ISSN 0515-9628

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Химический журнал Армении

Chemical Journal of Armenia

Издается с 1947 г.

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Ա. Թ. Բաբայան *(գլխ. խմբագիր)*, Շ. Հ. Բադանյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան *(գլխ. խմբագրի տեղակալ)*, Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան *(պատ. քարտուղար)*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բաբեկամության, 24գ, հեռ. 56-08-31

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

© Издательство АН Армянской ССР

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ПРОПИЛЕНА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Э. Г. САРКИСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1977

Изучено влияние малых добавок пропилена на реакцию окисления формальдегида. Сделано заключение, что эпоксидирование пропилена в основном происходит без участия радикалов HO_2. Оценен верхний предел значения константы скорости реакции $HO_2 + C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O + OH$.

Рис. 3, библ. ссылок 3.

При изучении влияния малых добавок этилена на кинетику окисления формальдегида [1] было показано, что окись этилена даже в области 550—636° не образуется по реакции $HO_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4O + OH$ (1). Показано также [2], что в интервале 350—400° ни альдегиды, ни промежуточные продукты их окисления, ни радикалы HO_2 не ответственны за образование окиси пропилена. Представляло интерес изучить возможность протекания реакции $HO_2 + C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O + OH$ (2) выше 400°. Она, на первый взгляд, не исключается вследствие разной реакционной способности этилена и пропилена.

В качестве источника радикалов HO_2 служила реакция окисления формальдегида при атмосферном давлении при 550° в кварцевом реакторе ($l=17$ *см*, $d=1$ *см*), обработанном борной кислотой. Содержание пропилена в CH_2O-воздушной смеси составляло 2%. Анализы на исходные и промежуточные продукты, включая и перекисные радикалы, проводились по методике, описанной в [1] и [3].

Для выяснения вклада реакции окисления пропилена последняя также была изучена при 550°. Был зарегистрирован радикал типа RO_2. Основным продуктом являлся CO. Были обнаружены также C_2H_4O, C_3H_6O, CH_3CHO, небольшие количества H_2O_2 и следы органической перекиси. На рис. 1 приведены кинетические кривые расходования пропилена и накопления промежуточных продуктов при 550°. Максимальные концентрации радикалов RO_2 составляют $1{,}8 \cdot 10^{13}$ *част/см*^{3}.

Окисление формальдегида $[CH_2O]=1{,}5\%$ проводилось также при 550°. На рис. 2 кр. 1, 2, 3 показывают расходование CH_2O и накопление H_2O_2 и радикалов HO_2, соответственно. Максимальные концентрации перекиси водорода и радикалов HO_2 соответственно достигают значений $3\cdot10^{16}$ *молек/см*^{3} и $2{,}6\cdot10^{14}$ *част/см*^{3}.

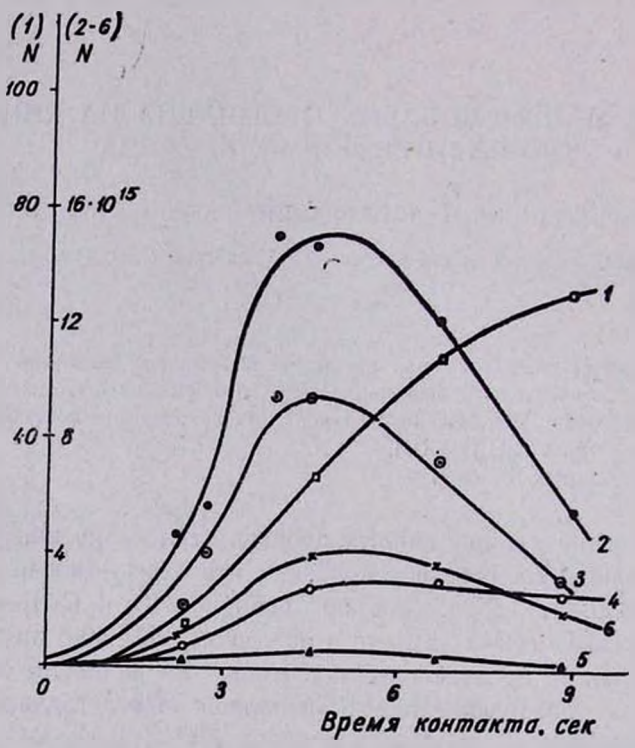


Рис. 1. Кинетические кривые расходования C_3H_6 (1) — N, % и накопления C_2H_4O (2), C_3H_6O (3), H_2O_2 (4), ROOH (5), $N\cdot10^{15}$ *молек/см*^{3}, CH_3CHO (6)— $N\cdot4\cdot10^{15}$ *молек/см*^{3}, полученные при окислении 2% C_3H_6. T=550°.

На рис. 2 приведены кинетические закономерности совместного окисления формальдегида и пропилена. Спектр зарегистрированного сигнала имеет форму спектра HO_2. Концентрация радикалов HO_2 в пределах ошибки эксперимента не отличается от концентрации радикалов, зафиксированных в процессе окисления CH_2O в тех же условиях. Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что максимальные скорости расходования пропилена и накопления промежуточных продуктов при совместном окислении возросли в 2 раза, хотя максимальные концентрации последних остались такими же. Этот факт говорит о том, что увеличение скорости накопления C_3H_6O связано только с ускорением процесса окисления пропилена в смеси, т. к. даже присутствие большой концентрации радикалов HO_2 не приводит к заметному изменению в этой системе. Единственной количественной разницей является увеличение H_2O_2 в 1,4 раза по сравнению с ее концентрацией,

полученной при окислении формальдегида. Что касается общего ускорения процесса окисления пропилена, то это, по-видимому, связано с наличием больших количеств H_2O_2, распад которой по реакции $H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M$ приводит к образованию новых активных цент-

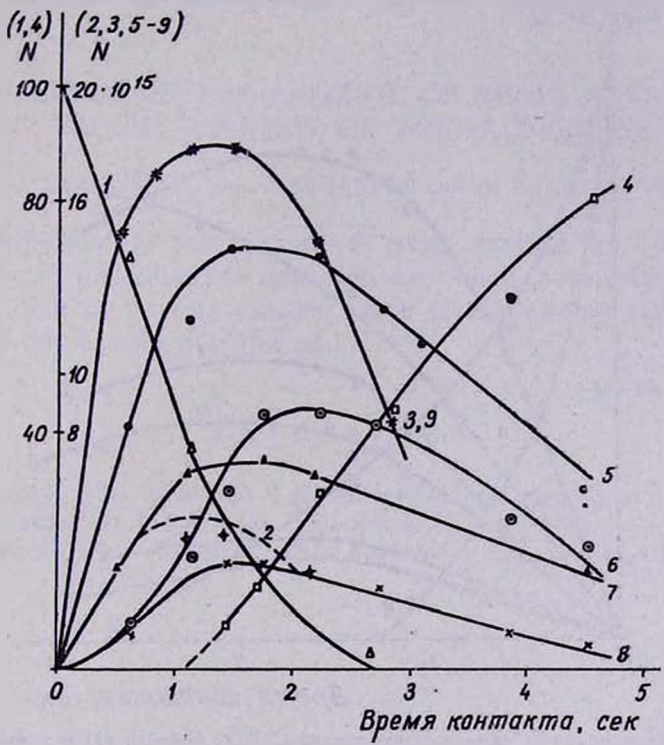


Рис. 2. Кинетические кривые расходования CH_2O (1) — N, % и накопления H_2O_2 (2) — $4N \cdot 10^{15}$ *молек/см*^{3}, радикалов HO_2 (3) — $N \cdot 10^{14}$ *част/см*^{3}, полученные при окислении 1,5% CH_2O. Кинетические кривые расходования C_3H_6 (4) — N, % и накопления C_2H_4O (5), C_3H_6O (6) — $N \cdot 10^{15}$ *молек/см*^{3}, H_2O_2 (7), CH_3CHO (8) — $N \cdot 4 \cdot 10^{15}$ *молек/см*^{3}, радикалов HO_2 (9) — $N \cdot 10^{14}$ *част/см*^{3}, полученные при окислении смеси 1,5% CH_2O + 2% C_3H_6. T=550°.

ров. Для проверки этого предположения было изучено окисление C_3H_6 в присутствии H_2O_2 по методике, описанной в [1], причем подаваемые количества перекиси были равны максимальным количествам перекиси, образующимся при окислении CH_2O. Кр. 2 рис. 3 описывает результат наложения двух процессов—образования перекиси при окислении C_3H_6 и ее распад. По этой причине кр. 2 расположена над кр. 1. Увеличения концентрации радикалов RO_2 по сравнению с полученной при окислении C_3H_6 не наблюдалось. Из кинетических кривых расходования пропилена и накопления промежуточных продуктов, приведенных на рис. 3, видно, что максимальные скорости увеличились ~ в 2 раза. Это свидетельствует о том, что аналогичное ус-

корение в присутствии CH_2O связано только с наличием больших концентраций H_2O_2, а не с радикалом HO_2.

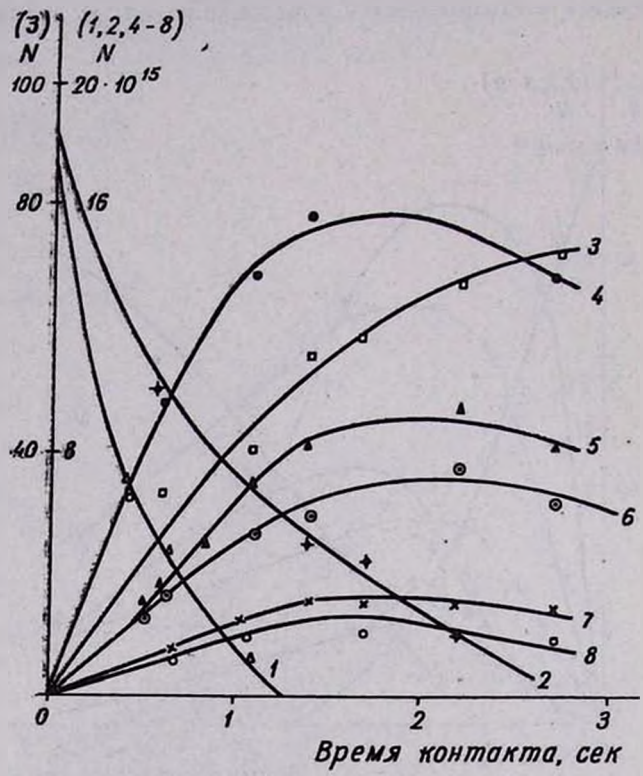


Рис. 3. Кинетические кривые расходования H_2O_2 чистого (1) и в смеси (2)— $N \cdot 2 \cdot 10^{15}$ *молек/см*^{3}, пропилена (3) — N, % и накопления C_3H_4O (4), C_3H_6O (5) — $N \cdot 10^{15}$ *молек/см*^{3}, суммарных альдегидов (6), CH_3CHO (7) — $N \cdot 4 \cdot 10^{15}$ *молек/см*^{3} и радикалов HO_2 (8) — $N \cdot 10^{13}$ *част/см*^{3}, полученные при окислении 2% C_3H_6 в присутствии H_2O_2. T=550°.

Исходя из вышесказанного, нами был определен верхний предел константы акта (2), который при 550° оказался равным $1{,}8 \cdot 10^{-16}$ *см*^{3}/*молек · сек.*

ՊՐՈՊԻԼԵՆԻ ՓՈՔՐ ՔԱՆԱԿՈՎ ԱՎԵԼՑՈՒԿԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՐՋՆԱԼԴԵՀԻԴԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Է. Գ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Հետազոտվել է C_3H_6-ի փոքր քանակի ազդեցությունը CH_2O-ի օքսիդացման կինետիկայի վրա 550°-ում։ Փորձերը կատարվել են շիթային պայմաններում, բորաթթվի մշակված կվարցե անոթում մթնոլորտային ճնշման տակ։ Կիրառվել է ռադիկալների սառեցման կինետիկական մեթոդի զուգակցումը ԷՊՌ-ի հետ։

Ցույց է տրվել, որ CH_2O*-ի ներկայությամբ* C_3H_6*-ի օքսիդացման արագության մեծացումը հիմնականում պայմանավորված է* CH_2O*-ի օքսիդացումից առաջացող ոչ թե* HO_2 *ռադիկալներով, այլ* H_2O_2*-ով։*

Գնահատվել է $C_3H_6 + HO_2 \rightarrow C_3H_6O + OH$ *ակտի արագության հաստատունը 550°-ում։ ԵՒչն խիստ փոքր է* $1{,}8 \cdot 10^{-16}$ *սմ³/մոլեկ·վրկ-ից։*

THE INFLUENCE OF THE ADDITION OF SMALL AMOUNTS OF PROPYLENE ON THE KINETICS OF FORMALDEHYDE OXIDATION

E. G. SARKISSIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The influence of the addition of small amounts of propylene on the kinetics of formaldehyde oxidation has been investigated at 550°C. The upper limit of the rate constant value of the reaction $HO_2 + C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O + OH$ has been estimated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. Г. Саркисян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян,* Арм. хим. ж., 30, 3 (1977).
2. *Т. В. Филиппова, Э. А. Блюмберг,* Нефтехимия, 13, 673 (1973).
3. *Э. Г. Саркисян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян,* Арм. хим. ж., 29, 981 (1976).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 678.473:351.7.1

О ВЫБОРЕ ОПТИМАЛЬНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ НАИРИТОВОГО КАУЧУКА

М. В. СААКЯН, Л. И. КОЖЕМЯЧЕНКО и С. С. ГЕВОРКЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев им. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 22 VI 1976

Определен оптимальный состав 4-компонентного растворителя, обладающий наибольшей растворяющей активностью в наиритовом каучуке. Клей на основе полученного растворителя показал максимальную жизнеспособность, отсутствие гелеобразования.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 8.

Как известно, образование слоя адгезива из жидкого состава является процессом однофазного преобразования системы полимер—растворитель. Вязкость жидкого адгезива, кинетику процесса его высыхания, устойчивость при хранении регулируют, применяя соответствующие комбинации растворителей. Однако при неправильном выборе сочетания растворителей, несовместимости с полимером система в процессе хранения и высыхания распадается на фазы, превращается в студнеобразный гель, обладающий малой липкостью, и формирование прочного адгезионного соединения становится невозможным [1].

Известны многообразные попытки оценить растворяющую способность жидкостей к конкретному полимеру. Для этого использовались величина внутреннего давления жидкости, диэлектрическая постоянная, степень набухания полимеров, дипольный момент, поверхностное натяжение [2], параметр растворимости, оценка которого для полимера возможна только косвенным путем, показатель водородной связи [3]. Наиболее строгим критерием оценки качества растворителей для полимера является разность термодинамических потенциалов [2].

Несмотря на такое многообразие оценок качества растворителей до настоящего времени не удалось отыскать такие универсальные константы, по которым можно было бы установить растворяющую активность жидкости.

Целью настоящей работы является нахождение оптимального состава 4-компонентного растворителя для наиритового каучука, на основе которого клей обладал бы максимальной жизнеспособностью, т. е. минимальным наращением вязкости во времени, отсутствием гелеобразования. Предпринята попытка оценить растворяющую спо-

собность жидкости по ее интегральному коэффициенту диффузии в полимер в процессе набухания.

Объектом исследования служил наиритовый каучук «НТ», вальцованный с окисью магния. В качестве исходной растворяющей системы использовались:

Толуол	— 15,1
Метилэтилкетон	— 23,5
Циклогексан	— 14,5
Гексановая фракция	— 46,9
	100,0 масс. %

Интегральный коэффициент диффузии определялся по методике работы [4] и соответствовал значениям, приведенным в таблице.

Таблица

Растворитель	$\overline{D}\cdot 10^{-7}$, *см²/сек*
Толуол	1,022
Метилэтилкетон	0,683
Циклогексан	0,292
Гексановая фракция	0,129
Исходная система растворителей	0,989

Нахождение оптимального состава растворителей проводилось методом математического планирования эксперимента. Для выявления математической модели процесса использовался греко-латинский квадрат с повторными опытами [5], для оптимизации—симплекс-планирование [6].

В результате проведенных экспериментов найден оптимальный состав растворяющей системы:

Толуол	— 12,5
Метилэтилкетон	— 43,0
Циклогексан	— 17,0
Гексановая фракция	— 27,5
	100,0 масс. %

Клей на основе полученного растворителя обладает максимальной жизнеспособностью, отсутствием гелеобразования, при этом интегральный коэффициент данного растворителя в наирите равен $\overline{D} = 2{,}108\cdot 10^{-7}$ *см²/сек*. На рис. 1 приведен график изменения вязкости опытно-промышленной партии клея ГИПК-219 во времени.

Большое значение коэффициента диффузии для оптимального растворителя свидетельствует, по-видимому, о большой подвижности

макромолекулярных сегментов [7], приводящей с одной стороны к ускорению процесса, с другой — к большому сродству растворителя к каучуку и стабильности полученного раствора.

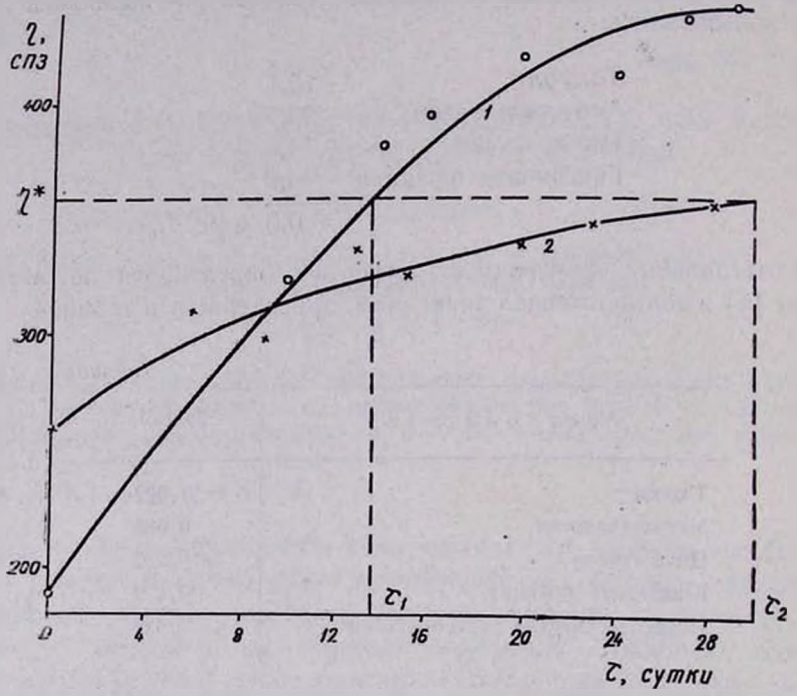


Рис. 1. График изменения эффективной вязкости (η) во времени (τ) при градиенте скорости сдвига $D_{\tau} = 240{,}6$ *сек*$^{-1}$ для клеев: 1 — на основе исходной системы растворителей, 2 — на основе оптимальной системы растворителей.

