

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Դ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո ւ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ա. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадакян (зам. глав. редактора).
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора).
М. Г. Манвелян, А. А. Мантян, Г. Т. Мартиросян, С. К. Пиренян,
В. М. Тараян, С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրութիւնն հասցին՝ Երևան-19, Բարեկամութիւն, 24դ, ֆեո. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ИЗУЧЕНИЕ СТАДИИ ЗАРОЖДЕНИЯ РАДИКАЛОВ
 ПРИ РАСПАДЕ АЛКИЛХЛОРИДОВ

К. Г. ГАЗАРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 II 1977

Изучена стадия зарождения цепи при термическом распаде 1,2-дихлорэтана, хлористого этила, *n*- и трет-бутилхлоридов. Измерены энергии активации распада.

Библ. ссылок 3.

Авторами настоящей работы ставилась цель изучить стадии зарождения цепей при термическом распаде 1,2-дихлорэтана, хлористого этила, *n*- и трет-бутилхлоридов.

Использован кинетический метод вымораживания радикалов в сочетании с ЭПР-спектрометром [1].

Экспериментальная часть

n- и трет-бутилхлориды синтезировались по методу, описанному в [2]. Интервал изучаемых температур при распаде нормального бутилхлорида 590—705°, трет-бутилхлорида—530—715°.

Опыты проводились по методике, описанной в [1], в смеси $C_4H_9Cl:10CO_2$ при общем давлении 0,15 тор. За 15—30 мин. эксперимента в узле вымораживания накапливались перекисные радикалы, получаемые из соответствующих алкильных радикалов по схеме



Радикал ClO_2 в условиях нашего эксперимента не регистрируется, поскольку известно, что время его жизни в газовой фазе при температурах выше комнатной ничтожно мало из-за малой энергии связи $Cl-O_2$ [3].

Воспроизводимые результаты достигались многодневной обработкой реактора реакцией. Следует отметить, что в свежеработанных реакторах интенсивность сигнала ЭПР перекисных радикалов в 5—10 раз выше, чем в стабилизированных условиях. После многократных экспериментов поверхность реактора покрывалась пленкой серого цвета, которая не удалялась даже откачкой, согрева-

нием и продуванием N_2 . Пленка смывалась лишь горячим концентрированным раствором КОН.

В условиях линейного роста концентрации радикалов от времени эксперимента изучены кинетические закономерности накопления радикалов при распаде всех вышеуказанных соединений для каждой из исследуемых температур.

Построены температурные зависимости выхода радикалов в координатах Аррениуса и из наклонов прямых найдены эффективные энергии активации зарождения цепей в реакциях распада соответствующих алкилхлоридов. Эффективные энергии активации, измеренные из наклонов прямых, равны для *n*-бутилхлорида 55 ккал/моль, а трет-бутилхлорида—51 ккал/моль. С учетом энергии активации гибели перекисных радикалов на поверхности реактора имеем E_{act} , равную 67 и 63 ккал/моль для *n*- и трет-бутилхлоридов, соответственно, что близко к энергиям разрыва C—Cl связи в этих соединениях. E_{act} гетерогенной составляющей оказалась равной 15 ккал/моль.

В случае распада дихлорэтана нами было получено значение эффективной энергии активации, равное 19 ккал/моль в температурном интервале 580—700°. Такое значение энергии активации, по-видимому, связано с гетерогенным зарождением, что подтверждается большей трудностью получения воспроизводимых результатов при распаде дихлорэтана, чем бутилхлоридов.

Распад этилхлорида изучался в интервале температур 600—730°. Выявлены две температурные области зарождения. В интервале температур 600—700° полученное значение эффективной энергии активации оказалось равным 27 ккал/моль. С 700° радикалы начинают генерироваться и в объеме, поскольку значение эффективной энергии активации возрастает до 61 ккал/моль, что с учетом гибели радикалов близко к энергии разрыва связи C_2H_5-Cl . Смещение гомогенного зарождения в область более высоких температур по сравнению с распадом бутилхлорида и бутилбромидом связано, по-видимому, с более высокой энергией связи в этилхлориде.

Таким образом, при распаде всех вышеуказанных соединений зарегистрированы перекисные радикалы, свидетельствующие о наличии радикального пути распада.

ԱՎԻԷՔՈՐԻԳՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ ԲԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՇԱՐՈՒՑՄԱՆ ԱԿՏԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Կ. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Տ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ Ե Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է շղթաների հարուցման ակտը 1,2-դիքլորէթանի, էթիլքլորիդի, նորմալ և երրորդային բուտիլքլորիդների շերմային քայքայման ժամանակ:

Չստված են վերոհիշյալ միացությունների քայքայման ակտիվացման էներգիաները:

INVESTIGATION OF THE CHAIN INITIATION STAGE DURING
THE THERMAL DECOMPOSITION OF ALKYL CHLORIDES

K. G. GHAZARIAN, T. A. GHARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The chain initiation stage has been investigated during the thermal decomposition of 1,2-dichloroethane, ethyl chloride, and normal and tertiary butylchlorides in a temperature range of 530—700°C and at a pressure of 0,15 torr. The decomposition activation energies of the above mentioned compounds have been measured.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных процессах, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1957.
2. Л. Физер, М. Физер, Синт. орг. соедин., т. I, стр. 273.
3. W. T. Miller, A. H. Dittman, JACS, 78, 2793 (1956).

УДК 539.19+547.732+547.725+547.752+547.589

О НАПРАВЛЕНИИ НУКЛЕОФИЛЬНОЙ АТАКИ ПО ЭТИЛЕНОВОЙ СВЯЗИ β -АРОИЛ- И β -ГЕТАРОИЛ- АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ

Н. П. ЧУРКИНА, Н. П. ГАМБАРЯН, Д. А. БОЧВАР и С. Г. АГБАЛЯН

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IV 1977

Методом Хюккеля рассчитаны молекулярные диаграммы девяти β -ароил- и β -гетароил-акриловых кислот. Сопоставление молекулярных диаграмм с экспериментом показало, что направление нуклеофильной атаки по двойной связи этих молекул коррелирует с ИСВ атомов углерода этиленовой связи, а не с зарядом этих атомов, т. е. определяется не статическим распределением электронной плотности, а динамическими свойствами этого распределения.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

В β -ароил- и β -гетароил-акриловых кислотах этиленовая связь находится под мощным конкурирующим акцепторным влиянием двух групп $C=O$, которое ослабляется конкурирующим же сопряжением гидроксильной в карбоксильной группе и ненасыщенной группировки у карбонильной группы. В случае конкурирующего сопряжения теоретическое предсказание реакционной способности является, несомненно, значительно более сложной задачей, чем в случае согласованного сопряжения. В рассматриваемых же системах происходит как бы наслаивание этого усложнения. Поэтому несомненный интерес представляет вопрос о том, какие особенности распределения электронной плотности в β -ароил- и β -гетароил-акриловых кислотах определяют их реакционную способность в реакциях нуклеофильного присоединения и, в частности, направление нуклеофильной атаки по этиленовой связи этих молекул.

Исследованию этого вопроса и посвящена настоящая работа, в которой рассчитаны в π -электронном приближении методом Хюккеля с параметрами Пюльманов [1] молекулярные диаграммы девяти соединений*.

Известно, что сравнительная реакционная способность атома в молекуле теоретически характеризуется его зарядом, а также индексом свободной валентности (ИСВ).

* При использовании других параметров качественные особенности молекулярных диаграмм не изменяются.

Так же, как и заряды атомов, ИСВ определяется электронным строением изолированной молекулы и с этой точки зрения является ее статической характеристикой. Если положительный заряд атома характеризует его электрофильную, а отрицательный—его нуклеофильную реакционную способность, то ИСВ атома характеризует его реакционную способность в радикальных реакциях. Однако, как известно, индексу свободной валентности принадлежит наряду с этим особая роль среди индексов реакционной способности молекул. Эта особенность связана с тем, что ИСВ антибатен энергиям локализации [2], в результате он характеризует не только меру ненасыщенности данного атома, но и легкость изменения его заряда под влиянием реагентов любой природы, т. е. является одновременно характеристикой динамических свойств данного атома [3].

Таблица

Заряды (q) и индексы свободной валентности (J) α - и β -углеродных атомов этиленовой связи в молекулах

$$\text{RCOCH}=\overset{\beta}{\text{C}}\overset{\alpha}{\text{HCOOH}}$$

R	q_{α}	q_{β}	J_{α}	J_{β}
Фенил	0,052	0,056	0,524	0,519
<i>n</i> -Толил	0,052	0,056	0,523	0,519
<i>n</i> -Амизил	0,051	0,056	0,522	0,518
β -Индолил	0,045	0,057	0,521	0,520
α -Индолил	0,049	0,057	0,522	0,519
β -Фурил	0,050	0,056	0,522	0,519
α -Фурил	0,047	0,058	0,522	0,519
β -Тиенил	0,044	0,057	0,521	0,519
α -Тиенил	0,043	0,058	0,521	0,520

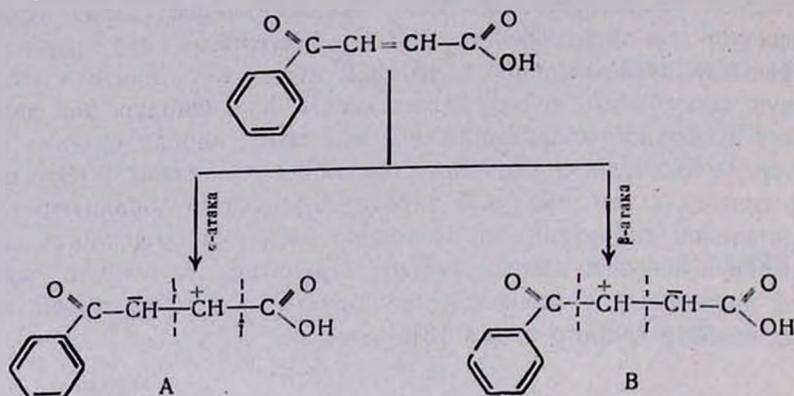
$$q_{\alpha} < q_{\beta} \quad J_{\alpha} > J_{\beta}$$

Из приведенных в таблице данных видно, что во всех случаях ИСВ α -атома углерода больше, чем у β -углерода, а положительный π -электронный заряд больше на β -углеродном атоме.

Сопоставление полученных молекулярных диаграмм с экспериментальными данными [4—7], которые указывают на α -ориентацию нуклеофильной атаки по этиленовой связи, приводит к выводу об отсутствии связи между статистическим распределением π -электронного заряда в рассмотренных системах и направлением нуклеофильной атаки. Этот результат подтверждает высказанные в [4] соображения в пользу того, что реакционная способность дизамещенных этиленов не связана с поляризацией двойной связи.

ИСВ антибатен энергии локализации. В нашем случае энергия локализации равна энергии, которая нужна для разрыва непрерывной цепи сопряжения в исходной системе и образования в молекуле двух

несопряженных между собой фрагментов, π -электронные энергии которых и учитываются в расчете



Поскольку ИСВ α -атома углерода больше, чем у β -углерода, эти энергетические затраты меньше в случае α -атаки (фрагменты А), что в основном связано с более эффективной стабилизацией в этом случае карбанионного центра.

Тем самым наши результаты полностью согласуются с предложенным в свое время [4] критерием для определения направления нуклеофильной атаки несимметрично замещенных $\text{XCH}=\text{CHY}$ этиленов, согласно которому ориентацию нуклеофильной атаки можно предсказать, сравнив относительную стабильность карбанионов $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-$

CHYZ и $\text{ZXCH}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}$. Для определения последней в [4] предлагалось использовать экспериментальные данные по кислотности метанов XCH_3 и YCH_3 . Из приведенного сопоставления следует, что эти данные могут быть с успехом заменены ИСВ, что представляет определенный интерес, поскольку широкое распространение ЭВМ привело к большей доступности расчетных данных по сравнению с экспериментальными.

Таким образом, сопоставление молекулярных диаграмм β -ароил- и β -гетароил-акриловых кислот с реакционной способностью этих молекул показало, что ориентация нуклеофильного присоединения по двойной связи в них коррелирует не с зарядом, а с ИСВ атомов углерода этиленовой связи, т. е. определяется не статическим распределением электронной плотности, а динамическими свойствами этого распределения.

Յ-ԱՐՈՒԼ- և Յ-ՀԵՏԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՔԻԼԻԵՆԱՅԻՆ
ԿԱՊԻ ՎՐԱ ՆՈՒԿԼԵՈՅԻԼ ՀԱՐՁԱԿՄԱՆ ՈՒՂՂՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ե. Պ. ՉՈՒՌԿԻՆԱ, Ն. Պ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ, Դ. Ա. ԲՈՉՎԱՐ և Ս. Դ. ԱՂԱՍՅԱՆ

Հյուսիսի մեթոդով կատարված է β -արոիլ- և β -հետարոիլակրիլաթթու-
նեբրի մոլեկուլային դիագրամների հաշվարկ, որի համեմատությունը փորձ-

նական սվալանքի հետ ցույց է տալիս, որ այդ մոլեկուլների կրկնակի կապի վրա նուկլեոֆիլ հարձակման ուղղութիւնը համընկնում է էթիլենային կապի ատոմների ազատ վալենտականութեան ինդեքսների հետ: Հետևաբար նուկլեոֆիլ հարձակման ուղղութիւնը չի որոշվում այդ ատոմների լիցքերով՝ այսինքն էլեկտրոնային խտութեան ստատիկ տեղաբաշխմամբ, այլ այդ տեղաբաշխման դինամիկ հատկութուններով:

ABOUT THE DIRECTION OF THE NUCLEOPHILIC ATTACK ON THE DOUBLE BOND OF β -AROYL AND β -HETAROYL ACRYLIC ACIDS

N. P. CHURKINA, N. P. GHAMBARIAN, D. A. BOCHVAR and S. G. AGHBALIAN

The molecular diagramms of nine β -aroyl and β -hetaroyl acrylic acids have been calculated by the Hückel's MO method. A comparison of molecular diagramms with experimental data has shown that the direction of the nucleophilic attack on the double bond of these molecules coincides with the free valence indices of the carbon atoms forming the ethylenic bond, and consequently is determined by the dynamic electron distribution properties rather than by their charges, i. e. by static electron density distribution.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 89.
2. G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc., 46, 900 (1942).
3. B. Pullman, A. Pullman, Les théories électroniques de la chimie organique, Paris, 1952, 566.
4. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Л. В. Рыбин, Усп. хим., 36, 1089 (1967).
5. С. Г. Агбалян, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, ХГС, 1974, 1079.
6. С. Г. Агбалян, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, К. Г. Оганесян, Арм. хим. ж., 27, 139 (1974).
7. С. Г. Агбалян, Г. А. Галоян, Г. В. Григорян, Арм. хим. ж., 27, 673 (1974).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.941.7+546.92+546.97

ИЗУЧЕНИЕ Rh-Pt/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

А. А. АЛЧУДЖАН, В. А. АРУТЮНЯН и А. М. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 13 XI 1974

Исследована зависимость активности катализаторов от состава в процессе гидрирования бензола. Установлено, что при постоянном содержании родия (0,08, 0,48, 0,96% от веса носителя) и все увеличивающемся количестве платины активность катализаторов резко увеличивается и тем сильнее, чем меньше количество родия. Указанные активности значительно превышают соответствующие аддитивные активности Rh/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ катализаторов. Установлено также симбатное изменение между активностью и величинами удельной поверхности катализаторов.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Известно, что введение платины активирует родиевые металлические катализаторы как без носителя, так и с носителем SiO₂, но в последнем случае эта активация более резкая. Исходя из этого интересно было изучить родий-платиновые катализаторы и на других носителях при различных степенях заполнения их родием. В настоящей работе носителем служила α-окись алюминия марки «ч.д.а.».

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Активность катализаторов изучалась на примере модельной реакции гидрирования бензола, описанной в [1]. Были изучены 3 серии катализаторов Rh-Pt/Al₂O₃ с различными степенями заполнения Al₂O₃ родием (0,08, 0,048 и 0,96% от веса носителя) и платиной (от 0,05 до 0,48%). Бралась навески катализаторов 0,3, 0,5 и 0,5 г, соответственно, скорость струи водорода 2,58 л/час, t=90°. По мере увеличения количества платины наблюдается резкая активация на Rh/Al₂O₃ катализаторе (рис. 1). В работе [1] нами показано, что выход циклогексана на этом катализаторе не зависит от объемной скорости водорода в интервале 1—5 л/час. Исходя из этого активность катализаторов, содержащих 0,3% и больше платины, измерялась при более высоких объемных скоростях водорода, что позволило получить проценты гидрирования, достаточно далекие от равновесного состояния. Была исследована зависимость каталитической активности родиевых и платиновых на Al₂O₃ катализаторов от количества нанесенного родия и платины (рис. 2).

По мере увеличения степени заполнения носителя родием и платиной наблюдается увеличение активности катализаторов, но если оно в первом случае происходит более монотонно, то во втором—более резко. При содержании родия и платины более 0,48% (когда активност

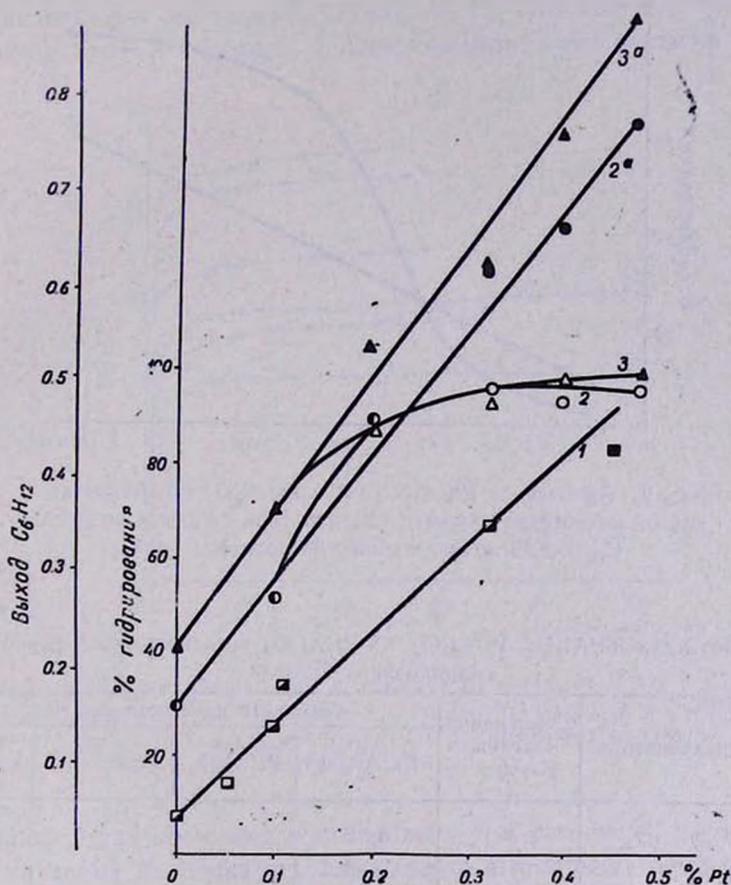


Рис. 1. Зависимость каталитической активности от количества платины: 1 — для Rh (0,08%)—Pt/Al₂O₃ катализаторов (%)—□ и в выходах по циклогексану—■, 2 и 2^a—Rh (0,48%)—Pt/Al₂O₃ катализаторов (%)—● и в выходах по циклогексану—●, 3 и 3^a—для Rh (0,96%)—Pt/Al₂O₃ катализаторов (%)—△ и в выходах—▲.

катализаторов примерно выравниваются) Pt/Al₂O₃ катализаторы оказываются более активными, чем родиевые. Исходя из кр. 1 и 2 рис. 2 были рассчитаны аддитивные активности исследуемых катализаторов с теми же количествами платины, что и в совместно адсорбированных родий-платиновых на Al₂O₃ катализаторах (табл. 1). Сравнение данных табл. 1 показывает, что аддитивные активности значительно меньше совместно адсорбированных на Al₂O₃ катализаторов. Следовательно, родий-платиновые на Al₂O₃, как и на SiO₂, катализаторы не представляют собой механической смеси и увеличение их активности по

мере добавления Pt нельзя приписывать все увеличивающемуся количеству платины.

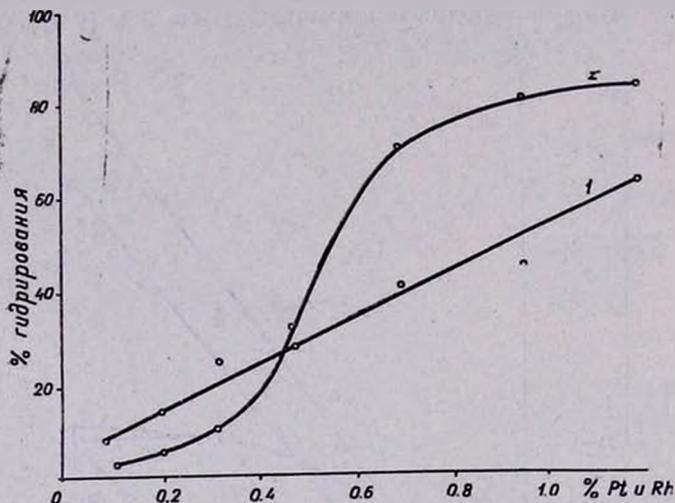


Рис. 2. Активность Rh/Al₂O₃ (1) и Pt/Al₂O₃ (2) катализаторов от количества родия и платины при скорости водорода $V_{H_2} = 2,58$ м/час, количество носителя — 0,5 г.

Таблица 1

Активность Rh/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Rh-Pt/Al₂O₃ катализаторов в реакции гидрирования бензола

Состав катализатора	Содержание платины, %	Активность катализатора, 10 ⁻² л/час			
		Rh/Al ₂ O ₃	Pt/Al ₂ O ₃	аддитивная	совместно адсорбированного
Rh (0,08%/о)/Al ₂ O ₃	—	3,78	—	—	—
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,10	3,78	1,0	4,78	14,0
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,20	3,78	2,7	6,48	23,0
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,32	3,78	5,4	9,18	36,0
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,48	3,78	16,7	20,48	45,0
Rh (0,48%/о)/Al ₂ O ₃	—	14,80	—	—	—
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,10	14,80	1,0	15,80	27,0
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,20	14,80	2,7	17,50	45,6
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,32	14,80	5,4	20,20	60,0
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,48	14,80	16,7	31,50	74,0
Rh (0,96%/о)/Al ₂ O ₃	—	22,60	—	—	—
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,10	22,60	1,0	23,60	35,0
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,20	22,60	2,7	25,30	53,0
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,32	22,60	5,4	28,00	61,7
Rh-Pt/Al ₂ O ₃	0,48	22,60	16,7	39,30	87,0

Были измерены удельные поверхности 6 образцов катализаторов адсорбцией водорода при низких давлениях. Полученные результаты по хемосорбции водорода приведены на рис. 3. Как известно, довести изотермы до области насыщения при хемосорбции водорода на нанесенных или чистых металлах практически не удается. Изотермы имеют лишь тенденцию к насыщению. В работе [2] это явление объясняется внедрением атомов водорода в поверхностные слои решетки металла.

