен; 1,4-дихлор-2-бутен; 1,4-дибром-2-хлор-2-бутен) в присутствии двойного мольного количества водной щелочи приводит к исключительному образованию линейно-растворимых алифатоароматических полиаминов, содержащих третичную аминогруппу и β,γ -кратные связи в главной полимерной цепи.

При применении в этой реакции аминифенолов в результате параллельно протекающих реакций *N*- и *O*-алкилирования получают сшитые полиамины.

Табл. 5, библиографические ссылки 2.

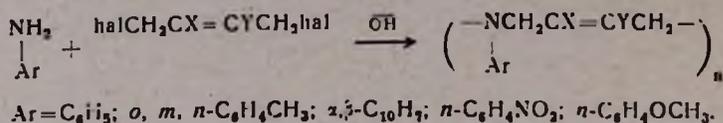
Известно, что при взаимодействии аммиака и первичных аминов с 1,4-дихлор-2-бутеном даже в большом избытке аминов ожидаемые диамины получаются с выходами до 20%. Основными продуктами реакции являются трехмерные нерастворимые полимеры [1].



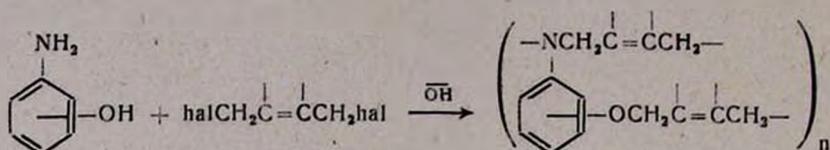
В случае аммиака сшитый полимер может получаться и без образования четвертичной аммониевой соли путем замещения всех трех атомов водорода.

Недавно нами было показано, что применение в этой реакции аминокислот (гликокол и β -аланин) приводит к почти исключительному образованию линейно-растворимых полиамфолитов [2].

Полагая, что образование линейных полиаминов будет иметь место и при использовании ароматических первичных аминов, с трудом образующих четвертичные аммониевые соли, мы изучили взаимодействие первичных ароматических аминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами в присутствии двойного мольного количества 10—50% водной щелочи. Оказалось, что в результате поликонденсации во всех случаях с высокими выходами получают линейные полиамины.



Из аминофенолов не удается получить растворимые полимеры. В результате параллельно протекающих реакций N- и O-алкилирования образуются сшитые полимеры трехмерной структуры:



На примерах поликонденсации первичных ароматических аминов с 1,4-дихлор-2-бутеном показано, что замена 10% щелочи 50% приводит к увеличению характеристической вязкости полиаминов.

Полученные алифатоароматические полиамины представляют собой светло-коричневые порошки, хорошо растворяющиеся в ряде органических растворителей.

Экспериментальная часть

Поликонденсация ариламинов с 1,4-дигалоген-2-алкенами. Смесь 0,1 моля первичного ароматического амина, 0,1 моля 1,4-дигалоген-2-алкена и 0,2 моля 10% или 50% раствора едкого натра (в случае аминофенолов щелочи берется 0,3 моля) перемешивалась при комнатной температуре 1 час, затем при 90° еще 3 часа. Конец реакции определялся титрованием. Полимер отделялся декантацией, промывался горячей водой и спиртом, затем очищался растворением в хлороформе или бензоле и осаждался из эфира.

Таблица 1

Полиамины на основе 1,4-дибром-2-метил-2-бутена

| Элементарное звено полимера | Выход, % | Т. пл., °С | N, % | | [η] в CHCl ₃ при 20°С |
|--|----------|------------|---------|-----------|----------------------------------|
| | | | найдено | вычислено | |
| N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ | 95,6 | 25—40 | 9,29 | 8,80 | 0,066 |
| N(C ₆ H ₄)CH _{3(o)} CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ | 76,4 | 40—55 | 8,28 | 8,09 | 0,044 |
| N(C ₆ H ₄ CH _{3(m)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ | 81,8 | 50—65 | 8,13 | 8,09 | 0,077 |
| N(C ₆ H ₄ CH _{3(p)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ | 94,8 | 30—48 | 8,59 | 8,09 | 0,073 |
| N(C ₁₀ H _{7(a)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ | 80,5 | 74—93 | 6,78 | 6,69 | 0,051 |
| N(C ₁₀ H _{7(β)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ | 81,5 | 110—135 | 6,46 | 6,69 | 0,050 |
| N(C ₆ H ₄ OCH _{3(p)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ | 93,6 | 59—100 | 7,58 | 7,41 | 0,090 |
| N(C ₆ H ₄ NO _{2(p)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂ | 93,0 | 110—140 | 14,29 | 13,72 | 0,092* |

* [η] определена в N-метилпирролидоне.

Характеристические вязкости полимеров определены модифицированным вискозиметром типа Уббелюде с висязчим уровнем при 20°.

Данные приведены в табл. 1—5.

Таблица 2

Полиамины на основе 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена

| Элементарное звено полимера | Выход, % | Т. пл., °С | N, % | | [η] в CHCl_3 при 20°С |
|--|----------|------------|---------|-----------|---------------------------------------|
| | | | найдено | вычислено | |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$ | 96,0 | 108—125 | 7,58 | 7,79 | 0,087 |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(o))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$ | 92,1 | 112—120 | 6,80 | 7,23 | 0,053 |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(m))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$ | 96,6 | 100—120 | 7,23 | 7,23 | 0,140 |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$ | 87,2 | 110—127 | 7,44 | 7,23 | 0,130 |
| $\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7(\alpha))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$ | 99,6 | 110—133 | 6,20 | 6,10 | 0,047 |
| $\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$ | 93,9 | 96—104 | 6,15 | 6,10 | 0,038 |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$ | 95,0 | 113—135 | 6,91 | 6,68 | 0,070 |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$ | 91,0 | 130—180 | 12,13 | 12,47 | 0,071* |

* [η] определена в N-метилпирролидоне.

Таблица 3

Полиамины на основе 1,4-дибром-2-бутена

| Элементарное звено полимера | Выход, % | Т. пл., °С | N, % | | [η] в CHCl_3 при 20°С |
|---|----------|------------|---------|-----------|---------------------------------------|
| | | | найдено | вычислено | |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 80,8 | 167—178 | 9,37 | 9,65 | 0,140** |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(o))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 94,3 | 135—150 | 8,31 | 8,80 | 0,096 |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(m))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 91,2 | 110—135 | 8,51 | 8,80 | 0,060 |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 95,2 | 155—161 | 8,30 | 8,80 | 0,089* |
| $\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7(\alpha))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 94,9 | 136—178 | 7,01 | 7,18 | 0,042* |
| $\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 95,1 | 119—142 | 6,51 | 7,18 | 0,062 |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 92,2 | 160—185 | 8,54 | 8,00 | 0,040*** |
| $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ | 99,9 | 100—135 | 14,21 | 14,73 | 0,084* |

* [η] определена в N-метилпирролидоне; ** [η]-в метаноле; *** [η]-в анилине.

Таблица 4

Полиаминны на основе 1,4-дихлор-2-бутена

| Элементарное звено полимера | Выход, % при 10% щелочи (при 50% щелочи) | Т. пл., °C при 10% щелочи (при 50% щелочи) | N, % | | [η] в CHCl ₃ при 20°C, 10%/о щелочи | [η] в CHCl ₃ при 20°C, 50%/о щелочи |
|----------------------------------|--|--|----------|-----------|--|--|
| | | | найденно | вычислено | | |
| $N(C_6H_5)CH_2CH=CHCH_2$ | 90,4 (89,7) | вязк. (70—80) | 9,12 | 9,65 | 0,043 | 0,073 |
| $N(C_6H_4CH_3(o))CH_2CH=CHCH_2$ | 83,0 (94,4) | вязк. (вязк.) | 8,50 | 8,8 | 0,049 | 0,055 |
| $N(C_6H_4CH_3(m))CH_2CH=CHCH_2$ | 92,5 (79,3) | вязк. (вязк.) | 9,4 | 8,8 | 0,047 | 0,085 |
| $N(C_6H_4CH_3(p))CH_2CH=CHCH_2$ | 89,7 (96,9) | 120—135 (144—154) | 8,84 | 8,8 | 0,049 | 0,073* |
| $N(C_{10}H_7(a))CH_2CH=CHCH_2$ | 100 (98,9) | 92—104 (102—121) | 7,53 | 7,18 | 0,04 | 0,063 |
| $N(C_{10}H_7(β))CH_2CH=CHCH_2$ | 100 (98,9) | 52—75 (105—120) | 7,65 | 7,18 | 0,04 | 0,055 |
| $N(C_6H_4OCH_3(p))CH_2CH=CHCH_2$ | 90,1 (82,2) | 108—121 (85—103) | 8,44 | 8,00 | 0,066 | 0,078 |
| $N(C_6H_4NO_2(m))CH_2CH=CHCH_2$ | 82,1 (100) | 115—138 (вязк.) | 14,23 | 14,73 | 0,26* | 0,095* |

* [η] определена в N-метилпирролидоне.