Распрямление макромолекул в хороших растворителях и сворачивание в плохих оказывают влияние на вязкость растворов полимеров [8]. При этом вязкость раствора каучука при равных концентрациях в лучшем растворителе, как правило, выше. Проведенные реологические исследования растворов каучука на ротационном вискозиметре «Реотест 2» с системой коаксиальных цилиндров подтвердили вышесказанное (рис. 2).

Увеличение степени вытянутости макромолекул экстремально влияет на адгезионные свойства растворов полимера [1]. Нами определена адгезионная прочность клеевых соединений согласно ТУ 6-05-251-21-73. Усилие при отслаивании склеенных образцов через 3 часа после нанесения составляет: для клея на основе исходной системы растворителей 0,856 *кг/см*, на основе оптимального состава растворителей 1,252 *кг/см*. Применение оптимального состава растворителей в процессе промышленного изготовления клея ГИПК-219 привело к снижению времени пребывания наирита в смесителе, что увеличило производительность оборудования.

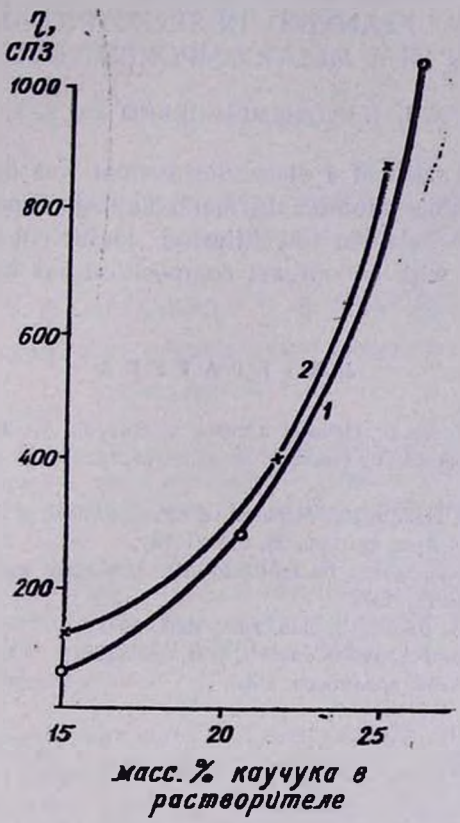


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости (η) растворов каучука от массовой концентрации его при градиенте скорости сдвига $D_{\gamma} = 120{,}3\ сек^{-1}$ в: 1 — исходной системе растворителей, 2 — оптимальной системе растворителей.

ՓՈՐՁԻ ՊԼԱՆԱՎՈՐՈՒՄԸ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐԻ ԲԱԶՄԱԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՍԻՍՏԵՄԻ ՕՊՏԻՄԱԼ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԸՆՏՐՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Մ. Վ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Լ. Ի. ԿՈԺԵՄՅԱԶԵՆԿՈ և Ս. Ս. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Մաթեմատիկական փորձի պլանավորման մեթոդի օգնությամբ որոշված է լուծող սիստեմի օպտիմալ հարաբերակցությունը նաիրիտ «ՆՏ»-ի համար։ Փորձնականորեն հետազոտված է նաիրիտի ուռճացման կինետիկան օպտիմալ բաղադրություն ունեցող քառակոմպոնենտ լուծիչի մեջ։ Գտնված է դիֆուզիայի գործակցի էքսպոնենցիալ կախումը օպտիմալ բաղադրություն ունեցող խառը լուծիչի կոնցենտրացիայից։

EXPERIMENT PLANNING IN SELECTING AN OPTIMAL COMPOSITION IN A MULTICOMPONENT SOLVENT SYSTEM

M. V. SAHAKIAN, L. I. KOZHEMIACHENKO and S. S. GUEVORKIAN

The optimum ratio of a dissolving system was determined for nairit rubber by a planning method of mathematical experiment. An exponential dependence between the diffusion coefficient and the mixed solvent concentration with an optimal composition has been found.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Берлин, В. Е. Басин,* Основы адгезии полимеров, М., 1974.
2. *С. П. Папков,* Физико-химические основы переработки растворов полимеров, М., 1971.
3. Проспект общества Пластюжи, Меретти, 8 октября 1968.
4. *Л. И. Кожемяченко,* Арм. хим. ж., 29, 215 (1976).
5. *Е. В. Маркова,* Руководство по применению латинских квадратов при планировании эксперимента, 1971.
6. *В. Г. Горский, В. З. Бродский.* Зав. лаб., 1965, № 7.
7. *Max Mozisek,* Gummi-Asbest-Kunstoff, B24, 782 (1971).
8. *Э. Т. Северс,* Реология полимеров, 1966.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 541.124

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С БЕНЗИЛАМИНОМ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Э. Р. САРУХАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 31 I 1977

Установлено, что начальная скорость реакции перекись бензоила—бензиламин с увеличением доли гексана в смеси гексан-бензол линейно растет, а индукционный период сокращается. При мольной доле гексана $N_{гек} \simeq 0{,}22$ реакция протекает почти без периода индукции.

При замене гексана нитробензолом меняется вид зависимости. Кривые, изображающие зависимость $\tau_{инд}$ и W_0 от состава смеси, проходят через минимум, причем положение точки минимума совпадает с минимумом кривой, представляющей зависимость точки кипения от состава смеси ($N_{нитр} = 0{,}9$).

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 7.

В работах [1—3] показано, что окисление бензиламина (БА) перекисью бензоила (ПБ) в бензоле протекает с самоускорением, вызванным автокатализом конечным продуктом реакции—бензойной кислотой (БК).

Установлено также [4, 5], что реакция начинается с непосредственного взаимодействия ПБ с бензиламином и продолжается между ПБ и аддуктом бензиламина с бензойной кислотой [(аддукт)$_1$] до соотношения [БК]/[БА] $\geqslant 2$. В дальнейшем ПБ распадается под воздействием аддукта БА с БК состава 1:2 [(аддукт)$_2$].

Кроме того, оказалось, что основным продуктом реакции ПБ с (аддуктом)$_1$ состава 1БК:1БА является $C_6H_5CH_2N(H)OH$, а с (аддуктом)$_2$ состава 2БК:1БА—$C_6H_5CH_2N(H)OC(O)C_6H_5$. Общим для этих реакций является их нерадикальный характер. Таким образом, имеются три пути окисления БА перекисью бензоила.

Интересно было исследовать возможность регулирования направления реакции путем изменения среды.

Для этой цели нами изучалась реакция ПБ с БА в смесях бензол-гексан и бензол-нитробензол. Бензол брался как основной растворитель, т. к. в нем проводились кинетические исследования. Гексан обладает почти такой же диэлектрической проницаемостью как бензол, однако в отличие от него он практически не способен образовывать π-H-комплексы. Нитробензол же обладает значительно большей диэлектрической проницаемостью (ε), чем бензол, но у него в большей степени выражены кислотно-основные свойства.

За реакцией количественно следили по скорости начальной стадии.

Опыты ставились при 20° и начальных концентрациях реагентов: $[ПБ]_0=5\cdot10^{-3}$ и $[БА]_0=5\cdot10^{-2}$ *моль/л*.

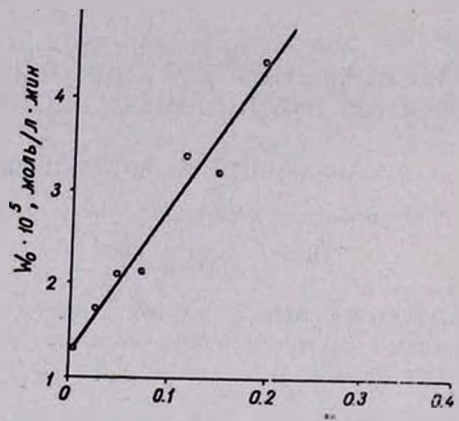


Рис. 1. Зависимость начальной скорости от мольной доли гексана (N) для реакции БА + ПБ в бинарных смесях гексан-бензол.

В использованных смесях изученная нами реакция протекает с периодом индукции, после завершения которого она идет по закону первого порядка. Из рисунка следует, что с увеличением доли гексана в смеси гексан-бензол начальная скорость реакции линейно растет и индукционный период сокращается. При мольной доле гексана $\geqslant 0{,}22$ реакция протекает почти без периода индукции. Влияние гексана можно объяснить увеличением скорости реакции ПБ+БА или ПБ+(аддукт)$_1$. Однако не исключена возможность взаимодействия между бензолом и бензиламином в результате образования π-Н-комплекса.

$$C_6H_6 + H\overset{H}{\overset{|}{N}}CH_2C_6H_5 \rightleftharpoons \underset{I}{\text{[бензол]}}-H\overset{H}{\overset{|}{N}}CH_2C_6H_5 \qquad (1)$$

Если полагать, что комплекс I менее активен по отношению к ПБ, чем БА, то по мере увеличения концентрации гексана (т. е. с разбавлением бензола) равновесие (1) должно сдвинуться в сторону увеличения концентрации свободного бензиламина.

С целью проверки этого предположения методом ПМР нами изучены системы гексан—бензол, бензол—бензиламин и гексан—бензол—бензиламин. Предварительные исследования показали*, что в чистом БА имеются связи —NH···N—. Добавлением бензола разрушаются межмолекулярные $-\overset{H}{\overset{|}{N}}\cdots H-N$-связи, однако образуются новые π-Н-

* Полученные методом ПМР данные будут изложены в отдельном сообщении.

связи между ароматическим ядром бензола и водородом аминной группы БА.

В двухмольном бензольном растворе БА химический сдвиг водородов группы NH_2 составляет 15 *гц*. Кроме того, в присутствии бензола полосы резонансного поглощения протонов групп CH_2 и CH_3 гексана сдвинуты в сторону сильного поля. Из данных табл. 1 следует, что скорость реакции ПБ+аддукт мало зависит от отношения [бензол]/[гексан].

Таблица 1

Кинетические параметры реакции БА с ПБ в смесях бензол-гексан

$[ПБ]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*, $[БА]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*

$N_{гексан}$	$C_{гексан}$, *моль/л*	$C_{бензол}$, *моль/л*	$K_{20°C}$, *л·мин/моль*	τ, *мин*	$W_0 \cdot 10^5$, *моль/л·мин*
0	0	11,5	0,4	16	1,2
0,02	0,19	11,0	0,34	13	1,75
0,035	0,38	10,7	0,38	11	1,90
0,07	0,77	10,2	0,37	10	2,35
0,11	1,15	9,6	0,38	7	3,2
0,15	1,53	9,0	0,37	4	3,4
0,19	1,92	8,5	0,42	2	4,4
0,23	2,30	7,9	0,34	0	—
0,27	2,70	7,3	0,37	0	—
0,31	3,10	6,8	0,404	0	—
0,36	3,50	6,2	0,43	0	—

Замена гексана нитробензолом (НБ) позволила бы исследовать влияние ε на положение вышеуказанных равновесий. Из зависимости давления насыщенных паров, температуры кипения и изменения энтальпии смешения от мольной доли НБ следует, что смесь C_6H_6—$C_6H_5NO_2$ относится к регулярным растворам [6, 7]. Отклонение от закона Рауля наблюдается при $N_{НБ} = 0{,}9$.

Интересно отметить, что кривые, изображающие зависимость $\tau_{инд}$ и W_0 от $N_{смеси}$, проходят через минимум, причем точке минимума соответствует состав смеси с $N_{НБ} = 0{,}9$ (табл. 2).

Сравнение данных, полученных в смесях C_6H_6-НБ и C_6H_6-гексан, приводит к тому, что в присутствии гексана W_0 больше и τ меньше. Этот факт, по-видимому, обусловлен тем, что гексан, будучи более инертным растворителем, чем НБ, не взаимодействует с бензиламином и не приводит к образованию кинетически пассивного аддукта БА-растворитель.

Таким образом, добавки инертного растворителя способствуют увеличению скорости непосредственной реакции ПБ—БА.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции БА с ПБ в смесях бензол-нитробензол

$N_{\text{нитробензол}}$	$C_{\text{нитробензол}}$, моль/л	$K_{20°C}$, моль/л·мин	τ, мин	$W_0 \cdot 10^5$, моль/л·мин
0	0	0,40	16	1,20
0,29	0,485	0,41	17	0,75
0,47	0,98	0,38	21	0,50
0,60	1,45	0,39	24	0,60
0,67	1,95	0,37	22	0,60
0,73	2,45	0,35	20	0,50
0,77	2,95	0,36	16	1,00
0,81	3,40	0,34	14	1,20
0,84	3,90	0,35	12	2,10
0,89	4,90	0,31	5	2,80
0,91	5,85	0,29	9	2,70
0,98	8,80	0,34	22	1,60
1,00	9,75	0,43	30	1,40

ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆ–ԲԵՆԶՈԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԲԻՆԱՐ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Պարզված է, որ բենզիլամին-բենզոիլպերօքսիդ ռեակցիայի սկզբնական արագությունը (W_0) կախված բենզոլ-հեքսան խառնուրդում հեքսանի մոլային բաժնից ($N_{հեք}$) գծայնորեն աճում է, իսկ ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը՝ (τ) ընկնում է և հեքսանի $N_{հեք} = 0,22$ դեպքում ռեակցիան ընթանում է առանց ինդուկցիոն ժամանակամիջոցի։ Հեքսանը նիտրոբենզոլով փոխարինելիս փոխվում է կախվածության տեսքը՝ τ-ն և W_0-ն անցնում են մինիմումով, որոնք համընկնում են եռման ջերմաստիճան—բաղադրության կախվածության մինիմումի հետ ($N_{նբ} = 0,9$)։

THE KINETICS OF THE BENZOYL PEROXIDE—BENZYLAMINE REACTION IN BINARY SOLVENTS

E. R. SAROUKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that the initial rate of the benzoyl peroxide—benzylamine reaction increases lineary with fhe increase of the hexane molar fraction in hexane—benzene mixtures.

An induction period was observed which decreased when the concentration of hexane in binary mixtures was increased.

The substitution of hexane by nitrobenzene brings to another kind of dependence.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян,* Арм. хим. ж., 19, 2 (1968).
2. *Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян,* ДАН Арм. ССР, 13, 3 (1966).
3. *Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян,* ДАН Арм. ССР, 19, 11 (1966).
4. *Н. М. Бейлерян, Ф. О. Карапетян, О. А. Чалтыкян,* Уч. зап. ЕГУ, № 2, 44 (1968).
5. *О. А. Чалтыкян, Ф. О. Карапетян, Н. М. Бейлерян,* Уч. зап. ЕГУ, № 1, 30 (1970).
6. *Sh. Hashegawa, S. Kashino, Y. Mugino,* Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 67 (1971).
7. *В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский,* Теплоты смешения жидкостей, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 181. 185.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 547.128 + 546.55

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ С АМИНАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

С. К. ГРИГОРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 V 1977

Установлено, что в присутствии только катионов до 80° ГПК в водной среде не разлагается, а ГПТБ разлагается каталитически.

Изучением действия катионов металлов на кинетику реакции ГПК с аминами установлен радикально-цепной характер катализированной катионами реакции. Комплекс амин—Me^{2+} катализирует распад ГПК в воде, параллельно протекающий с реакциями ГПК с аминами. Скорости реакций ГПК с ТЭА и с МФ выражаются следующими уравнениями:

$$W^0_{\text{сумм}} = k_1 [\text{ТЭА}]_0 [\text{ГПК}]_0 + k_2 [\text{ГПК}]^2_0 + k_{\text{кат}} [Co^{2+}]_0 [\text{ТЭА}]_0 [\text{ГПК}]_0$$

и

$$W^0_{\text{сумм}} = k_{\text{некат}} [\text{МФ}]_0 [\text{ГПК}]_0 + k_{\text{кат}} [Cu^{2+} [\text{МФ}]_0 [\text{ГПК}]_0$$

Температурные зависимости констант скоростей каталитических реакций удовлетворяют уравнению Аррениуса. Для реакции ГПК + ТЭА + Co^{2+}:

$$k_{\text{кат}} = 1{,}5 \cdot 10^{10} \exp(-17000/RT)\ л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}.$$

Для реакции ГПК + МФ + Cu^{2+}:

$$k_{\text{кат}} = 1{,}04 \cdot 10^{14} \exp(-24000/RT)\ л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}.$$

Рис. 3 библ. ссылок 7.

В водном растворе до 80° гидроперекись кумола (ГПК) в отличие от гидроперекиси трет. бутила (ГПТБ) не разлагается как термически, так и в присутствии ионов Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}.

Как известно из наших ранних работ [1], в водном растворе гидроперекиси кумола и трет. бутила расходуются с умеренной скоростью начиная с 40°С.

В присутствии катионов металлов переменной валентности и аминов кинетика распада осложняется. В этих случаях расход, например ГПК, увеличивается в 2—3 раза по сравнению с ее расходом только в присутствии аминов, причем механизм реакции также меняется. Полагая, что все катионы оказывают аналогичное влияние на кинетику

реакции ГПК с аминами, обсудим только реакцию ГПК с триэтаноламином (ТЭА), катализированную $CoCl_2$.