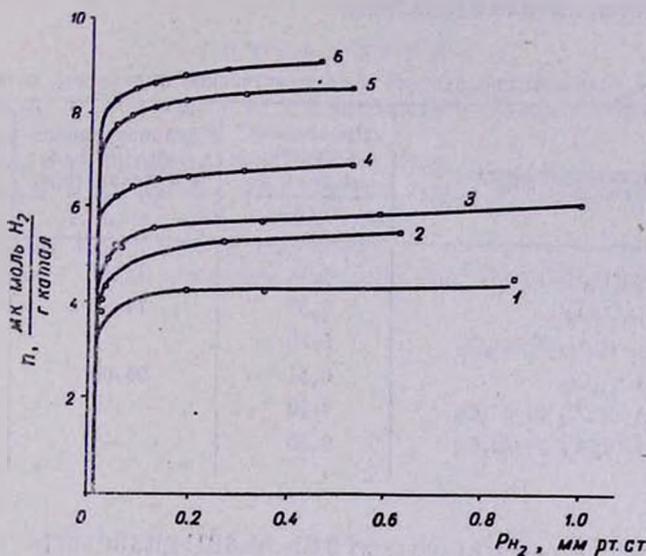


Рис. 3. Зависимость адсорбции n $\mu\text{моль H}_2/\text{г кат}$ от P для следующих катализаторов: 1—Pt (0,2%/)/Al₂O₃; 2—Rh (0,48%/)/Al₂O₃; 3—Rh (0,48%/)—0,2% Pt/Al₂O₃; 4—Rh (0,96%/)/Al₂O₃; 5—Rh (0,96%/)—0,1% Pt/Al₂O₃; 6—Rh (0,96%/)—0,2% Pt/Al₂O₃.

Для определения величины насыщения и тем самым величины поверхности металлов на носителе пользовались методикой, предложенной в [3]. Величины «предельных» значений сорбции водорода на катализаторах n_{∞} , полученные из рис. 3, приведены в табл. 2.

Принимая количество атомов водорода, приходящееся при насыщении на один атом платины $N_{\text{II}} = 2$ [4] и на один атом родия $N_{\text{II}} = 0,374$ [5], а также зная величины площадки атомов платины и

родия $\sigma_{\text{Pt}} = 5,97 \text{ \AA}^2$ и $\sigma_{\text{Rh}} = 5,62 \text{ \AA}^2$, по формуле $S_{\text{Me}} = \frac{n_{\infty} \cdot \sigma_{\text{Me}}}{N_{\text{II}}}$ мы

рассчитали удельные поверхности платины и родия в катализаторах. Как видно из табл. 2, чем активнее катализатор, тем больше величина его поверхности, т. е. наблюдается симбатное изменение между активностью и величинами удельной поверхности катализаторов.

Следует заметить, что значения адсорбции водорода на катализаторах пропорциональны их активностям. Таким образом, изучение Rh—Pt/Al₂O₃ катализаторов показало, что добавление платины на нане-

сенный родиевый катализатор активирует последний и в случае носителя Al_2O_3 . Количественное сопоставление активизирующего влияния платины на родий выражается тем сильнее, чем меньше содержание родия на носителе. При содержании 0,03% Rh добавление платины до 0,5 вес. % активирует родиевый катализатор в 15 раз, при содержании 0,48% Rh—в 5 раз, а при 0,96% Rh—в 4 раза. Количественное сопоставление активации родиевых катализаторов на Al_2O_3 и на SiO_2 показывает, что они примерно одинаковы.

Таблица 2

Величины удельной поверхности и каталитической активности катализаторов

Состав катализаторов	«Предельная» сорбция, $\frac{\mu\text{моль } H_2}{\text{г кат.}}$	Удельная поверхность металла в катализаторе, $M^2/\text{г кат.}$	Выход C_6H_{11} , 10^{-2} л/час
Pt (0,2%/)/ Al_2O_3	4,14	12,36	2,7
Rh (0,48%/)/ Al_2O_3	5,37	74,80	14,8
Rh (0,48%/)-0,2%/ Pt/ Al_2O_3	5,75	—	46,0
Rh (0,96%/)/ Al_2O_3	6,51	98,00	22,6
Rh (0,96%/)-0,1%/ Pt/ Al_2O_3	8,20	—	35,0
Rh (0,96%/)-0,2%/ Pt/ Al_2O_3	9,60	—	52,0

Rh—Pt/ Al_2O_3 ՀԻԳՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ա. Ա. ԱԼՉՈՒԶԱՆ, Վ. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ
և Մ. Հ. ՄԱՆՏԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Rh/ Al_2O_3 , Pt/ Al_2O_3 և Rh—Pt/ Al_2O_3 կատալիզատորների ակտիվության կախվածությունը նրանց բաղադրությունից բենզոլի գոլորշիաֆազ հիդրման պրոցեսում: Հաստատված է, որ պլատինի և ռոդիումի քանակների աճին զուգընթաց Rh/ Al_2O_3 և Pt/ Al_2O_3 կատալիզատորների ակտիվությունն աճում է, պլատինի քանակի աճին զուգընթաց Rh—Pt/ Al_2O_3 կատալիզատորների 3 սերիաներում էլ նկատվում է կատալիտիկ ակտիվության շեշտակի աճ. որքան փոքր է Al_2O_3 -ի լցվածության աստիճանը ռոդիումով, այնքան մեծ է պլատինի ակտիվացնող ազդեցությունը:

Նկատված է սիմբատ փոփոխություն Pt/ Al_2O_3 և Rh/ Al_2O_3 կատալիզատորների տեսակարար մակերեսների և նրանց ակտիվության միջև:

INVESTIGATION OF Rh—Pt/ Al_2O_3 , HYDROGENATION CATALYSTS

A. A. ALCHUJIAN, V. H. HAROUTYUNIAN, A. Sh. GRIGORIAN
and M. H. MANTIKIAN

The activity dependence of the catalysts Rh/ Al_2O_3 , Pt/ Al_2O_3 and Rh—Pt/ Al_2O_3 on their composition has been investigated in the vapour

phase hydrogenation of benzene. It was found that the activity of Rh/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃ catalysts increases with the increase in the platinum and rhodium amounts in them. A sharp increase was observed when the amount of platinum was increased in three series Rh—Pt/Al₂O₃ catalysts.

The activating effect of platinum became higher when the filling degree of Al₂O₃ with rhodium was lowered.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Алчуджан, В. А. Арутюнян, Н. З. Едигарян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 24, 82 (1971).
2. Г. К. Боресков, А. Л. Карнаузов, ЖФХ, 26, 1814 (1962).
3. О. М. Полтарак, В. С. Боронин, ЖФХ, 39, 1476 (1965); В. С. Боронин, В. С. Никулина, О. М. Полтарак, ЖФХ, 41, 2668 (1967).
4. А. Л. Карнаузов, Кин. и кат., 12, 1520 (1971).
5. В. И. Михеева, Гидриды переходных металлов, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 16.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАССИВНОСТИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КОНЦЕТРИРОВАННОМ ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

В. Н. ОВЧИЯН и С. С. ВОСКАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 VI 1976

Исследована зависимость скорости коррозии углеродистой стали от потенциала (полная анодная потенциостатическая кривая) в 7,5 н водном растворе NaOH при 20°. на основании которой определены пассивационные характеристики системы.

По кривым заряжения и данным термодинамического расчета выяснены характер и условия образования поверхностных окисных слоев, ответственных за пассивность стали.

Рис. 2, библиографических ссылок 15.

Углеродистая сталь в концентрированных щелочных растворах при низких температурах обладает высокой коррозионной стойкостью, обусловленной анодной пассивностью стали.

Электрохимическое поведение железа в щелочной среде изучалось и ранее [1—7]. В данной работе определены параметры анодной поляризационной кривой стали марки «Ст. 3» в 7,5 н водном растворе NaOH при 20°, а также характер и условия образования защитных пленок.

Известно, что реальная анодная поляризационная кривая начинается со стационарного потенциала металла в данных условиях (потенциал коррозии) и распространяется в область более положительных значений. Для пассивирующихся металлов указанная характеристика имеет вид «падающей» кривой с четко обозначенным участком пассивности.

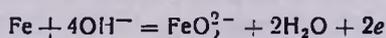
При анализе подобных поляризационных кривых остается неясным ряд вопросов и, в частности, является ли стационарный потенциал металла в данных условиях началом пассивационного участка или последний распространяется также в катодную область. Иначе говоря, реальные поляризационные кривые не отражают процессов в зоне перехода системы из активного состояния в пассивное. Для получения исчерпывающей информации об анодном поведении, особенно самопроизвольно пассивирующихся металлов, необходимо иметь их полную анодную поляризационную кривую.

С этой целью нами была исследована зависимость скорости коррозии стали в щелочном растворе от накладываемого потенциала (рис. 1).

Эксперименты проводились в трехэлектродной стеклянной ячейке с использованием электронного потенциала модели П-5824. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, а электродом сравнения—насыщенный каломельный электрод. Значения потенциалов в тексте и на рисунках приведены по отношению к нормальному водородному электроду. Скорость коррозии определяли как по потере массы испытуемого образца стали, так и по количеству перешедшего в раствор железа колориметрическим методом.

Данный способ определения скорости коррозии позволяет учесть общую скорость растворения как в зависимости от внешней поляризации, так и вследствие саморастворения стали.

Представленная на рис. 1 кривая охватывает широкую область потенциалов по обе стороны от стационарного значения, находящегося в пределах $-0,05$ — $-0,10$ в. Она показывает, что на участке АВ растворение стали протекает в соответствии с кинетикой активного анодного растворения (тафелевская логарифмическая зависимость). Активное анодное растворение железа в сильно щелочных средах в отличие от кислых и близких к нейтральным сред, в которых образуются простые ионы Fe^{2+} , протекает по механизму комплексообразования в основном по следующей схеме [7—9]:



Далее закономерность изменения скорости коррозии с потенциалом нарушается и, начиная с точки D, соответствующей потенциалу пассивирования E_p , наблюдается систематическое уменьшение скорости коррозии (участок DP).

Такой характер анодной кривой объясняется тем, что при потенциалах несколько отрицательнее E_p наряду с процессом растворения стали имеют место реакции электрохимического окисления, приводящие к возникновению тончайших окисных слоев, обладающих защитными свойствами. Формирование защитных пленок завершается в точке Р при потенциале полного пассивирования $E_{пп}$.

Участок PR соответствует устойчивому пассивному состоянию системы.

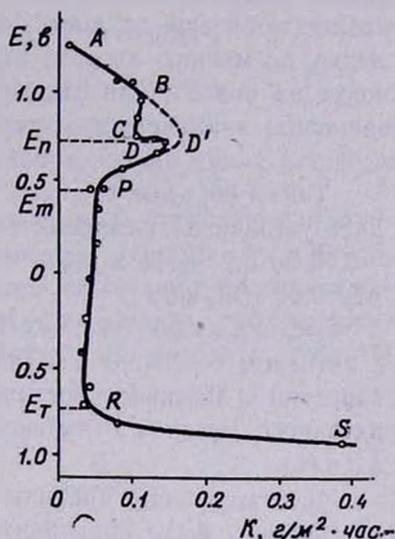


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали „Ст. 3“ от потенциала в 7,5 н растворе NaOH при 20° (продолжительность опыта при каждом потенциале 6 час.).

При более высоких окислительных потенциалах скорость коррозии резко возрастает (кр. RS) в связи с растворением защитной пленки и переходом железа в раствор в виде комплексных ионов феррата FeO_4^{2-} .

Возвращаясь к рассмотрению кривой анодного растворения в активной области, можно заметить, что уменьшение скорости коррозии наблюдается еще до достижения потенциала E_p (кр. BC). Такое явление, по мнению авторов работ [10, 11], имеет место в тех случаях, когда на поверхности растворяющегося металла образуются частично защитные экранирующие слои продуктов коррозии. Обычно защитные свойства таких пленок проявляются в узком интервале потенциалов.

Таким образом, сталь «Ст. 3» в 7,5 н растворе NaOH при 20° обладает устойчивой пассивностью в широкой области потенциалов от $-0,46$ до $0,74$ в. При этом скорость ее коррозии составляет в среднем $0,04$ г/м². час.

Следует, кроме того, отметить, что в целом углеродистая сталь даже в активном состоянии обладает высокой стойкостью, поэтому скорость коррозии в пассивном состоянии и наибольшая скорость растворения активного металла отличаются друг от друга немногим более, чем в 3 раза.

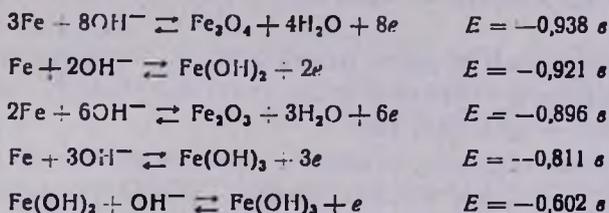
Для выяснения природы поверхностных слоев, ответственных за пассивацию, было предпринято изучение кривых заряжения стальных электродов в щелочном растворе.

В работах [1—4] при изучении анодных кривых заряжения активного железа в растворах щелочи были обнаружены две задержки потенциала: первая соответствовала образованию осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$, вторая—процессу окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При этом было показано, что пассивация электрода связана не с образованием рыхлого осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а с возникновением тончайшего поверхностного окисла [1—3].

Две задержки потенциала на анодных кривых заряжения железа в 1,0 и 0,1 н растворах NaOH при 25° наблюдали также авторы работы [5]. Однако в тех же растворах на кривых катодного заряжения, снятых после экспозиции образца на воздухе под высыхающей пленкой электролита, были зафиксированы уже три задержки потенциала, соответствующие процессам восстановления $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и Fe_3O_4 до железа. Кроме того, было сделано предположение о возможности образования $\text{Fe}(\text{OH})_2$ при анодных процессах непосредственно в результате электрохимической реакции.

На кривых анодного заряжения стального электрода в 7,5 н растворе NaOH при 20° до потенциала $-0,1$ в нами были обнаружены четыре задержки потенциала (рис. 2, а). В соответствии с кр. 1 первая задержка имела место практически при постоянном потенциале, равном $-0,92$ в, вторая—в области потенциалов от $-0,89$ до $-0,82$ в, третья—от $-0,70$ до $-0,65$ в и четвертая—от $-0,57$ до $-0,53$ в.

Расчет равновесных потенциалов для возможных электрохимических реакций, выполненный нами с использованием термодинамических характеристик [12], дал следующие результаты:



Вероятно, первая кратковременная задержка соответствует процессу электрохимического образования весьма тонкого слоя Fe_3O_4 , две же последующие, по-видимому, с учетом некоторого перенапряжения могут быть отнесены к процессам окисления железа соответственно до $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Четвертая задержка потенциала соответствует окислению $\text{Fe}(\text{OH})_2$ до $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

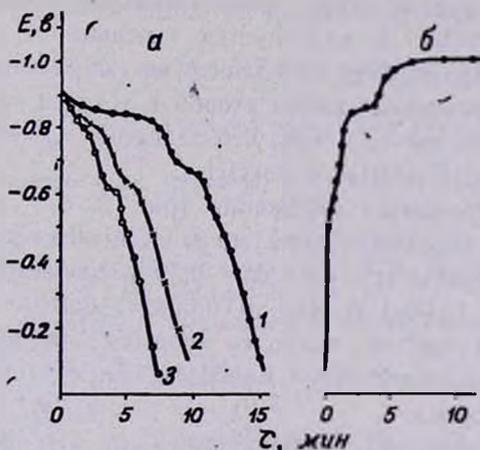


Рис. 2. Кривые заряжения, снятые для стали Ст. 3* в 7,5 н растворе NaOH при 20° (плотность тока 0,1 ма/см²). а — анодные; время выдержки на воздухе перед катодной поляризацией (при -2,26 в в течение 3 мин.): 1 — 0; 2 — 10 мин.; 3 — 24 час. б — катодная (предварительная анодная поляризация при 0,74 в в течение 20 мин.).

Как видно из рис. 2, а (кр. 1), вторая задержка потенциалов наиболее длительна и соответствует потенциалам переходной области между активным состоянием и началом пассивирования (кр. BCD, рис. 1).

Как уже отмечалось, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ не может быть причиной пассивации. Не вызывает пассивации железа в щелочных растворах также образующаяся пленка магнетита [7].

Остается предположить, что при потенциалах второй задержки наряду с $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образуется и другой продукт окисления железа, вызывающий повышение устойчивости металла.

В работе [13] при снятии кривых катодного заряжения железа в боратном растворе с рН 8,41 были обнаружены две задержки потенциалов: первая соответствовала восстановлению $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, вторая— Fe_3O_4 , причем наличие магнетита отмечалось при потенциалах активного растворения.

Электронограммы пленок, отделенных от железа, предварительно запассивированного в аэрированном растворе NaOH , показали присутствие в них $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [14, 15].

Приведенные сведения, а также термодинамический расчет дают основание полагать, что именно пленка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, покрывая поверхность металла, заметно снижает его активность.

Если до снятия кривых анодного заряжения выдержать испытуемый образец на воздухе для образования поверхностного окисла ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), то на кривых заряжения участок второй задержки сокращается (рис. 2, а). Надо полагать, что наличие на поверхности образца пленки $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (вследствие неполного восстановления окисла при катодной поляризации) приводит к тому, что на образование этого соединения расходуется либо незначительное количество электричества, либо его вовсе не расходуется. Имеющийся участок задержки, следовательно, характеризует количество образующегося $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Кроме того, по изменению длины второй и третьей задержки потенциалов можно сделать вывод о том, что защитная пленка $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ сокращает также выход $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

На кривой катодного заряжения (рис. 2, б), полученной после предварительной анодной поляризации, видны три задержки потенциалов: первая в области от $-0,53$ до $-0,59$ в, соответствует восстановлению $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до $\text{Fe}(\text{OH})_2$, вторая—полному восстановлению $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При потенциалах третьей, наиболее продолжительной задержки имеет место восстановление $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, переходящих в процесс восстановления водорода.

В свете изложенного наблюдаемое на рис. 1 уменьшение скорости коррозии до наступления пассивного состояния (участок ВС) можно объяснить образованием рыхлого слоя $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

ԱՄԵԱՆԱՅԻՆ ՊՈՂՊԱՏԻ ՊԱՍԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԽՏԱՑՎԱԾ ՀԻՄՆՅՈՒՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ

Վ. Ն. ՕՎՉԻՅԱՆ և Ս. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ածխածնային պողպատի կոռոզիայի արագության կախվածությունը պոտենցիալից (լրիվ անոդային պոտենցիոստատիկ կոր) NaOH -ի 7,5 է շրային լուծույթում, 20° -ում, ըստ որի տրված է սխեմայի պատկերները պարամետրերը:

Կիցքավորման կորերի և շերտադինամիկ հաշվարկների տվյալների հիման վրա պարզարանված են մետաղի պատկերությունը պայմանավորող մակերեսային օքսիդային շերտերի բնույթն ու առաջացման պայմանները:

INVESTIGATION OF THE PASSIVITY OF CARBON STEEL IN
CONCENTRATED ALKALINE SOLUTIONS

V. N. OVCHIYAN and S. S. VOSKANIAN

The dependence of the carbon steel corrosion rate on the potential (a full anodic potentiostatic curve) in 7,5 N aqueous solution of NaOH at 20°C has been investigated and the parameters of the passive condition of the system have been determined.

The nature and conditions of surface oxide layer formation causing metal passivity have been found on the basis of charging curves and data obtained from thermodynamic calculations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, ЖФХ, 20, вып. 9, 995 (1946).
2. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, ДАН СССР, 58, 1685 (1947).
3. Б. Н. Кабанов, Тр. III совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 138.
4. Ф. Ф. Файзуллин, Э. Д. Кочман, А. И. Туришов, Уч. зап. Казанского гос. ун-та, 5, 77 (1956).
5. М. Н. Ронжин, А. И. Голубев, Коррозия металлов и сплавов, Сб. № 2, Изд. «Металлургия», М., 1965, стр. 166.
6. Б. Н. Кабанов, Электрохимия металлов и адсорбция, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 162.
7. В. В. Лосев, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 28, вып. 5, 824 (1954).
8. Ю. Р. Эванс, Коррозия и окисление металлов, Машгиз, М., 1962, стр. 415.
9. G. Grube, H. Gmelin, Z. Elektrochem., 26, 459 (1920).
10. Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, Пассивность и защита металлов от коррозии, Изд. «Наука», М., 1965, стр. 45.
11. Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, Коррозия и коррозионностойкие сплавы, Изд. «Металлургия», М., 1973, стр. 41.
12. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954.
13. M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 109, № 9, 781 (1962).
14. J. Maule, M. Pryor, J. Chem. Soc., 1949, 1831.
15. J. Maule et al., J. Chem. Soc., 1950, 3229.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91+547.461.6

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

ХІХ. ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ 2,4-ДИЗАМЕЩЕННЫХ
 5,5-ДИХЛОР-4-ПЕНТЕНОВЫХ КИСЛОТ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Л. А. СААКЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский медицинский институт
 Ереванский государственный университет

Поступило 17 VI 1976

Установлено, что в зависимости от природы и местоположения заместителей в цепи 5,5-дихлор-4-пентеновых кислот при окислении надуксусной кислотой (НУК) образуются α -хлорглутаровые кислоты, их смеси с соответствующими лактонокислотами или лактонокислоты. Так, из 4,5,5-трихлор- и 2-этил-4,5,5-трихлор-4-пентеновых кислот получены α, α -дихлорглутаровые кислоты, из 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты—смесь 2-хлор-2-метилглутаровой и γ -валеролактон- γ -карбоновой кислот, а из 2-метил-5,5-дихлор- и 2-бутил-4-метил-5,5-дихлор-4-пентеновых кислот— α -метил- γ -бутиролактон- и α -бутил- γ -валеролактон- γ -карбоновые кислоты.

Табл. 1, библиограф. ссылки 10.