Таблица 5

Шшитые полимеры, полученные из *o*, *p*-аминофенолов и 1,4-дигалонд-2-алкенов

| Элементарное звено полимера | Исходный дигалонд | Выход, % | Т. пл., °C | N, % | |
|--|--------------------------|----------|------------|----------|-----------|
| | | | | найденно | вычислено |
| $NCH_2CH=C(CH_3)CH_2$  $OCH_2CH=C(CH_3)CH_2$ | $BrCH_2CH=C(CH_3)CH_2Br$ | 100 | >220 обуг. | 5,54 | 5,78 |
| $NCH_2CH=C(CH_3)CH_2$  $OCH_2CH=C(CH_3)CH_2$ | $BrCH_2CH=C(CH_3)CH_2Br$ | 97 | >200 обуг. | 6,29 | 5,78 |
| $NCH_2CH=CClCH_2$  $OCH_2CH=CClCH_2$ | $BrCH_2CH=CClCH_2Br$ | 83 | >250 обуг. | 4,74 | 4,94 |
| $NCH_2CH=CClCH_2$  $OCH_2CH=CClCH_2$ | $BrCH_2CH=CClCH_2Br$ | 71 | >190 обуг. | 4,42 | 4,94 |
| $NCH_2CH=CHCH_2$  $OCH_2CH=CHCH_2$ | $ClCH_2CH=CHCH_2Cl$ | 94 | >250 обуг. | 7,05 | 6,54 |

β,γ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXI. ԱՌԱՋՆԱՑԻՆ ԱՐՈՐԱՏԻՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԵՐԿԵԱ-1,4-ԴԻՀԱԼՈԳԵՆ-2-ԱԼԿԵՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ն. Գ. ՆՈՆԵԶՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ առաջնային արոմատիկ ամինների (անիլին, *o*, *m*, *p*-տոլուիդին, α - և β -նաֆտիլամին, *p*-անիզիդին, *p*-նիտրոանիլին) և 1,4-դիհալոգեն-2-ալկենների (1,4-դիքլոր- և 1,4-դիբրոմ-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2-մեթիլ-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2-քլոր-2-բուտեն) փոխներգործությունից, կրկնակի մոլային քանակությամբ ջրային հիմքի ներկայությամբ, առաջանում են բացառապես լուծելի պոլիամիններ: Ամինաֆենոլների դեպքում միաժամանակյա ընթացող N- և O-ալկիլման ռեակցիաների հետևանքով առաջանում են կարված պոլիմերներ:

THE SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF β,γ-UNSATURATED AMINES

XXI. THE POLYCONDENSATION OF PRIMARY AROMATIC AMINES AND *trans*-1,4-DIHALOGEN-2-ALKENES

G. T. MARTIROSSIAN and N. G. NONEZIAN

It has been shown that the interaction of primary amines (aniline, *o*-, *m*-, *p*-toluidines, α,β -naphthylamines, *p*-anizidine, *p*-nitroaniline) and 1,4-dihalogenalkenes-2 and (1,4-dichloro and 1,4-dibromo-butene-2, 1,4-dibromo-2-chlorobutene-2, 1,4-dibromo-2-methylbutene-2) in the aqueous alkaline solutions produce exclusively soluble aliphato-aromatic polyamines. It has been observed that when aminophenols are used cross-linked polymers are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *P. Хувинк, А. Ставерман*, Химия и технология полимеров, Изд. „Химия“, М.-Л., 1965, стр. 83; *L. A. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi*, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).
2. *Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Нонезян*, Арм хям. ж., 27, (1974).

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ ГЛИКОЛЕЙ

Л. А. АКОПЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

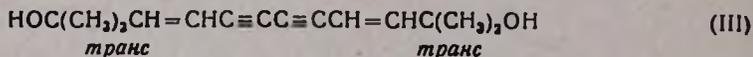
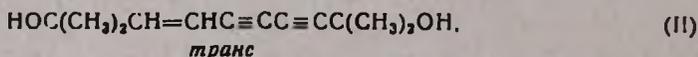
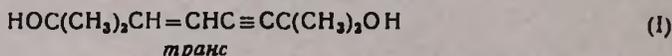
Поступило 28 IX 1973

Синтезированы и охарактеризованы полиуретаны на основе полиненасыщенных гликолей I—III и гексаметилен- и толуилендиизоцианатов. Показано, что в начальной стадии полимеризации более активны несимметричные гликоли I и II, а при более глубоких превращениях—симметричный диол III.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3

Полиуретаны с ацетиленовыми группировками в элементарном звене характеризуются высокой температурой размягчения, а также ценным свойством переходить в нерастворимое состояние при термической обработке или под действием различных инициаторов [1]. В литературе имеется указание о том, что некоторые ацетиленовые полиуретаны используются в качестве горючего-связывающего для ракетного топлива [2].

Представлялось интересным изучить синтез и свойства полиуретанов на основе описанных нами ранее полиненасыщенных гликолей [3].



В качестве диизоцианатов использовали гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) и толуилендиизоцианат (ТДИ). Милрационную сополимеризацию эквимольных количеств гликоля и диизоцианата (суммарное количество 1 г) проводили в диметилформамидном (1 мл) растворе в эвакуированных ампулах. Полимеры выделяли осаждением из реакционной смеси водой, очищали повторным осаждением из диметилформамидного раствора эфиром. Температуры размягчения полиуретанов на основе указанных гликолей и ТДИ лежат в интервале 160—200° (табл.).

В ИК спектрах синтезированных полиуретанов имеются следующие частоты поглощения: 970—960 (*транс* СН=СН), 1160—1140 (С—О—С).

1620—1610 (сопряж. C=C), 1710—1690 (уретановый C=O), 2230—2215 (—C=C—), 3300—3250 см^{-1} (уретановый —NH), а полуретанов на основе ТДИ — 1590, 1500, 1460 см^{-1} (>C=C< в ароматике).

Таблица

| Гли-коль | Диизо-цианат | Т-ра реакции, °С | Продол-жительн. реакции, час | Выход полимера, % | $[\eta]$ в ДМФ при 20° | Т-ра размягч., °С | N, % | |
|----------|--------------|------------------|------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------|----------|------------|
| | | | | | | | най-дено | вычис-лено |
| I | ГМДИ | 130 | 5 | 63,0 | 0,15 | 105—115 | 8,31 | 8,33 |
| I | ГМДИ | 130 | 10 | 78,8 | 0,19 | 106—118 | 8,51 | 8,33 |
| I | ГМДИ | 130 | 15 | 84,5 | 0,19 | 112—123 | 8,34 | 8,33 |
| I | ГМДИ | 150 | 5 | нерастворимый | | — | — | — |
| I | ТДИ | 20 | 96 | 77,9 | 0,13 | 185—197 | 8,08 | 8,18 |
| I | ТДИ | 80 | 3 | 78,1 | 0,14 | 193—215 | 8,21 | 9,18 |
| II | ГМДИ | 130 | 5 | нерастворимый | | — | — | — |
| II | ГМДИ | 100 | 10 | следи полимера | | — | — | — |
| II | ТДИ | 20 | 96 | 64,0 | 0,09 | 163—175 | 7,43 | 7,42 |
| II | ТДИ | 80 | 3 | 65,0 | 0,10 | 174—182 | 7,54 | 7,42 |
| III | ГМДИ | 100 | 6 | 50,5 | 0,12 | 108—121 | 7,15 | 7,25 |
| III | ГМДИ | 130 | 5 | нерастворимый | | — | — | — |
| III | ТДИ | 20 | 168 | 93,5 | 0,11 | 160—175 | 7,31 | 7,13 |

Все описанные полиуретаны растворимы в диметилформамиде и тетрагидрофуране. При нагревании в присутствии радикальных инициаторов они переходят в нерастворимое и неплавкое состояние. Следует отметить, что структурирование в некоторых случаях, в зависимости от условий реакции, в частности при повышенной температуре, имеет место уже в процессе полимеризации.