Как видно из кр. 1 рис. 1, расход ГПК при реакции ГПК + ТЭА + $CoCl_2$ почти в 2 раза больше скорости реакции ГПК + ТЭА в отсутствие Co^{2+} (кр. 2). Интересно отметить, что расходы аминоспирта в обеих реакциях практически одинаковы [2]*. Полученным данным могут быть даны два альтернативных объяснения: а) скорости расходов ГПК и ТЭА в присутствии Co^{2+} симбатно увеличиваются, причем соблюдается соотношение 2:1 (но в данном случае абсолютные количества расхода ТЭА в присутствии и в отсутствие Co^{2+} должны быть разными); б) увеличение скорости расхода ГПК обусловлено каталитическим действием комплекса Co^{2+} с ТЭА. Полученные данные говорят в пользу второго объяснения. Образование комплекса ТЭА + Co^{2+} установлено нами методами ИК и ПМР спектроскопии [3—6].

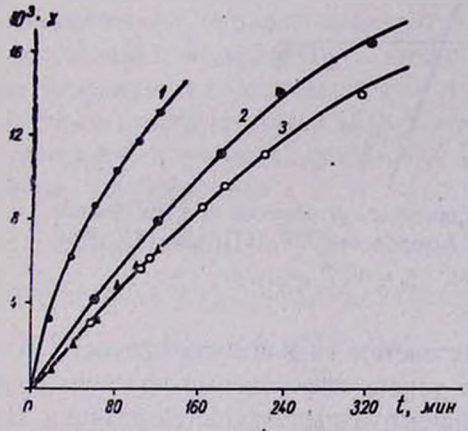


Рис. 1. Сравнение расходов ГПК и ТЭА в присутствии и в отсутствие Co^{2+} при 60°, $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0 = 0{,}05$ *моль/л*, $[Co^{2+}]_0 = 10^{-4}$ *моль/л*: 1 — расход ГПК в присутствии Co^{2+}, 2 — расход ГПК в отсутствие Co^{2+}, 3 — ▲ — расход ТЭА в присутствии Co^{2+}, o — в отсутствие Co^{2+}.

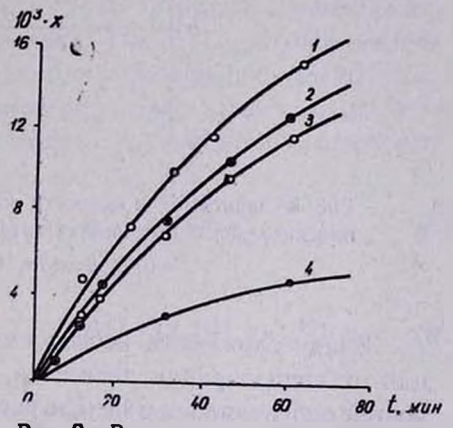


Рис. 2. Влияние кислорода воздуха и ингибитора (иминоксильного радикала) на скорость реакции ГПК с МФ, катализированной Cu^{2+} при 60°, $[ГПК]_0 = 0{,}025$, $[МФ]_0 = 0{,}25$, $[Cu^{2+}]_0 = 10^{-3}$ *моль/л*: 1 — в атмосфере азота, 2 — на воздухе в присутствии $[RNO\cdot]_0 = 10^{-4}$ *моль/л*, 3 — на воздухе в отсутствие ингибитора, 4 — реакция ГПК + МФ в отсутствие катионов.

Действия кислорода и стабильного иминоксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксила (RNO·) показывают, что реакции ГПК с ТЭА, катализируемые ионами металлов в отличие от реакций ГПК с аминами [7] носят радикально-цепной характер (рис. 2), хотя, по всей вероятности, цепи очень короткие.

* Методом ТСХ установлено, что триэтаноламин не превращается в диэтанол- или моноэтаноламин.

Для некоторой сравнительной оценки каталитического действия металлов переменной валентности могут служить полученные нами данные прямолинейной зависимости скоростей реакций от нормальных окислительных потенциалов металлов (рис. 3).

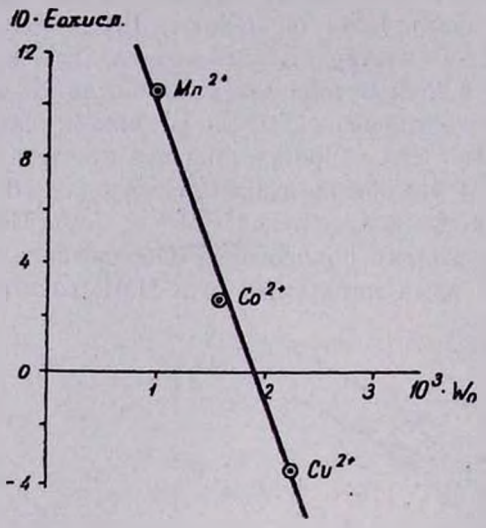


Рис. 3. Зависимость скорости каталитической реакции от нормального окислительного потенциала катализаторов при 60°. $[ГПК]_0 = [ТЭА]_0 = 0{,}05$ *моль/л*, $[Me^{2+}]_0 = 10^{-4}$ *моль/л*.

Ввиду сложности исследуемых систем зависимость скорости реакции от концентрации реагентов, а также эффективные константы скоростей определялись с использованием нулевых скоростей реакции. Для аминоспиртов, в частности для ТЭА, с учетом данных наших ранних работ [2, 7] установлено, что:

$$W^0_{сумм} = W^0_1 + W^0_2 + W^0_{кат} = k_1[A]_0[P]_0 + k_2[P]^2_0 + k_{кат}[Co^{2+}]_0[A]_0[P]_0 \quad (1)$$

где W^0_1 — нулевая скорость непосредственной реакции между ГПК и ТЭА, W^0_2 — нулевая скорость распада димера ГПК, катализированного молекулой аминоспирта, $W^0_{кат}$ — нулевая скорость распада ГПК, катализированного комплексом ТЭА-Co^{2+}, $[A]_0$ и $[P]_0$ — исходные концентрации аминоспирта и ГПК. Известно [7], что при $[A]_0 \gg [P]_0$ $W^0_2 = 0$, тогда

$$W^0_{сумм} = W^0_1 + W^0_{кат} = k_{эфф}[P]_0, \quad (2)$$

где

$$k_{эфф} = k_1[A]_0 + k_{кат}[A]_0[Co^{2+}]_0 = W^0_{сумм}/[P]_0 \quad (3)$$

Значение k_1 — константы скорости некатализированной реакции, известно [2], поэтому, определяя $k_{эфф}$ по уравнению (3), можно определить значения $k_{кат}$ по уравнению

$$k_{кат} = k_{эфф} - k_{некат} \quad (4)$$

Исходя из этого соотношения определялись значения $k_{кат}$ при различных температурах.

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса

$$k_{кат} = 1{,}5 \cdot 10^{10} \exp(-17000/RT)\ л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1} \text{ (на воздухе)} \quad (5)$$

$$k_{кат} = 8{,}28 \cdot 10^{5} \exp(-9500/RT)\ л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1} \text{ (в атмосфере } N_2) \quad (6)$$

По-видимому, общий механизм реакции в присутствии кислорода меняется.

Таким образом, в присутствии катионов становится возможным одновременное параллельное протекание трех реакций с различными механизмами между ГПК и аминоспиртом. Так как в случае аминов, не содержащих спиртовых групп, в частности морфолина (МФ), в отсутствие катионов между ГПК и амином протекает только одна непосредственная реакция, суммарная скорость выражается уравнением более простого типа

$$W^0_{сумм} = W^0_{некат} + W^0_{кат} = k_{некат}[A]_0[P]_0 + k_{кат}[Cu^{2+}]_0[A]_0[P]_0 \quad (7)$$

При условии $[A]_0 \gg [P]_0$ получается

$$W^0_{сумм} = W^0_{некат} + W^0_{кат} = [k_{некат} + k_{кат}\,Cu^{2+}][A]_0[P]_0 = k'[P]_0 \quad (8)$$

где

$$k' = [k_{некат} + k_{кат}\,Cu^{2+}][A]_0 = k_{эфф}[A]_0$$

Откуда

$$k_{эфф} = \frac{k'}{A_0} \quad \text{и} \quad k_{кат} = k_{эфф} - k_{некат} \quad (9)$$

Температурная зависимость $k_{кат}$ для реакции ГПК + МФ + Cu^{2+} выражается уравнением

$$k_{кат} = 1{,}04 \cdot 10^{14} \exp(-24000/RT)\ л \cdot моль^{-1} \cdot мин^{-1}. \quad (10)$$

ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ՎԱԼԵՆՏԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Յուց է տրված, որ միայն մետաղ-իոնների ներկայությամբ մինչև 80° կումոլի հիդրոպերօքսիդը ջրային միջավայրում չի քայքայվում, մինչդեռ հրորդային բուտիլ հիդրոպերօքսիդը քայքայվում է կատալիտիկորեն։ Պարզված է, որ փոփոխական արժեքականության մետաղները, ամինների հետ

առաջացնելով ակտիվ կոմպլեքս, հիդրոպերօքսիդ-ամին ռեակցիայի վրա թողնում են կատալիտիկ ազդեցություն։ Կատալիզված այդ ռեակցիաները ռադիկալային-շղթայական բնույթի են, որոնց արագության հաստատունների ջերմաստիճանային կախվածությունները արտահայտվում են հետևյալ հավասարումներով՝

կՀՊ + տրիէթանոլամին + Co^{2+} ռեակցիայի համար՝

$$k_{էֆ.} = 1{,}5 \cdot 10^{10} \cdot e^{(-17000/RT)} \cdot լ \cdot մոլ^{-1} \cdot րոպե^{-1},$$

կՀՊ + մորֆոլին + Cu^{2+} ռեակցիայի համար՝

$$k_{էֆ.} = 1{,}04 \cdot 10^{14} \cdot e^{(-24000/RT)} \cdot լ \cdot մոլ^{-1} \cdot րոպե^{-1},$$

THE INFLUENCE OF TRANSITION METAL IONS ON CUMENE HYDROPEROXIDE-AMINE REACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

S. K. GRIGORIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been established that cumene hydroperoxyde in aqueous solutions and in the presence of amine-transition metal ion complexes decomposes by a radical-chain mechanism.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. К. Григорян*, Арм. хим. ж., 29, 663 (1976); *Н. М. Бейлерян, Б. А. Одабашян, О. А. Чалтыкян*, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 134 (1972).
2. *Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян, О. А. Чалтыкян*, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 17, 1964.
3. *О. А. Чалтыкян, О. А. Вардапетян, А. Г. Алоян*, ЖФХ, 46, 1972.
4. *О. А. Чалтыкян, А. А. Мартиросян, О. А. Вардапетян*, Арм. хим. ж., 26, 1973.
5. *De La Mare*, J. Org. Chem., 25, 1960.
6. *С. К. Григорян*, Уч. зап. ЕГУ, 3, 1975.
7. *О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. К. Григорян*, Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления, Изд. «Химия», М., 1969.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 541.161

ИК ДИХРОИЗМ ЛАКТОНОВ, ЛАКТАМОВ И ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛОХИНОЛИЗИДИНА В ОРИЕНТИРОВАННОЙ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ

Р. С. АВОЯН, А. В. МУШЕГЯН, А. К. ДАДИВАНЯН, Э. В. САРКИСЯН и Ф. Р. ШИРОЯН

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

Поступило 4 II 1977

Исследована степень ориентации систем полиизобутилен—лактоны, полиизобутилен—лактамы и полиизобутилен—производные индолохинолизидина, в которых обнаружена корреляция ориентации молекул полимера и растворителя. У лактонов и лактамов с асимметричными и напряженными циклами степень ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей высока, а с большими циклами, где не наблюдается эффекта напряжения и асимметрия формы исчезает, корреляция ориентации отсутствует. У производных индолохинолизидина, у которых степень ориентации высока, биологическая активность наиболее выражена.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 8.

В последнее время показано, что в растворах и набухших образцах полимеров существует ближний ориентационный порядок [1—3]. О наличии ориентации молекул растворителя относительно полимерной цепи свидетельствуют исследования инфракрасного дихроизма набухших полимеров [3—5]. Метод ИК дихроизма позволяет одновременно измерить дихроизм полимера и растворителя, оценить степень ориентации молекул растворителя относительно полимерных цепей.

С помощью представлений о ближнем ориентационном порядке можно объяснить также механизм ряда биологических процессов, в частности высокие скорости при ферментативном катализе [6]. Нами исследована ориентация лактонов и лактамов относительно молекул полиизобутилена (ПИБ). Выбор обусловлен тем, что полиизобутиленовая пленка легко подвергается растяжению, что необходимо для исследования дихроизма, а биополимеры трудно растяжимы. Соединения, содержащие лактонные и лактамные циклы, широко распространены в природе и обладают биологической активностью. Многие из них применяются в производстве лекарственных препаратов. β-Лактонная структура найдена в пенициллине. Исследование ориентации таких соединений представляет интерес и потому, что лактоны и лактамы в зависимости от величины цикла обладают различным напря-

жением [7], что, в свою очередь, может влиять на ориентацию молекул относительно полимерных цепей.

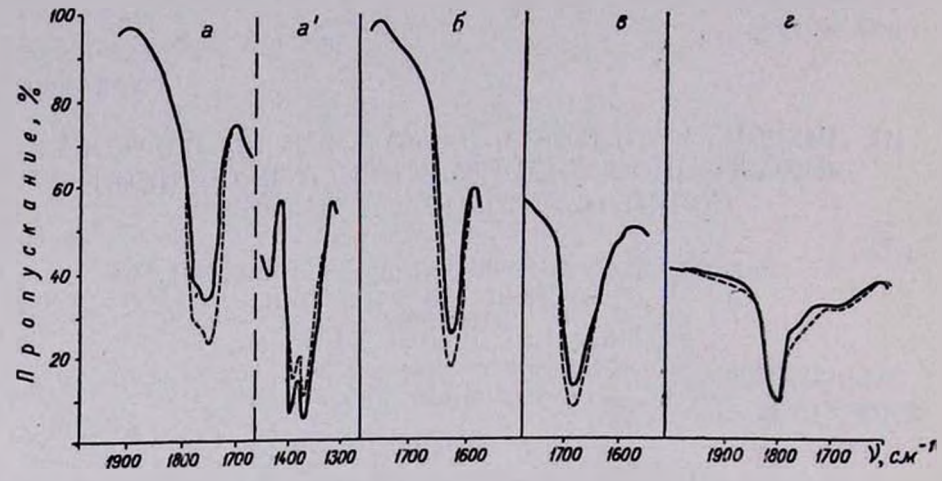


Рис. Спектры поглощения поляризованного ИК излучения систем: а — Δ-ненасыщенный шестичленный лактон, а' — полимер (ПИБ), б — 3,3'-диэтил-N,N'-*бис*-бутилпирролидон, в — Δ-валеролактам, г — 8-членный лактон. Электрический вектор излучения параллелен (- - -) и перпендикулярен (——) направлению растяжения образца.

Исследование линейного ИК дихроизма проводилось на спектрофотометре UR-10, снабженном поляризатором из хлористого серебра. Спектры поглощения записывались в поляризованном свете. На рисунке и в табл. 1 приведены ИК спектры Δ-ненасыщенного шестичленного лактона [2], ПИБ, 3,3'-диэтил-N,N'-*бис*-бутилпирролидона (I), Δ-валеролактама, 8-членного лактона в случае, когда направление колебаний электрического вектора совпадает с направлением растяжения образца и перпендикулярно к нему. Как видно из рисунка, полосы поглощения полимера и растворителя обладают существенным ИК дихроизмом, кроме 8-членного лактона, где корреляция ориентации отсутствует. Для определения молекул лактонов и лактамов были выбраны полосы, соответствующие валентным колебаниям C=O групп соединений 1—10, а для ПИБ—полосы 1380 и 1360 $см^{-1}$. Частоты колебаний C=O групп для двух направлений поляризаций, а также дихроичное отношение

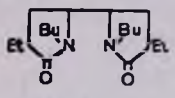
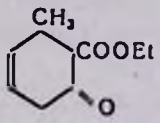
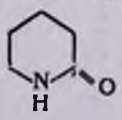
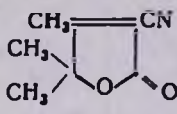
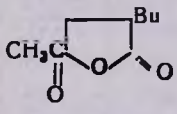
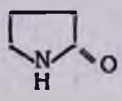
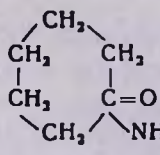
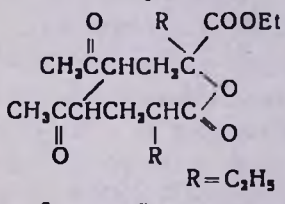
$$R = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$$

где D — оптическая плотность, приведены в табл. 1.

Для нахождения корреляционной зависимости между структурными особенностями низкомолекулярных соединений и степенью ориентации была выбрана величина соотношения полуосей (табл. 1). При этом молекулы аппроксимировались эллипсоидом вращения. Для мо-

Таблица 1

Частоты колебаний C=O групп для двух направлений поляризаций и дихроичное отношение

	Соединение	$\nu_{C=O}$, $см^{-1}$ чистое вещество	Соотношение полуосей	$\nu_{C=O}$, $см^{-1}$ образец не растянут	$\nu_{C=O}$, $см^{-1}$ в $\perp$ направлении	$\nu_{C=O}$, $см^{-1}$ в $\parallel$ направлении	$R=\frac{D_\parallel}{D_\perp}$	$\frac{\lvert R-1\rvert}{R+2}$
1		1620	2:1 1,7:1	1618	1618	1618	1,408	0,120
2		1755	1,4:1	1755	1755	1755	0,791	0,075
3		1665	1,6:1	1660	1660	1658	0,856	0,050
4		1770	1,6:1	1780	1775	1770	0,908	0,032
5		1785	2,5:1 1,2:1	1780	1790	1798	1,060	0,020
6		1618	1,8:1	1680—1710	1680—1710	1680—1710	0,974	0,009
7		1660	1,2:1	1680	1680	1678	0,964	0,012
8*		1755		1770	1775	1775	0,990	0,003
9*	8-членный лактон $R=C_3H_7$	1760		1775	1775	1772	0,990	0,003
10*	8-членный лактон $R=C_4H_9$	1760		1775	1775	1775	0,990	0,003

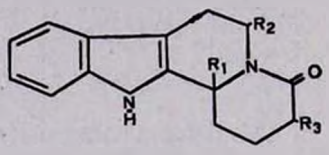
* Значения соотношения полуосей колеблются в больших пределах в зависимости от конформации.