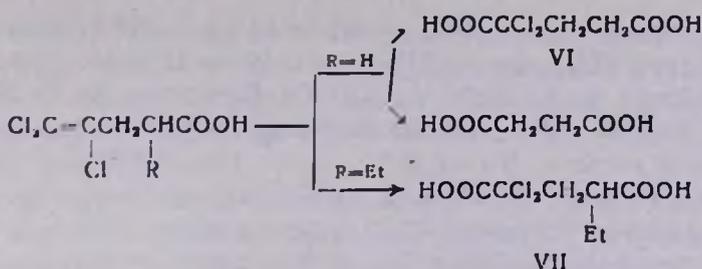
Ранее на многочисленных примерах было показано, что окисление ди-, три- и пергалоген (хлор и бром) виниловых соединений (ГВС) надкислотами сопровождается перегруппировкой, приводящей к α -галондкарбоновым кислотам [1].

Данная работа посвящена выяснению влияния заместителей при двойной связи гемдихлорвинильной группировки на состав продуктов окислительной перегруппировки (ОП).

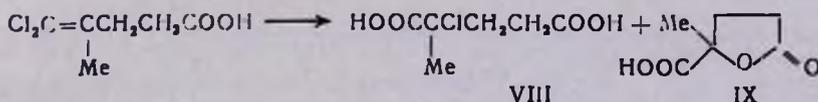
В качестве объектов исследования выбраны 4,5,5-трихлор-(I), 2-этил-4,5,5-трихлор-(II), 4-метил-5,5-дихлор-(III), 2-метил-5,5-дихлор-(IV), 2-бутил-5,5-дихлорпентен-4-(V)-овые кислоты.

Окисление проводили 15—30% уксуснокислым раствором надуксусной кислоты (НУК).

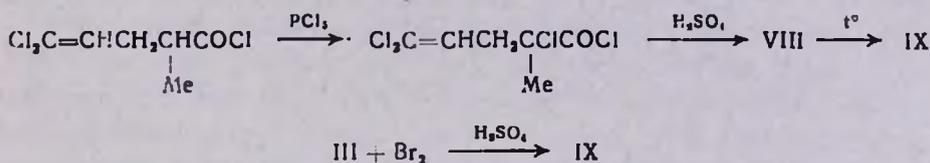
Показано, что при окислении I в основном образуются α, α -дихлорглутаровая (VI) и янтарная кислоты. Из II получена α, α -дихлор- γ -этилглутаровая кислота (VII).



При перегонке VI и VII не превращаются в лактонокислоты. Из III получены α -метил- α -хлорглутаровая (продукт ОП) и γ -валеролактон- γ -карбоновая кислоты (продукт циклизации).



При перегонке VIII переходит в IX. Структура VIII установлена встречным синтезом по схеме



Продукты окисления V не удалось разделить перегонкой в вакууме, поэтому оксидат этерифицирован *n*-бутиловым спиртом и выделен дибутиловый эфир α -метил- α -хлор- γ -бутилглутаровой кислоты, гидролиз которого привел к α -бутил- γ -валеролактон- γ -карбоновой кислоте.

Экспериментальная часть

1,1,2,3-Тетрахлорпропен-1 получен по [3], 1,1,3-трихлор-2-метилпропен (ТМП)—по [4], индивидуальность контролировалась ГЖХ на хроматографе ЛХМ-7А, детектор по теплопроводности, колонка (сталь) 2 м × 3 мм, температура колонки 100—150°, носитель ЕрЛАНС-С_NА_W, 5% силиконовый Е-301, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин. Чистота составляет 98—99,5%.

Диэтиловый эфир β , γ , γ -трихлораллилмалоновой кислоты (X) получен из 61,2 г (0,34 моля) 1,1,2,3-тетрахлорпропена малоновым синтезом. Выход 58,2%, т. кип. 137—140°/3 мм, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 1,2090. Найдено %: Cl 34,6. С₁₀Н₁₃О₄Cl₃. Вычислено %: Cl 35,09.

Аналогично получены:

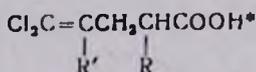
а) Диэтиловый эфир β , γ , γ -трихлораллилэтилмалоновой кислоты (XI). Выход 52,6%, т. кип. 153—154°/3 мм, n_D^{20} 1,4755, d_4^{20} 1,0300. Найдено %: Cl 30,56. С₁₂Н₁₇О₄Cl₃. Вычислено %: Cl 30,21.

б) *Этиловый эфир 2-этоксикарбонил-4-метил-5,5-дихлор-4-пентеновой кислоты (XII)*. Выход 53%, т. кип. 120—122°/2 мм, n_D^{20} 1,4675, d_4^{20} 1,1335. Найдено %: Cl 25,12. $C_{11}H_{16}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 25,32. [5].

в) *Этиловый эфир 2-этоксикарбонил-2-бутил-4-метил-5,5-дихлор-4-пентеновой кислоты*. Выход 80%, т. кип. 140—142°/2 мм, n_D^{20} 1,4608, d_4^{20} 1,1162. Найдено %: Cl 21,12. $C_{11}H_{16}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 20,94.

4-Замещенные 5,5-дихлор-4-пентеновые кислоты получены гидролизом и декарбоксиллированием соответствующих малоновых эфиров. Данные приведены в таблице.

Таблица



R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено Cl, %	Вычислено Cl, %
Cl	H	94,3	**			41,8	42,0
Cl	C_2H_5	80,8	148—151/3	1,4950	1,3251	46,05	45,57
CH_3	H	86,0	129—132/2	1,4936	1,3020	38,86	38,50
CH_3	C_2H_5	86,4	145/2	1,4733	1,1345	29,85	29,70

* ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$, C=O 1710; C=CCl, 1614 ± 10 .

** Т. пл. 121°. Лит. данные [6], т. пл. 57—59°.

Окисление β , γ , γ -трихлораллилуксусной кислоты НУК проведено по [1]. Из 10 г I получено 2 г (20%) α, α -дихлорглутаровой кислоты (VI) и 0,3 г (5%) янтарной кислоты (т. пл. 180°). Т. кип. VI 115—120/5 мм, т. пл. 57°.

Этиловый эфир VI, т. кип. 118—125°/8 мм, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 1,2870 [7].

Окисление II НУК приводит к VII. Выход 8 г (57,2%), т. кип. 116—118°/3 мм, т. пл. 119°. Найдено %: Cl 30,20. $C_7H_{10}Cl_2O_4$. Вычислено %: Cl 31,00.

Окисление III. Из 25,6 г III после отгонки уксусной кислоты фильтрованием выделено 7,4 г (29%) VIII, т. пл. 103° (эфир-гексен). Найдено %: Cl 14,10. $C_6H_9ClO_4$. Вычислено %: Cl 14,21. Основность 2,08. Из оставшейся жидкой части перегонкой получен IX, выход 4,8 г (23%), т. кип. 128—130°/1,5 мм, т. пл. 75° (петролейный эфир). Основность 1,01:2,05 [8]. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: C=O в γ -лактонах 1770; C=O в кислотах 1710. Получено также 3,9 г вязкой жидкости—смеси продуктов хлорирования.

Бромирование III в серной кислоте проведено по [9]. Из 8 г III получено 4,6 г (76%) IX, т. кип. 120—122°/1 мм, т. пл. 75°. С образцом из предыдущего опыта депрессии т. пл. не дает.

Окисление V НУК. Из 20 г V окислением, отгонкой УК, этерифицированием бутиловым спиртом и перегонкой выделено 13,9 г (48,5%) дибутилового эфира α -хлор- α -метил- γ -бутилглутаровой кислоты, т. кип. 130—135°/2 мм, n_D^{20} 1,4515, d_4^{20} 1,1171. Найдено %: Cl 9,80. $C_{18}H_{33}ClO_4$. Вычислено %: Cl 10,18.

γ -Валеролактон- γ -карбоновая кислота (XIII). Из 5 г дибутилового эфира α -хлор- α -метил- γ -бутилглутаровой кислоты кислотным гидролизом получено 1,6 г (62,8%) XIII, т. пл. 86° (гексан). Найдено %: C 60,2; H 8,12. $C_{10}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 60,0; H 8,0. ИК спектр, ν , cm^{-1} ; C=O в γ -лактонах 1770; C=O в кислотах 1710.

Бромирование V в серной кислоте. Из 7 г V получено 4,1 г (75,6%) XIII, т. пл. 86° (гексан). Основность при комнатной температуре 1,05, при нагревании 2,0.

2-Метил-5,5-дихлор-4-пентеновая кислота (IV). Получена гидролизом метил- γ , γ -дихлораллилмалонового эфира, т. кип. 132—5/6 мм, n_D^{20} 1,4811, d_4^{20} 1,2665. Найдено %: Cl 38,40. $C_6H_8Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 38,80.

Хлорангидрид: т. кип. 84—86°/6 мм, n_D^{20} 1,4880, d_4^{20} 1,3122. Найдено %: Cl 52,80. $C_6H_7Cl_3O$. Вычислено %: Cl 52,70.

2-Метил-2,5,5-трихлор-4-пентеновая кислота (XIV). Смесь 25 г (0,12 моля) хлорангидрида IV и 25 г пятихлористого фосфора нагревают при 140—150° 3—4 часа (при этом отгоняется треххлористый фосфор). Реакционную смесь промывают водой, 10% раствором соды, снова водой, сушат над сульфатом натрия и перегоняют XIV, т. кип. 140—142°/6 мм, т. пл. 81—82° (гексан). Найдено %: Cl 43,28. $C_7H_7Cl_3O_2$. Вычислено %: Cl 43,03.

Этиловый эфир: т. кип. 115—119°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 1,3385. Найдено %: Cl 38,36. $C_8H_{11}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 38,65.

Сернокислотный гидролиз XIV. Из 5 г (0,02 моля) XIV и 15 мл серной кислоты получено 2,3 г (62,5%) α -метил- α -хлорглутаровой кислоты, т. пл. 103° (гексан).

Окисление γ , γ -дихлораллилметилуксусной кислоты НУК приводит к образованию α -метил- γ -бутиролактон- γ -карбоновой кислоты, выход 65%, т. кип. 176—178°/10 мм [10].

Этиловый эфир: выход 70%, т. кип. 136—138°/14 мм, n_D^{20} 1,4498, d_4^{20} 1,1432 [10].

ՄՈՆԻՏՈՐԻՆԳԻՆ ՎԵՐԱԿՄԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XIX. 2,4-ԴԻՏԵՂԱԿԱՎԱԾ 5,5-ԴԻՔԼՈՐ-4-ՊԵՆՏԵՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՊԵՐՔԱՑԱՆԱԹՔՎՈՎ ՈՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՌԱՋՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Լ. Ս. ՍԱՀԱԿՅԱՆ և Գ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ

Քիմիական մեթոդներով հաստատված է, որ կախված տեղակալիչի բնույթից և շղթայում նրանց ունեցած դիրքից 5,5-դիքլոր-4-պենտենաթթու-

ները պերքացախաթթվով օքսիդացնելիս առաջացնում են α -քլորգլուտարա-
թթուներ կամ լակտոնաթթուներ, և կամ էլ դրանց խառնուրդ:

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XIX. THE CHARACTERISTICS OF 2,4-DISUBSTITUTED 5,5-DICHLORO-4-PENTENIC ACIDS OXIDIZED BY PERACETIC ACID

L. A. SAHAKIAN and G. M. SHAHNAZARIAN

It has been established by chemical methods that 5,5-dichloro-4-pentenic acids form α -chloroglutaric acids or mixtures with their corresponding lactonic acids depending on the nature of the substituent and its position in the chain when oxidized by peracetic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, В. А. Гарибян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 21, 942 (1968); 22, 898 (1969); Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 27, III, 621 (1974).
2. Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, А. А. Ахназарян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 2, 1973 (1966).
3. А. Н. Несмеянов. Изб. тр., т. 3, М., 1959, стр. 221.
4. G. Kundiger, H. Fiedler, L. E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
5. А. Н. Несмеянов, Изб. тр. т. 3, М., 1959, стр. 221.
6. G. Roedlg, G. Märkl, H. Schaller, Lieb. Ann., 710, 13 (1967).
7. H. Timmler, R. Wegler, Ang. Ch., 72, 1001 (1960).
8. E. Fischer, A. Moersch, Ber., 45, 2447 (1912); Япон. пат. 4325 (1957); РЖХ 51213 (1958); R. Adams, F. V. Hauserman, J. Am. Chem. Soc., 74, 694 (1952).
9. Л. А. Саакян, М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 21, 846 (1968).
10. Ю. М. Дангян, Г. М. Шахназарян, ЖОХ, 31, 1643 (1961).

ХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛА
 В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

С. К. АКОПЯН, А. А. ГАЛСГЯН, Ю. А. КОТИКЯН,
 С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

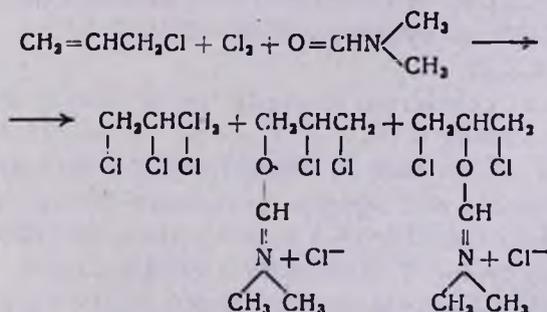
Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 6 X 1976

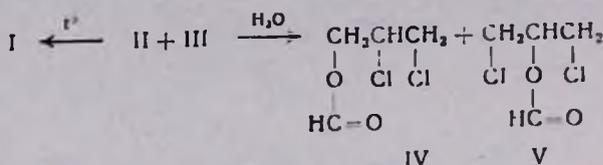
Изучено хлорирование хлористого аллила в диметилформамиде (ДМФА) при $0\text{—}\pm 5^\circ$ газообразным хлором. Установлено, что в процессе хлорирования имеют место аддитивное и сопряженное присоединения с образованием 1,2,3-трихлорпропана (I) и смеси 2,3-дихлорпропилового (II) и 1,3-дихлоризопропилового (III) эфиров хлористого N,N-диметилформиммония. Гидролизом II и III получена смесь 1,3-дихлор-2- (IV) и 1,2-дихлор-3-формоксипропанов (V), которые со спиртовой щелочью были превращены в эпихлоргидрин.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

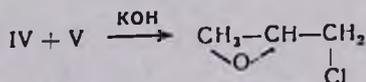
В развитие проведенных нами исследований по хлорированию 3,4- и 1,4-дихлорбутенов в ДМФА [1] в настоящей работе приведены результаты хлорирования хлористого аллила в ДМФА при $0\text{—}\pm 5^\circ$. Показано, что при этом получается смесь I, II, III, причем с увеличением количества ДМФА доля сопряженного хлорирования увеличивается (табл.).



Образование смеси II и III доказано превращением ее в смесь IV и V в соотношении 1:0,8 под действием воды почти с количественным выходом. При нагревании смеси II и III до $120\text{—}130^\circ$ получается I с 97% выходом.



Смесь IV и V под действием спиртовой щелочи переходит в эпихлоргидрин с 96% выходом.



Таблица

Хлорирование хлористого аллила в ДМФА
при скорости подачи хлора 12,5 л/час

Соотношение исходных, моли		Выходы, %	
хлористый аллил	ДМФА	I	смеси II и III
1	1	54	27
1	2	46	32
1	3	47	41
1	4	43	55

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на приборе «Цвет-4-67» с катарометром, газ-носитель—гелий. В зависимости от характера веществ использовались различные насадки: а) 10% апиезона и 10% твина-80 на целите-545; б) 15% карбовакса на хроматоне N-AW-HMDS. ИК спектры сняты на спектрометре ИКС-22.

Хлорирование хлористого аллила. Через раствор 44,1 г (0,557 моля) хлористого аллила в 162 г (2,23 моля) сухого ДМФА при 0—±5° в течение 1 часа пропускали 41 г (0,557 моля) сухого хлора. Реакционную смесь разбавили абс. эфиром до полного осаждения иммониевой соли. Последнюю отделили, 2—3 раза промыли абс. эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе. Получено 68 г (54,4%) смеси 2,3-дихлорпропилового (II) и 1,3-дихлоризопропилового (III) эфиров хлористого N,N-диметилформиммония. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1680 (C=N). Эфирный раствор промыли несколько раз водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 37 г (43,5%) I с т. кип. 70—72°/40 мм, n_D^{20} 1,4170, d_4^{20} 1,4800 [2].

Взаимодействие смеси II и III с водой. К 68 г (0,301 моля) смеси II и III в течение 10—15 мин. при перемешивании прикапывали 150 мл

воды. Образовавшийся органический слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промыли водой и высушили над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 46 г (97%) смеси IV и V в соотношении 1:0.8 (ГЖХ), кипящей при 69—75°/15 мм. Найдено %: С 30,38, Н 3,61, Cl 45,91. $C_4H_6O_2Cl_2$. Вычислено %: С 30,58, Н 3,82, Cl 45,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1745 (C=O).

Термическое разложение смеси II и III. 2 г (0,009 моля) смеси II и III нагревали в ампуле при 120—130° 10—15 мин. Получено 1,26 г (97%) I с т. кип. 70—72°/40 мм, n_D^{20} 1,4800.

Взаимодействие смеси IV и V со спиртовой щелочью. К раствору 5,7 г (0,1 моля) едкого кали в 40 мл абс. спирта при комнатной температуре в течение 10 мин. прикапывали 7,6 г (0,5 моля) смеси IV и V. Смесь перемешивали 20—25 мин. После отгонки спирта остаток промыли водой, высушили над хлористым кальцием и перегнали в вакууме. Получено 4,4 г (95,6%) эпихлоргидрина с т. кип. 60—61°/100 мм, d_4^{20} 1,1814, n_D^{20} 1,4380 [3].

ԱԼԼՔԼՈՐԻԴԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

Ս. Կ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ա. Ա. ԴԱՍՏՅԱՆ, Յու. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ալիլքլորիդի քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում $0 \div \pm 5^\circ$, ճույց է տրվել, որ այդ պայմաններում տեղի ունի ինչպես ադիտիվ, այնպես էլ զուգորդված քլորացում, որի հետևանքով առաջանում են 1,2,3-տրիքլորպրոպան և N,N-դիմեթիլֆորմամիդում քլորիդի 2,3-դիքլորպրոպիլ- և N,N-դիմեթիլֆորմամիդում քլորիդի 1,2-դիքլորիզոպրոպիլ էսթերների խառնուրդ: Վերջիններիս հիդրոլիզը հանգեցնում է համապատասխան ֆորմօքսի ածանցյալների, իսկ փոխազդեցությունը սպիրտային հիմքի հետ՝ էպիքլոր-հիդրինի:

CHLORINATION OF ALLYL CHLORIDE IN DIMETHYLFORMAMIDE

S. K. HAKOPIAN, A. A. GALSTIAN, Yu. A. KOTIKIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

It has been shown that additive as well as conjugative chlorination occurs under the same conditions, as a result of which 1,2,3-trichloropropane and a mixture of 2,3-dichloropropyl and 1,3-dichloroisopropyl esters of N,N-dimethyl formimmonium chloride was formed. Hydrolysis of the latter lead to a mixture of 1,3-dichloro-2-formoxy and 1,2-dichloro-3-formoxy propanes, which were then converted into epichlorohydrins.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 20, 689 (1976).
2. F. Reincheneder, K. Dury, H. Suter, H. Ostermayer, Пат. ФРГ 1042558 (1959). РЖХ, 1961, 11А35.
3. A. J. Hill, E. J. Fischer, Am. Chem. Soc., 44, 2587 (1922).

ХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРОПРЕНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

С. К. АКОПЯН, Е. А. САРУМЯН, Ю. А. КОТИКЯН,
 С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 6 X 1976

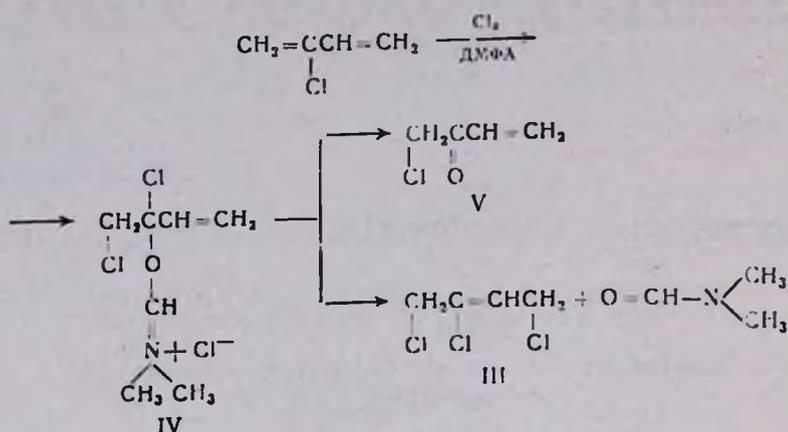
Изучено хлорирование хлоропрена в диметилформамиде (ДМФА) газообразным хлором при $0 \pm 5^\circ$. Установлено, что при этом получается смесь 3,3,4-трихлор-1-бутена (II) и 1,2,4-трихлор-2-бутена (III) с общим выходом до 89%. Наряду с этим получен 1,2-дихлор-3-бутен-2-иловый эфир хлористого N,N-диметилформиммония (IV), при термическом расщеплении переходящий в III, а при взаимодействии с водой—в винилхлорметилкетон (V). Показано также, что селективное хлорирование хлоропрена в трихлорбутены с успехом можно осуществить и в четыреххлористом углероде (ЧХУ) в присутствии каталитических количеств *n*-донорных растворителей (ДМФА, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон, пиридин).

Табл. 1. библ. ссылок 4.

При взаимодействии хлора с хлоропреном в хлороформе, ЧХУ и других при -70 — $+50^\circ$ имеют место аддитивное и заместительное хлорирования с образованием смеси хлоридов, в которой выходы трихлорбутенов колеблются в пределах 25—67% [1—3].

С целью увеличения выходов трихлорбутенов нами изучено хлорирование хлоропрена газообразным хлором при 0 — $\pm 5^\circ$ в среде ДМФА. Установлено, что при осуществлении процесса в растворе ДМФА с последующим разбавлением реакционной смеси абс. эфиром наряду со смесью I, II, III (68,5%, соотношение 1:3:10) получается 1,2-дихлор-3-бутен-2-иловый эфир хлористого N,N-диметилформиммония (IV) с выходом 19%, при гидролизе целиком превращающийся в винилхлорметилкетон (V). Нагревание IV до 62 — 68° приводит к III (94%). Независимо показано, что I и II при нагревании переходят в III.

Тот факт, что иммониевая соль IV легко переходит в III и ДМФА позволяет предположить, что при взаимодействии хлоропрена с хлором в ДМФА при 0 — $\pm 5^\circ$ имеет место сопряженное хлорирование с образованием промежуточных иммониевых солей типа IV, которые в условиях реакции разлагаются, приводя к изомерным трихлорбутенам и ДМФА.