Для сравнения относительной реакционной способности гликолей дилатометрическим методом в одинаковых условиях изучена митрационная сополимеризация с ТДИ. Как видно из рисунка, в начальной стадии более активны несимметричные гликоли I и II, а при более глубоких превращениях — симметричный диол III. Этот факт можно объяснить структурной неравноценностью и различной подвижностью гидроксильных водородов в несимметричных гликолях. В пользу такого предположения говорит также более равномерный ход кривой, описывающей полимеризацию симметричного диола, и переломы в кривых полимеризации несимметричных гликолей.

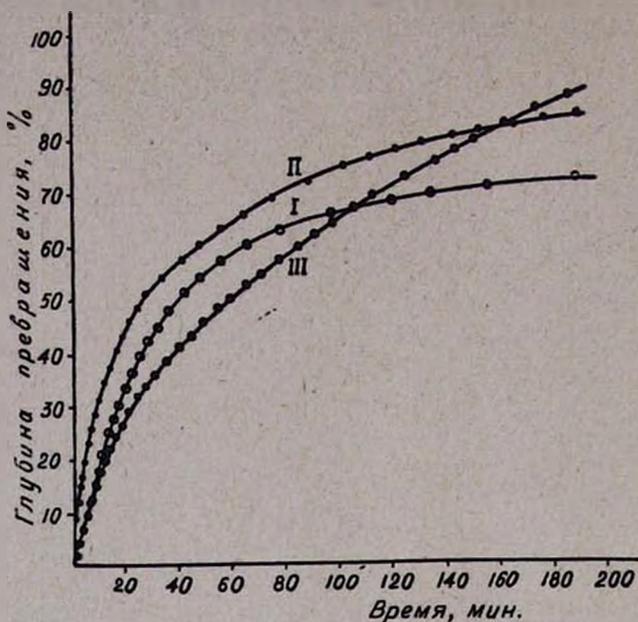


Рис. Кинетика миграционной сополимеризации гликолей I—III с ТДИ при 80°, концентрация мономеров 1 моль/л.

ՊՈԼՒՌԻԲՏԱՆՆԵՐ ԲԱԶՄԱԶՉԱԳԵՑԱԾ ԳԼԻԿՈԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ՀԱՎՈՐՑԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Նախկինում նկարագրված I և III բազմաչհագեցած պլիկոլների և հերսս-մեթիլեն- ու տոլուիլենդիզոցիանատների հիման վրա սինթեզված և բնութագրված են մի շարք նոր պոլիուրետաններ: Ցույց է տրված, որ պոլիմերացման սկզբնական փուլում ավելի ակտիվ են I և II ոչ սիմետրիկ գլիկոլները, իսկ ավելի խորը փոխարկումների դեպքում՝ III սիմետրիկ դիոլը:

POLYURETANS ON THE BASES OF POLYUNSATURATED GLYCOLES

L. A. HAKOPIAN, S. G. GRIGORIAN and S. G. MATSOYAN

On the bases of polyunsaturated glycols polyuretans have been prepared. It has been shown that in the starting stage of the polymerization nonsymmetrical glycols were more active then the symmetrical ones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. B. Slezak, J. P. Stalling, D. H. Wagner, J. H. Woltz, J. Org. Chem., 26, 3137 (1961); G. Wegner, Makr. Chem., 134, 219 (1970).
2. Т. Кацухару, Т. Коки, Я. Тадатака, J. Ind. Explos. Soc. Jap., 31, 6 (1970); [РЖХим, 24С246 (1970)].
3. З. Л. Акопян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 9, 2233 (1973).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 542.965

НЕКОТОРЫЕ РАСЧЕТЫ АППАРАТОВ СО ВЗВЕШЕННЫМ
 СЛОЕМ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ

А. Г. МИРЗАХАНЯН и Р. Е. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1973

На основании исследованного ранее [4] аддитивного расширения полидисперсных частиц предложен метод расчета реакторов и массообменных аппаратов, работающих со взвешенным слоем. На конкретном примере определены параметры аппарата для $F = \text{const}$ и $\varphi = \text{const}$. Во втором случае поперечное сечение аппарата F закономерно растет по высоте, а его высота H по сравнению с первым случаем значительно уменьшается, сокращается также необходимый объем аппарата и растет его надежность в работе.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В химической и других областях промышленности все большее распространение получают процессы, осуществляемые в псевдооживленном слое твердых частиц, в частности катализаторов [1,2]. К ним можно отнести реакторные, а также массообменные (экстракция и др.) процессы. В связи с этим возникает необходимость расчета соответствующих аппаратов и конструкций, зависящего от гидродинамики взвешенного (псевдооживленного) слоя, т. е. от поведения частиц в аппарате при определенном потоке жидкости.

Вопросы гидродинамики псевдооживления монодисперсных твердых частиц в потоке жидкости решены достаточно полно. Однако на практике встречаются исключительно полидисперсные частицы с произвольным распределением размеров частиц. Гидродинамика таких систем изучена недостаточно, а в некоторых исследованиях обнаруживается противоречие с действительностью [3].

В настоящем сообщении на основании полученных нами закономерностей псевдооживления полидисперсных частиц дается методика расчета указанных выше аппаратов, работающих с псевдооживленным слоем.

В основу наших расчетов поставлен принцип аддитивности расширения полидисперсной смеси: каждая ситовая фракция (каждый размер частиц) расширяется и создает свою концентрацию φ независимо от присутствия в среде других частиц. Иначе говоря, полидисперсная

смесь при расширении полностью сепарруется по величине частиц. Это нами наблюдалось визуально, подтверждено измерениями и расчетами [4].

Если колонку заполнить полидисперсной смесью однородных твердых частиц и привести их в псевдооживленное состояние, то через определенное время произойдет сепарация частиц. Концентрация также будет различной по высоте колонки.

Задача заключается в определении высоты слоя взвеси и поверхности контакта фаз (суммарная поверхность частиц) при заданном количестве и известном распределении диаметров частиц, когда массообмен и химическое взаимодействие частиц и среды отсутствуют.

Высота элементарного слоя взвеси, где диаметр частиц составляет δ , а концентрация φ , определяется уравнением

$$dh = \frac{dg}{\rho F \varphi}, \quad (1)$$

где dg — количество частиц, F — сечение колонны, ρ — плотность частиц (постоянная для всех размеров).

Уравнение (1) можно интегрировать для всех случаев: 1) $F = \text{const}$ для цилиндрического аппарата; 2) $\varphi = \text{const}$ для аппарата переменного сечения.

На конкретном примере полидисперсной смеси кварцевого песка изложим методику расчета колонны для указанных двух вариантов. Кварцевый песок состоял из фракций: $-0,4+0,315$; $-0,315+0,25$; $-0,25+0,20$; $-0,2+0,16$; $-0,16+0,1$ мм ($\rho=2,64$ г/см³). Количество фракций по 1000 кг. Кривая распределения приведена на рис. 1.

Для расчетов нужно выбрать скорость оживающей жидкости. Она должна быть такой, чтобы крупнейшие частицы перешли во взвесь, а наименьшие частицы не уносились потоком жидкости. Иногда это условие для цилиндрических аппаратов не удается соблюдать. В нашей смеси крупнейшие частицы ($\delta=400$ м) переходят во взвесь и при скорости $U=0,55$ см/сек создают высокую, вполне подвижную концентрацию $\varphi=0,43$. Эта скорость нами принята в основу дальнейших вычислений.

Вариант I. $F = \text{const}$. Тогда

$$H = \frac{1}{\rho F} \int \frac{dg}{\varphi} \quad (2)$$

Интеграл уравнения (2) решается графически (рис. 2). Для ясности укажем, что точки 2 и 3 на графике получены следующим образом. Точке 2 соответствует g (вес частиц), равный 2000 кг. Это означает, что в этой точке размер частиц $\delta=0,25$ мм (подсчет начинается с крупной фракции). Для однородных частиц такого диаметра (также частиц всех остальных диаметров) при заданной скорости (U) концентрация (φ) определяется из выражения [5,6]:

$$U = \frac{k\beta C_0}{\alpha^{1/n}} (1 - \alpha\varphi)^n \quad (3)$$

Для сферических частиц зависимость упрощается:

$$C = kC_0 (1 - \varphi)^n \quad (3')$$

В этих уравнениях U , C — скорость подачи жидкости или стесненного падения частиц, C_0 — скорость свободного падения частиц. Определение постоянных k , β , α , n также дается в [5, 6]. Отметим, что вместо зависимости (3) можно использовать кривые $U = f(\varphi)$, если такие имеются. Для точки 3 диаметр частиц будет $d = 0,2$ мм и т. д.