лекул, которые могут иметь различные конформации, приведены экстремальные значения полуосей. Из таблицы видно, что с увеличением асимметрии формы наблюдаются тенденция роста дихроизма.

Таким образом, у лактонов и лактамов с асимметричными и напряженными циклами степень ориентации высока, а с большими циклами, где не наблюдается эффекта напряжения и асимметрия форм исчезает, корреляция ориентации отсутствует.

Таблица 2

Частоты колебаний амидной C=O групп и дихроичное отношение производных индолохинолизидина



Соединение	R_1	R_2	R_3	$\nu_{C=O}$, $см^{-1}$ чистое вещество	ПИБе веществом растянутая в 2,5 раза	$\nu_{C=O}$, $см^{-1}$ в ∥ направлении	$\nu_{C=O}$, $см^{-1}$ в ⊥ направлении	$R = \frac{D_\parallel}{D_\perp}$	$\left\|\frac{R-1}{R+2}\right\|$
I	CH_3	H	H	1615	1605	1610	1610	0,852	0,053
II	CH_3	H	CH_3	1635	1625	1615	1615	1,298	0,091
III	CH_3	H	C_3H_7	1605	1600	1600	1600	0,941	0,020
IV	CH_3	H	C_4H_9	1640	1630	1615	1615	0,941	0,020
V	CH_3	CH_3	CH_3	1632	1622	1612	1612	1,136	0,043
VI	CH_3	CH_3	C_2H_5	1615	1605	1600	1600	1,053	0,017
VII	CH_3	CH_3	C_3H_7	1610	1600	1600	1600	0,954	0,016
VIII	CH_3	CH_3	C_4H_9	1620	1610	1600	1600	1,042	0,014

Представляло также интерес изучение замещенных октагидроиндоло(2,3-а)хинолизинов, синтезированных в Институте тонкой органической химии АН Арм.ССР [8], поскольку гидрохлориды этих соединений являются биологически активными веществами, оказывающими действие, характерное для резерпиноподобных нейролептиков. Полученные данные приведены в табл. 2, из которой видно, что наиболее выраженная степень ориентации в ряду 3-алкил-12b-метилоктагидроиндоло(2,3-а)хинолизинов наблюдается у соединения II с метильной группой у третьего углеродного атома, а в ряду 3-алкил-6,12b-диметилоктагидроиндоло(2,3-а) у вещества V с метильной группой у шестого углеродного атома. Выраженная степень ориентации наблюдается у I, где нет замещения у индолохинолизидина. Увеличение алкильного радикала R_3 приводит к заметному уменьшению значений дихроичного отношения, т. е. к ослаблению степени ориентации. Изменение степени ориентации в зависимости от объема алкильной группы может быть связано с уменьшением асимметрии форм молекул.

В заключение отметим, что обнаруженная нами зависимость степени ориентации молекул индолохинолизидина от величины R_3 можно связать с увеличением биологической активности этих соединений при увеличении величины алкильных групп у третьего углеродного атома.

Полученные данные находятся в хорошем согласии с фармакологическими исследованиями этих соединений. У веществ, где степень ориентации высока, биологическая активность наиболее выражена. Это предположение может быть подтверждено при исследовании нескольких рядов биологически активных соединений с упорядоченностью системы.

ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ, ԼԱԿՏԱՄՆԵՐԻ ԵՎ ԻՆԴՈԼՈԽԻՆՈԼԻԶԻԴԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ ԴԻՔՐՈԻԶՄԸ՝ ԿՈՂՄՆՈՐՈՇՎԱԾ ՊՈԼԻԻԶՈԲՈՒՏԻԼԵՆԻ ՆՄՈՒՇՆԵՐՈՒՄ

Ռ. Ս. ԱՎՈՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ, Ա. Կ. ԴԱԴԻՎԱՆՅԱՆ,
Է. Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ֆ. Ռ. ՇԻՐՈՅԱՆ

Ինֆրակարմիր դիքրոիզմի եղանակով ուսումնասիրված է լակտոնների, լակտամների և ինդոլոխինոլիզիդինների ածանցյալների կողմնորոշումը ձգված պոլիիզոբուտիլենային նմուշներում։ Ցույց է տրված, որ հարթ օղակներ պարունակող լակտամները և լակտոնները կողմնորոշվում են մակրոմոլեկուլյար շղթաների նկատմամբ։

INFRARED DICHROISM OF LACTONES, LACTAMS AND INDOLOQUINOLIZIDINE DERIVATIVES IN ORIENTED POLYISOBUTYLENE SAMPLES

R. S. AVOYAN, A. V. MUSHEGHIAN, H. K. DADIVANIAN,
E. V. SARKISIAN and F. R. SHIROYAN

By the method of infrared bichroism it has been shown that lactone, lactams and indoloquinolizidine derivatives are oriented with respect to polyisobutylene chains.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян,* ДАН СССР, 153, 1062 (1963).
2. *E. V. Frisman, A. K. Dadivanian,* J. Pol. Sci, C16, 1007 (1967).
3. *A. K. Dadivanian,* Polymer Preprints, 16, № 2, 654 (1975),
4. *J. Umemura, T. Takenaka, S. Hayash, R. Goton,* Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 46, № 5, (1968).
5. *R. D. Freser. T. P. Macrae,* Nature, 183, 179 (1959).
6. *A. Dafforn, D. E. Kashland,* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 68, 2463 (1971).
7. *Lord, Miller,* Applied Spectroscopy, 10, 115 (1956).
8. *Ф. Р. Широян, А. Р. Мкртчян, Г. Т. Татевосян,* Арм. хим. ж., 20, 649 (1967).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 541.127 + 532.783

ОБРАЗОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В СИСТЕМЕ RH+O_2

I. ХОЛЕСТЕРИЛПЕЛАРГОНАТ

Г. Э. ДИНГЧЯН, Н. С ХАНУКАЕВА и Р. Л. ВАРДАНЯН

Горисские лаборатории ВЦ АН Армянской ССР

Поступило 8 IV 1977

Методом измерения начальных скоростей поглощения кислорода и ингибированного окисления холестерилпеларгоната (ХПел) сделано предположение, что образование свободных радикалов при автоокислении ХПел осуществляется по тримолекулярной реакции $2RH + O_2 \longrightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2$. Вычислена константа скорости этой реакции $k_{10} = 2{,}75 \cdot 10^5 \exp(-17400/RT)$ *л²/моль²·сек*. По результатам инициированного окисления ХПел определена $k_{RO_2^{\cdot}+RH}/k^{1/2}_{RO_2^{\cdot}+RO_2^{\cdot}} = 1{,}6 \cdot 10^7 \exp(-15000/RT)$ *л$^{1/2}$/моль$^{1/2}$·сек$^{1/2}$*.

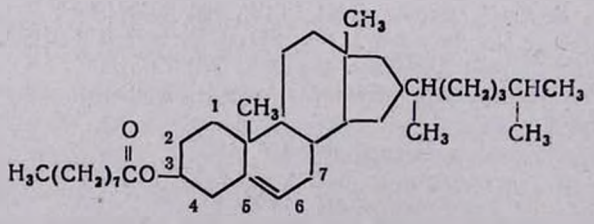
Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 8.

Образование свободных радикалов при окислении органических веществ происходит как по бимолекулярной, так и тримолекулярной реакциям [1—3]. Вероятность их протекания в основном зависит от энергий разрываемых С—Н связей.

$$RH + O_2 \longrightarrow R^{\cdot} + HO_2^{\cdot} \qquad (02)$$

$$RH + O_2 + RH \longrightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2 \qquad (03)$$

Учитывая, что теплоты образования $HO_2^{\cdot}$ и H_2O_2 соответственно равны 47 и 138 *ккал/моль*, нетрудно увидеть, что реакция (03) энергетически наиболее выгодна для $Q_{C-H} \leqslant 90$ *ккал/моль*. В окисляющемся ХПел первичные радикалы могут образовываться в одном из положений 3, 4 и 7, где энергии С—Н связей составляют 81 ± 1 *ккал/моль* [4], и тримолекулярный механизм ($q_{03} = -24$ *ккал/моль*) выгоднее бимолекулярного ($q_{02} = -33$ *ккал/моль*). Настоящая работа посвящена изучению механизма образования свободных радикалов в окисляющемся ХПел (I).



(I)

Кинетические кривые поглощения кислорода ХПел показали, что за время протекания опыта окисление идет с постоянной скоростью, т. е. скорость образования свободных радикалов превышает скорость образования радикалов из накапливающейся перекиси.

Очищенный переосаждением в ацетоне из бензольного раствора ХПел имел т. пл. 78°. Хлорбензол после обработки серной кислотой и промывки водой перегоняли на дистилляторе типа ОВ-503/1. Инициаторы—азодиизобутиронитрил (АИБН) и перекись дикумила (ПК), перекристаллизовывали из этанола, ингибитор—α-нафтол, возгоняли в вакууме. Окисление ХПел проводили в растворе хлорбензола в интервале 75—115°. Максимальная концентрация ХПел составляла 0,9 *моль/л*.

Опыты проводили на манометрической установке с автоматической регулировкой давления. Константы скорости зарождения свободных радикалов определяли как по начальной скорости окисления, так и по ингибированному окислению.

Инициированное окисление ХПел. В условиях стационарного режима инициированного окисления и при выполнении неравенства $W_{O_2} \gg W_i$ (где W_{O_2} — скорость окисления, а W_i — скорость инициирования) скорость цепного окисления определяется выражением

$$W_{O_2} = k_2 k_6^{-1/2} [RH]\, W_i^{1/2} \qquad (II)$$

где k_2 и k_6 — константы скорости реакций

$$RO_2^{\cdot} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\cdot} \qquad (2)$$

$$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \longrightarrow \text{молек. продукты} \qquad (6)$$

Опыты по инициированному окислению ХПел показали, что зависимость (II) выполняется только в условиях квадратичного обрыва цепей и при $W_{O_2} \gg 10\, W_i$.

Если учесть, что свободные радикалы, помимо распада инициатора, образуются еще реакциями (0,2) или (0,3), то выражение (II) преобразуется в вид

$$W_{O_2}^2/[RH]^2 = k_2^2 k_6^{-1} (W_{i0} + k_i [И]) \qquad (III)$$

где W_{i0} — скорость зарождения цепей по реакциям (02) или (03), k_i — константа скорости инициирования, [И] — концентрация инициатора. Для использованных инициаторов k_i равнялись: $k_i^{АИБН} = 2{,}21 \cdot 10^{15} \exp(-31000/RT)$ *сек*$^{-1}$ [5], а $k_i^{пк} = 3{,}98 \cdot 10^{14} \exp(-34400/RT)$ *сек*$^{-1}$ [6]. Из графика в зависимости $W_{O_2}^2/[RH]^2 - W_i$ нетрудно определить $k_2 k_6^{-1/2}$. Условия проведенных экспериментов и результаты расчетов $k_2 k_6^{-1/2}$ приведены в табл. 1 и на рис. 1.

На основании результатов табл. 1 получается, что

$$k_2 k_6^{-1/2} = 1{,}6 \cdot 10^7 \exp(-15000/RT)\ л^{1/2}/моль^{1/2}/сек^{1/2}.$$

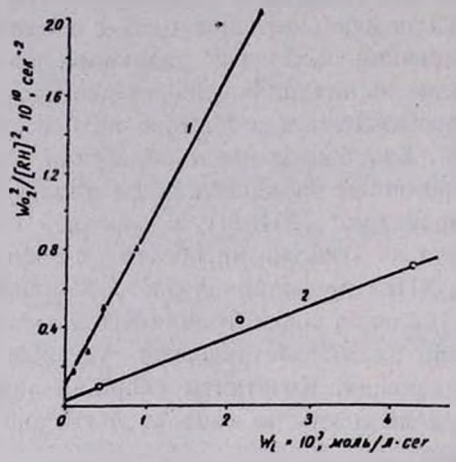


Рис. 1. Зависимость $W_{O_2}^2/[RH]^3$ от W_i в окисляющемся ХПел: 1 — 100°, [RH]=0,48 *моль/л*; 2 — 91°, [RH]=0,53 *моль/л*, растворитель—хлорбензол.

Таблица 1

Значения $k_2k_6^{-1/2}$ для ХПел (растворитель—хлорбензол)

Температура, °С	[RH], *моль/л*	[И]*·10³, *моль/л*	$W_i \cdot 10^8$, *моль/л·сек*	$W_{O_2} \cdot 10^6$, *моль/л·сек*	$k_2k_6^{-1/2} \cdot 10^2$, *л·моль$^{-1/2}$·сек$^{-1/2}$*
75	—	—	—	—	0,52 [5]
91	0,53	0,80	43,20	4,49	1,33
	0,53	0,40	21,60	3,56	
	0,53	0,16	4,32	1,59	
	0,53	—	—	—	
100	0,48	33,80	9,35	4,25	2,63
	0,48	8,35	9,35	4,25	
	3,40	0,93	1,95	1,95	
	0,48	0,00	—	1,78	
109	0,48	17,76	13,95	6,84	3,64
	0,48	8,88	6,99	4,53	
	0,48	3,55	2,79	3,64	
	0,48	0,00	—	1,66	

* При 75 и 91° в качестве инициатора использовали АИБН.

Зарождение цепей при автоокислении ХПел. Из рис. 1 видно, что в отсутствие инициатора ХПел окисляется с заметной скоростью (отрезок на ординате, рис. 1). Были изменены зависимости скорости автоокисления от концентрации ХПел и кислорода. Оказалось, что $W_{O_2} \sim [RH]^2/[O_2]^{1/4}$ (рис. 2 и 3). Учитывая, что в отсутствие инициатора

$$W_{O_2} = k_2k_6^{-1/2}[RH]\,W_{i0}$$

получим, что

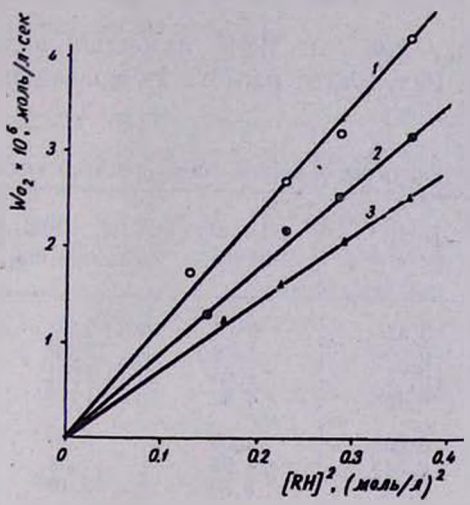


Рис. 2. Зависимость W_{O_2} от $[RH]^2$: 1 — 109,5, 2 — 104,5, 3—100°С, растворитель—хлорбензол.

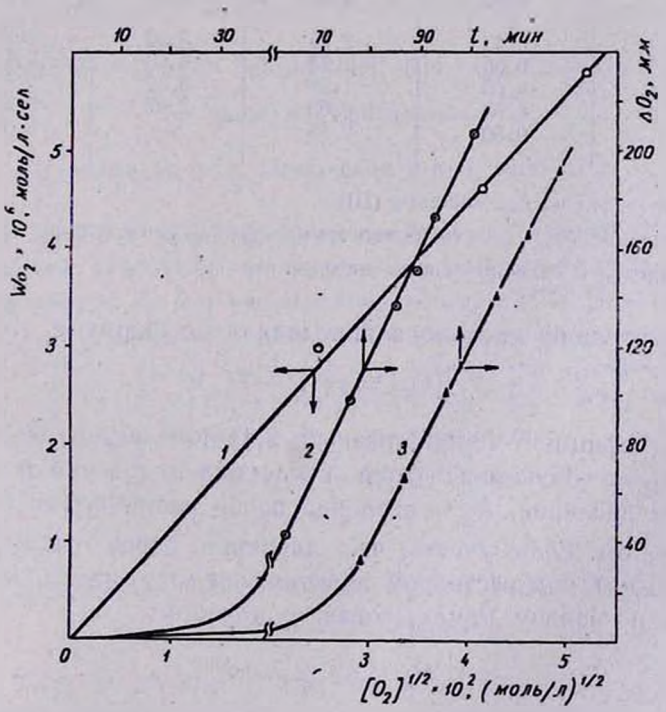


Рис. 3. Зависимость W_{O_2} от $[O_2]^{1/2}$, [RH]=0.63 *моль/л* в хлорбензоле при 115°, 2 и 3 — кинетические кривые поглощения кислорода ХПел в присутствии $5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* (2) и $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* α-нафтола, [RH]= =0,5 *моль/л* при 115°.

$$W_{l0} = k_{l0}\,[\mathrm{RH}]^2\,[\mathrm{O_2}].$$

При известных W_{O_2}, $k_2k_6^{-1/2}$ и [RH] нетрудно подсчитать значение W_{l0}, а оттуда k_{l0}. Результаты расчета k_{l0} приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константа скорости зарождения цепей при автоокислении ХПел

Температура, °С	[RH], *моль/л*	$[O_2]\cdot10^3$, *моль/л*	$W_{O_2}\cdot10^6$, *моль/л·сек*	$k_{l0}\cdot10^5$, *л²/моль²·сек*
91	0,53	6,20	0,90	0,98*
100	0,60	4,68	2,60	1,63
	0,54	4,65	2,10	1,66
	0,48	4,62	1,63	1,58
104,5	0,60	4,05	3,20	2,41
	0,54	4,04	2,58	2,38
	0,48	3,99	2,18	2,77
109,5	0,60	3,46	4,24	
	0,54	3,35	3,27	2,88
	0,48	3,30	2,69	2,70
	0,36	3,21	1,78	2,88
115	0,63	2,75	5,52	5,99**
	0,63	1,73	4,63	6,47
	0,63	1,24	3,72	5,77
	0,63	0,62	2,97	7,35
	0,50	2,85	—	5,35***

* Определен из соотношения (III).