При правильности этого предположения следовало ожидать образование смеси трихлорбутенов с высокими выходами при хлорировании хлоропрена в ЧХУ в присутствии каталитических количеств ДМФА или другого *n*-донорного растворителя (N,N-диметилацетамида, N-метилпирролидона и пиридина).

И действительно, нами было установлено, что добавление каталитических количеств *n*-донорных растворителей приводит к значительному увеличению выходов трихлорбутенов (табл.).

Таблица

Наименование катализатора	Кол-во хлора, моль	Кол-во хлоропрена, моль	Кол-во ЧХУ, г	Кол-во катализатора, % от веса ЧХУ	Выход смеси трихлорбутенов, %	Соотношение изомерных I, II и III
—	0,5	0,52	146	—	50,0	—
N,N-Диметилацетамид	0,595	0,43	150	1,1	92,5	1:1:5
ДМФА	0,492	0,429	160	1,1	86,0	1:1:5
N-Метилпирролидон	0,483	0,463	160	1,8	87,3	1:1:5
Пиридин	0,44	0,44	170	1,1	83,0	1:1:5

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на приборе «Цвет-4-67» с катарометром, газ-носитель—гелий. В зависимости от характера веществ использовались различные насадки: а) 10% апнезона и 10% твина-80 на целите-545; б) 15% карбовакса на хроматоне N-AW-HMDS. ИК спектры сняты на спектрометре ИКС-22.

Хлорирование хлоропрена в ДМФА. а) Через раствор 45,3 г (0,512 моля) хлоропрена, стабилизированного гидрохиноном, в 73 г (1 моль) сухого ДМФА пропустили в течение 1 часа при 0—±5° 36 г (0,512 моля) сухого хлора. Реакционную смесь перемешивали при комнатной

температуре еще 0,5 часа, затем вылили в воду, органический слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 71,8 г (88,8%) смеси I, II и III в соотношении 1:1:5, кипящей при 45—61°/6 мм,

б) Через раствор 60 г (0,68 моля) хлоропрена в 197 г (2,7 моля) сухого ДМФА при 0—±5° в течение 1—1,5 часа пропустили 48,2 г (0,68 моля) сухого хлора. Реакционную смесь разбавили абс. эфиром до полного осаждения иммониевой соли. Последнюю отделили, дважды промыли абс. эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе. Получено 30,9 г (18,9%) 1,2-дихлор-3-бутен-2-илового эфира N,N-диметилформиммония (IV) с т. пл. 62° (с разл.). Эфирный раствор несколько раз промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 72 г (68,5%) смеси I, II и III в соотношении 1:3:10, кипящей при 48—70°/10 мм.

Хлорирование хлоропрена в ЧХУ в присутствии каталитического количества ДМФА. Через раствор 38 г (0,429 моля) хлоропрена и 1,46 г (0,02 моля) ДМФА и 160 г сухого ЧХУ пропустили в течение 1 часа 30 г (0,422 моля) сухого хлора. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре еще 0,5 часа. После отгонки растворителя остаток перегнали. Получено 57,6 г (86%) смеси I, II и III в соотношении 1:1:5, кипящей при 45—61°/6 мм.

Аналогично осуществлено и хлорирование хлоропрена в присутствии N,N-диметилацетамида, N-метилпирролидона и пиридина. Данные приведены в таблице.

Термическое разложение IV. 6,2 г (0,0267 моля) IV нагревали в ампуле до 62—68° 2—3 мин. Полученную смесь вылили в воду, органический слой отделили, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 3,9 г (94%) III с т. кип. 67—69°/10 мм, n_D^{20} 1,5119.

Взаимодействие IV с водой. К 25,8 г (0,112 моля) IV в течение 10 мин. при охлаждении и перемешивании прикапали 100 мл воды. Смесь экстрагировали 2—3 раза эфиром, объединенные экстракты промыли водой, высушили над хлористым кальцием и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме.

Получено 10,6 г (93%) винилхлорметилкетона (V) с т. кип. 53—55°/30 мм, n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 1,2596 [4]. Найдено %: Cl 33,15. C_4H_5OCl . Вычислено %: Cl 33,01. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O), 1604 (O=C—C=C). Полученный кетон был превращен в 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 133° (с разл.). Найдено %: N 20,33. $C_{10}H_9N_4O_4Cl$. Вычислено %: N 19,68.

Изомеризация смеси I и II. 31 г (0,19 моля) смеси I и II в соотношении 2:1 нагревали при 150—160° 4 часа. Перегонкой в вакууме получено 25,2 г (81%) смеси II и III в соотношении 1:4, кипящей при 50—70°/10 мм.

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

Ս. Կ. ՉԱԿՈՐՑԱՆ, Ե. Ա. ՍԱՐՈՒՄՅԱՆ, ՅԱ. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ջրոտպրենի ջրաացումը դիմեթիլֆորմամիդում $0 \pm 5^\circ$ ջրայց է տրվել, որ այդ պայմաններում հիմնականում ստացվում է 3,3,4-տրիքլոր-1-բուտենի, 2,3,4-տրիքլոր-1-բուտենի և 1,2,4-տրիքլոր-2-բուտենի լսառնույզ 89% ընդհանուր ելքով: Բացի այդ, ստացվել է նաև N,N-դիմեթիլֆորմիմոնիումի 1,2-դիքլոր-3-բուտեն-2-իլ էսթեր, որի թերմիկ քայքայումը բերում է 1,2,4-տրիքլոր-2-բուտենի: Ջրի հետ փոխազդելիս իմոնիում ջրորիզը ամբողջապես վեր է ածվում ջրոմեթիլվինիլկետոնի: Ցույց է տրվել նաև, որ ջրոտպրենի ընտրողական ջրաացումը տրիքլորբուտենների կարելի է իրականացնել տետրաքլորմեթանում Ո-դոնորային լուծիչների (դիմեթիլֆորմամիդ, N,N-դիմեթիլացետամիդ, N-մեթիլպիրոլիդոն, պիրիդին) կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ:

CHLORINATION OF CHLOROPRENE IN DIMETHYLFORMAMIDE

S. K. HAKOPIAN, E. A. SARUMIAN, Yu. A. KOTIKIAN,
S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The chlorination of chloroprene with chlorine in dimethylformamide at $0 \pm 5^\circ$ has been investigated. It has been shown that a mixture of 3,3,4-trichloro-1-butene (I), 2,3,4-trichloro-1-butene (II) and 1,2,4-trichloro-2-butene (III) is obtained in a total yield of up to 89%. 1,2-Dichloro-3-butene-2-yl ester of N,N-dimethyl formimmonium chloride was also formed which underwent thermal splitting to form 1,2,4-trichloro-2-butene (III). When treated with water this immonium chloride entirely transformed into chloromethyl vinyl ketone (V). It has been also shown that the selective chlorination of chloroprene to trichlorobutenes can be successfully realized in carbon tetrachloride and in the presence of catalytic amounts of *n*-donor solvents (DMFA, N,N-dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone, pyridine).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Carotzers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 1628 (1933).
2. А. А. Петров, ЖОХ, 13, 102 (1943).
3. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Р. А. Казарян, Г. Б. Арсенян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 50 (1965).
4. W. E. Bissinger, R. H. Fredenburg, R. G. Kadesch, F. Kung, J. H. Langston, H. C. Stevens, F. Strain, J. Am. Chem. Soc., 69, 2959 (1947).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТАЛЕЙ С ТЕТРА-*n*-БУТИЛДИБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, Л. Ш. АЙРЦЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 I 1977

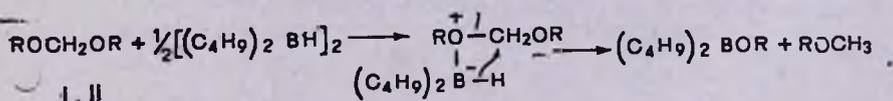
Показано, что формали, аналогично аминалям, при взаимодействии с тетра-*n*-бутилдибораном подвергаются восстановлению, но в более жестких условиях, с образованием алкокси(ди-*n*-бутил)борана и метилалкилового эфира. В случае ацеталей реакция восстановления сопровождается отщеплением, приводящим к виниловому эфиру, подвергающемуся дальнейшим превращениям в условиях опыта.

Табл. 1, библиограф. ссылок 9.

В одной из предыдущих работ нами было установлено, что аминали (метилендиаминаы) при 2-дневном стоянии с тетра-*n*-бутилдибораном при комнатной температуре образуют диалкиламино(ди-*n*-бутил)бораны и диалкилметиламины с выходами ~76% [1].

В продолжение этих исследований интересно было изучить поведение тетра-*n*-бутилдиборана по отношению к кислородным аналогам аминалей—формалей.

Можно было ожидать, что реакция формалей с тетра-*n*-бутилдибораном, аналогично аминалям, в результате комплексообразования с последующим четырехчленным циклическим переносом приведет к исключительному образованию продуктов восстановления—соответствующих простых эфиров.



I, II

I R=CH₃; II R=C₃H₇

Большая же комплексообразующая способность азота по сравнению с кислородом должна была привести к затруднению реакции в случае формалей.

Поставленные опыты оправдали наши ожидания. При взаимодействии диметилформаля (I) с тетра-*n*-бутилдибораном при 130° в течение 30 час. было получено небольшое количество метокси(ди-*n*-бутил)борана (4%). В случае же дипропилформаля выход пропокси(ди-*n*-бутил)борана составил 10%.

Таблица

Взаимодействие тетра-*n*-бутилдиборана с $\begin{matrix} \text{OR}' \\ \diagup \\ \text{RCH} \\ \diagdown \\ \text{OR}' \end{matrix}$

R	R'	Условия опыта	RCH ₂ OR'				R'CH=CH ₂			H ₂			(C ₄ H ₉) ₂ BOR		Вернувшийся RCII, % $\begin{matrix} \text{OR}' \\ \diagup \\ \text{RCII} \\ \diagdown \\ \text{OR}' \end{matrix}$
			выход, %	т. кип., °C/650 мм	n _D ²⁰	литера-тура	R''	выход, %		т. кип., °C/10 мм	n _D ²⁰				
I, II	CH ₃	130°, 30 ч.	4									62-65	1,4170 [8]	86	
II, II	C ₃ H ₇	130°, 30 ч.	10	34-35	1,3610	5	—	—	—	10		80-83	1,4155	85	
III, CH ₃	C ₂ H ₅	130°, 30 ч.	30	30-31	1,3530	6	H	6,8	6,8	41,6				44	
IV, CH ₃ CH ₂ CH ₂	C ₂ H ₅	100°, 10 ч.	32	86-87	1,3810	9	CH ₃ -CH ₂	6,8	6,8	39	66-70	1,4130 [7]			
		140°, 9 ч.	19					38,2	40,0	89,4					
V, (CH ₃) ₂ CHCH ₂	C ₂ H ₅	100°, 10 ч.	31	103-106	1,3925		(CH ₃) ₂ CH	9,5	9,5	47,4					
		140°, 9 ч.	20					40,0	40,0	90					
		140°, 9 ч.*	33					57,0	60,0	142,7					

* В этом опыте соотношение реагентов 1:1.

Изучением ИК спектров диэтилацетата *изо*-валерианового альдегида по ходу его нагревания от 100 до 145° в течение 5—6 час. было показано, что виниловый эфир не может образоваться без участия тетра-*n*-бутилдборана в условиях реакции. В ИК спектре отсутствовали поглощения двойной связи винилового эфира и спиртового гидроксила.

Кроме того, из литературы известно, что диэтилацетат масляного альдегида (IV) дает виниловый эфир при нагревании в присутствии суспензии активированного угля в вазелиновом масле при 230° [3], для расщепления же диизоамилового ацетата указанного альдегида требуется температура 380—410° и присутствие борной кислоты [4].

Увеличение доли продуктов отщепления при переходе от ацетата уксусного к ацетатам масляного и *изо*-валерианового альдегидов свидетельствует о решающей роли в протекании реакции термодинамического фактора, т. е. устойчивости образующегося винилового эфира, а не протонной подвижности β -водородных атомов по отношению к оксигенному кислороду.

Как видно из таблицы, при взаимодействии тетра-*n*-бутилдборана с двойным мольным количеством ацетатов III—V почти половина последних возвращается без изменений, что и можно было ожидать на основании приведенной схемы отщепления с затратой двух эквивалентов борана. В соответствии со сказанным применение тетра-*n*-бутилдборана в мольном соотношении 1:1 привело к полному реагированию ацетата V и повышению выходов продуктов обеих конкурентных реакций.

Изучение температурной зависимости хода взаимодействия ацетатов с тетра-*n*-бутилдбораном показало, что повышение температуры приводит к увеличению доли реакции стщепления.

Экспериментальная часть

*Взаимодействие тетра-*n*-бутилдборана с ди-*n*-пропилформалем (II).* К 9,9 г (0,039 моля) тетра-*n*-бутилдборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, прибавлено 10,2 г (0,078 моля) дипропилформала. Реакционная смесь нагревалась при 130° 30 час. Перегонкой получено 0,6 г (9,8%) метилпропилового эфира с т. кип. 34—35°/650 мм, n_D^{20} 1,3610 и 1,4 г (9,8%) пропокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 80—83°/10 мм, n_D^{20} 1,4155. Получено обратно 8,7 г (85%) дипропилформала и 8,6 г (87%) тетра-*n*-бутилдборана.

Опыт с метилалем проведен аналогично.

*Взаимодействие тетра-*n*-бутилдборана с диэтилацетатом масляного альдегида (IV).* К 7,0 г (0,028 моля) тетра-*n*-бутилдборана, находящегося в колбе с обратным холодильником, соединенным с змеевиковым приемником, охлаждаемым до —80°, и газометром, прибавлено 8,1 г (0,0559 моля) диэтилацетата масляного альдегида.

Реакционная смесь нагревалась при 140° 10 час. В газометре собралось 500 мл (40%) водорода. Собравшийся в змеевиковом приемни-

ке бутен-1 пропущен в газометр (447 мл, 38,2%). Идентичность и однородность полученных газов установлены ГЖХ (сравнением с известными образцами). Перегонкой реакционной смеси получено 1,1 г (19,3%) этилбутилового эфира с т. кип. 86—88°/650 мм, n_D^{20} 1,3830 и 8,5 г (89,4%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 66—70°/10 мм, n_D^{20} 1,4120. Вернулось 3,8 г (40%) диэтилацетала масляного альдегида.

Аналогично этому проведена и реакция ди-*n*-бутилдидборана с диэтилацеталами уксусного (III) и *изо*-валерианового (V) альдегидов.

ԱՅԵՏԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՏԵՏՐԱ-Ե-ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Յույց է տրված, որ ֆորմալինը տետրա-*n*-բուտիլդիբորանի հետ փոխազդելիս, ամինալների անալոգիայով, բայց ավելի խիստ պայմաններում ենթարկվում են վերականգնման՝ առաջացնելով ալկոքսի(դի-*n*-բուտիլ)բորան և մեթիլալկիլթերի Ացետալների դեպքում վերականգնումն ուղեկցվում է ճեղքումով, հանգեցնելով վինիլթերի, որը փորձի պայմաններում ենթարկվում է հետագա փոխարկումների:

THE INTERACTION OF ACETALS WITH
TETRA-*n*-BUTYLDIBORANES

H. B. BAGHDASSARIAN, L. Sh. HAYRIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that the interaction of formals with tetra-*n*-butyldiboranes analogous to amins but under more rigid conditions, leads to the reduction of the former yielding alkoxy(di-*n*-butyl)boranes and methylalkylethers. In the case of acetals the reduction is accompanied by cleavage forming vinyethers which undergo further conversion under the same reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 179 (1976).
2. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 88 (1976).
3. Англ. пат. 763066 (1957); С. А. 51, 1231 (1957).
4. Consort. elektrochem. Ind. D. R. P., 560354 (1930).
5. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 1, стр. 793.
6. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 2, стр. 800.
7. Б. М. Михайлов, А. А. Ахназарян, Л. С. Васильев, ДАН СССР, 136, 828 (1961);
Б. М. Михайлов, Л. С. Васильев, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1756.
8. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959).
9. Norris, Rigby, J. Am. Chem. Soc., 54, 2097 (1932).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XL. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИЯХ ЗАМЕЩЕНИЯ АЦИЛОКСИГРУПП И ХЛОРА КАРБАНИОНАМИ В ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ И ЭТИНИЛАЛЛИЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

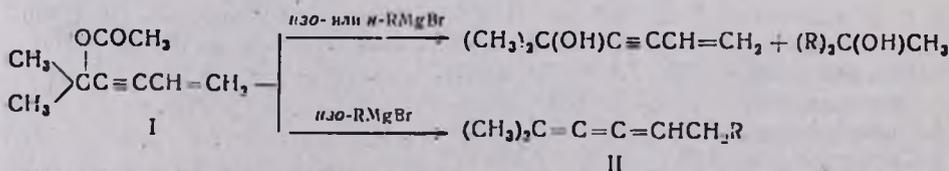
Поступило 12 VII 1976

Направление взаимодействия сложных эфиров винилэтинилкарбинолов с карбанионами определяется строением алкильного остатка магнийорганического соединения и карбоновой группировки. Этинилаллиловые хлориды с карбанионами образуют продукты нормального и аномального замещения.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

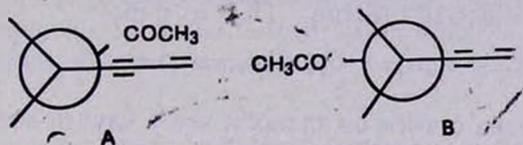
За последние десятилетия достигнуты большие успехи в качественной и количественной оценке влияния пространственных факторов на реакцию замещения [1]. Между тем роль пространственных факторов в реакциях замещения высоконепредельных систем мало изучена. В этом аспекте ранее нами было показано, что в ениновых системах направление замещения алкоксильных групп карбанионами определяют пространственные факторы [2—4]. Представляло определенный интерес выяснить, каким образом будут влиять на ход взаимодействия винилпропаргильных систем с магнийорганическими соединениями как другие уходящие группы, так и строение скелета субстрата.

Оказалось, что направление взаимодействия ацетатов винилэтинилкарбинолов зависит от строения алкильного аниона магнийорганического соединения. Так, если реактив Гриньяра изостроения реагирует со сложным эфиром I и по карбонильной группе и по концевому углеродному атому винильной группы, то с нормальным остатком—лишь по карбонильной группе.

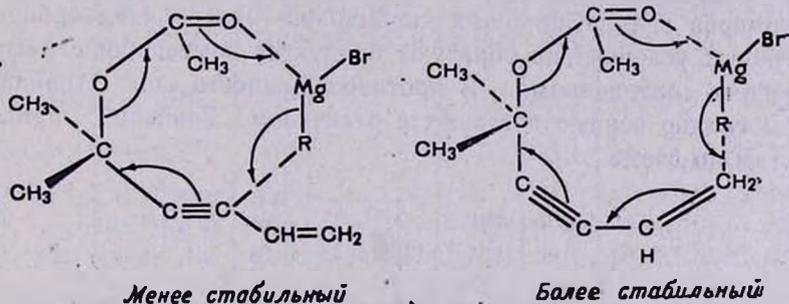


Здесь уместно отметить, что в случае сходно построенных простых эфиров наряду с бутатриенами нами были получены винилаллены, образующиеся в результате атаки карбаниона на ацетиленовый углерод.

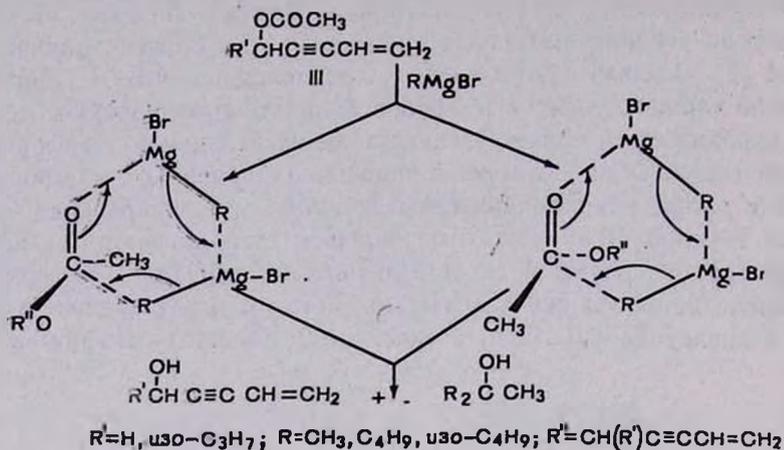
Для реакции простых эфиров винилпропаргиловых спиртов с магнийорганическими соединениями ранее нами был предложен циклический перенос [2]. В связи с этим можно предположить, что неодинаковое поведение сложных эфиров и эфиров винилэтинилкарбинолов в реакции с карбанионами является следствием их различной конформации. По всей вероятности, вследствие синперипланарной (*sp*) конформации сложного эфира (А) тройная связь полностью экранирована ацетоксильной группой. Возможно, что большая стабильность указанного конформера по сравнению с антиперипланарной (*ap*) конформацией (В) определяется также π -*p* взаимодействием *p* электронов кратной связи и кислорода [5]. Если к сказанному добавить, что обычно цик-



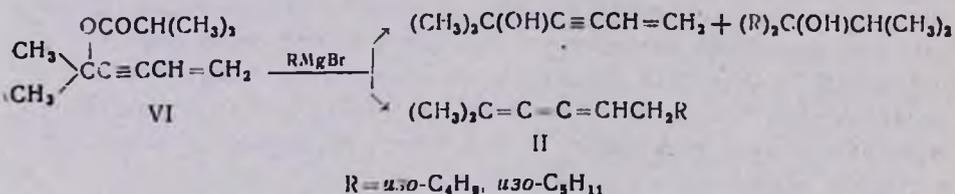
лическое переходное состояние должно обладать высокой симметрией, то станет вполне понятным, почему объемистые заместители (алкильные или ацильные) препятствуют пространственно образованию восьмичленной циклической структуры. В противоположность сказанному, десятичленное переходное состояние испытывает незначительное пространственное затруднение, вследствие чего реакция направляется в сторону образования производных бутатриена:



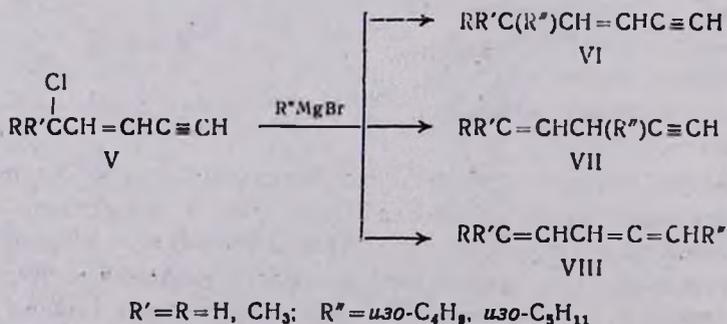
Известно, что при реакциях карбонильных групп значительное пространственное препятствие оказывают также заместители субстрата. В этом отношении особенно важны α -заместители у эфирного остатка. Отсюда следовало ожидать, что уменьшение объема α -заместителей должно привести к изменению направления реакции в сторону карбонильной группы. И действительно, было показано, что ацетаты первичных и вторичных винилацетиленовых карбинолов с магнийорганическими соединениями (независимо от их строения) реагируют исключительно по карбонильной группе.