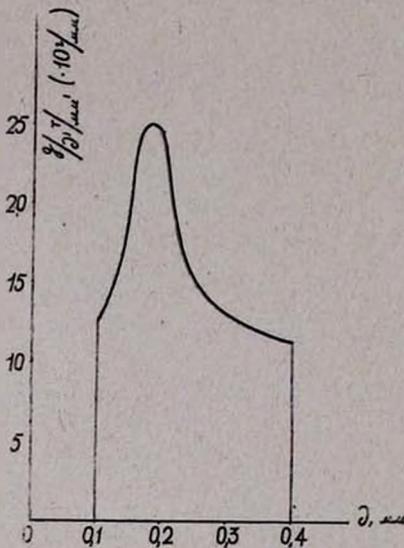


Рис. 1. Кривая распределения полидисперсной смеси кварцевого песка.

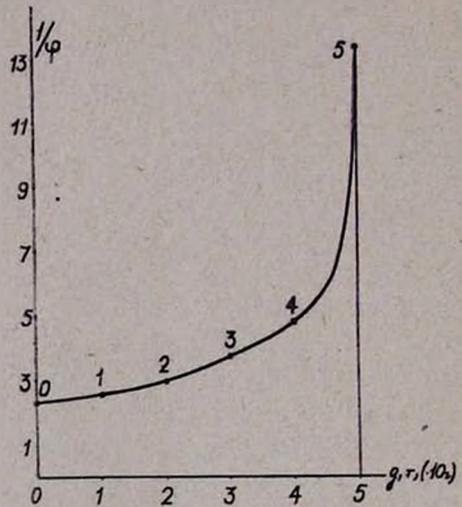


Рис. 2. Графическое решение интеграла уравнения (2).

Определяя значение φ , рассчитываем соответственно $\frac{1}{\varphi}$, служащие ординатами точек. Тем же способом получены остальные точки.

Вариант II. $\varphi = \text{const}$.

Принимаем $\varphi = 0,43$ по всей высоте колонны. В этом случае

$$H = \frac{1}{\rho\varphi} \int \frac{dg}{F} \quad (4)$$

Для поддержания постоянной концентрации в колонне, очевидно, сечение колонны F по высоте должно увеличиваться. Интеграл $\int \frac{dg}{F}$ также решается графически. Результат решения приведен на рис. 3. Построение точек делается аналогично рис. 2. Например, точки 2 и 3 получены следующим образом. Точке 2 соответствуют частицы диа-

метром $\delta = 0,25$ мм (вес $g = 2000$ кг). Пользуясь уравнением (3) находим, что для поддержания $\varphi = 0,43$ скорость жидкости должна быть $U = 0,28$ см/сек. Первоначальная скорость составляла $U_n = 0,55$ см/сек. Следовательно, F в этом сечении определится:

$$F = F_n \frac{U_n}{U} \quad (5)$$

Принимая $D_n = 0,5$ м ($F_n = 0,2$ м²), получим

$$F_1 = 0,2 \frac{0,55}{0,28} \approx 0,39 \text{ м}^2.$$

Для точки 3 (диаметр частиц $\delta = 0,2$ мм) получим

$$F_3 = 0,2 \frac{0,55}{0,163} \approx 0,67 \text{ м}^2.$$

Таким же образом строятся остальные точки.

Имея значение интеграла (поверхность под кривой) по уравнению (4) определится H .

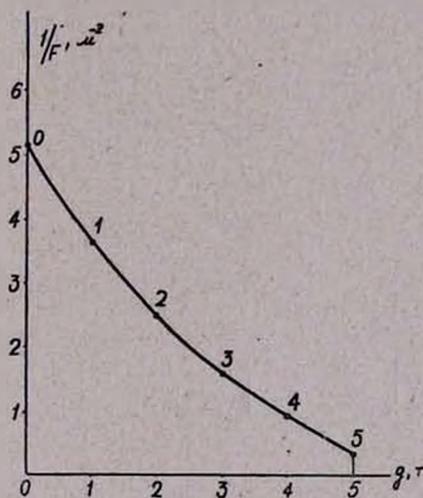


Рис. 3. Графическое решение интеграла уравнения (4).

Поверхность контакта фаз (общая поверхность частиц) для обоих вариантов рассчитывается по уравнению

$$ds = \frac{6dg}{\rho\delta} \quad (6)$$

или же

$$S = \frac{6}{\rho} \int \frac{dg}{\delta} \quad (7)$$

Частицы условно принимаются шарообразными. Интеграл $\int \frac{dg}{\partial}$ решается графически, аналогично рис. 2 и 3. Результаты приведенных расчетов обобщены в табл. 1. В табл. 2 приведены аналогичные расчеты с теми же фракциями песка, взятые по 10 г каждой фракции. Результаты расчетов проверены экспериментально на цилиндрической колонке диаметром 2,075 см. Как видно из табл. 2, отклонения в значениях H (расчетных и опытных) составляет 1,15% (21,8 и 21,55 см, соответственно).

Таблица 1

| Фракция, мм | Количество фракций, кг | Поверхность контакта S , м ² | Диам. част. в расч. точке, мм | Вариант I | | | Вариант II | | |
|-------------|------------------------|---|-------------------------------|------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| | | | | цилиндрич. труба | | | коническая труба | | |
| | | | | φ | h , м высота | V , м ³ объем | h , м высота | V , м ³ объем | F , м ² сечение |
| -0,4 +0,315 | 1000 | 6360 | 0,400 | 0,43 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,62 |
| -0,315+0,25 | 1000 | 8070 | 0,315 | 0,38 | 4,80 | 0,960 | 3,84 | 0,88 | 0,28 |
| -0,25 +0,2 | 1000 | 10100 | 0,250 | 0,34 | 5,38 | 1,076 | 2,74 | 0,88 | 0,39 |
| -0,20 +0,16 | 1000 | 12600 | 0,200 | 0,27 | 6,44 | 1,288 | 1,86 | 0,88 | 0,67 |
| -0,16+0,1 | 1000 | 17500 | 0,160 | 0,21 | 8,23 | 1,646 | 0,95 | 0,88 | 1,02 |
| | | | 0,100 | 0,075 | 12,85 | 2,57 | 0,61 | 0,88 | 2,80 |
| | 5000 | 54630 | | | 37,7 | 7,54 | 10,0 | 4,4 | — |

Таблица 2

| g , г | d , мм | S , см ² | Цилиндрическая колонка $D=2,075$ см, $U=0,55$ см/сек | | Колонка переменного сечения $\varphi=0,43$, $D_n=2,075$ см | | |
|---------|----------|-----------------------|---|----------|--|----------|----------|
| | | | φ | h , см | U , см/сек | D , см | h , см |
| 0 | 0,400 | 0 | 0,43 | 0 | 0,50 | 2,075 | 0 |
| 10 | 0,315 | 636 | 0,38 | 2,78 | 0,39 | 2,64 | 2,220 |
| 20 | 0,250 | 807 | 0,34 | 3,11 | 0,28 | 2,918 | 1,585 |
| 30 | 0,200 | 1010 | 0,27 | 3,72 | 0,16 | 3,80 | 1,051 |
| 40 | 0,160 | 1260 | 0,21 | 4,76 | 0,105 | 4,75 | 0,637 |
| 50 | 0,100 | 1750 | 0,076 | 7,43 | 0,039 | 7,83 | 0,532 |
| | | 5463 | | 21,8 | | | 6,025 |

Сравнение результатов расчетов по двум вариантам (табл. 1) показывает, что аппарат с переменным сечением (вар. II) имеет неоспоримые преимущества перед цилиндрическим (вар. I), а именно:

1. Требуемая высота колонны сильно уменьшается. Так, в нашем примере—от 37,7 до 10,0 м, т. е. в 3,77 раза. Отметим, что это соотноше-

ние может увеличиваться при большем содержании в смеси мелких частиц.

2. Объем аппарата уменьшается от 7,54 до 4,4 м³, т. е. в 1,72 раза. Это означает, что эффективность аппарата (уд. производительность) увеличивается в 1,72 раза.