** Значение $k_2k_6^{-1/2}$ взято из его температурной зависимости.

*** Определен ингибированным методом.

Концентрацию кислорода определяли по формуле

$$[\mathrm{O_2}] = \alpha\gamma\,(P - P_{хб})$$

где γ — коэффициент Генри, равный $2{,}45\cdot10^{-3}\ \exp(-900/RT)$ *моль/л·атм* [7], α — объемная доля кислорода в газовой фазе, P — атмосферное давление, $P_{хб}$ — давление паров растворителя (хлорбензол) над раствором. Если учесть, что давление паров растворенного вещества (ХПел) над раствором практически отсутствует, то нужно $P_{хб}$ вычислить по закону Рауля, согласно которому

$$P_{хб} = (1 - X_2)\,P^0_{хб}$$

где X_2 — мольная доля растворенного вещества, $P^0_{хб}$ — — парциальное давление паров чистого хлорбензола. Значение $P^0_{хб}$ взято из [8].

Таким образом, для k_{l0}, измеренного в интервале 91—115°, получается выражение:

$$k_{l0} = 2{,}75\cdot10^5\ \exp(-17400/RT)\ \text{л}^2/\text{моль}^2\cdot\text{сек}.$$

Значение k_{i0} измерялось также методом ингибированного окисления по периоду индукции по формуле

$$W_{i0} = f[I_n H]/\tau$$

где f — число радикалов, обрываемых одной молекулой ингибитора, τ — период индукции в секундах. В качестве ингибитора использовали α-нафтол, для которого $f = 2$. Опыты проводили при 115° в атмосфере кислорода (рис. 3). Для k_{i0}, измеренного этим методом, получили значение $5{,}35 \cdot 10^{-3}$ *сек*$^{-1}$, которое практически совпадает со значением k_{i0}, измеренным по поглощению кислорода в зависимости от его концентрации при $[RH] = 0{,}63$ *моль/л*.

Таким образом, судя по полученным результатам, зарождение цепей в автоокисляющемся ХПел происходит по тримолекулярной реакции. Наиболее вероятна реакция (03)

$$2RH + O_2 \longrightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2$$

Если учесть, что окисление ХПел происходит в холестериловом кольце, то тримолекулярный механизм зарождения цепей можно ожидать и в случае остальных эфиров той же кислоты.

ԱԶԱՏ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԳՈՅԱՑՈՒՄԸ $RH+O_2$ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ

I. ԽՈԼԵՍՏԵՐԻԼՊԵԼԱՐԳՈՆԱՏ

Հ. Ե. ԴԻՆԳՉՅԱՆ, Ն. Ս. ԽԱՆՈՒԿԱԵՎԱ և Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Թթվածնի կլանման սկզբնական արագությունների չափման և հարուցված օքսիդացման եղանակով կատարված ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ խոլեստերիլպելարգոնատի (ԽՊել) ինքնաօքսիդացման դեպքում ազատ ռադիկալները գոյանում են եռամոլեկուլյար ռեակցիայով $2RH + O_2 \longrightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2$*։ Հաշված է այդ ռեակցիայի արագության հաստատունը* $k_{i0} = 2{,}75 \cdot 10^{15} \exp(-174000/RT)$ *մոլ*$^{-2}$*·վրկ։ ԽՊել հարուցված օքսիդացման արդյունքների հիման վրա որոշված է*

$$k_{RO_2^{\cdot}+RH}/k^{1/2}_{RO_2^{\cdot}+RO_2^{\cdot}} = 1.7 \cdot 10^{7} \exp(-15000/RT)\ \text{լ}^{1/2}/\text{մոլ}^{1/2}\cdot\text{վրկ}^{1/2}$$*։*

FREE RADICAL GENERATION IN $RH + O_2$ SYSTEM

I. CHOLESTERYLPELARGONATE

H. E. DINGCHIAN, N. S. KHANUKAEVA and R. L. VARDANIAN

Investigations carried out by a method of measuring the initial rates of oxygen absorption and initiated oxidation of cholesterilpelargonate lead to an assumption that free radical generation during cholesterylpelargonate self-oxidation is realized by the threemolecular reaction $2RH + O_2 \rightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2$. The reaction rate constant has been calculated.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус,* Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, М., Изд. «Наука», 1965.
2. *Е. Т. Денисов,* ДАН СССР, 130, 1055 (1960).
3. *Р. Л. Варданян, И. Г. Вернер, Е. Т. Денисов,* Кин. и кат., 14, 575 (1973).
4. *Е. Т. Денисов, Н. И. Мицкевич, В. Е. Агабеков,* Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений, Минск, Изд. «Наука и техника», 197
5. *Г. Э. Дингчян, Р. Л. Варданян, М. Г. Варданян, Б. Б. Ханукаев,* Арм. хим. ж., 3 295 (1977).
6. *Е. Т. Денисов,* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, Из «Наука», М., 1971.
7. *Л. Н. Денисова, Е. Т. Денисов,* Кин. и кат., 10, 1244 (1969).
8. Таблицы физических величин, М., «Атомиздат», 1976.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 541.572.54 + 547.872/.874

ХЕЛАТНЫЕ ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

М. Л. ЕРИЦЯН, Э. П. САФАРЯН и С. Н. АВАКЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 15 XII 1975

Исследовано комплексообразование диаллилизоцианурата с солями металлов Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}. Методом ИК спектроскопии установлены вероятные структурные формулы комплексов.

Табл. 3, библ. ссылок 4.

Данная работа посвящена получению хелатных комплексов *симм*-триазинов с переходными металлами. Комплексообразование исследовалось на примере взаимодействия натриевой соли диаллилизоцианурата (Na-ДАИЦ) с хлоридами металлов Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+} в диметилформамиде (ДМФА). В процессе взаимодействия Na-ДАИЦ с хлоридами Ni^{2+} и Co^{2+} наблюдалось изменение окраски реакционной среды (для Ni^{2+} от золотистого к розовому, для Co^{2+} от синего к темно-фиолетовому). В случае реакции Na-ДАИЦ с хлоридами Cr^{3+} и Cd^{2+} изменения окраски не наблюдалось; для Cr^{3+} зеленая окраска, а для Cd^{2+} бесцветность оставались без изменения до завершения реакции.

Структура полученных комплексов изучалась методом ИК спектроскопии. Для комплексов соответствующие области поглощения М—О связи приведены в табл. 1.

Таблица 1

Области поглощения М—О связи соответствующих металлов, точки плавления и растворимости комплексов

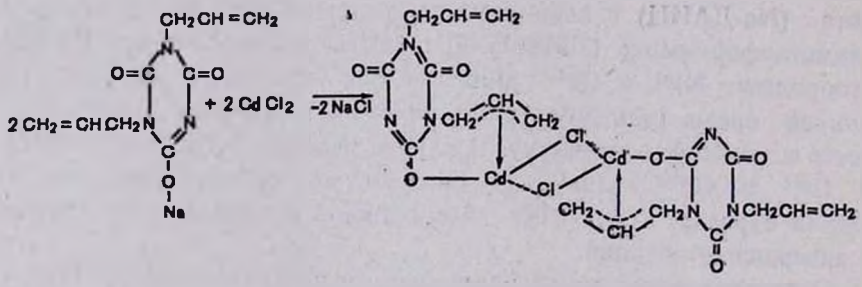
Наименование комплексов	ν_{M-O}, $см^{-1}$	Т. пл., °С	Растворимость комплексов
$(ДАИЦ)_2Co$	600	98—99	Ацетон, толуол, циклогексанон, хлорбензол, спирт, ДМФА, диметилсульфоксид
$(ДАИЦ)_2Ni$	550	210—211	Циклогексанон, ацетон, спирт, диметилсульфоксид, ДМФА
$[(ДАИЦ)Cd]_2Cl_2$	557	162—163	Спирт, ДМФА
$(ДАИЦ)_2Cr$	600	127—128	Ацетон, ДХЭ, хлорбензол, спирт, диметилсульфоксид, ДМФА

Данные ИК спектров (поглощение в области 935 $см^{-1}$) показывают отсутствие координации аллильных групп в *сим*-триазиновом цикле с Ni^{2+}, Co^{2+} и Cr^{3+}. Однако в случае Cd^{2+} наблюдается смещение полосы поглощения (935—920 $см^{-1}$), по-видимому, за счет координации металла с аллильной группой. Для комплексов ДАИЦ с Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+} обнаружено смещение полос поглощения суммарных валентных колебаний для групп $\diagup C{=}N-\diagdown$ и $\diagup C{=}O\diagdown$ до 1600—1685 $см^{-1}$. Область поглощения указанных групп в Na-ДАИЦ находится в пределах 1580—1630 $см^{-1}$. Последнее говорит о том, что местом координации является либо иминный азот, либо карбонильная группа.

Вероятную структуру диаллилизоциануратных комплексов металлов Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+} можно представить как $(ДАИЦ)_nM$ (где $n=2, 3$; $M = Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}$).

Методом элементного анализа установлено наличие 8,9% хлора в составе Cd^{2+}-комплекса, что говорит в пользу замещения одного атома хлора ДАИЦ.

Структуру Cd^{2+} комплекса можно предположительно представить в виде



Экспериментальная часть

Na-ДАИЦ получен по методу [1]. ДМФА очищали по методу [2]. Структуры полученных комплексов исследовались на ИК спектрометре UR-20. Элементный анализ на C, H, N проводился по методу [3]. Содержание соответствующих металлов (Co^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} и Cr^{3+}) в комплексе определялось по методу [4].

Взаимодействие Na-ДАИЦ с хлоридами металлов проводилось в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой и обратным холодильником. Условия проведения синтеза комплексов приводятся в табл. 2.

Ni-комплекс ДАИЦ отделяли от исходных смесей растворением в ацетоне ($NiCl_2$ и Na-ДАИЦ не растворяются в ацетоне). Затем фильтровали и фильтрат выпаривали при 54° с последующим выделением ДАИЦ комплекса.

Со-комплекс ДАИЦ хорошо растворим в хлорбензоле, что и было использовано для экстрагирования комплекса от примесей. После экстракции отгонкой в вакууме (при 2 *мм* рт. ст., 50°) был удален хлорбензол, в результате получено комплексное соединение синего цвета.

Таблица 2

Условия синтеза комплексов

Хлориды металлов	Соотношение Na-ДАИЦ/X*	Время проведения реакции, *час*	Выход комплексов, %	Температура проведения реакции, °С
$CoCl_2$	2	3,5—4	75	30÷35
$NiCl_2$	2	2,5—3	80	22÷120
$CdCl_2$	1	4,5—5	87	60÷65
$CrCl_3$	3	3—4	78	22÷25

* X — хлорид соответствующих металлов.

Cd- и Cr-комплексы ДАИЦ отделяли от примесей растворением в метиловом спирте (в котором они хорошо растворяются при слабом нагревании), после отфильтровывания осадка фильтрат охлаждали сухим льдом, что приводило к высаживанию комплекса, который отфильтровывали от метилового спирта (табл. 3).

Таблица 3

Результаты элементного анализа комплексов

Наименование комплексов	C, %		N, %		H, %		M, %	
	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$(ДАИЦ)_nCoCl_m$	45,0	45,4	16,7	17,0	4,4	4,2	11,8	12,4
$(ДАИЦ)_nNiCl_m$	44,9	45,4	16,8	17,0	3,8	4,2	11,9	12,4
$(ДАИЦ)_nCrCl_m$	46,9	47,4	17,8	18,2	4,2	4,6	7,1	7,6
$(ДАИЦ)_nCdCl_m$	29,8	30,3	11,0	11,5	2,3	2,8	31,0	31,5

ԴԻԱԼԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ԽԵԼԱՏԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Է. Պ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ և Ս. Ն. ԱՎԱԳՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիալիլիզոցիանուրատի կոմպլեքսագոյացումը Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} և Cr^{3+} կատիոնների հետ։ Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով հաստատված է M—O կապի առկայությունը և իզոցիանուրատի ալիլային խմբի կոորդինացիան Cd^{2+}-ի հետ։

Ցույց է տրված Cd-ի կոմպլեքսային միացության երկմիջուկային կառուցվածք ունենալը։

CHELATE COMPLEXES OF DIALLYLIZOCYANURATE

M. L. YERITSIAN, E. P. SAFARIAN and S. N. AVAK!AN

The complex formation of diallylizocyanurate wifh Co, Cd, Ni and Cr has been investigated. The structural formulas of *simm*-triazine chelates have been determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. И. Човник, З. Н. Пазенко, К. А. Корнев, К. К. Хоменкова,* ЖОХ, 1, 1742 (1965).
2. *C. D. Ritchie, G. A. Skinner, V. G. Badding,* J. Am. Chem. Soc., 89, 2069 (1967).
3. Количественный микроэлементарный анализ органических соединений, Армянский Госиздат, 1963, стр. 63, 110.
4. *В. Н. Алексеев,* Курс качественного химического полумикроанализа, Изд. «Химия», 1973, стр. 363, 364, 442, 369.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.91 + 547.464.6

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

XX. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА РЕАКЦИИ *гем*-ДИХЛОРВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и Л. А. СААКЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 9 VIII 1976

На примерах окисления 1,1,3-трихлор-2-метилпропена, дихлорметиленциклогексана и бутилового эфира 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты надуксусной кислотой изучено влияние структурных факторов на селективность окислительной перегруппировки (ОП) *гем*-дихлорвиниловых соединений в α-хлоркарбоновые кислоты. Показано, что в промежуточных стадиях ОП участвуют карбониевые ионы. Выделены продукты, характерные для реакции карбониевых ионов, а также сопряженного и аддитивного присоединения хлора по двойной связи исходного олефина.
Табл. 1, библ. ссылок 15.

Нами в работах [1] был предложен препаративный метод получения α-галоидкарбоновых кислот, основанный на молекулярной перегруппировке при окислении *гем*-дигалоидвиниловых соединений надкислотами. Однако влияние структурных факторов на селективность ОП *гем*-дихлоролефинов мало изучено [2].

Целью настоящей работы является выявление связи между строением *гем*-дихлоролефина и селективностью ОП. Исследовано окисление *гем*-дихлорвиниловых соединений строения $RR'C=CCl_2$ (R и $R' \neq H$) в предположении, что склонность к перегруппировке промежуточных дихлороксиранов через карбониевый ион увеличится. Объектами исследования избраны 1,1,3-трихлор-2-метилпропен, дихлорметиленциклогексан и бутиловый эфир 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты. Окисление проводилось 13—18% надуксусной кислотой при 40—45°. На примере 1,1,3-трихлор-2-метилпропена изучено влияние стехиометрии олефин-надуксусная кислота и показано, что максимальный выход кислых продуктов достигается при соотношении 1:4. Кислый продукт окисления 1,1,3-трихлор-2-метилпропена был охарактеризован как α,β-дихлоризомасляная кислота и идентифицирован в

виде сложных эфиров и амида α,β-дихлоризомасляной кислоты, константы которых совпали с литературными данными.

В качестве нейтральных продуктов реакции были получены продукты сопряженного и аддитивного присоединения хлора по двойной связи—1,1,1,3-тетрахлор-2-ацетокси-2-метилпропан и 1,1,1,2,3-пентахлор-2-метилпропан, образование которых можно представить следующей схемой:

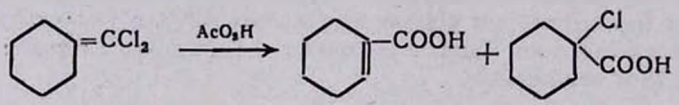
$$ClCH_2C(CH_3)=CCl_2 + AcO_2H \longrightarrow ClCH_2CCl(CH_3)COOH + Cl_2 + AcOH$$

I

$$I + Cl_2 + AcOH \longrightarrow ClCH_2CCl(CH_3)CCl_3 + ClCH_2C(CH_3)(OAc)CCl_3$$

II III

Строение II и III доказано встречным синтезом, хлорированием 1,1,3-трихлор-2-метилпропена в уксусной кислоте в присутствии ацетата ртути. Дихлорметиленциклогексан в условиях окисления надуксусной кислотой привел к несколько иным результатам. При этом в качестве кислых продуктов выделены Δ′-циклогексенкарбоновая и 1-хлорциклогексанкарбоновая кислоты, константы которых, а также их некоторых производных (эфиров, амидов) совпадали с литературными данными.



При окислении бутилового эфира 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты продуктами реакции оказались α-хлор- и α-ацетоксикарбоновые кислоты с преобладанием α-хлоркислоты.

$$Cl_2C=C(Me)CH_2CH_2COOC_4H_9 \longrightarrow HOOCCCl(Me)CH_2CH_2COOC_4H_9 + \text{IV}$$

$$+ HOOCC(OAc)(Me)CH_2CH_2COOC_4H_9$$

V

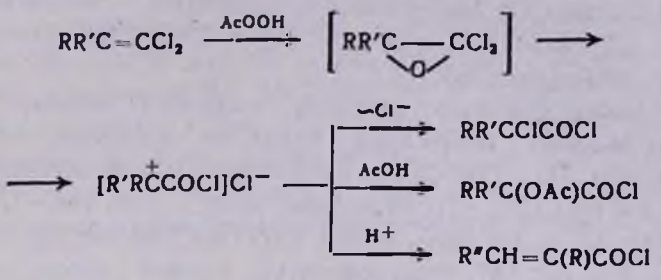
При перегонке смеси IV и V выделены хлористый бутил и бутилацетат, образовавшиеся в результате лактонизации.

$$IV + V \xrightarrow{>150^\circ} O=C_4H_5O(Me)-COOH + C_4H_9Cl + CH_3COOC_4H_9$$

Отдельным опытом установлено, что α-хлоркарбоновые кислоты в условиях реакции не подвергаются сольволизу уксусной кислотой.

Таким образом, в данной работе установлено, что *гем*-дихлорвинильные соединения структуры $RR'C=CCl_2$ при окислении уксуснокислым раствором надуксусной кислоты подвергаются перегруппировке

через карбониевые ионы в отличие от ранее исследованных *гем*-дихлоролефинов [1]. Об этом свидетельствуют продукты реакции, образование которых может быть объяснено схемой



В дальнейшем реакция протекает по схеме, описанной в [1].