В соответствии с этим ожидалось, что в случае эфиров разветвленных карбоновых кислот из двух конкурирующих направлений реакции превалирует замещение (табл.):



Далее неожиданным образом было показано, что эфиры структурных изомеров винилэтиниловых карбинолов—этинилвинилкарбинолы, в аналогичных условиях не образуют продуктов замещения с магниорганическими соединениями. В противоположность им этинилаллилхлориды гладко взаимодействуют с реактивом Гриньяра, приводя к продуктам по схеме



Образование продуктов аномального замещения свидетельствует о том, что реакция протекает посредством образования мезомерного аллильного карбокатиона. Присущая им амбидентная способность является причиной *цис-транс* превращений системы, вследствие чего из *транс*-хлорида получаются как *цис*, так и *транс* замещенные продукты.

Экспериментальная часть

Полученные соединения идентифицированы с помощью ГЖХ с известными соединениями [2]. Разделение проводилось на аналитической колонке длиной 160 см, наполненной хроматоном N-AW-DMCS с 15% апиезона и 5% твина-21, скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин.

Общее описание взаимодействия сложных эфиров диалкилвинилэтинилкарбинола (I, III, IV) с реактивом Гриньяра. К алкилмагни-бромиду, приготовленному из 0,4 г-ат магния и 0,041 моля алкилбромида в 150 мл абс. эфира, при охлаждении (0°) постепенно прибавлялось 0,1 моля I. Перемешивание продолжалось при 35—40° 2—3 часа. Реакционная смесь обрабатывалась 120 мл 5% соляной кислоты при 0°. После обычной обработки остаток разгонялся в вакууме. Полученные результаты приведены в таблице.

Таблица
Взаимодействие сложных эфиров винилэтинилкарбинола с реагентом Гриньяра

Исходные сложные эфиры	R в реактиве Гриньяра	Выход продукта замещения (II), %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Выход* продуктов при-соединения, %	Т. кип., °С/мм	d_4^{20}	Литература
I	CH ₃	0,0			69,0	53—55/10	1,4810	
I	C ₄ H ₉	0,0			70,0	53—54/13	1,4760	
I	изо-C ₃ H ₇	0,0			68,0	52—54/10	1,4770	
I	изо-C ₄ H ₉	33,0	56—58/3	1,5030	45,0	48—52/10	1,4790	[2]
I	трет-C ₄ H ₉	33,0	67—70/10	1,5045	56,0	50—52/10	1,4770	[2]
III (R=изо-C ₃ H ₇)	CH ₃	0,0			88,7	73—76/11	1,4790	
III (R=изо-C ₃ H ₇)	изо-C ₄ H ₉	0,0			83,0	48—50/2	1,4820	
III (R=H)	изо-C ₄ H ₉	0,0			71,0	65—67/10	1,4820	
IV	изо-C ₃ H ₇	15,8	67—70/2	1,4990	40,0	49—56/10	1,4795	[2]
IV	изо-C ₄ H ₉	40,0	68—72/10	1,5025	29,0	50—52/10	1,4785	[2]

* Выход рассчитан на винилацетиленовый карбинол.

Взаимодействие этинилаллилхлоридов (V) с алкилмагнибромидом. проводилось аналогично [2]. а) При взаимодействии 6,5 г (0,05 моля) транс-диметилэтинилаллилхлорида (V, R' = R = CH₃ [6] с 0,65 моля изоамилмагнибромидом в 70 мл абс. эфира получено 5,5 г (67%) смеси винилацетиленового (VI), аллилацетиленового (VII) и винилалленового (VIII) углеводородов, перегнавшейся при 81—97°/13 мм. Найдено %: С 87,80; Н 12,19. С₁₂Н₂₀. Вычислено %: С 87,42; Н 12,01. ИК-спектр, ν , см⁻¹: ≡СН 3320, С≡С 2127, 2110, С=С 1620, 965 (транс), 710 (цис), 1640, С=С=С 1950. б) При взаимодействии 11,5 г (0,1 моля) метилэтинилаллилхлорида (V, R' = H, R = CH₃) с 0,3 моля изоамил-

магнийбромиды в 120 мл абс. эфира получено 6 г (50,6%) смеси углеводов VI, VII, VIII, перегнавшейся при 61°/10—85°/2 мм. Найдено %: С 87, 62; Н 11,85. $C_{11}H_{18}$. Вычислено %: С 88,00; Н 12,00. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: $\equiv\text{CH}$ 3300, $\text{C}=\text{C}$ 2120, 970 (транс), 700 (цис), 1635, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 1950. в) При взаимодействии 7 г (0,07 моля) этинилаллилхлорида ($\text{V}, \text{R}=\text{R}'=\text{H}$) с 0,21 моля изобутилмагнийбромиды в 100 мл абс. эфира получено 4,2 г (50%) смеси углеводов VI, VII, VIII, перегнавшейся при 63—85°/100 мм. Найдено %: С 88,09; Н 11,62. C_9H_{14} . Вычислено %: С 88,52; Н 11,47. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: $\equiv\text{CH}$ 3310, $\text{C}\equiv\text{C}$ 2110, $\text{C}=\text{C}$ 1610, 1640, $=\text{CH}_2$ 3080, 910, 980, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ 1965.

ՉՁԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XL. ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԷՏԵԿՏՆԵՐԸ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԷԹԻՆԻԼԱԼԻԼԱՅԻՆ ՍԻՍԵՄԵՐՆԵՐՈՒՄ ԱՑԻԼՕՔՍԻ ԽՄԻՐ ԵՎ ՔԼՈՐԻ ԿԱՐԲԱՆԻՈՆՆԵՐՈՂ ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Վինիլացետիլենային էսթերներում ացիլօքսի խմբի տեղակալման ուղղությամբ կարրանիոններով կախված է ինչպես ռեակցիայի, այնպես էլ սուբստրատի մոլեկուլում գտնվող տեղակալիչների տարածական էֆեկտներից:

Էթինիլալիլային քլորիդները մագնեզիումօրգանական միացությունների հետ փոխազդելիս առաջացնում են նորմալ և աննորմալ տեղակալման պրոդուկտներ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XL. THE SPATIAL EFFECTS IN THE SUBSTITUTION REACTION OF ACYLOXY GROUPS AND CHLORINE ATOM BY CARBANIONS IN VINYLPROPARGYL AND ETHYNYLALLYL SYSTEMS

M. S. SARGSIAN and Sh. H. BADANIAN

The substitution reaction of acyloxy groups and chlorine atom in vinylpropargyl and ethynylallyl systems by carbanions has been investigated and the significance of the spatial effects has been pointed out both in the reaction centre of the substrate and the Grignard reagent.

It has been shown that ethynylallyl chlorides react with magnesium—organic compounds leading to the formation of products of normal and abnormal substitution.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. L. Allinger, E. L. Eitel, Topics in stereochemistry, Editors Interscience publishers, vol. 1. 2, New York—London—Sydney, 1967.
2. Մ. Օ. Բադանյան, Մ. Ս. Սարգսյան, Արմ. քիմ. թ., 27, 651 (1974).
3. Մ. Ս. Սարգսյան, Մ. Օ. Բադանյան, Արմ. քիմ. թ., 28, 546 (1975).
4. Մ. Ս. Սարգսյան, Մ. Օ. Բադանյան, Արմ. քիմ. թ., 29, 169 (1976).
5. Ա. Վ. Մուսեղյան, Փ. Ս. Կոնյան, Արմ. քիմ. թ., 25, 3 (1972).
6. Լ. Ա. Այոյան, Ս. Գ. Գրիգորյան, Գ. Ա. Կոչարյան, Ս. Գ. Մազոյան, ԶՕՐԽ, 9, 2004 (1973).

СИНТЕЗ 2-БРОМ-3-МЕТИЛ-4-ЗАМЕЩЕННЫХ
 4,4-ДИКАРБЭТОКСИБУТАНАЛЕЙ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Л. О. РОСТОМЯН, В. С. АРУТЮНЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

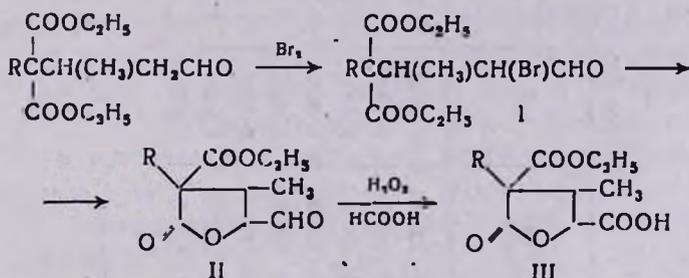
Ереванский государственный университет

Поступило 11 VI 1976

Синтезированы 2-бром-3-метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксипутаналы, цикли-
 зующиеся в α -замещенные α -карбэтокси- β -метил- γ -формилбутиролактоны. Последние
 окислением превращены в соответствующие γ -карбоксилактоны.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

В настоящей работе осуществлен синтез α -замещенных α -карб-
 этокси- β -метил- γ -формилбутиролактонов (II), аналоги которых обла-
 дают биологическим действием [1—3], исходя из 4-метил-4-замещен-
 ных 4,4-дикарбэтоксипутаналей [4]. Последние бромированы в среде
 сухого четыреххлористого углерода при 25—30° в 2-бром-3-метил-4-за-
 мещенные 4,4-карбэтоксипутаналы I. Соединения I термической цикли-
 зацией превращены в II, которые при окислении перекисью водорода в
 муравьиной кислоте переходят в α -замещенные α -карбэтокси- β -метил-
 γ -карбоксивутиролактоны (III) с высокими выходами.



В ИК спектре формиллактонов II обнаружены характерные
 поглощения: 1770 (C=O, лактон), 1738 (C=O, сл. эф.), 1720 (C=O,
 карбонил), 1250 cm^{-1} (C—O—C).

Экспериментальная часть

2-Бром-3-метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксипутаналы (I). К 0,1
 моля 3-метил-4-замещенного 4,4-дикарбэтоксипутанала в 200—250 мл
 сухого четыреххлористого углерода, нагретого до 25—30°, медленно, в
 течение 3—3,5 час. прикапывают 0,1 моля сухого брома в 50 мл четы-

Таблица 1

2-Бром-3-метил-4,4-дихлорокси 4-замещенные бутаналы I

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			R _f	ДНФГ ⁺ , т. пл., °С
					С	Н	Br	С	Н	N		
C ₂ H ₅	83	136—137/5	1,4720	1,2780	46,10	6,00	23,55	46,35	6,21	23,73	0,60	111,5—112,5
C ₃ H ₇	71	138—140/5	1,4700	1,2600	47,45	6,38	22,48	47,86	6,55	22,79	0,57	115—117
C ₄ H ₉	84	155—157/6	1,4705	1,2390	49,21	6,80	22,00	49,31	6,84	21,91	0,56	148—149
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	80	154—156/6	1,4682	1,2290	49,00	6,57	21,67	49,31	6,84	21,91	0,60	153—154
C ₅ H ₁₁	93	160—162/6	1,4685	1,2100	50,28	7,00	20,90	50,65	7,15	21,10	0,65	122—123
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	85	158—160/6	1,4683	1,2070	50,30	7,02	20,85	50,65	7,15	21,10	0,51	128—129
C ₆ H ₅	81	169—172/5	1,5250	1,3150	52,74	5,40	20,35	52,99	5,44	20,77	0,52	89—90
C ₆ H ₅ CH ₂	91	175—178/5	1,5320	1,3010	54,10	5,70	19,90	54,13	5,76	20,05	0,60	масло

* 2,4-Динитрофенилгидразон

рехлористого углерода, поддерживая указанную температуру. Затем при перемешивании пропускают сухой ток азота до обесцвечивания и заметного прекращения выделения бромистого водорода. Растворитель отгоняют под водоструйным насосом, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 1). Чистота соединений I проверена методом ТСХ, твердая фаза Silufol UV-254, система опрт: гексан:бензол, 1:5:1.

α-Замещенные α-карбэтокси-β-метил-γ-формилбутиролактоны (II). В колбу Клайзена помещают 2-бром-3-метил-4-алкил(арил)-4,4-дикарбэтоксibuтаналь и нагревают 30—40 мин. под низким давлением (15—20 мм) при 120—130°. Затем дважды перегоняют в вакууме (табл. 2). Чистота полученных соединений проверена на той же твердой фазе в системе бутанол: гексан: бензол, 1:3:1, проявитель—йод.

Таблица 2

α-Замещенные α-карбэтокси-β-метил-γ-формилбутиролактоны II

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %		R _f	ДНФГ т. пл., °С
					С	Н	С	Н		
C ₂ H ₅	74	138—140/3	1,4640	1,1700	57,89	7,20	57,89	7,00	0,49	120—121
C ₃ H ₇	78	140—142/3	1,4620	1,1460	59,39	7,15	59,50	7,40	0,48	98—99
C ₄ H ₉	80	151—153/4	1,4630	1,1250	60,59	7,70	60,94	7,80	0,50	149—150
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	70	150—152/4	1,4615	1,1180	60,60	7,61	60,94	7,80	0,58	155—156
C ₅ H ₁₁	83	155—157/4	1,4580	1,0760	62,00	8,00	62,22	8,14	0,47	128—130
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	84	153—155/4	1,4540	1,0740	62,08	8,02	62,22	8,14	0,50	133—135
C ₆ H ₅	80	168—170/3	1,5080	1,2010	65,01	5,48	65,21	8,79	0,61	72—73
C ₆ H ₅ CH ₂	77	173—175/3	1,5090	1,1903	65,92	5,84	66,20	6,02	0,58	77—78

α-Замещенные α-карбэтокси-β-метил-γ-карбоксивутиролактоны (III). К смеси 0,1 моля α-алкил-α-карбэтокси-β-метил-γ-формилбутиролактона и 100 мл 85% муравьиной кислоты при перемешивании прикапывают 15,2 мл (0,15 моля) 35% перекиси водорода с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40—45°. Смесь нагревают 4—5 час. при 50—60°, затем под низким давлением (20—30 мм) отгоняют муравьиную кислоту и воду, а остаток перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 3

α-Замещенные α-карбэтокси-β-метил-γ-карбоксивутиролактоны III

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
C ₂ H ₅	84	178—180/4	1,4635	53,95	6,42	54,09	6,55
C ₃ H ₇	80	193—194/5	1,4640	55,60	6,90	55,80	6,97
C ₅ H ₁₁	79	193—194/3	1,4670	58,50	8,00	58,74	7,69
<i>изо</i> -C ₅ H ₁₁	81	182—183/3	1,4677	59,00	7,90	58,74	7,69

2-ԲՐՈՄ-3-ՄԵԹԻԼ-4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4,4-ԴԻԿԱՐԲԷԹՕՔՍԻ-
ԲՈՒՏԱՆԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Լ. Ն. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Մ. Դ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ Ե Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Սինթեզված են 2-բրոմ-3-մեթիլ-4-տեղակալված 4,4-դիկարբէթօքսիբուտանալներ, որոնց ցիկլմամբ ստացվել են α -տեղակալված α -կարբէթօքսի-
 β -մեթիլ- γ -ֆորմիլբուտիրոլակտոններ: Վերջիններս օքսիդացմամբ փոխարկված են համապատասխան γ -կարբօքսիլակտոններ:

SYNTHESIS OF 2-BROMO-3-METHYL-4-SUBSTITUTED
4,4-DICARBETHOXYBUTANALS AND THEIR TRANSFORMATIONS

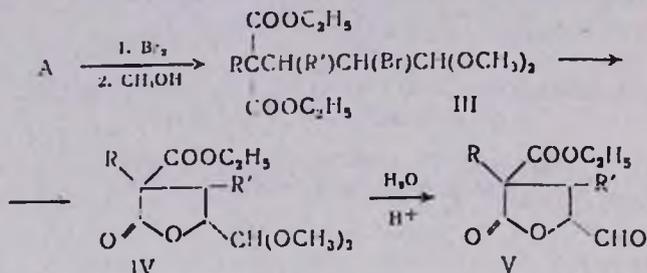
L. H. ROSTOMIAN, V. S. HAROUTYUNIAN, M. G. ZALINIAN
and M. T. DANGHIAN

The synthesis of the title compounds and their cyclization to α -substituted α -carbethoxy- β -methyl- γ -formylbutyrolactones have been described. The latter were transformed by oxydation into the corresponding γ -carbonylactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Wacer, R. Fidler, Monatsch, 80, 170 (1949); С. А., 44, 3899с (1950).
2. Ам. пат. 2624723 (1953); С. А. 47, 11232 (1953).
3. К. В. Левшина, Е. И. Юмашева, Т. С. Сафонова, ЖОрХ, 3, 2132 (1967); Авт. свид. СССР 194102 (1967), РЖХ, 15Н273 п (1968).
4. М. Г. Залинян, Л. О. Ростомян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 29, 914 (1975).

сыром виде вводились во взаимодействие с бромом, затем с метиловым спиртом. Полученные диметилацетали III при перегонке в вакууме частично циклизуются. При проведении перегонки после 30—40-минутного нагревания при 30—50 мм рт. ст. получают исключительно диметилацетали 2,3-дизамещенных 2-карбэтоксид-4-формилбутанолидов-4 (IV). Гидролиз последних в присутствии 5—8% серной кислоты в среде ацетона приводит к соответствующим 4-формилбутанолидам V [4].



Экспериментальная часть

Чистота соединений II и IV проверена методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-72 (газ-носитель—гелий, твердая фаза Chromaton N-Aw-DMCS, пропитанный 5% Silicone SE-30, размер колонки 1000×4 мм, температура колонки 200—250°. Чистота III проверена методом ТСХ на твердой фазе Silufol UV-254. Система этиловый спирт: гексан: бензол, 1:4:2, проявитель—пары йода.

Замещенные 3-карбэтоксид-3,4-дигидропироны-2 (I). Смесь 0,05 моля 4-алкил-4,4-дикарбэтоксид-3-метилбутанала или 4-алкил-4,4-дикарбэтоксидбутанала, 12,7 г (0,125 моля) уксусного ангидрида и 0,7 г (0,0076 моля) безводного ацетата калия нагревают 10—12 час. при умеренном кипении. Отгоняют уксусный ангидрид при 40—60 мм, к остатку прибавляют ледяную воду и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают 5% раствором соды, водой и сушат над безводным серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Диметилацетали 2-бром-3,4-замещенных 4,4-дикарбэтоксидбутаналей II. Смесь 0,09 моля замещенного 4,4-дикарбэтоксидбутанала, 25,5 г (0,25 моля) уксусного ангидрида и 1,5 г (0,0154 моля) безводного ацетата калия нагревают 6—8 час. при умеренном кипении. Затем обрабатывают по прописи получения пиранов-2 (I). После отгонки эфира под водоструйным насосом остаток с помощью 60 мл сухого четыреххлористого углерода переносят в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой. К смеси при —4—(+5°) прикапывают 16 г (0,1 моля) брома в 20 мл четыреххлористого углерода. Прибавление брома прекращают, как только раствор принимает непроходящий темно-красный цвет, даже если при этом остается некоторый излишек брома. К смеси при 0—20° прибавляют

50 мл абс. метилового спирта и оставляют на 20—40 час. Под водоструйным насосом отгоняют большую часть спирта и растворителя, к остатку прибавляют 80—100 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают 5% раствором соды, водой и сушат над безводным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток дважды перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 1

Замещенные 3-карбэтокси-3,4-дигидропироны-2 I

R'	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
C ₂ H ₅	CH ₃	97	143—144/5	1,4530	1,0650	62,10	7,30	62,20	7,50
C ₃ H ₇	CH ₃	94	145—147/5	1,4510	1,0480	63,48	7,78	63,71	7,90
C ₄ H ₉	CH ₃	96	148—149/5	1,4530	1,0350	64,90	8,30	65,00	8,30
изо-C ₄ H ₉	CH ₃	95	146—147/5	1,4520	1,0320	64,75	8,15	65,00	8,30
C ₅ H ₁₁	CH ₃	92	154—155/5	1,4540	1,0260	66,00	8,55	66,10	8,60
изо-C ₅ H ₁₁	CH ₃	92	151—153/5	1,4520	1,0210	65,90	8,35	66,10	8,50
C ₆ H ₅	CH ₃	92	160—161/5	1,5040	1,1230	69,00	6,16	69,23	6,10
C ₆ H ₅ CH ₃	CH ₃	90	164—165/5	1,5080	1,1180	69,80	6,15	70,00	6,20
C ₂ H ₅	H	90	125—127/1	1,4495	1,0860	60,40	7,60	60,60	7,70
C ₃ H ₇	H	87	132—133/1	1,4485	1,0653	62,40	7,40	62,20	7,50
C ₄ H ₉	H	88	132—135/1	1,4430	1,0379	63,40	8,00	63,71	7,90

Таблица 2

Диметилацетали 2-бром-3,4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей II

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
						C	H	Br	C	H	Br	
C ₂ H ₅	H	42	138—140/1	1,2483	1,4619	45,50	6,63	21,22	45,52	6,77	21,67	0,50
C ₃ H ₇	H	52	143—145/1	1,2254	1,4600	46,80	7,10	21,51	46,99	7,05	20,96	0,52
C ₃ H ₉	H	60	152—154/2	1,2050	1,4590	48,22	7,18	19,83	48,36	7,30	20,20	0,54
C ₂ H ₅	CH ₃	54	139—141/2	1,2530	1,4734	46,94	7,06	20,90	46,99	7,05	20,80	0,45
C ₃ H ₇	CH ₃	54	143—144/2	1,2295	1,4700	48,25	7,15	19,95	48,36	7,30	22,20	0,46
C ₄ H ₉	CH ₃	60	148—150/1	1,2037	1,4682	50,00	7,40	20,00	49,60	7,54	19,46	0,48

Диметилацетали замещенных 2-карбэтокси-4-формилбутанолидов-4 III. В колбу Клайзена помещают 0,02 моля I и под низким давлением (30—50 мм) нагревают 30—40 мин. так, чтобы вещество не перегонялось, затем, постепенно углубляя вакуум, подвергают перегонке (табл. 3).