ՊՈՒԼԻԴԻՍՊԵՐՍ ՊԻՆԴ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԿԱԽՎԱԾ ՇԵՐՏՈՎ ԱՇԽԱՏՈՂ
ԱՊԱՐԱՏՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՇՎԱՐԿ

Ա. Գ. ՄԻՐԶԱԿԽԱՆՅԱՆ և Ռ. Ե. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Նախկինում հետազոտված [4] պոլիդիսպերս մասնիկների ադիտիվ ընդարձակման հատկության հիման վրա առաջարկված է մեթոդ կախվածքի շերտով աշխատող ռեակտորների և մասսափոխանակման ապարատների հաշվման համար, Կոնկրետ օրինակի օգնությամբ որոշված են ապարատի պարամետրերը 1. $F = \text{const}$ և 2. $\varphi = \text{const}$ պայմանների դեպքում, Երկրորդ պայմանի մասնակ ապարատի F ընդլայնական կտրվածքն ըստ բարձրության աճում է որոշ օրինաչափությամբ, իսկ նրա H բարձրությունը, առաջինի հետ համեմատած, մեծ չափով նվազում է: Զգալիորեն կրճատվում է նաև ապարատի անհրաժեշտ ծավալը և մեծանում է նրա աշխատանքի հուսալիությունը:

CALCULATIONS OF PARAMETERS OF FLUIDIZED-BED
APPARATUS

A. G. MIRZAKHANIAN and R. Ye. HAKOPIAN

A method has been proposed for calculating the parameters of fluidized-bed reactors and mass-transfer apparatus.

Apparatus parameters have been calculated for two specific cases with the objective to increase operational reliability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Э. Азров, О. М. Тодес, Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем, Л., 1968.
2. Н. И. Гельперин, В. Е. Айнштейн, В. Б. Кваша, Основы техники псевдооживления, М., 1967.
3. Т. Оhtaе, J. Furukawa, J. Chem. Soc. (Japan) 56, № 10, 727 (1953).
4. А. Г. Мирзаханян, Р. Е. Аюлян, Н. С. Икарян, Сб. науч. тр. ЕрПИИ, Сер. Химия и хим. технология, 1974 (в печати).
5. А. М. Гаспарян, Н. С. Икарян, Изв. АН Арм. ССР, СТН, 15, № 2, 1962.
6. А. М. Гаспарян, Н. С. Икарян, ДАН Арм. ССР, 35, № 1, 1962.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.846+547.333.3

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЗОТА В АМИНАХ И
 ГИДРАЗИНАХ, СОДЕРЖАЩИХ N-МЕТИЛЬНЫЕ
 И N-ЭТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

А. А. АБРАМЯН, Р. А. МЕГРОЯН и М. А. КАЗАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 II 1972

Ранее нами был разработан метод определения азота [1], основанный на деструктивном разложении органического вещества окисью меди в присутствии $KMnO_4$, добавляемого непосредственно к навеске.

В продолжение исследований установлено, что этот метод может быть успешно применен к аминам и гидразинам, содержащим N-метильные и N-этильные группы. Определение азота в таких веществах классическим методом Дюма—Прегля обычно приводит к сильно завышенным результатам по азоту вследствие легкости образования при деструкции метана и этана.

Данные результатов анализов некоторых из веществ, обследованных нами, в сравнении с полученными при определении в них азота по методу Дюма—Прегля приведены в таблице. Таким образом, возможности

Таблица

| Вещество | По способу Дюма-Прегля | | | С прибавлением к навеске $KMnO_4$ | | |
|---|------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------|
| | навеска, мг | N, % | | навеска, мг | N, % | |
| | | най- дено | откло- нение (абс. %) | | най- дено | откло- нение (абс. %) |
| N,N-Диметил-N-(γ,γ -диметилаллил)- N-(α,α -диметилаллил)гидразин. % N=14,28 | 3,180 | 25,20 | +10,92 | 3,340 | 14,10 | -0,18 |
| | 3,080 | 18,00 | + 3,72 | 4,055 | 14,35 | +0,07 |
| 3-Диэтиламинометил-4-метил-4,5-ди- гидропиран % N=7,65 | 3,170 | 11,10 | + 3,45 | 3,130 | 7,45 | -0,20 |
| | 3,230 | 11,19 | + 3,54 | 3,390 | 7,81 | +0,16 |
| 1-Метилбензиламино-5-диметилами- нопентин-2 % N=12,16 | 3,240 | 15,20 | + 3,04 | 4,050 | 11,93 | -0,23 |
| | 3,675 | 15,51 | + 3,51 | 3,560 | 12,40 | +0,24 |
| Пикрат диметил(o-метилбензил)- амина % N=12,30 | 3,120 | 18,46 | + 6,16 | 5,690 | 12,36 | +0,06 |
| | 3,000 | 18,49 | + 6,19 | 3,150 | 12,15 | -0,15 |

ранее опубликованного нами метода определения азота с использованием KMnO_4 , значительно расширяются и преимущества его становятся еще более очевидными.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Абрамян, Л. Е. Погосян, Арм. хим. ж., 19, 188 (1966).

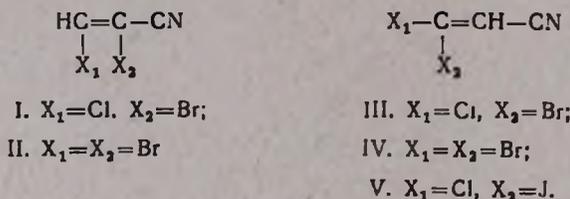
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ
 ДИГАЛОИДЗАМЕЩЕННЫХ АКРИЛОНИТРИЛОВ

Р. Г. МИРЗОЯН и А. Е. КАЛАЙДЖЯН

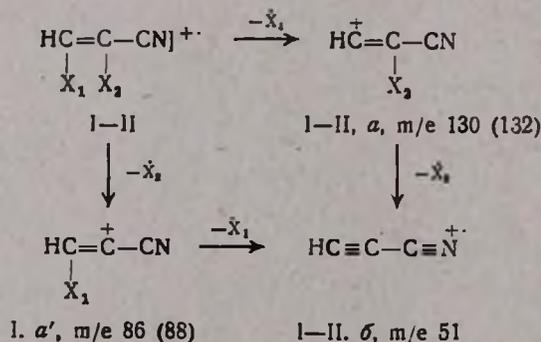
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 IV 1973

Метод осколочной масс-спектрометрии широко применяется для изучения изомерии, в частности, определения изомеров положения. Исходя из этого нами были сняты масс-спектры (прибор МХ-1303, энергия ионизации 50 эв, система ввода образца в ионный источник, $t^\circ = 30-40^\circ$) изомерных дигалоидзамещенных акрилонитрилов I—V (рис.) [1].



Масс-спектры α, β -дигалоидзамещенных акрилонитрилов (рис. а, б) достаточно просты. Наиболее интенсивные пики в спектрах соединений I—II принадлежат фрагментам, образующимся за счет последовательного элиминирования атомов галоидов из молекулярного иона.



Масс-спектры β, β -дигалоидзамещенных акрилонитрилов (рис. в—д) и α, β -изомеров заметно отличаются. Это вызвано тем, что на стадии элиминирования второго атома галоида параллельно протекает процесс

выброса нитрильной группы, чего нет при фрагментации α,β -дигалоидзамещенных акрилонитрилов.