Экспериментальная часть

1,1,3-Трихлор-2-метилпропен получен по [3], дихлорметиленциклогексан—из трихлорметилциклогексилкарбинола ацетилированием и последующим дехлорацетоксилированием по [4]. Чистота по ГЖХ составила 98—99%. Хроматограф ЛХМ-7А, детектор-катарометр, колонка 200×0,3 *см* (сталь), носитель—ЕрЛАНС—CNAw, 10% SE-301, т. колонки 100—180°, газ-носитель—He, 60 *мл/мин*.

Окисление 1,1,3-трихлор-2-метилпропена (ТМП) надуксусной кислотой (НУК). Окисление проводилось 13—18% надуксусной кислотой при 40—45° в течение 30 час. с мольным отношением надкислота/олефин от 1 до 5 (табл.).

Таблица

ТМП, *г*	Мольное отношение НУК : ТМП	Количество продуктов, *г*		Т. кип., °С/15 *мм*		n_D^{20}		Конверсия ТМП, %
		кислые	нейтральные	кислые	нейтральные	кислые	нейтральные	
20,0	1	3,2	5,3	110—117	82—90	1,4670	1,5120	75
20,0	2	4,8	4,2	111—116	85—90	1,4691	1,5120	80
15,9	3	6,4	1,0	110—111	72—80	1,4650	1,5120	90
20,0	4	7,1	1,3	110—115	80—90	1,4643	1,5130	100
20,0	5	6,0	—	112—117	—	1,4690	—	100

Экзотермическая реакция начинается через 30—40 мин. после прибавления реагирующих веществ. После завершения реакции отгоняют уксусную кислоту. В первых 50 *мл* отгона содержится кристаллический продукт с т. пл. 57—58°, идентифицированный как 1,1,1,2,3-пентахлор-2-метилпропан [5]. Уксусную кислоту отгоняют под слабым вакуумом, разбавляют водой и выделяют перегнавшийся вместе с ней непрореагировавший ТМП. Оставшуюся в колбе маслянистую жидкость

растворяют в эфире и обрабатывают раствором соды. Эфирный экстракт сушат и перегонкой получают нейтральные продукты реакции — 1,1,1,2,3-пентахлор-2-метилпропан, т. кип. 204—206°/680 *мм*, т. пл. 57—58°, 1,1,1,3-тетрахлор-2-ацетокси-2-метилпропан, т. кип. 100—105°/13 *мм*, n_D^{20} 1,5120. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: C=O 1730. Количественно определена AcO-группа по [6].

Подкислением содового раствора выделяют кислые продукты реакции, из которых перегонкой получают α,β-дихлоризомасляную кислоту с т. кип. 111—113°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4645 [7]; хлорангидрид, т. кип. 88—89°/85 *мм*, n_D^{20} 1,4700 [7]; метиловый эфир, т. кип. 168—172°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4522 [9]; этиловый эфир, т. кип. 182—184°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4460 [10]; амид, т. пл. 55—56° [8]. При перегонке кислых продуктов, кроме α,β-дихлоризомасляной кислоты, получено вещество с т. кип. 120—125°/15 *мм*, n_D^{20} 1,4645, природа которого не установлена.

Хлорирование ТМП в среде уксусной кислоты и ацетата ртути. Через смесь 50 *мл* ледяной уксусной кислоты, 10 *г* ТМП и 20 *г* ацетата ртути пропускают хлор в течение 8 час. при 90—96°. После отфильтровывания ацетата ртути отгоняют уксусную кислоту, оставшуюся часть обрабатывают раствором соды, промывают, сушат и перегонкой получают: 2,1 *г* (20%) 1,1,1,2,3-пентахлор-2-метилпропана, т. пл. 56° [5], с образцом из предыдущего опыта не дает депрессии температуры плавления; 7,6 *г* (65%) 1,1,1,3-тетрахлор-2-ацетокси-2-метилпропана, т. кип. 100—105°/13 *мм*, n_D^{20} 1,5170. 1,1,1,3-Тетрахлор-2-ацетокси-2-метилпропан идентифицирован методом ГЖХ с образцом, полученным в предыдущем опыте (хроматограф ЛХМ-7А, детектор-катарометр, колонка 200×0,3 *см*, носитель—порохром 0,16—0,3 *мм*, 5% SE-301, температура колонки 170°, газ-носитель—He, 40 *мл/мин*). Количественный анализ на ацетоксигруппу по [6] дал удовлетворительный результат.

Окисление дихлорметиленциклогексана надуксусной кислотой. Реакция экзотермична даже в гетерогенной фазе. Гомогенизацию проводят добавлением большого избытка надкислоты. После аналогичной обработки получены кислые продукты, перегонкой которых из 16 *г* дихлорметиленциклогексана выделено: 3,9 *г* (39%) Δ′-циклогексенкарбоновой кислоты, т. кип. 128—129°/12 *мм*, т. пл. 37—38° (вода) [11]; этиловый эфир, т. кип. 90—92°/13 *мм*, n_D^{20} 1,4625 [11]; 3,6 *г* (22%) 1-хлорциклогексанкарбоновой кислоты, т. кип. 138—140°/12 *мм*, т. пл. 51—53° [12]; хлорангидрид, т. кип. 100—102°/22 *мм*, n_D^{20} 1,4870 [11]; амид, т. пл. 110—113° [11].

Бутиловый эфир 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты получен малоновым синтезом из малонового эфира и ТМП в присутствии этилата натрия в этаноле обычной обработкой, кислотным гидролизом, декарбоксилированием и последующей этерификацией бутиловым спиртом. Т. кип. 124°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4676, d_4^{20} 1,1015. Найдено %: Cl 29,62. $C_{10}H_{16}Cl_2O_2$. Вычислено %: Cl 29,71.

Окисление бутилового эфира 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты надуксусной кислотой. Опыт проведен по [1]. После удаления уксусной кислоты остаток перегнан в вакууме с ловушкой. Из 20 *г* бутилового эфира 5,5-дихлор-4-метил-4-пентеновой кислоты получено: 9 *г* (44%) γ-монобутилового эфира α-метил-α-хлорглутаровой кислоты, т. кип. 160—163°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 1,1215. Найдено %: Cl 15,2. $C_{10}H_{17}ClO_4$. Вычислено %: Cl 15,00; 3,6 *г* (40%) γ-валеролактон-γ-карбоновой кислоты, т. кип. 128—130°/3 *мм*, т. пл. 75° [15]. В ловушке обнаружено 2,3 *г* хлористого бутила, т. кип. 71—72°/680 *мм*, n_D^{20} 1,4040 [13] и 1,6 *г* бутилацетата, т. кип. 123—124°/680 *мм*, d_4^{20} 1,3914 [14]. Идентичность этих веществ подтверждена ГЖХ.

ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ՎԵՐԱՒՄԲԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐ

XX. ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԴՈՐՇՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՃԵՎ-ԴԻՔԼՈՐ-ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՊԵՐՔԱՑԱԽԱԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Դ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ և Լ. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

1,1,3-Տրիքլոր-2-մեթիլպրոպենի, դիքլորմեթիլենցիկլոհեքսանի և 5,5-դիքլոր-4-մեթիլ-4-պենտենաթթվի օրինակների վրա ուսումնասիրվել է կառուցվածքային գործոնների ազդեցությունը օքսիդացիոն վերախմբավորման (ՕՎ) վրա։ Օքսիդացումը կատարվել է պերքացախաթթվով, որը բերել է α-քլորկարբոնաթթուների առաջացմանը։ Յույց է տրված, որ ՕՎ միջանկյալ փուլերում մասնակցում է կարբոնիումային իոնը։ Առանձնացվել են վերջինիս ռեակցիաների բնորոշ միացությունները, ինչպես նաև էլային օլեֆինի կրկնակի կապին քլորի զուգորդված և չզուգորդված միացման արդյունքները։

MOLECULAR REARRANGEMENTS

XX. THE INFLUENCE OF STRUCTURAL FACTORS UPON THE REACTION BETWEEN *hem*-DICHLOROVINYL COMPOUNDS AND PERACETIC ACID

G. M. SHAHNAZARIAN and L. A. SAHAKIAN

The influence of structural factors upon the oxidative rearrangement of dichlorovinyl compounds has been studied on the examples of 1,1,3-trichloro-2-methylpropene, dichloromethylenecyclohexane and 5,5-dichloro-4-methyl-4-pentenoic acid.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. М. Шахназарян*, Арм. хим. ж., 27, 111 (1974); *Г. М. Шахназарян, Л. А. Саакян, М. Т. Дангян*, ЖОрХ, 4, 1588 (1968); *Л. А. Восканян, М. Б. Дангян, Г. М. Шахназарян*, Арм. хим. ж., 21, 851 (1968).

2. *Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян,* Уч. зап. ЕГУ, 1975, 259; *Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян,* Арм. хим. ж., 25, 415 (1972).
3. *D. G. Kundiger, H. Pledger, L. E. Ott,* J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
4. *А. Е. Фаворский,* Избр. тр., Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 202.
5. *R. Jacob,* Bull. Soc. chim. Fr., 7, 581 (1940).
6. *К. Вейганд,* Методы эксперимента в органической химии, т. 3, М., 1950, стр. 93.
7. *D. G. Kundiger, E. A. Jkenberry, E. B. W. Orist, J. C. Paterson, C. R. Dick,* J. Am. Chem. Soc., 82, 2953 (1960).
8. *E. Bergmann,* J. Org. Chem., 19, 1971 (1954).
9. *Ch. Weizmann, E. Bergmann,* J. Am. Chem. Soc., 70, 1189 (1948).
10. Beilst., EIII 2, 659.
11. Beilst., EII 9, 30.
12. Пат. США № 3052716 (1962), РЖХ, 15Н47П (1964).
13. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1, 357 (1949).
14. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 2, 370 (1949).
15. *E. Fischer, A. Moroschi,* Ber, 45, 2447 (1912); Япон. пат., № 4325 (1957); РЖХ, 51213 (1958); *R. Adams, F. B. Hauserman,* J. Am. Chem. Soc., 74, 694 (1952).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

547.431.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИХЛОРЭФИРОВ С ТЕТРА-*н*-БУТИЛДИБОРАНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

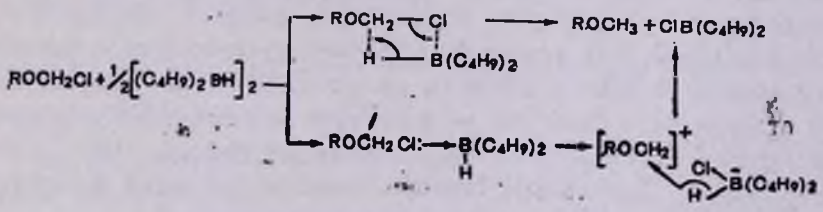
Поступило 28 IV 1977

Изучено восстановление алкил-α,α-дихлорметилового (I), алкил-α,β-дихлорэтилового (II), диалкил-α,α′-дихлорэфиров (V), а также 1,2-дихлор-1,2-диалкоксиэтана (III) и 1,3-дихлор-1,3-диэтоксипропана (IV) тетра-*н*-бутилдибораном.

Показано, что при соотношении I:тетра-*н*-бутилдиборан, 2:1 можно получить продукт частичного восстановления первого—алкилхлорметиловый эфир.

Табл. 1, библ. ссылок 16.

Ранее нами было показано, что α-хлорэфиры с первичным атомом хлора при нагревании с тетра-*н*-бутилдибораном восстанавливаются с образованием соответствующих простых эфиров и хлор(ди-*н*-бутил)борана [1, 2]. Были предложены следующие две альтернативные схемы протекания реакции:



В соответствии с этими схемами было установлено, что с увеличением подвижности атома хлора в молекуле хлорэфира легкость реагирования с тетра-*н*-бутилдибораном увеличивается. Так, вторичные хлорэфиры восстанавливаются уже при комнатной температуре [2].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие с тетра-*н*-бутилдибораном α-хлорэфиров I и II со вторым атомом хлора в α-или β-положении к первому.

Можно было ожидать, что введение второго атома хлора в α-положение молекулы α-хлорэфира благодаря положительному мезомерному эффекту геминального атома галоида приведет к облегчению реакции восстановления.

Нагревание пропил-α,α-дихлорметилового эфира (I*a*) с половинным мольным количеством тетра-*н*-бутилдиборана при 130° в течение

8 час. привело к образованию 58% пропил-α-хлорметилового эфира, 14% метилпропилового эфира и 78% хлор(ди-*н*-бутил)борана. Часть исходного эфира при этом без изменений вернулась обратно. Преимущественное образование продукта частичного восстановления свидетельствует об облегчающем действии второго атома хлора на реакцию.

Как и следовало ожидать, при эквимольном соотношении исходного эфира и тетра-*н*-бутилдиборана удается получить продукт полного восстановления с высоким выходом (78%).

Аналогичная картина имеет место и в случае бутил- (I*б*) и изобутил-α,α-дихлорметиловых эфиров (I*в*).

$$ROCHCl_2 + {}^1/_2[(C_4H_9)_2BH]_2 \xrightarrow[-(C_4H_9)_2BCl]{} ROCH_2Cl \xrightarrow{{}^1/_2[(C_4H_9)_2BH]_2} ROCH_3 + (C_4H_9)_2BCl$$

Ia-в

$R = C_3H_7$ (Ia), *н*-C_4H_9 (Iб), *изо*-C_4H_9 (Iв)

Восстановление эфиров I*а-в* происходит по одной из двух альтернативных схем, аналогичных схемам восстановления алкил-α-хлоралкиловых эфиров.

Неожиданные результаты были получены при изучении взаимодействия с тетра-*н*-бутилдибораном дихлорэфиров II *а, б*.

Следовало ожидать, что вследствие отрицательного индукционного эффекта хлорметильной группы указанные хлорэфиры будут восстанавливаться труднее не только алкил-α-хлоралкиловых, но и алкил-α-хлорметиловых эфиров. Однако, как показал эксперимент, по легкости реагирования эфиры II занимают промежуточное положение между алкил-α-хлоралкиловыми и алкил-α-хлорметиловыми эфирами.

В отличие от первых они не реагируют с тетра-*н*-бутилдибораном при комнатной температуре, при нагревании же при 100° за то же время образуют значительно большие выходы продуктов восстановления по сравнению с алкил-α-хлорметиловыми эфирами.

$$ROCHClCH_2Cl + {}^1/_2[(C_4H_9)_2BH]_2 \longrightarrow ROCH_2CH_2Cl + (C_4H_9)_2BCl$$

IIa, б

$R = C_2H_5$ (IIa), C_4H_9 (IIб)

Исследовано также поведение по отношению к тетра-*н*-бутилдибоpану соединений III и IV, содержащих в молекуле две α-хлорэфирные группы.

Как и следовало ожидать, из-за взаимного влияния этих групп эфиры III восстанавливаются труднее алкил-α-хлоралкиловых эфиров. Нагревание эфиров III*б, в* с половинным мольным количеством тетра-*н*-бутилдиборана при 100° в течение 8 час. привело к образованию продуктов полного восстановления—α,β-диалкоксиэтанов, с выходами 36 и 37%, соответственно. При переходе к эквимольному коли-

честву тетра-*н*-бутилдиборана выходы этих продуктов повысились до 75%.

$$\underset{\text{IIIа-в}}{ROCHClCHClOR} \xrightarrow[-(C_4H_9)_2BCl]{1/2[(C_4H_9)_2BH]_2} \underset{\text{A}}{[ROCHClCH_2OR]} \xrightarrow{1/2[(C_4H_9)_2BH]_2}$$

$$\longrightarrow ROCH_2CH_2OR + (C_4H_9)_2BCl$$

$R = CH_3$ (IIIа), C_2H_5 (IIIб), C_3H_7 (IIIв).

Как видно из полученных результатов, в отличие от дихлорэфиров I*а-в* выделить продукты частичного восстановления эфиров III*б,в*—хлордиэфиры А, не удается, что объясняется значительно большей легкостью реагирования последних с тетра-*н*-бутилдибораном.

Сходная картина наблюдается и при переходе к эфиру III*а* с той разницей, что продукты восстановления получаются в этом случае с несколько меньшими выходами (25% при половинном мольном количестве тетра-*н*-бутилдиборана и 55% при эквимольном соотношении реагентов). Понижение выходов продуктов реакции при переходе от эфиров III*б,в* к III*а* объясняется, по-видимому, более низкой электронодонорной способностью метильной группы по сравнению с этильной и пропильной.

В эфире IV благодаря наличию центральной метиленовой группы взаимное влияние двух α-хлорэфирных групп настолько ослабевает, что они ведут себя подобно вторичным α-хлорэфирам, восстанавливаясь уже при комнатной температуре.

$$\underset{\text{IV}}{C_2H_5OCHClCH_2CHClOC_2H_5} \xrightarrow{-(C_4H_9)_2BH]_2} C_2H_5OCH_2CH_2CH_2OC_2H_5 + 2\ (C_4H_9)_2BC$$

Труднее всех описанных эфиров восстанавливаются тетра-*н*-бутилдибораном α,α′-дихлорэфиры V, что обусловлено, по всей вероятности, отрицательным индукционным эффектом второго атома хлора.

$$\begin{array}{c} RCHOCHR \\ | \quad\ \ | \\ Cl \cdot \ Cl \end{array}$$

Vа, б

$R = CH_3$ (Vа), C_2H_5 (Vб)

Результаты взаимодействия хлорэфиров I—V и тетра-*н*-бутилдиборана приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Идентификация полученных эфиров проведена ГЖХ, сравнением с известными образцами.