Таблица 3

Диметилацетали замещенных 2-карбэтокси-4-формилбутанолидов-4 III

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
						C	H	C	H
C ₂ H ₅	H	60	111—113/1	1,087	1,4479	55,50	7,40	55,30	7,60
C ₃ H ₇	H	64	119—121/1	1,1140	1,465	56,58	8,00	56,90	8,02
C ₄ H ₉	H	65	123—125/1	1,0824	1,4470	58,10	8,12	58,30	8,30
C ₂ H ₅	CH ₃	54	113—115/1	1,1177	1,4540	56,80	7,88	56,90	8,02
C ₄ H ₉	CH ₃	68	129—131/2	1,0890	1,4550	59,44	8,55	59,60	8,67

2-Этил-2-карбэтокси-3-метил-4-формилбутанолид-4 IV. Смесь 6,5 г (0,025 моля) диметилацетала 2-этил-2-карбэтокси-4-формилбутанолида-4, 20 мл ацетона и 10 мл 5—8% серной кислоты оставляют на ночь, затем при перемешивании нагревают на водяной бане при 30—40° 40—50 мин. Отгоняют ацетон под водоструйным насосом, остаток экстрагируют, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира вещество перегоняют в вакууме. Получено 4,5 г (80%) формиллактона IV с т. кип. 137—139/3 мм, n_D²⁰ 1,4632 [5].

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 4,4-ԴԻԿԱՐԲԷԹՕՐՍԻԲՈՒՏԱՆԱԼՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

Օ. Հ. ՍԱՐԿՅԱՆ, Լ. Օ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Մ. Դ. ՉԱԼԻՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Տեղակալված 4,4-դիկարբէթօքսիբրոսիբրուտանալնների էնոլացետատների (Б) ցիկլոմաք ստացված են 3,4-տեղակալված 3-կարբէթօքսի-2-պիրոնների էնոլացետատների (Б) բրոմացմամբ և արդյունքը մեթանոլով մշակելով սինթեզված են 2-բրոմ-3,4-տեղակալված 4,4-դիկարբէթօքսիբրուտանալնների դիմեթիլացետատները վերջինները ցիկլված են 2,3-տեղակալված 2-կարբէթօքսի-4-ֆորմիլ-4-բրուտանոլիդների դիմեթիլացետատներին, որոնց հիդրոլիզը հանգեցնում են համապատասխան ֆորմիլլակտոններին:

SOME TRANSFORMATIONS OF SUBSTITUTED
4,4-DICARBETHOXYBUTANALS

O. H. SARKISSIAN, L. O. ROSTOMIAN, V. S. HAROUTYUNIAN,
M. G. ZALINIAN and M. T. DANGHIAN

3,4-Substituted 3-carbethoxy 2-pyrones have been synthesised by the cyclization of enolacetates of substituted 4,4-dicarbethoxybutanals. Further 2-bromo-3,4-substituted 4,4-dicarbethoxybutanal dimethylacetals

have been obtained by bromination of the enolacetates and treating the products thus obtained with methanol. The former were cyclized into 2,3-substituted 2-carbethoxy-4-formyl-4-butanoliddimethylacetals, whose hydrolysis lead to the formation of the corresponding formyl lactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. П. Шушерина, Р. Я. Левина, Усп. хим., 37, 409 (1968).
2. О. А. Саркисян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 130 (1971).
3. М. Г. Залинян, Л. О. Ростомян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 28, 914 (1975).
4. М. Г. Залинян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 643 (1971).
5. Л. О. Ростомян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 30, 409 (1977).

УДК 542.941+547.233+547.812.5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-КАРБЭТОКСИ-5,6,6-ТРИАЛКИЛ-3,6-ДИГИДРОПИРОНОВ-2 С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, С. Х. КАРАГЕЗ и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 X 1976

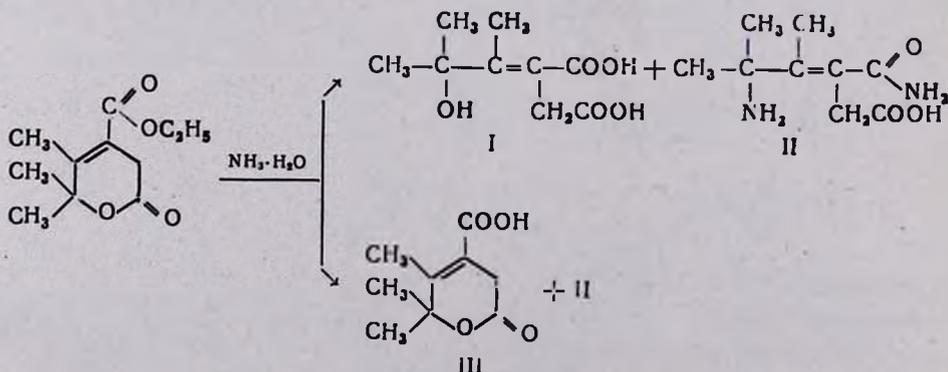
Изучено взаимодействие 4-карбалкокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 с аммиаком и гидразином в водно-органических средах. Установлено, что атака нуклеофильного агента в зависимости от условий реакции происходит по разным реакционным центрам с образованием кислот, амидов или соответствующих аминокислот.

Табл. 2, библиограф. ссылок 2.

Нами ранее было установлено, что взаимодействие 4-карбэтоксипи-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 с различными аминами при комнатной температуре протекает исключительно по карбэтоксильной группе с образованием амидов 4-карбоксо-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 [1].

В настоящем исследовании изучены реакции 4-карбэтоксипи-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 с аммиаком и гидразинами.

Показано, что при взаимодействии 4-карбэтоксипи- и 4-карбобутоксипи-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропионов-2 с водным аммиаком как при комнатной температуре, так и при нагревании имеет место одновременная нуклеофильная атака как аммиака, так и воды по сложноэфирной группе и лактонному кольцу, приводя к образованию продуктов реакции— α -карбоксиметил- β , γ -диметил- γ -оксипентен-2-овой кислоты и амида α -карбоксиметил- β , γ -диметил- γ -аминопентен-2-овой кислоты.



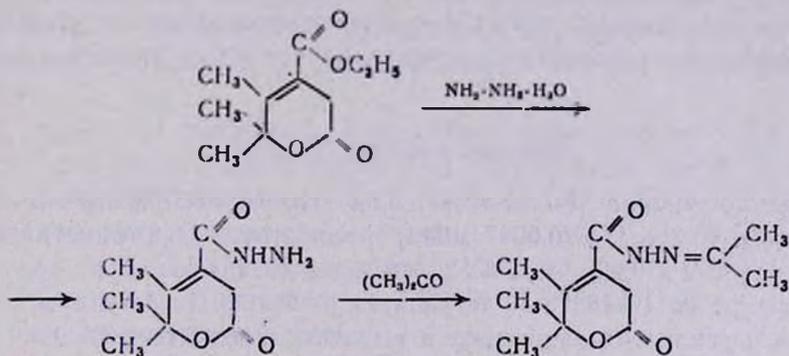
Продукт I при длительном стоянии или нагревании циклизуется в 4-карбокситриметил-3,6-дигидропиран-2 (III).

Данные по изучению влияния соотношения компонентов, температуры и продолжительности на ход реакции приведены в табл. I.

Строение полученных веществ установлено с помощью ИК спектров. В ИК спектре амида II найдены характерные частоты поглощения карбонила амидной группы в области 1680, C=C связи 1650 и ассоциированной OH группы в области 3220—3415 см⁻¹.

Наличие свободной карбоксильной группы доказано также путем титрования, а аминогруппы — получением хлоргидрата и пикрата.

Реакция с гидразином с саморазогреванием протекает уже при простом смешении компонентов, например, при смешении эквимольных количеств 4-карбокситриметил-3,6-дигидропирана-2 и гидразингидрата при комнатной температуре через час начинает выделяться гидразид лактонокислоты, т. е. нуклеофильная атака направляется на карбокситиметил-группу без затрагивания лактонного кольца и двойной связи.



Строение гидразида установлено получением ацилгидразона ацетона, а также данными ИК спектроскопии. В ИК спектре найдены частоты поглощения в областях 1740, 1610, 1654 и 3230 см⁻¹, характерные для карбонильной группы лактонного кольца, ненасыщенной C=C связи, C=O амидной группы и -NH связи, соответственно.

Кроме гидразида кислоты, было получено также небольшое количество (~10%) продукта поликонденсации, строение которого установлено спектральными данными.

При проведении реакции в избытке амина, кроме гидразина кислоты (выход 28%) и продукта поликонденсации (~50%), был получен также 4-карбокситриметил-3,6-дигидропиран-2 (12%), охарактеризованный нами ранее [1].

Таблица 1

Соотношение лактона с амином	Температура реакции, °С	Время взаимодействия, час	Выход продуктов реакции, %		
			I	II	III'
1:1	комнатной	1	10,4	52,6	—
1:2	"	1	15,8	68,0	—
1:1	100	1	20,8	42,0	—
1:2	"	1	31,5	52,0	—
1:1	комнатной	24	—	52,6	11,6
1:2	"	24	—	71,5	17,6
1:15	"	48	—	70,0	11,6
1:15	100	6	—	65,7	15,1

Взаимодействие 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропиона-2 с гидратом гидразина. Смесь 1 г (0,0047 моля) 4-карбэтокси-5,6,6-триметил-3,6-дигидропиона-2 и 0,005—0,1 моля гидрата гидразина оставляют при комнатной температуре на 24—48 час. или нагревают при 150° 3—6 час. После удаления избытка гидразина получают: III, 4-карбоксо-5,6,6-триметил-3,6-дигидропион-2, т. пл. 180—181° (из бензола).

IV, гидразид 4-карбоксо-5,6,6-триметил-3,6-дигидропиона-2 с т. пл. 179—180° (из смеси спирт—гексан, 1:1). Найдено %: С 54,25; Н 6,9. N 14,91. $C_9H_{14}O_3N_2$. Вычислено %: С 54,04; Н 7,07; N 14,14. Обработкой 0,5 г гидразида ацетоном получают 0,42 г (65,5% ацилгидразона ацетона с т. пл. 150—151° (из бензола). Найдено %: С 60,32; Н 7,66; N 11,47. $C_{12}H_{18}O_3N_2$. Вычислено %: С 60,50; Н 7,56; N 11,76.

V, продукт поликонденсации.

Остальные данные указаны в табл. 2.

Таблица 2

Соотношение лактона с амином	Температура реакции, °С	Время взаимодействия, час	Выход продуктов реакции, %		
			III	IV	V
1:1	комнатной	24	—	19	50
1:1*	"	48	—	71	10
1:2	"	48	12	28	50
1:1**	"	24	—	87	—
1:10***	4	48	35	43	10
1:1	150	3	—	21	50
1:20	"	6	—	48	30
1:7***	"	5	19	8	33

* Гидразин-гидрат свежеперегнаный.

** Гидразин-гидрат солянокислый.

*** В присутствии 1—2 мл воды.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXXII. 4-ԿԱՐԲԷԹՕՔՍԻ-5,6,6-ՏՐԻԱԿԻԼ-3,6-ԴԻՀԻԴՐՊՐՈՆ-2-Ի
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՈՒՎԵՈՖԻԼ ԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ս. Խ. ԿԱՐԱԳՅՈՉ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-կարբալկօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-ի դիհիդրոպիրոն-2-ի փոխազդեցությունը ամոնիակի և հիդրազինի հետ ջուր-օրգանական լուծիչ միջավայրում:

Ապացուցված է, որ նուկլեոֆիլ ազնետի հարձակումը, կախված ռեակցիայի պայմաններից, կատարվում է տարբեր ռեակցիոն կենտրոններով. առաջացնելով α -կարբօքսի- β , γ -դիմեթիլ- γ -օքսիպենտեն-2 թթուն և 4-կարբէթօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2 կամ էլ համապատասխան ամինոթթուն:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD UNSATURATED COMPOUNDS

XXXII. THE INTERACTION OF 4-CARBETHOXY-5,6,6-TRIALKYL-3,6-DIHYDRO-PYRONES-2 WITH NUCLEOPHILIC AGENTS

A. A. AVETISSIAN, S. Kh. KARAGIOZ and M. T. DANGHIAN

The interaction of 4-carbalcoxy-5,6,6-trimethyl-3,6-dihydropyrones-2 with ammonia and hydrazine in an aqueous-organic solvent medium has been investigated.

It has been established that the attack of the nucleophilic agent occurs at different reaction sites depending on reaction conditions with the formation of α -carboxy- β , γ -dimethyl- γ -hydroxypentenoic acid and 4-carbethoxy-5,6,6-trimethyl-3,6-dihydropyrone-2 or the corresponding amino acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 37 (1973).
2. A. A. Аветисян, К. Г. Акопян, А. Г. Акопян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 477 (1973).

СИНТЕЗ 5-(2-ФЕНИЛ-2-ЦИКЛОГЕКСИЛЭТИЛ)- И БЕНЗОИЛ-5-АЛКИЛ-5-АРИЛБАРБИТУРОВЫХ КИСЛОТ

А. С. АДЖИБЕКЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН и Э. А. МАРКАРЯН

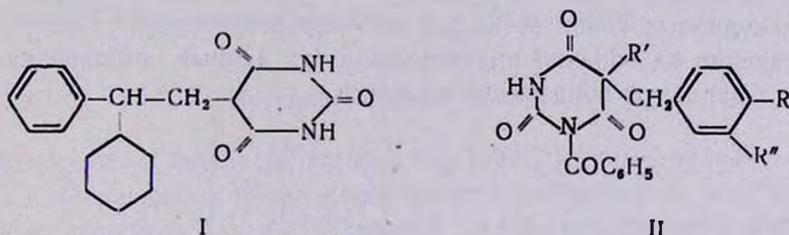
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 XII 1976

Взаимодействием α -фенилциклогексилацетальдегида с барбитуровой кислотой получена 5-(2-фенил-2-циклогексилэтилиден)барбитуровая кислота. Восстановление последней цинком в уксусной кислоте привело к 5-(2-фенил-2-циклогексил)барбитуровой кислоте. Конденсацией замещенных малоновых эфиров с бензоилмочевинной синтезированы 1-бензоил-5-алкил-5-арилбарбитуровые кислоты.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

В продолжение исследований в области синтеза производных барбитуровых кислот, обладающих противосудорожной активностью, нами получены соединения I и II.

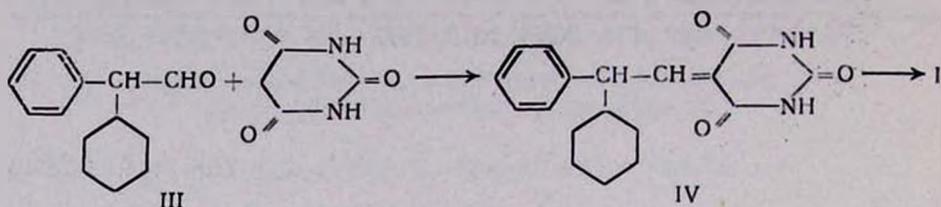


R = CH₃O, ..., C₄H₉O; R' = H, ..., C₄H₉; R'' = H, CH₃O

Ранее для синтеза барбитуровых кислот, содержащих арилциклопентильный фрагмент [1], мы исходили из арилциклопентилметилмалоновых эфиров, получающихся из соответствующих альдегидов по реакции Кневенагеля. Аналогичные попытки в случае α -фенилциклогексилацетальдегида не увенчались успехом.

5-(2-фенил-2-циклогексилэтилиден)барбитуровая кислота (IV) нами получена конденсацией α -фенилциклогексилацетальдегида [2] с барбитуровой кислотой в присутствии каталитического количества пиперидина.

Последующее восстановление цинком и уксусной кислотой привело к 5-(2-фенил-2-циклогексилэтил)барбитуровой кислоте (I).



Строение I и IV доказано методом масс-спектрометрии. В области высоких значений массовых чисел присутствуют пики ионов, массы которых соответствуют молекулярным весам I и IV (рис.). В дальнейшем.

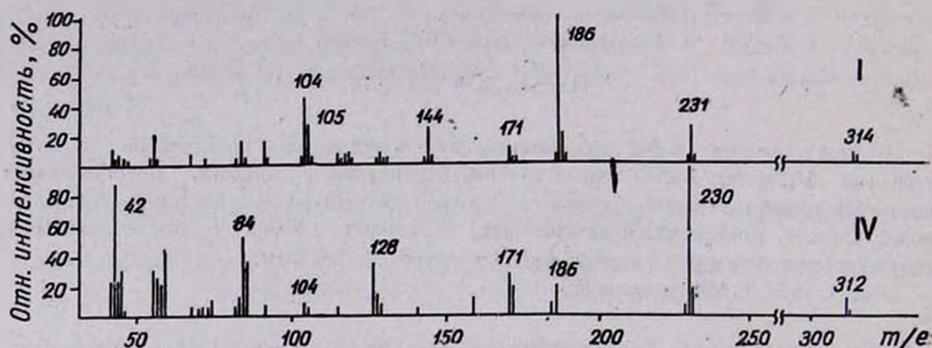
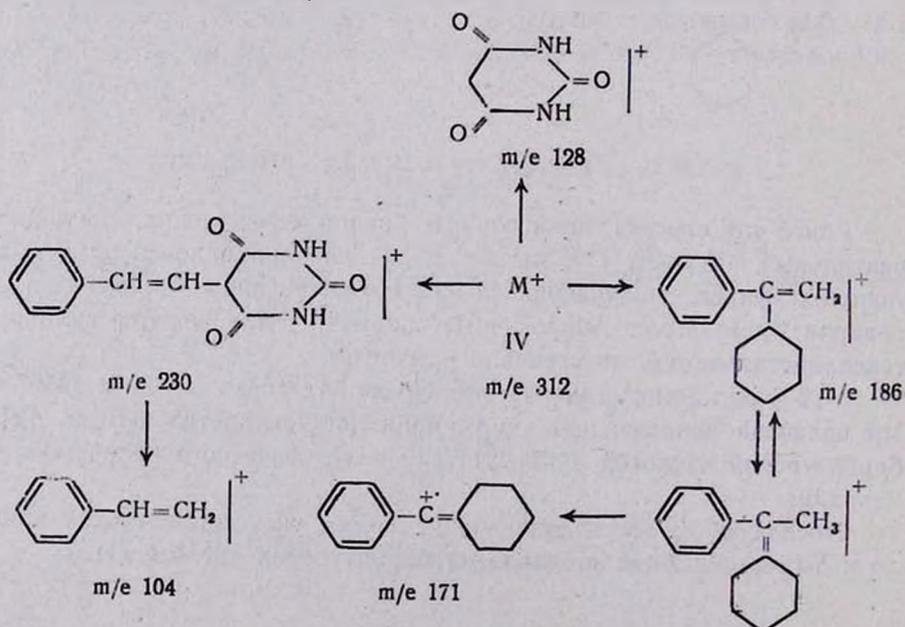
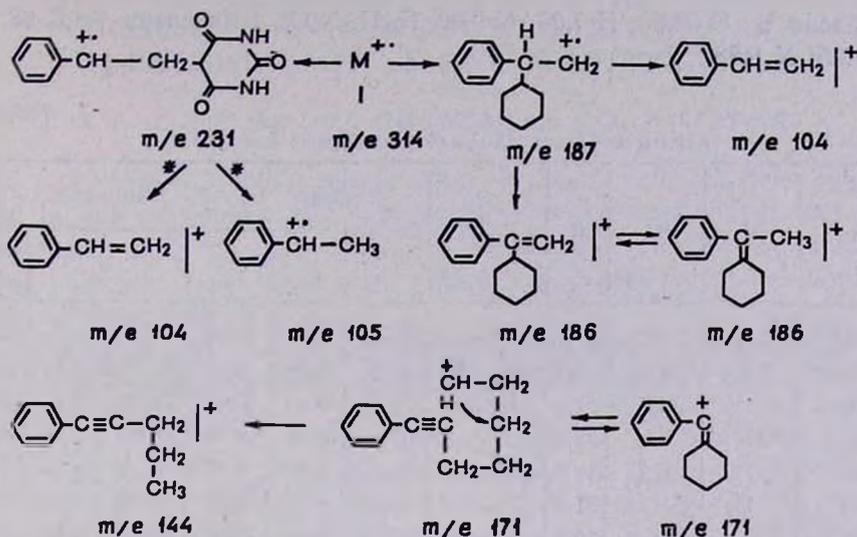


Рис. Масс-спектры 5-(2-фенил-2-циклогексилэтил)-(I) и 5-(2-фенил-2-циклогексилэтилиден)барбитуровых кислот (IV).

из молекулярных ионов возникает ряд характеристичных фрагментов, позволяющих однозначно идентифицировать данные соединения. Основные фрагменты образуются по схеме





Соединения II синтезированы нами циклизацией бензоилмочевины [3] с дизамещенными малоновыми эфирами при помощи метилата натрия в среде абс. метанола, т. к. осуществить синтез по [4, 5] на основе синтезированных нами ранее барбитуровых кислот [6] не удалось.

Биологические исследования показали, что наибольшей противосудорожной активностью обладает 1-бензоил-5-(3-метокси-4-бутоксibenзил)барбитуровая кислота, которая в дозе 200 мг/кг предупреждает судороги, вызванные коразолом и электрошоком.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом вещества при температуре их плавления и энергии ионизации 45 эв. ТСХ проводили на слуфоле UV-254 в системе бутанол—уксусная кислота—вода (5:1:1).

5-(2-Фенил-2-циклогексилэтилиден)барбитуровая кислота (IV). Растворяют 1,3 г (0,01 моля) барбитуровой кислоты в 20 мл 50% этанола, добавляют 4,2 г (0,02 моля) α -фенилциклогексилацетальдегида и несколько капель пиперидина. После 4—5-часового нагревания образующиеся кристаллы фильтруют. К осадку добавляют 50% этанол, нагревают и в горячем виде фильтруют. Перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Выход 2,2 г (70%), т. пл. 195—197°, R_f 0,52. Найдено %: С 68,59; Н 7,0; N 8,96. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено %: С 68,88; Н 6,48; N 8,98.

5-(2-Фенил-2-циклогексилэтил)барбитуровая кислота (I). Растворяют 2,5 г (0,008 моля) IV в уксусной кислоте. При нагревании на колбонагревателе добавляют порциями избыток активированной цинковой пыли. Нагревание продолжают 0,5 часа, фильтруют. Полученный после отгонки растворителя маслообразный продукт перекристаллизовывают из этанола. Выход 1,4 г (58,0%), т. пл. 145—146°, R_f 0,65.