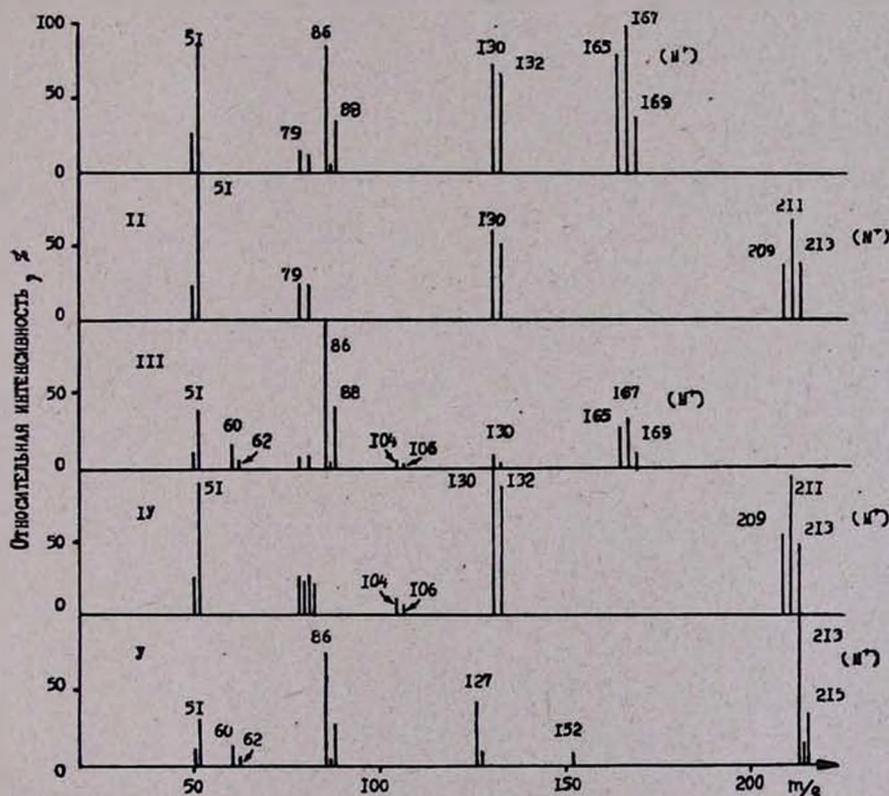
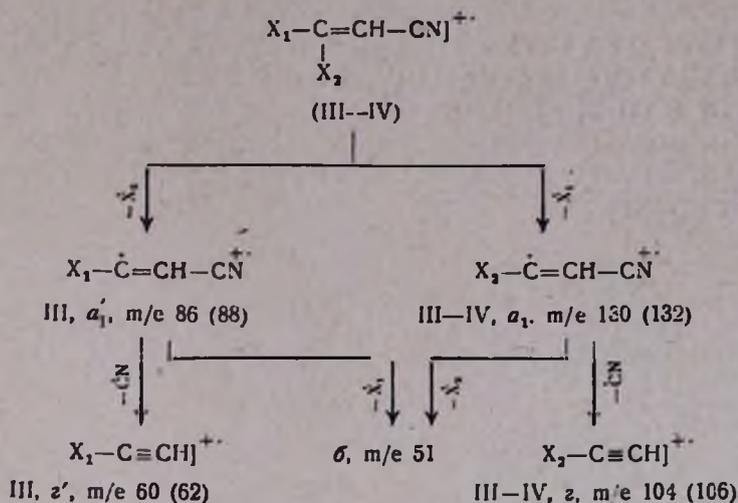


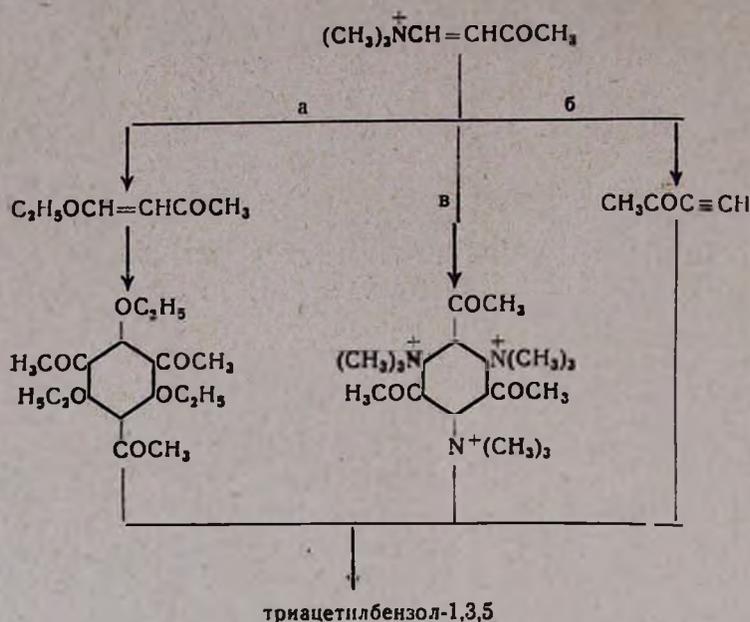
Рис.

В результате этого процесса в масс-спектрах β,β -дигалоидзамещенных акрилонитрилов III—V появляются достаточно интенсивные пики, отсутствующие в масс-спектрах α,β -дигалоидзамещенных акрилонитрилов. Это пики ионов с m/e 104 (106) (III, IV; рис. в, г), с m/e 60 (62) (III, V, рис. в, г) и пик иона с m/e 152 (V, рис. г).

Таким образом, наряду со сходством изученных нами масс-спектров изомерных дигалоидзамещенных акрилонитрилов имеются и существенные различия, что позволяет отличить эти изомеры масс-спектрометрическим методом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж. (в печати).



По схеме *а* триацетилбензол образуется в результате тримеризации продукта нуклеофильного замещения—алкоксивинилкетона, по *б*—в результате тримеризации продукта β -отщепления—метилэтинилкетона. Согласно же схеме *в*, первым актом реакции является тримеризация исходной четвертичной аммониевой соли, после чего уже следует расщепление. Против схемы *б* данные говорят о том, что фенилэтинилкетон не подвергается тримеризации при нагревании [2]. Специально поставленным опытом нами показано, что триацетилбензол не образуется из продукта нуклеофильного замещения. Таким образом, путь *а* также опадает и остается предположить, что образование триацетилбензола происходит через тримеризацию четвертичной аммониевой соли, т. е. по пути *в*.

Экспериментальная часть

Соли I и II получены по прописи [1]. Метил- β -хлорвинилкетон получен по прописи [3].

Расщепление хлористого диметилаллилбутен-1-он-3-иламмония (I) под действием спирта. К 6,2 г (0,032 моля) соли прибавлено 25 мл абс. этанола. Смесь оставлена при комнатной температуре в течение 6 суток. Спирт удален, выпавшие кристаллы тщательно промыты эфиром, эфирные вытяжки соединены, высушены и перегнаны. После 3-кратной перегонки получено 2,4 г (46,9%) 1-этокси-2-ацетпентадиена-1,4 с т. кип. 84—86°/3 мм; d_4^{20} 0,9337; n_D^{20} 1,4660; M_{RD} 45,68, вычислено 44,48. Найдено %: С 69,25; Н 8,32. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$. Вычислено %: С 70,12; Н 9,09. По данным ИК спектра, вещество содержит незамещенную винильную,

сопряженную карбонильную группы и эфирную группировку (1093, 1364, 1637 и 3080 см^{-1}).

Подщелочением кристаллов получено 0,0264 моля (82,5%) диметил-амина с т. пл. пикрата 157°, не дававшего депрессии т. пл. в смеси с известным образцом.

Расщепление хлористого триметилбутен-1-он-3-иламмония под действием этанола (II). Смесь 13 г (0,079 моля) соли и 54 мл абс. этанола кипятилась 6 час. Частичным удалением спирта, фильтрованием выпавших при этом кристаллов и их промывкой водой получено 1,3 г (24%) триацетилбензола с т. пл. 161—162°, не дававшего депрессии т. пл. в смеси с известным образцом. Экстрагированием эфиров из фильтрата получено 1,9 г (13,9%) диэтилацетата бутанон-3-оля [4] с т. кип. 72—73°/10 мм. По данным ИК спектра, вещество содержит C—O—C и карбонильную группировку (1140—1148 и 1710 см^{-1}).

Подщелочением фильтрата получено 0,072 моля (91%) триметил-амина с т. пл. пикрата 216°, не дававшего депрессии т. пл. в смеси с известным образцом.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, М. Ж. Овакимян, Р. Б. Минасян, Арм. хим. ж., 22, 23 (1969).
2. J. Gasselck, G. Schmidt, L. Beress, H. Schenk, Tetrahedron Letters, 1968, 331.
3. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ХН, 1950, 350.
4. Suggasawa, Ban, Mochizuki, J. Pharm. Soc. Japan, 69, 84 (1949).