Таблица

Взаимодействие тетра-*н*-бутилдиборана с хлорэфирами $ROCHR'$ (Cl)

Соединение	R	R′	Условия опыта	Соотношение реагентов	$R''OCH_2R'''$*				Вернувшийся эфир, %
					R‴	выход, %	т. кип., °C/650 *мм*	n_D^{20}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Iа	C_3H_7	Cl	130° 8 ч	1 : 2	Cl	57,4	103—105	1,4100 [3]	31,0
					H	14,0	35—36	1,3620 [5]	
				1 : 1	Cl	8,0			12,0
					H	77,7			
Iб	C_4H_9	Cl	130° 8 ч	1 : 2	Cl	53,6	130—131	1,4140 [6]	30,0
					H	13,0	63—66	1,3730 [7]	
				1 : 1	Cl	10,3			12,0
					H	74,0			
Iв	*i*-C_4H_9	Cl	130° 8 ч	1 : 2	Cl	48,6	117—119	1,4210 [8]	34,4
					H	17,4	53—54	1,3660 [9]	
				1 : 1	Cl	19,7			9,0
					H	78,7			
			100° 8 ч	1 : 2	Cl	43,2			38,4
					H	16,1			
IIа	C_2H_5	CH_2Cl	100° 8 ч	1 : 2	R′	71,7	101—103	1,4100 [10]	22,0
IIб	C_4H_9					84,9	147—148	1,4225 [11]	10,0
IIIа	CH_3	$CHOCH_3$ (Cl)	100° 8 ч	1 : 2	CH_2OCH_3	25,1	78—79	1,3810 [12]	—**
			130° 8 ч	1 : 2		27,5			—**
				1 : 1		55,5			—**
IIIб	C_2H_5	$CHOC_2H_5$ (Cl)	100° 8 ч	1 : 2	$CH_2OC_2H_5$	36,3			58,4
				1 : 1		75,4	117—119	1,3970 [13]	13,6
			130° 8 ч	1 : 1		71,6			16,0

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
IIIв	C_3H_7	$CHOC_3H_7$ | Cl	100° 8 ч	1:2 1:1	$CH_2OC_3H_7$***	42,5 75,1	154—156	1,4040 [14]	44,2 17,0
IV	C_2H_5	$CH_3CHOC_2H_5$ | Cl	т. комн.	1:2 1:1	$CH_2CH_2OC_2H_5$	41,8 7,7	131—133	1,4000	50,0 15,0
Va	CH_3CH | Cl	CH_3	130° 8 ч	1:2 1:1	R′	42,0 52,2	30—31	1,3550 [15]	51,0 36,3
Vб	C_2H_5CH | Cl	C_2H_5	130° 8 ч	1:2 1:1	R′	39,2 51,3	84—85	1,3800 [16]	53,0 42,0

* R″=R (I—IV), CH_3CH_2 (Va), $C_2H_5CH_2$ (Vб).

** Из-за близости температур кипения IIIа не удалось отделить от хлордибутилборана.

*** Из-за близости температур кипения продукт восстановления отделялся от хлордибутилборана с помощью бутанолиза.

Взаимодействие пропил-α,α-дихлорметилового эфира (Iа) с тетра-н-бутилдибораном. а) При соотношении 2:1. Смесь 5,5 *г* (0,0385 моля) Iа и 4,8 *г* (0,019 моля) тетра-*н*-бутилдиборана нагревали в колбе с обратным холодильником, присоединенным к змеевиковому приемнику, охлаждаемому смесью ацетон-CO_2, при 130° 8 час. Перегонкой реакционной смеси в вакууме в присутствии змеевикового приемника получено: 2,4 *г* (57,4%) пропилхлорметилового эфира с т. кип. 32—35°/40 *мм* (103—105°/650 *мм*), n_D^{20} 1,410 [3]; 4,8 *г* (0,03 моля) хлор(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 71—73°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4220 [4]. Обратно выделено 1,8 *г* (31%) исходного дихлорэфира Iа.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 0,4 *г* (14%) метилпропилового эфира с т. кип. 35—36°/650 *мм*, n_D^{20} 1,3600.

б) При соотношении 1:1. Аналогично вышеописанному из 5,0 *г* (0,035 моля) I *а* и 8,8 *г* (0,035 моля) тетра-*н*-бутилдиборана получено: 0,3 *г* (8%) пропилхлорметилового эфира и 9,5 *г* (0,059 моля) хлор(ди-*н*-бутил)борана с т. кип. 71—73°/18 *мм*, n_D^{20} 1,4220.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 2 *г* (77,7%) метилпропилового эфира с т. кип. 35—37°/650 *мм*, n_D^{20} 1,3600.

Остальные опыты этой серии проведены аналогично.

Взаимодействие этил-α,β-дихлорэтилового эфира (IIа) с тетра-н-бутилдибораном. Смесь 5,8 *г* (0,0411 моля) IIа и 5,2 *г* (0,0205 моля) тетра-*н*-бутилдиборана нагревали в колбе с обратным холодильником при 100° 8 час. Перегонкой реакционной смеси в вакууме в присутствии змеевикового приемника получено 4,7 *г* (0,029 моля) хлор(ди-*н*-бутил)борана. Обратно выделено 1,3 *г* (22%) исходного дихлорэфира IIа.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 3,2 *г* (71,7%) этил-β-хлорэтилового эфира с т. кип. 101—103°/650 *мм*, n_D^{20} 1,4100 [10].

Опыты с IIб и IIIа-в проведены аналогично этому.

Взаимодействие α,ω-диэтокси-α,ω-дихлорпропана (IV) с тетра-н-бутилдибораном. К 5,4 *г* (0,0215 моля) тетра-*н*-бутилдиборана при комнатной температуре в течение 10 мин. прибавлено 4,3 *г* (0,0215 моля) α,ω-диэтокси-α,ω-дихлорпропана (IV). С самого начала наблюдается саморазогревание смеси (до 54—56°). После 20-минутного стояния температура реакционной смеси доходит до комнатной (20—22°). Перегонкой реакционной смеси в вакууме выделено 4,5 *г* хлор(ди-*н*-бутил)борана и 2,8 *г* смеси с т. кип. 42—45°/11 *мм*, состоящей из 0,6 *г* (0,0037 моля, 17,2%) хлор(ди-*н*-бутилборана), определенной титрованием соляной кислоты, выделившейся при алкоголизе смеси и 2,2 *г* (77%) α,ω-диэтоксипропана с т. кип. 131—133°/650 *мм*, n_D^{20} 1,4000.

Обратно выделено 0,5 *г* (11,6%) исходного дихлорэфира IV.

Таким образом, всего образовалось 5,1 *г* (0,032 моля) хлор(ди-*н*-бутил)борана.

Взаимодействие α,α′-дихлордиэтилового эфира (Va) с тетра-н-бутилдибораном. Смесь 4,4 *г* (0,031 моля) Va и 7,8 *г* (0,031 моля) тетра-*н*-бутилдиборана нагревали при температуре бани 130° 8 час. По мере накопления этилового эфира температура смеси упала от 128 до 104°. Перегонкой в вакууме в присутствии змеевикового приемника, охлаждаемого смесью ацетон-CO_2, получено 5,2 *г* (0,032 моля) хлор(ди-*н*-бутил)борана. Обратно выделено 1,6 *г* (36,3%) исходного дихлорэфира (Va).

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 1,2 *г* (52,2%) этилового эфира с т. кип. 30—31°/650 *мм*, n_D^{20} 1,3550.

ԴԻՔԼՈՐԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴՆՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԵՏՐԱ–Ն–ԲՈՒՏԻԼԴԻԲՈՐԱՆԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱՂԴԱՍՍԱՐՅԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐԻՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՋԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալկիլ-α,α-դիքլորմեթիլ-(I), -α,β-դիքլորէթիլ-(II), դիալկիլ-α,α′-դիքլորեթերների (V), ինչպես նաև 1,2-դիքլոր-1,2-դիալկօքսիէթանի (III) և 1,3-դիքլոր-1,3-դիէթօքսիպրոպանի (IV) վերականգնումը տետրա-Ն-բուտիլդիբորանով։

Յուցց է տրված, որ I-ի և տետրա-Ն-բուտիլդիբորանի 2:1 հարաբերության դեպքում կարելի է ստանալ առաջինի մասնակի վերականգնման արգասիքը—ալկիլքլորմեթիլեթեր։

INTERACTION OF DICHLOROETHERS WITH TETRA-*n*-BUTYL DIBORANE

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

The reduction of alkyl-α,α-dichloromethyl-(I), alkyl-α,β-dichloroethyl (II) and dialkyl-α,α-dichloroethers (V) as well as of 1,2-dichloro-1,2-dialkoxyethane (III) and 1,3-dichloro-1,3-diethoxypropane (IV) by means of tetra-*n*-butyl diborane has been investigated. It has been shown that the product of partial reduction of I i. e. alkylchloromethylether can be obtained when the ratio I : tetra-*n*-butyl diborane is 2 : 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Б. Багдасарян, С. М. Маркарян. Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 27, 809 (1974).
2. *Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 30, 246 (1977)
3. *О. С. Степанова, О. И. Тищенко, А. И. Дроздовская, Э. А. Кальницкая , Т. Д Панчук, Е. А. Яценко,* ЖВХО, 5, 598 (1963).
4. *В. Джерард,* Химия органических соединений бора Изд. «Химия», М 1966, стр. 104.
5. *A. Henstock,* J. Chem. Soc., 1931, 372.

6. *О. С. Степанов, О. И. Тищенко, А. И. Дроздовская, Э. А. Кальницкая, Т. Д. Панчук, Е. А. Яценко,* ЖВХО, 5, 598 (1963).
7. *A. Vogel,* J. Chem. Soc., 1948, 620.
8. *J. W. Farren, H. R. Fife, F. E. Clark, C. E. Carland,* J. Am. Chem. Soc., 47, 2419 (1925).
9. *A. Henstock,* J. Chem. Soc., 1931, 371.
10. *В. А. Скляров,* ЖОХ, 9, 2121 (1939).
11. *M. H. Palomaa, A. Kenetti,* Chem. Ber., 64, 797 (1931).
12. *L. Caplnola,* J. Am. Chem. Soc., 67, 1615 (1945).
13. *T. R. Liston, W. M. Dehn,* J. Am. Chem. Soc., 60, 1264 (1938).
14. *J. Lichtenberger, L. Martin,* Bull. Soc. chim. Fr., 1947, 474.
15. *A. Wacker,* DRP 680328 [1934].
16. *A. Vogel,* J. Chem. Soc., 1948, 618.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 547.461.1

ПРОИЗВОДНЫЕ ДВУХОСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

XLIV. α-АЛКОКСИФЕНИЛГЛУТАРИМИДЫ

О. Л. МНДЖОЯН, С. А. АВЕТИСЯН, Л. В. АЗАРЯН и Н. Е. АКОПЯН

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

Поступило 21 VII 1976

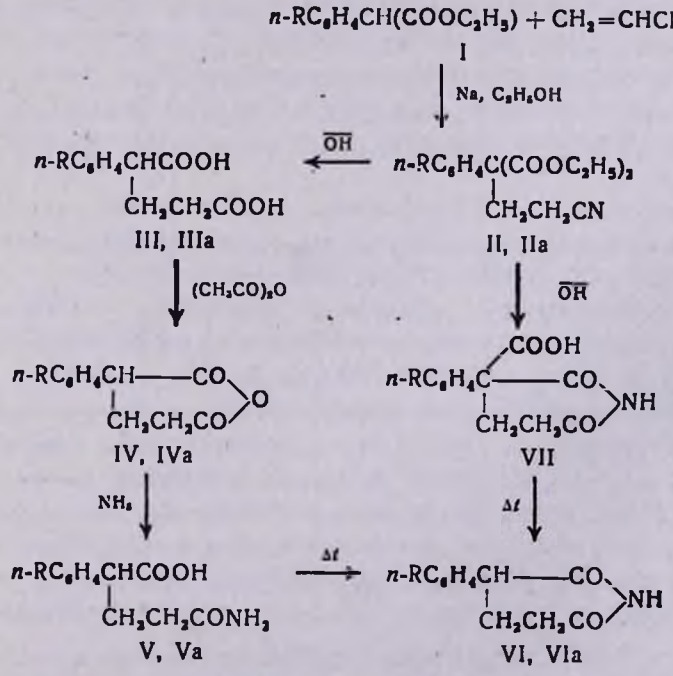
Осуществлен синтез α-алкоксифенилглутаримидов, минуя стадии обычного получения: кислота → ангидрид → амидокислота → имид.

Проведена противосудорожная активность полученных глутаримидов.

Табл. 3, библ. ссылок 6.

Среди полученных ранее замещенных сукцинимидов [1, 2] наиболее активными противосудорожными соединениями оказались α-*n*-алкоксифенильные производные.

С целью установления значения величины цикла для противосудорожной активности на отдельные виды экспериментальных судорог нами проведен синтез α-*n*-алкоксифенилглутаримидов по схеме



где R=H, CH_3O—$C_5H_{11}O$, *изо*-C_3H_7—*изо*-C_5H_{11}.

Исходные этиловые эфиры *п*-алкоксифенилмалоновых кислот получены из этиловых эфиров соответствующих *п*-алкоксифенилуксусных кислот [3, 4].

Цианэтилирование малоновых эфиров I протекает гладко с достаточно хорошими результатами (табл. 1).

По ходу гидролиза II хроматографически было установлено, что после 8-часового кипячения в основном получаются продукты циклизации α-карбокси-α-*п*-алкоксифенилглутаримиды (VII), которые при нагревании легко декарбоксилируются в глутаримиды VI. Однако с увеличением алкильного радикала алкоксильной группы увеличиваются выходы продуктов конкурирующей реакции—декарбоксилирования и размыкания цикла с образованием глутарамовых кислот V, которые в дальнейшем превращаются в соответствующие глутаровые кислоты III.

Соединения VII идентифицированы с помощью элементного анализа и данных ИКС, ЯМР и масс-спектрометрии.

В ЯМР спектрах присутствуют синглеты с δ=8,75—10,45 м. д., соответствующие резонансу протонов α-карбоксильных групп, и синглеты с δ=3,7—3,9 м. д., соответствующие протонным резонансам >NH групп.

Начиная с *п*-бутоксипроизводных выделение VII в чистом виде затрудняется. Однако нагреванием смеси удалось выделить соответствующие глутаримиды VI, т. к. одновременно с декарбоксилированием VII происходит также циклизация V.

Для доказательства строения глутаримидов, полученных декарбоксилированием VII, осуществлен синтез α-*п*-этоксиглутаримида через соответствующие α-*п*-этоксиглутаровую кислоту, ангидрид и глутарамовую кислоту (IIIa → IVa → Va → VIa, где $R=C_2H_5O$). Физико-химические показатели веществ, полученных различными способами, совпадают.

Фармакологические исследования показали, что все изученные соединения не оказывают влияния на ареколиновый тремор, т. е. не обладают центральным М-холинолитическим действием.

В отношении судорог, вызванных никотином, наибольшая активность выявлена у соединения с бутоксильным радикалом, остальные соединения проявляют очень слабое никотинолитическое действие.

В отношении коразоловых судорог наиболее активно соединение с фенильным радикалом, введение алкоксигруппы в *пара*-положение фенильной приводит к резкому снижению активности. За исключением препарата с фенильным радикалом, все изученные соединения не изменяют характера судорог, вызванных электрическим током.

Таким образом, изученные глутаримиды, не обладая выраженным противосудорожным действием, не представляют практического интереса.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках силикагель-КСК-гипс в системах: а) бутанол, насыщенный аммиаком, проявитель—бромкрезол пурпуровый. б) эфир—петролейный эфир (2:3), проявитель—пары йода (ошибка во всех случаях ±0,05%).

Диэтиловые эфиры β-цианоэтил-(п-алкоксифенил)малоновой кислоты II [5]. К алкоголяту из 0,2 *г* (0,01 *г-ат*) натрия и 30 *мл* абс. этанола добавляли 0,1 моля I, затем двумя порциями приливали 7 *г* (0,13 моля) акрилонитрила. Температура реакционной смеси самопроизвольно повышается до 40—50°. После охлаждения до комнатной температуры смесь обрабатывали водой и экстрагировали эфиром. Экстракт промывали разбавленной серной кислотой и сушили над безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме (табл. 1).

Таблица 1

Диэтиловые эфиры β-цианоэтил-(*п*-алкоксифенил)малоновой кислоты II

R	Выход, %	Т. кип., °С/ *мм*	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			R_f (б)
					C	H	N	C	H	N	
CH_3	87	200—203	1,1305	1,5072	63,25	6,99	4,17	63,93	6,62	4,38	0,54
C_2H_5	74	203—205	1,1150	1,5012	64,72	7,00	4,07	64,81	6,95	4,19	0, 5
C_3H_7	90	208—210	1,1107	1,4990	65,60	7,33	4,41	65,68	7,25	4,02	0,60
изо-C_3H_7	92	205—207	1,0923	1,5002	66,22	7,54	4,52	65,68	7,25	4,02	0,62
C_4H_9	80	210—215	1,0625	1,4962	66,57	7,80	3,81	66,46	7,52	3,84	0,66
изо-C_4H_9	81	210—220	1,0756	1,4982	66,70	7,71	3,80	66,46	7,52	3,87	0,67
C_5H_{11}	73	220—227	1,0614	1,4975	67,70	7,91	3,66	67,17	7,78	3,72	0,70
изо-C_5H_{11}	70	215—225	1,0535	1,4965	67,74	8,24	4,02	67,17	7,78	3,72	0,68

Таблица 2

α-Карбокси-α-*п*-замещенные фенилглутаримиды VII

R	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			R_f (а)
			C	H	N	C	H	N	
H	85	84	61,50	4,88	5,72	61,80	4,75	6,00	0,43
CH_3O	81	77—78	60,01	4,78	5,30	59,36	4,90	5,32	0,44
C_2H_5O	78	100—101	60,55	5,51	5,00	60,28	5,44	5,05	0,45
C_3H_7O	75	75—76	61,67	5,77	4,71	61,79	5,83	4,80	0,47
изо-C_3H_7O	72	122—123	61,70	5,62	4,43	61,79	5,83	4,80	0,47

α-(п-Алкоксифенил)-α-карбоксиглутаримиды VII. Из смеси 0,005 моля II в 50 *мл* 86% этанола, 0,84 *г* (0,015 моля) едкого кали в 50 *мл*

воды 8-часовым кипячением получили VII. Перекристаллизацию проводили из 70% этанола (табл. 2).

α-п-Алкоксифенилглутаримиды VI. Нагреванием 0,02 моля VII при 200° в течение 30 мин. получали быстро кристаллизующуюся стекловидную массу. Перекристаллизовывали из 50% этанола (табл. 3).