Найдено %: С 68,60; Н 7,25; N 9,00. $C_{18}H_{22}N_2O_3$. Вычислено %: С 68,78; Н 7,05; N 8,88.

Таблица

1-Бензоил-5-алкил-5-арилбарбитуровые кислоты II

R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
C_2H_5O	C_2H_5	H	46,1	200 (разл.)	66,82	5,80	6,83	67,0	5,62	7,10
C_3H_7O	C_3H_7	H	45,0	156—157	67,21	6,30	6,71	67,65	5,94	6,65
C_4H_9O	C_4H_9	H	64,8	212—213	68,00	6,12	7,01	68,23	6,21	6,62
H	CH_3	H	55,0	*	67,98	5,03	8,02	67,85	4,79	8,33
CH_3O	C_2H_5	CH_3O	48,3	91—92	64,53	5,02	6,95	64,39	5,16	6,82
CH_3O	C_4H_9	CH_3O	61,1	153—154	65,35	6,22	6,00	65,26	5,93	6,35
C_2H_5O	H	CH_3O	30,2	207—208	63,52	5,34	6,85	63,63	5,09	7,08
C_4H_9O	H	CH_3O	58,1	162—163	64,75	6,28	6,38	65,09	5,70	6,60
C_4H_9O	C_3H_7	CH_3O	50,0	*	66,75	6,05	6,37	66,94	6,47	6,00
C_4H_9O	C_4H_9	CH_3O	71,4	113—115	67,50	6,25	5,61	67,70	6,75	5,83

* Маслообразные вещества.

1-Бензоил-5-алкил-5-арилбарбитуровые кислоты II. К алкоголю, приготовленному из 20 мл абс. метанола и 2,6 г (0,11 г-ат) натрия прибавляют 1,64 г (0,01 моля) бензоилмочевины и при нагревании прикапывают 0,01 моля соответствующего замещенного малонового эфира. Продолжают кипячение на водяной бане в течение 6—8 час. После отгонки растворителя остаток растворяют в минимальном количестве воды и осаждают разбавленной (1:1) соляной кислотой. Кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из метанола или воды.

5-(2-Фенил-2-гетил-2-гетил-2-гетил-2-гетил)-5-алкил-5-арилбарбитуровые кислоты II

Ա. Ա. ՀԱՋԻԲԵԿՅԱՆ, Ռ. Թ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԿՅԱՆ

2-Ֆենիլ-2-ցիկլոհեքսիլացետալդեհիդի և բարբիտուրաթթվի փոխազդեցութեամբ հիմնային միջավայրում ստացված է 5-(2-ֆենիլ-2-ցիկլոհեքսիլ-2-ցիկլոհեքսիլ-2-ցիկլոհեքսիլ-2-ցիկլոհեքսիլ)բարբիտուրաթթու վերջինիս վերականգնումից ցինկով և քացախաթթվով ստացված է 5-(2-ֆենիլ-2-ցիկլոհեքսիլ-2-ցիկլոհեքսիլ)բարբիտուրաթթու բարձր ելքով:

Բենզոիլմիզանյութի և տեղակալված մալոնաթթունների եթերների փոխազդեցութեամբ սինթեզված են 1-բենզոիլ-5-ալկիլ-5-արիլբարբիտուրաթթուններ:

SYNTHESIS OF 5-(2-PHENYL-2-CYCLOHEXYLETHYL)- AND 1-BENZOYL-5-ALKYL-5-ARYLBARBITURIC ACIDS

A. S. HAJIBEKIAN, R. T. GRIGORIAN and E. A. MARKARIAN

5-(2-Phenyl-2-cyclohexylethylenedene)barbituric acid has been synthesised by the interaction of 2-phenyl-2-cyclohexylacetaldehyde and barbituric acid in an alkaline medium. The obtained product has been reduced with zinc and acetic acid giving 5-(2-phenyl-2-cyclohexylethyl)-barbituric acid in a high yield.

1-Benzoyl-5-alkyl-5-arylbarbituric acids have been prepared by the reaction of benzoylurea with substituted malonic esters.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Аджибекян, Г. М. Пароникян, Г. А. Дирбинян, Э. А. Тумасян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 29, 952 (1976).
2. Э. А. Маркарян, А. С. Аджибекян, С. Г. Каригезян, Арм. хим. ж., 27, 878 (1974).
3. N. N. Zinin, Lieb. Ann., 92, 404 (1854); Beist., 9, 215.
4. М. В. Рубцов, Синтетические хим. фарм. препараты, Изд. «Медицина», М., 1971, стр. 250.
5. Л. П. Кулев, Г. М. Степанова, В. Г. Столярчук, О. Н. Нечаева, ЖОХ, 30, 1385 (1960).
6. А. С. Аджибекян, Ю. З. Тер-Захарян, Г. М. Пароникян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 27, 434 (1974); А. С. Аджибекян, Г. М. Пароникян, Л. М. Саркисян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 28, 741 (1975).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

ЛІХ. N-ЗАМЕЩЕННЫЕ 1-(2-БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ)-1-[(5-АМИНОМЕТИЛ-2-МЕТИЛ)-3-ИНДОЛИЛ]АЛКАНЫ

З. В. ЕСАЯН, Р. В. АГАБАБЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

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

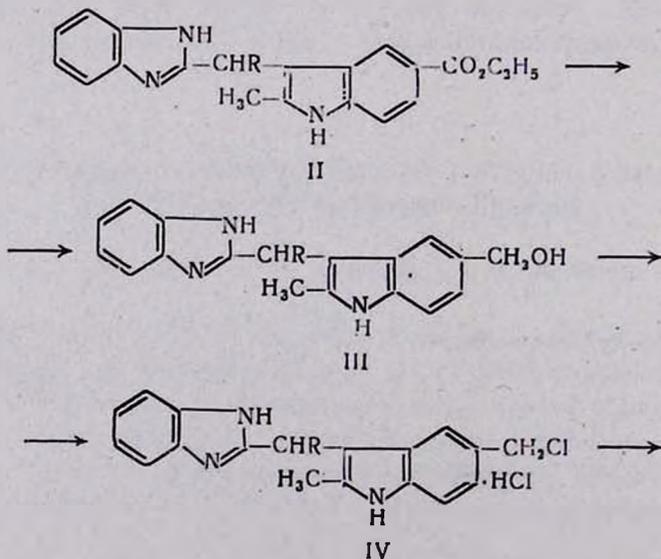
Поступило 11 I 1977

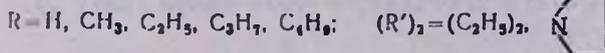
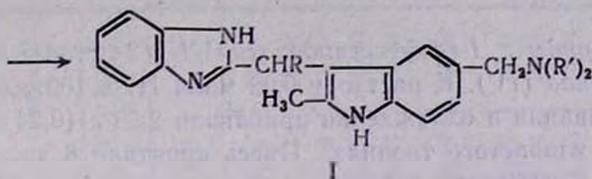
С целью изучения фармакологических свойств синтезирован ряд N-замещенных 1-(2-бензимидазолил)-1-[(5-аминометил-2-метил)-3-индолил]алканов.

Табл. 3, библиограф. ссылки 3.

По литературным данным [1], 2-гетерилбензимидазолы проявляют антибактериальную активность. С целью изучения биологических свойств осуществлен синтез 1-(2-бензимидазолил)-1-[(5-аминометил-2-метил)-3-индолил]алканов (I).

Восстановлением описанных ранее [2] 1-(2-бензимидазолил)-1-[(5-карбэтокси-2-метил)-3-индолил]алканов алюмогидридом лития (АГЛ) получены соответствующие спирты III, которые кипячением в бензоле с избытком хлористого тионила переведены в гидрохлориды хлоридов. Конечные амины I получены нагреванием спиртовых растворов гидрохлоридов хлоридов IV в автоклаве с избытком аминов в присутствии каталитических количеств йодистого натрия.





Проведено сравнительное изучение антибактериальных свойств 1-(2-бензимидазолил)-1-[(5-аминометил)-2-метил]-3-индолил алканов и синтезированных ранее 1-(2-бензимидазолил)-1-[(4-карбокси-2-метил)-3-хинолил] алканов [3].

Хинолилбензимидазолы полностью лишены антимикробного действия. Диэтиламино- и пирролидинопроизводные I в высоких концентрациях оказывали ингибирующее действие в отношении стафилококков и дизентерийной палочки и давали зону задержки роста этих микробов радиусом в 3—4 мм. Изученные соединения малотоксичны. На основании проведенных исследований установлено, что все соединения практически не обладают антимикробной активностью.

Экспериментальная часть

1-(2-Бензимидазолил)-1-[(5-гидроксиметил-2-метил)-3-индолил] алканы (III). К раствору 1,14 г (0,03 моля) АГЛ в 100 мл сухого эфира при перемешивании прикапали 0,02 моля II, растворенного в 30 мл тетрагидрофурана. Смесь кипятили 18 час., после чего разложили водой. Жидкость декантировали с осадка, последний перенесли на фильтр и несколько раз промыли эфиром. Эфирно-тетрагидрофурановый раствор высушили над безводным сернокислым натрием. После удаления эфира и перекристаллизации из спирта получили кристаллы кремового цвета (табл. 1).

Таблица 1

1-(2-Бензимидазолил)-1-[(5-гидроксиметил-2-метил)-3-индолил] алканы

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f ацетон : гел-тан : спирт = 15 : 15 : 1 Al ₂ O ₃
			C	H	N	C	H	N	
H	97,6	154—156	74,65	6,10	14,83	74,22	5,84	14,43	0,49
CH ₃	92,1	110—112	74,26	5,97	13,47	74,75	6,23	13,77	0,53
C ₂ H ₅	96,3	90—92	74,80	6,22	13,40	75,23	6,58	13,16	0,74
C ₃ H ₇	81,5	87—89	75,16	6,80	13,01	75,67	6,90	12,61	0,71
C ₄ H ₉	82,3	63—65	75,97	7,61	11,88	76,08	7,20	12,10	0,76

Гидрохлориды 1-(2-бензимидазолил)-1-[(2-метил-5-хлорметил)-3-индолил]алканов (IV). К раствору 0,02 моля III в 100 мл хлороформа при перемешивании и охлаждении прибавили 2,66 г (0,24 моля) свежеперегнанного хлористого тионила. Смесь кипятили 8 час., после чего растворитель с избытком хлористого тионила отогнали. Остаток растворили в абс. спирте и осадили в сухом эфире (табл. 2).

Таблица 2

Гидрохлориды 1-(2-бензимидазолил)-1-[(2-метил-5-хлорметил)-3-индолил]алканов

R	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	Cl	N	Cl
H	62,4	278—280	12,43	20,82	12,13	20,52
CH ₃	69,4	188—190	11,34	20,33	11,66	19,72
C ₂ H ₅	52,5	196—197	10,93	19,25	11,23	18,98
C ₃ H ₇	53,4	202—204	11,21	18,73	10,82	18,29
C ₄ H ₉	64,4	183—185	11,00	18,03	10,66	17,66

1-(2-Бензимидазолил)-1-[(5-аминометил-2-метил)-3-индолил]алканы (I). Смесь 0,01 моля IV, 0,02 моля вторичного амина, 0,2 г йодистого натрия в 100 мл абс. спирта нагревали в автоклаве на масляной бане при 160° 18 час. После окончания нагревания к реакционной смеси добавили водный раствор щелочи. Выпавшее кристаллическое вещество отсосали, промыли водой, высушили в вакуум-сушилке и перекристаллизовали из смеси спирт-вода (табл. 3).

ԻՆՏՈՒԼԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

LIX. Ցեղազուլվածք 1-(2-Բենզիմիդազոլիլ)-1-[(5-Ամինոմեթիլ-2-մեթիլ)-3-Ինդոլիլ]ալկանների

Ձ. Վ. ԵՍԻԱՅԱՆ, Ռ. Վ. ԱՂԱԲԱԲԵՅԱՆ Ե Վ. Տ. ԲԱԿԵՎՈՍՅԱՆ

Դեղաբանական հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով սինթեզված են մի շարք 1-(2-բենզիմիդազոլիլ)-1-[(5-ամինոմեթիլ-2-մեթիլ)-3-ինդոլիլ]ալկաններ:

Таблица 3

1-(2-Бензимидазолил)-1-[(5-аминометил-2-метил)-3-индолил]алканы

R	(R') ₂	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f дихлорэтан : метанол = 20 : 3 Al ₂ O ₃	Дигидрохлорид		
				C	H	N	C	H	N		т. пл., °C	Cl, %	
												найдено	вычислено
H	(C ₂ H ₅) ₂	62,6	200—202	76,74	7,13	16,54	76,30	7,51	16,18	0,65	256—258	16,44	16,94
CH ₃	.	58,1	176—178	77,00	7,43	15,30	76,66	7,77	15,55	0,68	230—231	16,02	16,39
C ₂ H ₅	.	57,9	163—165	76,56	8,05	14,58	77,00	8,02	14,97	0,70	239—240	16,23	15,88
C ₃ H ₇	.	60,3	124—126	77,77	8,51	14,82	77,32	8,24	14,43	0,67	215—216	15,87	15,40
C ₄ H ₉	.	60,4	136—138	78,01	8,06	13,57	77,61	8,48	13,92	0,72	197—198	14,56	14,94
H		50,6	189—191	76,30	6,73	16,39	76,74	6,97	16,27	0,67	273—275	16,85	17,02
CH ₃	.	53,4	140—141	77,56	7,04	15,50	77,09	7,26	15,64	0,66	200—202	16,90	16,47
C ₂ H ₅	.	60,0	119—121	78,03	8,06	14,77	77,72	7,77	14,50	0,71	192—194	15,04	15,46
C ₄ H ₉	.	57,5	101—102	78,37	8,02	13,75	78,00	8,00	14,00	0,73	186—188	14,84	15,01

INDOL DERIVATIVES

LIX. SUBSTITUTED 1-(2-BENZIMIDAZOLYL)-1-[(5-AMINOMETHYL-2-METHYL)-3-INDOLYL]ALKANES

Z. V. ESSAYAN, R. V. AGHABABIAN and G. T. TATEVOSSIAN

Several 1-(2-benzimidazolyl)-1-[(5-aminomethyl-2-methyl)-3-indolyl] alkanes have been synthesised for pharmacological investigation purposes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 3.338.784 (1967), С. А. 68, Р 78284И (1968); Пат. Франции 2.012.171 (1970), С. А. 74, Р 36234 (1971); Пат. Франции 2.077.443 (1971), С. А. 77, Р 62000 (1972).
2. З. В. Есян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 25, 969 (1972).
3. З. В. Есян, Г. Т. Татевосян, Арм. хим. ж., 27, 908 (1974).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

II. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

А. Г. САЯДЯН, О. А. ДЖАНИКЯН и М. Г. КЕТИКЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 23 XII 1975

Радикальной сополимеризацией в массе получены линейно-циклические сополимеры диаллилцианамида с метилакрилатом и метилметакрилатом. Исследованы некоторые закономерности радикальной сополимеризации указанных пар. Рассчитаны относительные активности мономеров.

Рис. 3, табл. 3, библиографические ссылки 3.

В работе [1] приводились результаты радикальной сополимеризации диаллилцианамида (ДАЦ) с винилхлоридом. В настоящей работе с целью расширения круга синтезированных сополимеров в качестве сомономеров выбраны метилакрилат (МА) и метилметакрилат (ММА).

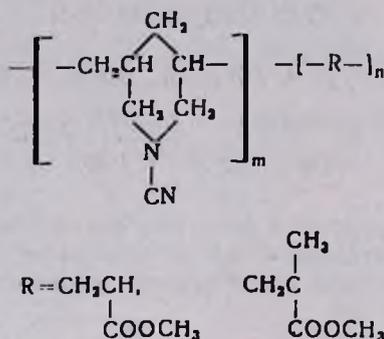
Экспериментальная часть

ДАЦ получали описанным ранее способом. Перед использованием сушили над хлористым кальцием и перегоняли в вакууме (n_D 1,4648). МА и ММА промышленного производства, использовали после сушки и перегонки, с отбором средней фракции (n_D 1,4042 и 1,4162, соотв.).

Методика экспериментов. Сополимеризацию проводили в массе ампульным методом. Предварительно содержимое ампул подвергали дегазации последовательным замораживанием и оттаиванием с промежуточным эвакуированием. Полимер МА-ДАЦ осаждали из смеси этилового спирта и воды (60:40 об.), ММА-ДАЦ—из этилового спирта. При неполном осаждении добавляли несколько капель электролита, а вязкие или твердые полимеры (при глубоких конверсиях) предварительно растворяли в дихлорэтаноле. В случае крупнозернистого осаждения полимер переосаждали. Осадок промывали несколько раз свежим осадителем и сушили в вакуумтермостате при 40°. Состав сополимеров измеряли на вискозиметре Уббеллоде. ИК спектры снимали на спектрографе ИКС-14А.

Результаты и их обсуждение

Как и в предыдущем случае, в ИК спектрах сополимеров с различным содержанием звеньев ДАЦ отсутствуют полосы поглощения, соответствующие частотам двойных связей. Отсутствие ненасыщенности, хорошая растворимость и низкая температура начала плавления сополимеров, свидетельствующие об отсутствии поперечных сшивок, указывают на циклический характер вхождения молекул ДАЦ в полимерную цепь:



Построены дифференциальные кривые состава сополимеров (рис. 1) при значениях конверсии, не превышающих 10%, и определены относительные активности мономеров методом Майо и Льюиса, уточненные методом совмещения расчетных кривых с экспериментальной кривой. Относительные активности оказались равными:

$$\text{в паре МА-ДАЦ} \quad r_{\text{МА}} = 6,7 \pm 2 \quad \text{и} \quad r_{\text{ДАЦ}} = 0,05 \pm 0,015$$

$$\text{в паре ММА-ДАЦ} \quad r_{\text{ММА}} = 25 \pm 5 \quad \text{и} \quad r_{\text{ДАЦ}} = 0,04 \pm 0,015$$

Низкие значения $r_{\text{ДАЦ}}$ и большие разности относительных активностей сомономеров указывают на то, что ДАЦ входит в молекулярную цепь преимущественно в виде равномерно распределенных, одиночных циклов.

Изучена зависимость конверсии мономеров от продолжительности и температуры процесса и от концентрации инициатора—динитрила азобисизомаэляной кислоты (ДАК), при содержаниях ДАЦ в исходной мономерной смеси от 0 до 20 мол. % (рис. 2, табл. 1 и 2).

Рассмотрение приведенных результатов показывает, что при всех соотношениях мономеров ДАЦ проявляет себя в сополимеризации как более пассивный сомономер, уменьшающий как скорость сополимеризации, так и предельный выход сополимера. Для пары ММА-ДАЦ наблюдается хорошо выраженное ускорение сополимеризации (гель-эффект), свойственное и для гомополимеризации ММА [2]. S-образность кривых постепенно сглаживается при высоких содержаниях ДАЦ, когда вязкость среды уменьшается в результате уменьшения молекулярного веса сополимера (рис. 3, табл. 3).

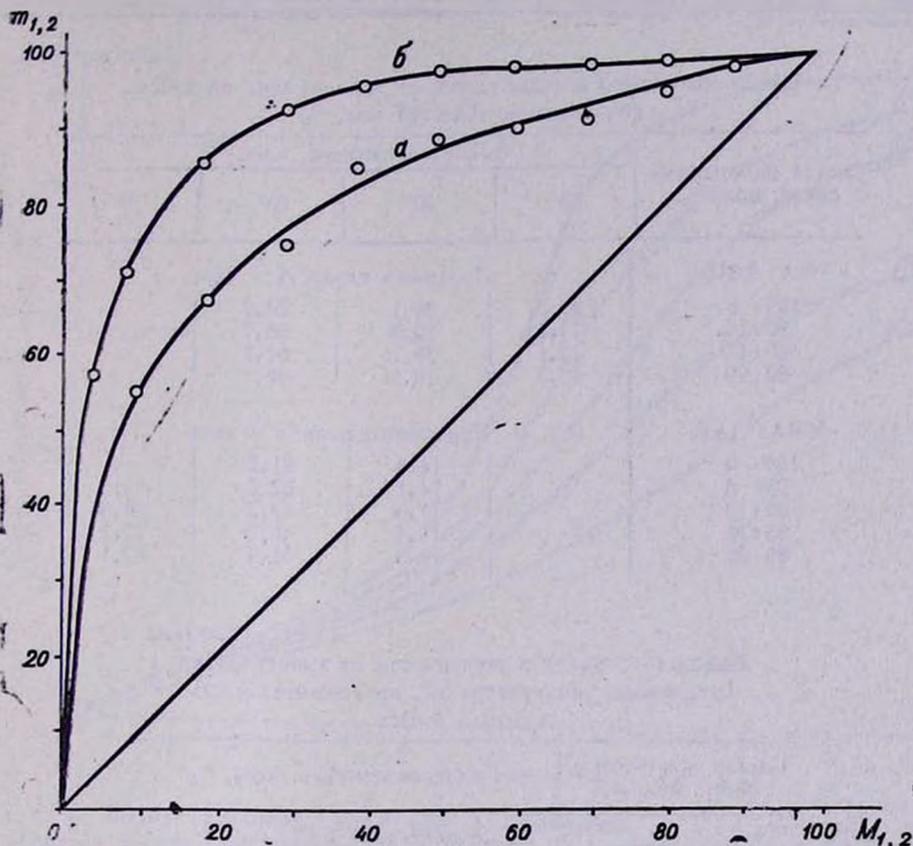


Рис. 1. Состав сополимеров: а — МА-ДАЦ, б — ММА-ДАЦ; M_1 и M_2 — содержание МА и ММА в мономерных смесях, мол. %; m_1 и m_2 — содержание звеньев МА и ММА в сополимерах, мол. %.