УДК 547.1+547.677.6+683.6

СТЕРЕОМЕРНЫЕ 3-АМИНО-1,2,3,4,4а,9,10,10а-ОКТАГИДРО-
ФЕНАНТРЕНЫ И 3-АМИНО-(9Н)-1,2,3,4,4а,9а-
ГЕКСАГИДРОФЛУОРЕНЫ

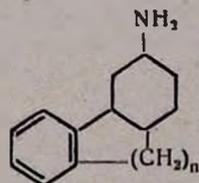
А. П. БОЯХЧЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

Поступило 16 VII 1973

Аминосоединения фенантренового и флуоренового строения обладают интересными фармакологическими свойствами. В литературе имеются данные о фармакологических свойствах аминосоединений этих рядов с аминогруппой в боковой цепи [1—3], менее изучены соединения с аминогруппой, непосредственно связанной с кольцом. Мосеттиг и Бургер синтезировали анальгетически активные аминоспирты фенантренового ряда [4]. Ароматические амины такого строения проявляют некоторую канцерогенность [5—8]. С целью получения нового экспериментального материала по этому вопросу был осуществлен синтез стереомерных 3-амино-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантронов (Iа, Iа) и 3-амино-(9Н)-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуоренов (Iб, Iб). Исходными веществами служили описанные ранее оксимы стереомерных 3-кето-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантронов (IIIа, IVа) [9,10] и 3-кето-(9Н)-1,2,3,4,4а,9а-гексагидрофлуоренов (IIIб, IVб) [11], которые восстанавливались алюмогидридом лития в эфире. Восстановление оксимов производных циклогексанона алюмогидридом лития обычно приводило к образованию экваториальных эпимеров, если восстанавливаемая группа пространственно не затруднена [12].

Таблица



| n | В/С со- членение | Выход, % | Т. кип., °С/мм | R _f | 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., °С | Сl, % | |
| | | | | | С | Н | Н | С | Н | Н | | най д е н о | в ы ч и с л е н о |
| 1 | <i>цис</i> | 87 | 168—170/2 | 0,49 | 80,12 | 9,17 | 7,67 | 80,21 | 9,09 | 7,48 | 188 | 16,14 | 15,88 |
| | <i>транс</i> | 85 | 160—161/2 | 0,41 | 80,56 | 8,98 | 7,30 | | | | 195 | 16,03 | |
| 3 | <i>цис</i> | 80 | 175—177,3 | 0,47 | 83,80 | 9,27 | 6,80 | 83,58 | 9,45 | 6,96 | 208 | 14,92 | 14,95 |
| | <i>транс</i> | 83 | 163—165/2 | 0,36 | 83,32 | 9,70 | 6,83 | | | | 217 | 14,85 | |

* Окись алюминия, гептан—ацетон—спирт, 30 : 3 : 1.

Экспериментальная часть

Восстановление оксимов III (а и б) и IV (а и б) алюмогидридом лития. К раствору 0,02 моля алюмогидрида лития в 30 мл абс. эфира постепенно прибавлялся раствор 0,01 моля оксима в 20 мл диоксана, 20 мл анизолы и 20 мл абс. эфира. Смесь кипятилась 12 час., затем разлагалась водой. Масло, оставшееся после обычной обработки, перегонялось в вакууме. Выходы, т. кип., значения R_f , а также данные анализа приведены в таблице.

Восстановление оксимов V (а и б) натрием в бутиловом спирте. К кипящему раствору 0,01 моля оксима в 100 мл абс. бутилового спирта постепенно прибавлялось 0,3 г-ат натрия. Смесь нагревалась 2 часа при температуре бани 150°. Затем бутиловый спирт отгонялся с водяным паром, остаток обрабатывался эфиром. Масло, оставшееся после отгонки растворителя, перегонялось в вакууме.

транс-3-Амино-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрен (IIa). Выход 67%, т. кип. 165—166°/2 мм, R_f 0,36 (та же система), т. пл. гидрохлорида 215—217°, не дает депрессии с описанным выше образцом (табл.).

транс-3-Амино-(9H)-1,2,3,3,4а,9а-гексагидрофлуорен (IIб). Выход 69%, т. кип. 159—160°/2 мм, R_f 0,41, т. пл. гидрохлорида 195° (плавится без депрессии).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Burger, E. Mosettig, J. Am. Chem. Soc., 58, 1570 (1936).
2. A. Burger, J. Am. Chem. Soc., 60, 1533 (1938).
3. Chi-Yu Chu, Chin Chang, Hua Hsueh Hsueh Pao, 31, 211 (1965); [C. A., 65, 16273 (1965)].
4. E. Mosettig, A. Burger, J. Am. Chem. Soc., 57, 2189 (1955).
5. L. Joseph, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 41, 334 (1939); [C. A., 53, 8284 (1939)].
6. J. Letter, J. L. Hartwell, J. S. Kahler, J. Kline, M. J. Shear, J. Natl. Cancer Inst., 14, 365 (1953); [C. A., 48, 887 (1954)].
7. E. K. Welsburger, J. H. Adv. in cancer research., 5, 33 (1958).
8. H. Dannerberg, Z. Krebsforsch., 63, 1026 (1960); [C. A., 54, 21428 (1960)].
9. А. П. Бояхчян, Л. Л. Оганесян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 24, 1000 (1971).
10. А. П. Бояхчян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 26, 44 (1973).
11. А. П. Бояхчян, Л. Л. Оганесян, Г. Т. Татевосян, ХГС, (в печати).
12. D. H. R. Barton, L. Holness, J. Chem. Soc., 1952, 78.
13. А. П. Бояхчян, Л. В. Хажакян, К. С. Лусарарян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., (в печати).
14. W. Huckel, E. Frank, Lieb. Ann., 447, 137 (1930).
15. D. H. R. Barton, J. Chem. Soc., 1953, 1027.

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմբիա

Պետրոսյան Ռ. Ա., Բաղդասարյան Ռ. Վ., Օրդուխանյան Կ. Ա. — *Հակասութ-
դանտ + լուսաստաբիլիդատոր խառնուրդի ազդեցութիւնը պոլիբլորա-
պրենի ֆոտոքրիզացմամբ քայքայման սրբցեօի վրա* 633

Ս.ճօրգանակամբ և անալիթիկ բիմբիա

Գոյկչլան Ս. Ղ., Կոստանյան Կ. Ա., Շևյակով Ա. Մ., Տարլակով Յու. Պ. — *PbO—
Al₂O₃—GeO₂ սիտեմի ապակիների իկ սոյեկտրների ուսումնասիրութիւնն* 641
Աբրահամյան Ա. Ա., Մեղրոյան Հ. Ա., Թեոսյան Ա. Ս. — *Հալոգենների միկրոտրո-
լուում օրգանական միացութիւններում* 640

Օրգանակամբ բիմբիա

Բաղանյան Շ. Հ., Սարգսյան Մ. Ս. — *Չհագեցած միացութիւնների ուսակցիաները
XIV. Վինիլացետիլենային հալոգենիդների և եթերների կիրառումը կումու-
լացված կրկնակի կապեր պարունակող ածխաջրածինների սինթեզի համար* 631

Բաղանյան Շ. Հ., Սարգսյան Մ. Ս. — *Չհագեցած միացութիւնների ուսակցիաները
XVII. Վինիլպրոպարգիլկարբիտիլների մի քանի փոխարկումների մասին* 638
Կուրդիլիյան Կ. Ա., Կարապետյան Ռ. Գ., Զուխաջյան Գ. Ա. — *Ացետիլենի և նրա
ածանցյալների հալոգենացումը երկարժեք պղնձի հալոգենիդներով* . . . 661

Կալայոյան Ա. Ս., Կուրդիլիյան Կ. Ա., Զուխաջյան Գ. Ա. — *Ակրիլոնիտրիլի հալո-
գեն ածանցյալները* 668

Աղբալյան Ս. Գ., Գսլոյան Գ. Ա., Գրիգորյան Գ. Վ. — *Ն-Արոլլակրիլաթիւններին
պիրրոլի ածանցյալների նուկլեոֆիլ միացման ուսակցիան* 673

Շահնագարյան Գ. Մ. — *Մոլեկուլային վերախմբավորումները, XIII. Մոդիֆիկաց-
ված ուետրպինակոլիլենային վերախմբավորում արհհալոգենմեթիլաբիլկար-
բիտիլների շարքում* 677

Խաչատրյան Ռ. Հ., Թարգումյան Ա. Մ., Հովակիմյան Մ. Ժ., Իննիկյան Մ. Հ. — *Եր-
րորդային ֆոսֆիտների և մի շարք նյւնհագեցած խումբ սպարունակող
հալոգենիդների փոխազդեցութիւնն մասին* 682

Մարգարյան Է. Ա., Աղեկյան Ա. Ա. — *Բենզազետիլենսպիրոցիկոնհրասանային սիս-
տեմ պարունակող միացութիւնն սինթեզը* 687

Մարտիրոսյան Գ. Թ., Նսնեզյան Ն. Գ. — *Նյւնհագեցած ամինների սինթեզ և
փոխարկումները, XXI. Աուսջնային արումատիկ ամինների և տրանս-2,4-
դիհալոգեն-2-ակենների պոլիկոնդրեսումը* 691