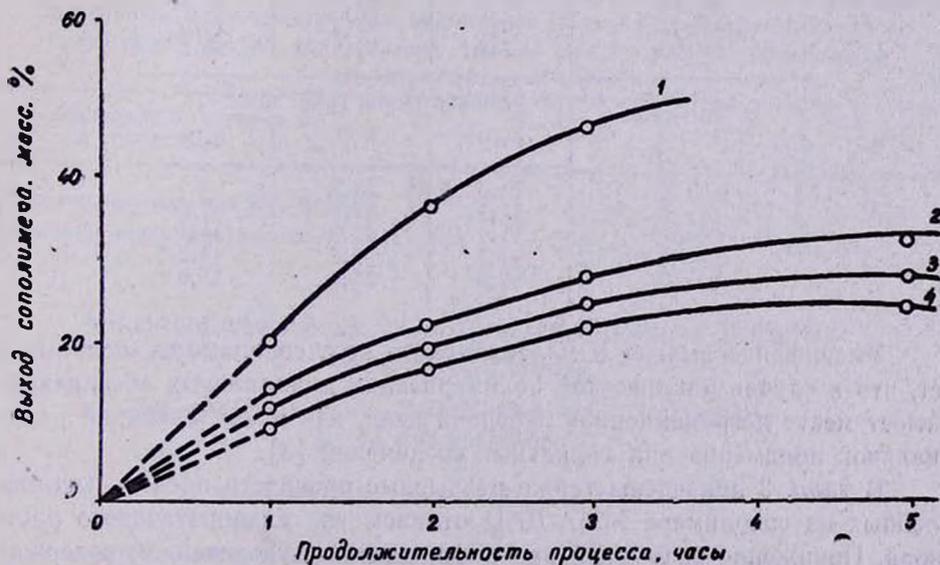


Рис. 2. Выход сополимера МА-ДАЦ в зависимости от продолжительности процесса; температура 50°, концентрация ДАК 0,1 мол. %, содержание ДАЦ в исходной смеси: 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20 мол. %.

Таблица 1

Выход сополимера в зависимости от температуры процесса;
концентрация ДАК 0,1 мол. %

Состав мономерной смеси, мол. %	Выход сополимера, масс. %			
	40°	50°	60°	70°
МА : ДАЦ	Продолжительность 2 часа			
95 : 5	22,5	36,1	60,2	
90 : 10	14,4	20,9	56,7	
85 : 15	12,1	18,7	51,7	
80 : 20	10,8	16,5	46,4	
ММА : ДАЦ	Продолжительность 3 часа			
100 : 0		14,3	81,2	—
95 : 5		14,1	62,2	91,6
90 : 10		11,3	47,2	80,6
85 : 15		11,4	45,0	72,9
80 : 20		10,3	31,3	67,1

Таблица 2

Выход сополимера в зависимости от концентрации инициатора; температура 50°, продолжительность процесса 3 часа

Состав мономерной смеси, мол. %	Выход сополимера, масс. %		
	Концентрация ДАК, мол. %		
МА : ДАЦ	0,05	0,10	0,15
95 : 5	—	45,2	—
90 : 10	17,5	27,5	32,9
85 : 15	10,8	24,5	28,5
80 : 20	7,8	21,8	25,2
ММА : ДАЦ	Концентрация ДАК, мол. %		
	0,10	0,20	0,30
100 : 0	14,3	33,2	—
95 : 5	14,1	33,4	65,8
90 : 10	11,8	32,9	44,4
85 : 15	11,4	24,5	42,0
80 : 20	10,3	24,3	37,8

Уменьшение выхода и молекулярного веса сополимеров показывает, что в случае циклической полимеризации диаллиловых соединений имеет место деградационная передача цепи, как и при линейной радикальной полимеризации аллильных соединений [3].

В табл. 3 приведены также разрывные прочности пленок, изготовленных из сополимера ММА-ДАЦ отливом из дихлорэтанового раствора. Понижение разрывной прочности пленок с увеличением содержания звеньев ДАЦ в сополимере следует, очевидно, приписать уменьшению среднего молекулярного веса сополимеров.

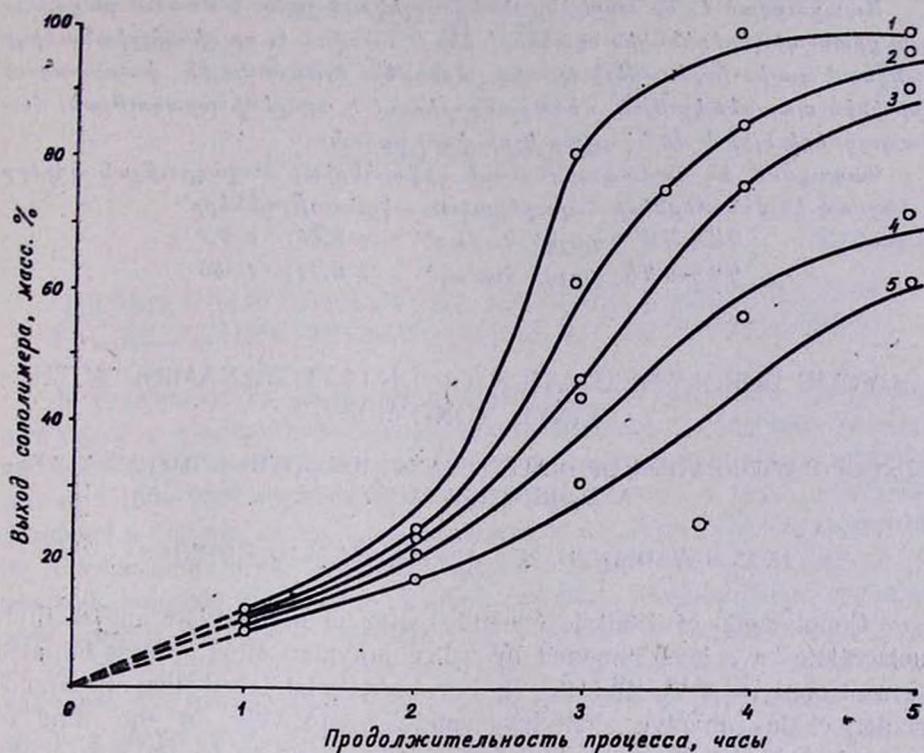


Рис. 3. Выход сополимера ММА-ДАЦ в зависимости от продолжительности процесса; температура 60°, концентрация ДАК 0,1 мол. %, содержание ДАЦ в исходной смеси: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20 мол. %.

Таблица 3

Зависимость характеристической вязкости от состава сополимера ММА-ДАЦ, полученного при 60°, концентрации ДАК 0,1 мол. % и продолжительности сополимеризации 3 часа

Содержание звеньев ДАЦ в сополимере, мол. %	0	0,7	1,2	1,4
$[\eta]$ в дихлорэтано при 25°, дл/г	1,92	1,60	1,36	1,34
Разрывная прочность пленок, кг/см ²	380	290	297	259

ԴԻԱԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ

II. ԴԻԱԼԻՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՄԵՔԻԼԱԿՐԻԱՏԻ ԵՎ ՄԵՔԻԼՄԵՏԱԿՐԻԱՏԻ ՀԵՏ

Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Հ. Հ. ԶԱՆԻԿՅԱՆ և Մ. Գ. ԿԵՏԻԿՅԱՆ

Հանգվածոմ ազոբիսիզոկարագաթթվի դինիտրիլով հարուցված ռադիկալային պոլիմերումով ստացված են դիալիցիանամիդի համապոլիմերների մեթիլակրիլատի և մեթիլմետակրիլատի հետ:

Ապացուցված է, որ առաջինը մակրոմոլեկուլի շղթա է մտնում բացառապես ցիան-պիպերիդինային օղակների ձևով: Գտնված է, որ դիալիցիանամիդը հանդես է գալիս իբրև ավելի պասիվ մոնոմեր: Ելանյութային խառնուրդում վերջինիս պարունակության մեծացումը բերում է պրոցեսի արագության, համապոլիմերի ելքի և մոլեկուլյար կշռի փոքրացման:

Կառուցված են համապոլիմերների դիֆերենցիալ բաղադրության կորերը և հաշված են մոնոմերների հարաբերական ակտիվությունները՝

ԴԱՑ-ՄԱ զույգի համար՝ r 0,05; r 6,7

ԴԱՑ-ՄՄԱ զույգի համար՝ r 0,11; r 35

CYCLIC COPOLYMERIZATION OF DIALLYLCYANAMIDE WITH VINYL MONOMERS

II. COPOLYMERIZATION OF DIALLYLCYANAMIDE WITH METHYLACRYLATE AND METHYLMETACRYLATE

H. G. SAYADIAN, H. H. JANIKIAN and M. G. KETIKIAN

Copolymers of diallylcyanamide with methylacrylate and methylmetacrylate have been obtained by radical polymerization in mass initiated by azoisobutyric acid dinitrile. It has been established that macromolecular chains involve diallylcyanamide exclusively in the form of cyanopiperidine rings. Diallylcyanamide was found to be the less active monomer. An increase in its content in the initial mixture brought to an increase in the reaction rate, in the copolymer yield and to a decrease in the molecular weight. The differential composition curves of the copolymers have been plotted and the relative activities of the monomers have been calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

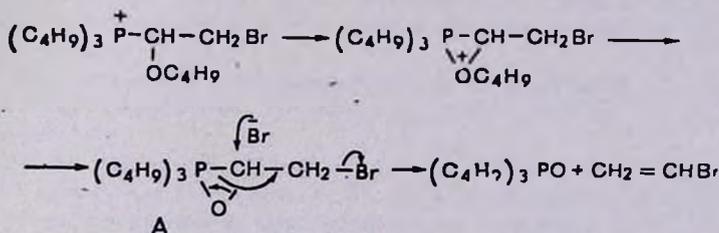
1. А. Г. Саядян, О. А. Джаникян, В. А. Мирзоян, Арм. хим. ж., 29, 708 (1976).
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Ползэфиракрилаты. М., 1967.
3. В. И. Володина, А. И. Тарасов, С. С. Спаский, Усп. хим., 39, 276 (1970).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.18

НЕОБЫЧНЫЙ СЛУЧАЙ ПРОТЕКАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО
 РАСЩЕПЛЕНИЯ ЧЕТВЕРТИЧНОЙ ФОСФОНИЕВОЙ СОЛИ

В ходе работ по изучению превращений четвертичных фосфониевых солей с α -алкокси- β -бромэтильными группами нами установлено, что бромистый трибутил- α -бутоксид- β -бромэтилфосфоний при нагревании при 150—220° образует бромистый бутил, бутен-1, окись трибутилфосфина и бромистый винил с выходами 53, 30, 59 и 19%, соответственно. Образование этих продуктов представляется нам протекающим через координацию кислорода эфирной группы с положительно заряженным атомом фосфора с последующим выбросом бутильного карбкатиона от промежуточного оксониевого иона. Получающееся при этом соединение А с пятивалентным атомом фосфора в трехчленном гетероцикле в результате нуклеофильной атаки ионов брома претерпевает разрыв цикла и минерализацию брома с образованием продуктов реакции.



В бесфосфорных продуктах реакции было обнаружено также небольшое количество бромистого ацетила. Не исключена возможность, что последний образовался в результате вторичных превращений продуктов второго возможного пути распада соединения А—трифенилфосфина и бромацетальдегида.

Следует отметить, что соединения типа А в литературе известны. Они были получены еще в 1892 г. взаимодействием бензойного альдегида с третичными фосфинами в присутствии безводного хлористого алюминия [1].

Экспериментальная часть

Все процедуры проводили в токе азота. 14,1 г (0,03 моля) соли нагревали на бане Вуда в условиях отгонки продуктов отщепления. Под

конец реакции температура была доведена до 220°. Перегонкой отгона было получено 2,7 г жидкости, перегнавшейся при 83—93°/680 мм и представляющей собой, по данным ГЖХ, смесь 2,2 г (53,5%) бромистого бутила и 0,4 г (10,8%) бромистого ацетила. В охлаждаемом до —70° змеевиковом приемнике за время расщепления собралось 0,6 г (18,6%) бромистого винила, идентифицированного с помощью ГЖХ (сравнением с известным образцом). Из реакционной колбы выделено 3,9 г (59,6%) окиси трибутилфосфина с т. кип. 127—133°/1 мм.

А. М. ТОРГОМЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Арианской ССР, Ереван

Поступило 17 XII 1976

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. Holte, Chem. Ber., 25, 1518 (1892)

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմբա

Ղազարյան Կ. Գ., Ղարիբյան Ց. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ալկիլբլորիդների քայ- բայման ժամանակ ուղղակիաների հարուցման ակտի ուսումնասիրությունը	367
Զուռկինա Ն. Պ., Ղամբարյան Ն. Պ., Բաշվառ Դ. Ա., Աղբալյան Ս. Գ. — Զ-Աբրոլ- և Զ-հետաբոլիակրիլաթթուների էթիլինային կապի վրա նուկլեոֆիլ հար- ձակման ուղղություն մասին	370

Անօրգանական և անուլիսիկ բիմբա

Ալյուշյան Ա. Ա., Հարությունյան Վ. Հ., Գրիգորյան Ա. Շ., Մանտիկյան Մ. Հ. — Rb—Ph/Al ₂ O ₃ հիդրման կատալիդատորների ուսումնասիրություն . . .	374
Փվլչյան Վ. Ն., Ոսկանյան Ս. Ս. — Ածխածնային պողպատի պատիվության ուսումնասիրությունը խտարված հիմնային լուծույթում	380

Օրգանական բիմբա

Սահակյան Լ. Ա., Շահնագարյան Գ. Մ. — Մոլեկուլային վերախմբավորումներ: XIX. 2,4-Դիանգակաված 5,5-գիբրո-4-պինտոնաթթուների պերքացախա- թթուների պերքացախաթթվով օքսիդացման առանձնահատկությունները	386
Հակոբյան Ս. Կ., Գալստյան Ա. Ա., Կոտիկյան Յու Ա., Միրաբյան Ս. Մ., Մարտի- րոսյան Գ. Ք. — Ալկիլբլորիդի քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում	391
Հակոբյան Ս. Կ., Սարումյան Ե. Ա., Կոտիկյան Յու Ա., Միրաբյան Ս. Մ., Մար- տիրոսյան Գ. Ք. — Բլորոպոլիմերի քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում . . .	395
Բաղդասարյան Հ. Բ., Հայրյան Լ. Շ., Ինճիկյան Մ. Հ. — Ֆորմալինների և ացետալ- ների փոխադրեցությունը տեղա-6-բուտիլգիբրոանի հետ	399
Սարգսյան Մ. Ս., Բաղանյան Շ. Հ. — Զհաղեցած միացությունների ռեակցիաներ: XL. Տարածական էֆեկաները վինիլպրոպիլային և էթինիլալիլային սխանաներում ացելոբսի խմբի և քլորի կարբանիոններով տեղակալման ռեակցիաներում	404
Ռոստոմյան Լ. Հ., Հարությունյան Վ. Ս., Զալինյան Մ. Գ., Դանդյան Մ. Ց. — 2-Բրոմ-3-մեթիլ-4-տեղակալված 4,4-գիկարբէթօքսիբուտանանների սին- թեզ և փոխարկումներ	409
Սարգսյան Օ. Հ., Ռոստոմյան Լ. Օ., Հարությունյան Վ. Ս., Զալինյան Մ. Գ., Դան- դյան Մ. Ց. — Տեղակալված 4,4-գիկարբէթօքսիբուտանանների մի քանի փոխարկումներ	418
Ավետիսյան Ա. Ա., Կարազյոզ Ս. Խ., Դանդյան Մ. Ց. — Հետազոտություններ չհա- զեցած լակտոնների բնագավառում: XXXII. 4-Կարբէթօքսի-5,6,6-տրիալ- կիլ-3,6-դիհիդրոպիրոն-2-ի փոխադրեցությունը նուկլեոֆիլ ազնուների հետ	418
Հաջիբեկյան Ա. Ս., Գրիգորյան Ռ. Ք., Մարգարյան Է. Ա. — 5-(2-Ֆենիլ-2-ցիկլո- հեքսիլէթիլ)- և 1-բենզոլիլ-6-ալկիլ-5-արիլբարբիտուրաթթուների սինթեզը	423
Սոսյան Զ. Վ. Աղբաբյան Ռ. Վ., Թաղեոսյան Գ. Ց. — Ինդոլի ածանցյալներ: LIX. Տեղակալված 1-(2-բենզիլմիդազոլիլ)-1-լ-(6-ամինոմեթիլ-2-մեթիլ)-3- ինդոլիլ)ալկաններ	428
Սայադյան Հ. Գ., Զանիկյան Հ. Հ., Կոտիկյան Մ. Գ. — Դիալիցիանամիդի և վի- նիլային մոնոմերների համառոտ ցիկլիկ պոլիմերում: II. Դիալիցիանա- միդի համապոլիմերումը մեթիլալիլատի և մեթիլմետալիլատի հետ . .	433

Նամակներ խմբագրությամբ

Թորգոմյան Ա. Մ., Հովակիմյան Մ. Ժ., Ինճիկյան Մ. Հ. — Զորբորդային ֆոսֆո- նիլումային ազի ջերմային քայքայման ընթանալու արտասովոր դեպք	439
--	-----

Общая и физическая химия

<i>Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б.</i> — Изучение стадии зарождения радикалов при распаде алкилхлоридов	367
<i>Чуркина Н. П., Гамбарян Н. П., Бочвар Д. А., Азбалян С. Г.</i> — О направлении нуклеофильной атаки по этиленовой связи β -ароил- и β -гет-ароил-акриловых кислот	370

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Алчуджан А. А., Арутюнян В. А., Григорян А. Ш.</i> — Изучение Rh—Pt/Al ₂ O ₃ катализаторов гидрирования	374
<i>Овчян В. Н., Восканян С. С.</i> — Исследование пассивности углеродистой стали в концентрированном щелочном растворе	380

Органическая химия

<i>Саакян Л. А., Шахназарян Г. М.</i> — Молекулярные перегруппировки. XIX. Особенности окисления некоторых 2,4-дизамещенных 5,5-дихлор-4-пентеновых кислот надуксусной кислотой	386
<i>Акопян С. К., Галстян А. А., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Хлорирование хлористого аллила в диметилформамиде	391
<i>Акопян С. К., Сарумян Е. А., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Хлорирование хлоропрена в диметилформамиде	395
<i>Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие ацеталей с тетра- <i>n</i> -бутилдйбораном	399
<i>Саргсян М. Г., Бадянян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XL. Пространственные эффекты в реакциях замещения ацилосигрупп и хлора карбанионами в винилпропаргильных и этинилаллильных системах	404
<i>Ростомян Л. О., Арутюнян В. С., Залинян М. Г., Дангян М. Т.</i> — Синтез 2-бром-3-метил-4-замещенных 4,4-дикарбэтоксйбутаналей и их превращения	409
<i>Сиркисян О. А., Ростомян Л. О., Арутюнян В. С., Залинян М. Г., Дангян М. Т.</i> — Некоторые превращения замещенных 4,4-дикарбэтоксйбутаналей	413
<i>Аветисян А. А., Карагёз С. Х., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XXXII Взаимодействие 4-карбэтоксй-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2 с нуклеофильными агентами	418
<i>Аджибекян А. С., Григорян Р. Т., Маркарян Э. А.</i> — Синтез 5-(2-фенил-2-циклогексилэтил)- и 1-бензил-5-алкил-5 арилбарбитуровых кислот	413
<i>Есян Э. В., Агабабян Р. В., Татевосян Г. Т.</i> — Производные индола. LIX. N-Замещенные 1-(2-бензимидазолн)-1-[(5-аминометил-2-метил)-3-индолил]алканы	428
<i>Сядян А. Г., Джаникян О. А., Кетикян М. Г.</i> — Сополимеризация диаллилцианамиды с виниловыми мономерами. II. Сополимеризация диаллилцианамиды с метилакрилатом и метилметакрилатом	433

Письма в редакцию

<i>Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — Необычный случай протекания термического расщепления четвертичной фосфониевой соли	439
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Ghazarian K. G., Gharibian T. A., Nalbandian A. B.</i> — Investigation of the Chain Initiation Stage During the Thermal Decomposition of Alkyl Chlorides	367
<i>Churkina N. P., Ghambarian N. P., Bocharov D. A., Aghballian S. G.</i> — About the Direction of the Nucleophilic Attack on the Double Bond of β -Aroyl and β -Heteroaryl Acrylic Acids	370

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Alchuzian A. A., Haroutyunian V. H., Grigorian A. Sh., Mantikian M. H.</i> — Investigation of Rh—Pt/Al ₂ O ₃ Hydrogenation Catalysts	374
<i>Ouchlyan V. N., Voskanian S. S.</i> — Investigation of the Passivity of Carbon Steel in Concentrated Alkaline Solutions	380

Organic Chemistry

<i>Sahakian L. A., Shahnazarian G. M.</i> — Molecular Rearrangements. XIX. The Characteristics of 2,4-Disubstituted 5,5-Dichloro-4-pentenic Acids Oxidized by Peracetic Acid	386
<i>Hakopian S. K., Galstian A. A., Kotikian Yu. A., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Chlorination of Allyl Chloride in Dimethylformamide	391
<i>Hakopian S. K., Sarumian E. A., Kotikian Yu. A., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Chlorination of Chloroprene in Dimethylformamide	395
<i>Baghdassarian H. B., Hayrian L. Sh., Injikian M. H.</i> — The Interaction of Formals and Acetals with tetra- <i>n</i> -Butyldiboranes	399
<i>Sargsian M. S., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. XL. The Spatial Effects in the Substitution Reaction of Acyloxy Groups and Chlorine Atom by Carbanions in Vinylpropargyl and Ethynylallyl Systems	404
<i>Rostomian L. H., Haroutyunian V. S., Zallnian M. G., Danghian M. T.</i> — Synthesis of 2-Bromo-3-methyl-4-substituted 4,4-Dicarbethoxybutanals and their Transformations	409
<i>Sarkissian O. H., Rostomian L. O., Haroutyunian V. S., Zallnian M. G., Danghian M. T.</i> — Some Transformations of Substituted 4,4-Dicarbethoxybutanals	413
<i>Avetissian A. A., Karagioz S. Kh., Danghian M. T.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Compounds. XXXII. The Interaction of 4-Carbethoxy-5,6,6-trialkyl-3,6-dihydropyrones-2 with Nucleophilic Agents	418
<i>Hajlbekian A. S., Grigorian R. T., Markarian E. A.</i> — Synthesis of 5-(2-Phenyl-2-cyclohexylethyl)- and 1-Benzoyl-5-alkyl-5-arylbarbituric Acids	423
<i>Essayan Z. V., Aghababian R. V., Tatevosian G. T.</i> — Indol Derivatives. LIX. Substituted 1-(2-Benzimidazolyl)-1-[(5-Aminoethyl-2-methyl)-3-indolyl]alkanes	428
<i>Sayadlan H. G., Janikian H. H., Ketikian M. G.</i> — Cyclic Copolymerization of Diallylcyanamide with Vinyl Monomers. II. Copolymerization of Diallylcyanamide with Methylacrylate and Methylmetacrylate	433

Letters to the Editor

<i>Torgomian A. M., Hovakimian M. Zh., Injikian M. H.</i> — An Unusual Thermal Decomposition Process of Quaternary Phosphonium Salts	439
--	-----