Հակոբյան Լ. Ա., Գրիգորյան Ս. Գ., Մացոյան Ս. Գ. — *Պոլլուրետաններ րազմա-
չհագեցած գլիկոլների հիման վրա* 696

Քիմիական սեխնուղգիտ

Միրզախանյան Ա. Գ., Հակոբյան Ռ. Ս. — *Պոլլիդիսպերս պինդ մասնիկների կախ-
ված շերտով աշխատող ապարատների մի քանի հաշվարկ* 700

Կարն հաղորդումներ

Աբրահամյան Ա. Ա., Մեղրոյան Հ. Ա., Ղազարյան Մ. Ա. — *N-Մեթիլ և N-էթիլ
խմբեր պարունակող օրգանական միացութիւններում ալիբի որոշում* . . 708

Միրզոյան Ռ. Հ., Կալայոյան Ա. Ս. — *Դինալոգենտեղակալված իզոմեր ակրիլո-
նիտրիլների մասս-սպեկտրաչափական որոշում* 708

Հովակիմյան Մ. Ժ., Իննիկյան Մ. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — *Մպիրտի ազդեցութիւնմբ
նյւնհագեցած պրոպիլային խմբավորում պարունակող շրբորդային ամոնիումային
աղբի ճեղքում* 711

Բոյախչլան Ա. Պ., **Քաղևոսյան Գ. Տ.** — *Ստերեոմեր 3-ամինա-1,2,3,4,4a,9,10,
10a-օքտահիդրոֆենանտրեններ և 3-ամինա-(9H)-1,2,3,4,4a,9a-հեքսա-
հիդրոֆլուորեններ* 714

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

| | |
|---|-----|
| <i>Петросян Р. А., Багдасарян Р. В., Орбуханян К. А.</i> — Действие смеси антиоксидант — светостабилизатор на процесс фотоокислительной деградации полихлоропрена | 635 |
|---|-----|

Неорганическая и аналитическая химия

| | |
|--|-----|
| <i>Гюкчян О. К., Костанян К. А., Шевяков А. М., Тарлаков Ю. П.</i> — ИК спектры стекол системы $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ | 641 |
| <i>Абрамян А. А., Мегроян Р. А., Тевосян А. С.</i> — Микроопределение галогенов в органических соединениях | 646 |

Органическая химия

| | |
|---|-----|
| <i>Бадянян Ш. О., Саргсян М. С.</i> — Реакции непредельных соединений. XIV. Применение хлорида и эфиров винилэтинилкарбинола в синтезе углеводородов с кумулированными кратными связями | 651 |
| <i>Бадянян Ш. О., Саргсян М. С.</i> — Реакции непредельных соединений. XVII. О некоторых превращениях винилпропаргилкарбинолов | 656 |
| <i>Кургинян К. А., Карапетян Р. Г., Чухаджян Г. А.</i> — Галогенирование ацетилен и его производных галогенидами $Cu(II)$ | 661 |
| <i>Кидайджян А. Е., Кургинян К. А., Чухаджян Г. А.</i> — Галондпроизводные акрилонитрила | 668 |
| <i>Агбалян С. Г., Галоян Г. А., Григорян Г. В.</i> — Нуклеофильное присоединение производных пиррола к β -ароидакриловым кислотам | 673 |
| <i>Шахназарян Г. М.</i> — Молекулярные перегруппировки. XIII. Модифицированная ретропинаколиновая перегруппировка в ряду тригалогенметиларилкарбинолов. Новый синтез α,β -трибром- и трихлорстиролов | 677 |
| <i>Хачатрян Р. А., Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — О взаимодействии третичных фосфинов с некоторыми β,γ -непредельными галогенидами | 682 |
| <i>Маркарян Э. А., Агемян А. А.</i> — Синтез бензазелинспироциклогексановой системы | 687 |
| <i>Мартиросян Г. Т., Нонезян Н. Г.</i> — Синтез и превращения β,γ -непредельных аминов. XXI. Поликонденсация ароматических аминов с транс-1,4-дигалоген-2-алкенами | 691 |
| <i>Акопян Л. А., Григорян С. Г., Мацюян С. Г.</i> — Полнуретаны на основе полиненасыщенных гликолей | 696 |

Химическая технология

| | |
|---|-----|
| <i>Мирзаханян А. Г., Акопян Р. Е.</i> — Некоторые расчеты аппаратов со взвешенным слоем полидисперсных твердых частиц | 700 |
|---|-----|

Краткие сообщения

| | |
|---|-----|
| <i>Абрамян А. А., Мегроян Р. А., Казарян М. А.</i> — К вопросу определения азота в аминах и гидразинах, содержащих N-метильные и N-этильные группы | 706 |
| <i>Мирзоян Р. Г., Калайджян А. Е.</i> — Масс-спектрометрическое определение изомерных дигалондзамещенных акрилонитрилов | 708 |
| <i>Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г., Бабаян А. Т.</i> — Расщепление четвертичных аммониевых солей, содержащих β -кетовинильную группировку, под действием спирта | 711 |
| <i>Бояхчян А. П., Тевосян Г. Т.</i> — Стереомерные 3-амино-1,2,3,4,4 α ,9,10,10 α -октагидрофенантроны и 3-амино(9H)-1,2,3,4,4 α ,9 α -гексагидрофлуорены | 714 |

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Petrosian R. A., Baghdassarian R. V., Ordukhanian K. A.* — The Effect of Antioxidant Light Stabiliser Mixture the Photooxidation Process of Polychloroprene 635

Inorganic and Analytical Chemistry

- Geokhjan O. K., Kostanian K. A., Shevtakov A. M., Tarlakov Yu. P.* — IR Spectra of $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ Glasses 641
- Abramian A. A., Meghroyan H. A., Tevosian A. S.* — The Microdetermination of Halogens in Organic Compounds 646

Organic Chemistry

- Badanian Sh. H., Sargstan M. S.* — The Reactions of Unsaturated Compounds. XIV. The Synthesis of Hydrocarbons with Cumulated Double Bonds on the Basis of Vinylacetylen Halides and Ethers 651
- Badunian Sh. H., Sargstan M. S.* — Reactions of Unsaturated Compounds. XVII. Some Transformations of Vinylpropargyl Carbinols 656
- Kurghinian K. A., Karapetian R. G., Chukhajian G. A.* — Halogenation of Acetylene and its Derivatives with Copper(II) Halides 661
- Kalajjian A. E., Kurghinian K. A., Chukhajian G. A.* — Halogen Derivatives of Acrylonitrile 668
- Aghballian S. G., Galoyan G. A., Grigorian G. W.* — Nucleophilic Addition Reactions of Pyrrole Derivatives with β -Aroylacrylic Acids 673
- Shahnazarian G. M.* — Molecular Rearrangements. XIII. Modified Retro-pinacolonic Rearrangement of Trihalomethylarylcabinols 677
- Khachatryan R. H., Torgomian A. M., Hovakimian M. Sh., Injikian M. H.* — On the Interaction of Tertiary Phosphine with β,γ -Unsaturated Halogenides 682
- Markarian E. A., Aghekian A. A.* — Synthesis of Benzospirocyclohexane 687
- Martirosian G. T., Nonezian N. G.* — The Synthesis and Conversions of β,γ -Unsaturated Amines. XXI. The Polycondensation of Primary Aromatic Amines and *trans*-1,4-Dihalogen-2-alkenes 691
- Hakopian L. A., Grigorian S. G., Matsoyan S. G.* — Polyuretans on the Bases of Polyunsaturated Glycoles 696

Chemical Technology

- Mirzakhanian A. G., Hakopian R. Ye.* — Calculations of Parameters of Fluidized-bed Apparatus 700

Short Communications

- Abramian A. A., Meghroyan H. A., Kazarian M. A.* — On the Question of Nitrogen Determination in Hydrazines Containing N-Methyl and N-Ethyl Groups 706
- Mirzoyan R. H., Kalajjian A. E.* — Mass Spectrometric Determination of Isomeric Dihalogen Substituted, Acrylonitriles 708
- Hovakimian M. G., Injikian M. G., Babayan A. T.* — The Cleavage of Quaternary Ammonium Compounds Containing by the Action of β -Ketovinyl Group 711
- Boyachshian A. P., Tatevosian G. T.* — The Steriometres of 3-Amino-1,2,3,4,4a,9,10,10a-Octahydrophenantrenes and 3-Amino-(9H)-1,2,3,4,4a,9-Hexahydrofluorenes 714