Таблица 3

α-п-Замещенные фенилглутаримиды VI

R	Т. пл., °С	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			R_f (а)
			C	H	N	C	H	N	
H*	140—141	87	69,57	6,30	6,94	69,82	5,86	7,39	0,76
CH_3O	164—165	88	66,05	5,87	6,40	65,74	5,90	6,38	0,81
C_2H_5O	160—161	79	66,36	6,51	6,11	66,93	6,47	6,00	0,82
C_3H_7O	158—159	83	67,77	7,09	5,34	67,55	6,92	5,66	0,78
изо-C_3H_7O	169—170	85	67,71	6,70	6,00	67,55	6,92	5,66	0,77
C_4H_9O	163—164	61	70,01	7,43	5,09	68,94	7,32	5,35	0,85
изо-C_4H_9O	165—166	60	69,43	7,71	5,16	68,94	7,32	5,35	0,84
$C_5H_{11}O$	148—149	60	69,98	7,37	5,11	69,79	7,68	5,08	0,86
изо-$C_5H_{11}O$	62—63	62	70,56	7,74	5,09	69,79	7,68	5,08	0,86

* Известное вещество, но в литературе констант нет.

Диэтиловый эфир α-карбэтокси-α-п-этоксифенилглутаровой кислоты. Из смеси 0,79 *г* (0,1 моля) гидрида лития, 100 *мл* абс. толуола, 28 *г* (0,1 моля) I ($R=OC_2H_5$) и 20,1 *г* (0,11 моля) бромпропионового эфира в 50 *мл* абс. толуола по ранее описанной методике [6] получили 27*г* (67,5%) диэтилового эфира *α-п*-этоксифенилглутаровой кислоты с т. кип. 223°/3 *мм*, n_D^{21} 1,4915, d_4^{20} 1,1071, R_f 0,67 (б). Найдено %: C 57,31; H 6,98. $C_{19}H_{28}O_9$. Вычислено %: C 57,00; H 7,00.

α-(п-Этоксифенил)глутаровая кислота (IIIа). Смесь 22 *г* (0,053 моля) диэтилового эфира *α-(п*-этоксифенил)-*α*-карбэтоксиглутаровой кислоты в 100 *мл* 95% этанола, 10,08 *г* (0,18 моля) едкого кали в 100 *мл* воды кипятили 8 час. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, водный слой отфильтровывали с углем и подкисляли соляной кислотой. Выпавшее маслообразное вещество перекристаллизовали из 50% этанола. Выход 9,5 *г* (65,4%), т. пл. 110°, R_f 0,33 (а). Найдено %: C 62,70; H 5,70. $C_{13}H_{16}O_5$. Вычислено %: C 61,88; H 6,39.

α-(п-Этоксифенил)глутарамовая кислота (Va). Смесь 7,56 *г* (0,03 моля) IIIа, 6,12 *г* (0,06 моля) уксусного ангидрида нагревали на кипящей водяной бане 6 час. Уксусную кислоту и ангидрид отгоняли при уменьшенном давлении. На остаток в 50 *мл* абс. этилацетата добавляли этилацетат, насыщенный сухим аммиаком до щелочной реакции. Выпавшую аммониевую соль отфильтровывали, растворяли в воде, фильтровали с углем и подкисляли соляной кислотой. Кристаллы от-

фильтровывали, промывали водой. Выход 7 *г* (92%), т. пл. 144°, R_f 0,40 (а). Найдено %: C 61,78; H 6,85; N 6,01. $C_{13}H_{17}NO_4$. Вычислено %: C 62,14; H 6,41; N 5,57.

α-(п-Этоксифенил)глутаримид (VIa). 6 *г* (0,02 моля) Va нагревали при 200—220° 30 мин. Полученную стекловидную массу перекристаллизовывали из 50% этанола. Выход 3,9*г* (84%), т. пл. 161°. Найдено %: C 67,21; H 6,50; N 6,27. $C_{13}H_{15}NO_3$. Вычислено %: C 66,93; H 6,47; N 6,00.

ԵՐԿՀԻՄՆ ԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XLIV, α-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼԳԼՈՒՏԱՐԻՄԻԴՆԵՐ

Հ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Լ. Վ. ԱԶԱՐՅԱՆ և Ն. Ե. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Ֆարմակոլոգիական հատկությունների ուսումնասիրման նպատակով իրականացվել է α-ալկօքսիֆենիլգլուտարիմիդների սինթեզը։ Մշակված է գլուտարիմիդների ստացման օրիգինալ մեթոդ՝ շրջանցելով սովորական եղանակը. թթու→անհիդրիդ→ամիդոթթու→իմիդ։

DERIVATIVES OF DICARBOXYLIC ACIDS

XLIV. α-ALKOXYPHENYLGLUTARIMIDES

H. L. MNJOYAN, S. A. AVETISSIAN, L. V. AZARIAN and N. E. HAKOPIAN

The synthesis of α-alkoxyphenylglutarimides has been realized with the purpose of studying their pharmacological properties.

Instead of the classical route an original method for the preparation of glutarimides has been devised, namely: acid → acid anhydride → amino-acid → imide.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. А. Аветисян, О. Л. Мнджоян,* Арм. хим. ж., 23, 354 (1970).
2. *О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Л. В. Азарян, Н. Е. Акопян, Д. А. Герасимян* Арм. хим. ж., 27, 1056 (1974).
3. *H. Schubert, H. Zaschke,* J. für pract. chem., 312 (3), 494 (1970).
4. *О. Л. Мнджоян, М. Э. Пахлеванян, Д. А. Герасимян, Д. А. Мелконян,* Арм. хим. ж., 27, 1051 (1974).
5. *S. Widequist,* Arkiv für Kemi, Band 3, no 7, 64 (1951).
6. *О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Н. Е. Акопян,* Изв. АН Арм. ССР, ХН, 9, 722 (1966).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 547.253.3 + 547.281 + 547.288.2

АЛКИЛИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛАЛЬДИМИНОВ СТИРОЛОМ

А. Ц. КАЗАРЯН, С. О. МИСАРЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Ереванский медицинский институт

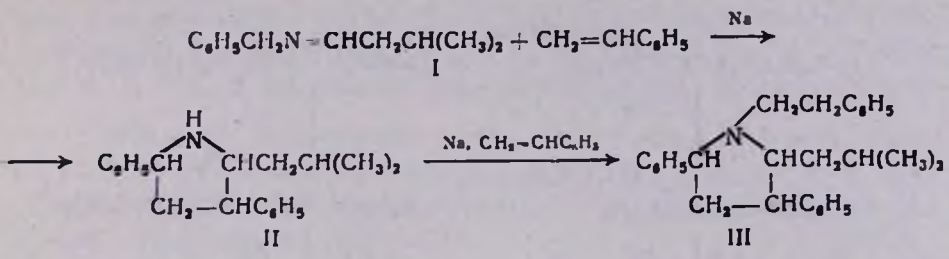
Поступило 6 VI 1977

Изучено алкилирование этилиден-, пропилиден-, бутилиден- и изоамилиденбензиламинов стиролом в присутствии каталитических количеств натрия. Показано, что при этом имеет место в основном «3+2»-циклоалкилирование с образованием соответствующих производных пирролидина. В зависимости от строения исходного имина, соотношения компонентов и условий реакции имеют место также α-С-алкилирование, N-алкилирование полученных пирролидинов и имин-иминная изомеризация.
Библ. ссылок 6.

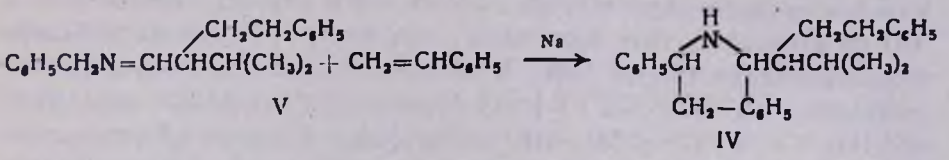
В ряде работ по взаимодействию N-алкилальд— и кетиминов со стиролом и сопряженными диенами в присутствии каталитических количеств щелочных металлов было установлено, что в процессе имеет место α-С-алкилирование по карбонильной части молекулы [1—3]. На примере взаимодействия N-бензилизобутилиденамина со стиролом было показано, что замена N-алкильной группы N-бензильной полностью изменяет направление реакции в сторону анионного «3+2»-циклоприсоединения с образованием 2-изопропил-3,5-дифенилпирролидина [4].

Настоящее сообщение посвящено дальнейшему изучению этой реакции на примерах N-бензилиминов изовалерианового, масляного, пропионового и уксусного альдегидов.

Показано, что взаимодействие эквимольной смеси N-изоамилиденбензиламина (I) со стиролом в бензоле в присутствии каталитических количеств натрия приводит к 2-изобутил-3,5-дифенилпирролидину (II) (60%). Наряду с II получен также более высококипящий продукт, который, по данным элементного анализа, является аддуктом одного моля I с двумя молями стирола (32%). Можно было предположить, что имеет место N-алкилирование II стиролом, т. е. этот продукт является N-(β-фенилэтил)-2-изобутил-3,5-дифенилпирролидином (III). В соответствии с этим в ИК спектре III отсутствует полоса поглощения в области 3300 $см^{-1}$, характерная для $>$NH связи.



Так как в результате первоначального α-С-алкилирования I с последующим «3+2»-циклоприсоединением мог образоваться изомерный III 2-[α-(β-фенилэтил)]изобутил-3,5-дифенилпирролидин (IV), то нами был синтезирован α-(β-фенилэтил)изоамилиденбензиламин (V) (75%), не идентичный III.



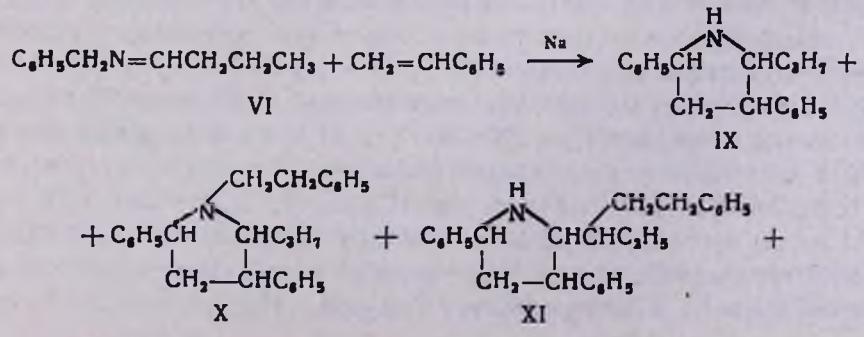
При взаимодействии I со стиролом при соотношении 1:2 II и III получаются с выходами 23 и 40%, соответственно.

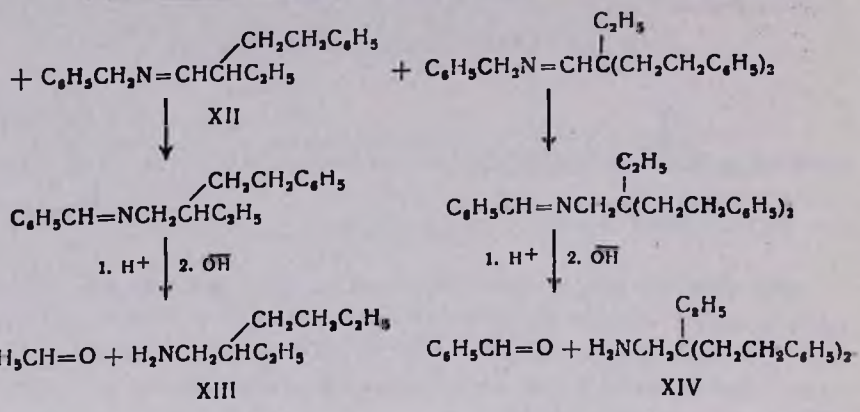
Картина значительно осложняется при переходе к N-бутилиден- (VI), пропилиден-(VII) и этилиденбензиламинам (VIII).

В случае VI нами выделено: 62% 2-пропил-3,5-дифенилпирролидина (IX) и 16% высококипящего продукта, по ТСХ являющегося смесью N-(β-фенилэтил)-2-пропил-3,5-дифенилпирролидина (X) и 2-[α-(β-фенилэтил)]пропил-3,5-дифенилпирролидина (XI).

X синтезирован также взаимодействием IX со стиролом (41%), а XI—взаимодействием α-(β-фенилэтил)бутилиденбензиламина (XII) со стиролом (81%). Взаимодействием VI со стиролом (1:2) получены IX (12%), X (14%) и XI (22%).

Следует отметить, что из продуктов гидролиза реакции наряду с производными пирролидина нами выделены также 5—8% бензальдегида, 8% 2-(β-фенилэтил)бутиламина (XIII) и 13% 2,2-ди(β-фенилэтил)бутиламина (XIV), образование которых свидетельствует об α-С-алкилировании VI и имин-иминной изомеризации алкилированных продуктов.





Аналогичная картина имеет место и в случае взаимодействия VII со стиролом. При этом нами получено: 18% 2-этил-3,5-дифенилпирролидина (XV), 14% N-(β-фенилэтил)-2-этил-3,5-дифенилпирролидина (XVI), 6% 2-[α-(β-фенилэтил)-3,5-дифенилпирролидина (XVII), 47% 2-[α,α-ди(β-фенил)]этил-3,5-дифенилпирролидина (XVIII), 3% 2-метил-4-фенилбутиламина (XIX), 9% 2-метил-2-(β-фенилэтил)-4-фенилбутиламина (XX) и 5% бензальдегида. XVI, XVII и XVIII нами получены также взаимодействием XV, α-(β-фенилэтил)пропилиденбензиламина (XXI) и α,α-ди(β-фенилэтил)пропилиденбензиламина (XXII) со стиролом с выходами 53, 61 и 67%, соответственно.

При взаимодействии VIII со стиролом получается смесь, из которой нам не удалось выделить индивидуальные продукты.

Экспериментальная часть

Имины IV, XII, XXI и XXII получены по [5]. IV (85%), т. кип. 197—200°/5 *мм*, d_4^{20} 0,9790, n_D^{20} 1,5462. Найдено %: C 86,23; H 8,77; N 5,34. $C_{20}H_{25}N$. Вычислено %: C 86,02; H 8,96; N 5,01. XII (76%), т. кип. 175—176°/2 *мм*, d_4^{20} 0,9820, n_D^{20} 1,5489. Найдено %: C 86,17; H 8,72; N 5,41. $C_{19}H_{23}N$. Вычислено %: C 86,03; H 8,68; N 5,68. XXI, (74%), т. кип. 180—184°/5 *мм*, d_4^{20} 0,9865, n_D^{20} 1,5540. Найдено %: C 86,32; H 8,17; N 5,26. $C_{18}H_{21}N$. Вычислено %: C 86,05; H 8,36; N 5,57. XXII (81%), т. кип. 253—255°/4,5 *мм*, n_D^{20} 1,5728. Найдено %: C 87,57; H 8,23; N 4,13. $C_{26}H_{29}N$. Вычислено %: C 87,88; H 8,16; N 3,95.

Индивидуальность исходных и полученных продуктов установлена ГЖХ на хроматографе «Цвет-2» (газ-носитель—азот, скорость 35—37 *мл/мин*, твердая фаза—5% силоксановый эластометр SE-30, длина колонки 2 *м*, температура 200—350°) и ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия (ч.д.а.), проявитель—йод.

Взаимодействие I со стиролом. Смесь 17,5 *г* (0,1 моля) I, 10,4 *г* (0,1 моля) стирола, 40 *мл* бензола и 0,1 *г* натрия кипятится 2—3 часа. После удаления бензола продукт реакции обрабатывается 150 *мл* 10% серной кислоты и экстрагируется эфиром. Подщелочением кислого

слоя получено 16,8 *г* (60%) II с т. кип. 192—195°/3,5 *мм*, n_D^{20} 1,5585. Найдено %: C 85,59; H 9,22; N 4,92. $C_{20}H_{25}N$. Вычислено %: C 86,02; H 8,96; N 5,01. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300 $см^{-1}$, характерные для >NH связи. Получено также 6,2 *г* (32%) III с т. кип. 237—240°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5715. Найдено %: C 87,43; H 8,72; N 3,26. $C_{28}H_{33}N$. Вычислено %: C 87,73; H 8,61; N 3,65. R_f 0,80 (эфир—бензол, 1:3).

2-[α-(β-Фенилэтил)]изобутил-3,5-дифенилпирролидин (IV). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 14 *г* (0,05 моля) V, 5,2 *г* (0,05 моля) стирола, 30 *мл* бензола и 0,05 *г* натрия получено 13,6 *г* (76%) IV с т. кип. 250—252°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5730. Найдено %: C 87,62; H 8,42; N 3,92. $C_{28}H_{33}N$. Вычислено %: C 87,73; H 8,61; N 3,65. R_f 0,88 (эфир-бензол, 1:3). В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300 $см^{-1}$.

Взаимодействие VI со стиролом. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 16,1 *г* (0,1моля) VI, 10,4 *г* (0,1 моля) стирола, 40 *мл* бензола и 0,1 *г* натрия получено 16,4 *г* (62%) IX с т. кип. 175—180°/2,5 *мм*, n_D^{20} 1,5635. Найдено %: C 85,81; H 8,97; N 5,11. $C_{19}H_{23}N$. Вычислено %: C 86,03; H 8,68; N 5,28. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300 $см^{-1}$. Получено также 3 *г* (16%) смеси X и XI, перегнавшейся при 230—250°/2 *мм*, R_f 0,83 и 0,75 (эфир—бензол, 1:3). 1,5 *г* (8%) XIII с т. кип. 107—108°/10 *мм*, d_4^{20} 0,9217, n_D^{20} 1,5180. Найдено %: C 80,97; H 11,12; N 8,08. M 176 (по титрации) $C_{12}H_{19}N$. Вычислено %: C 80,03; H 8,68; N 7,91. M 177 и выделено 0,64 *г* (6%) бензальдегида с т. кип. 73°/20 *мм*, n_D^{20} 1,5455 [6].

При осуществлении реакции VI со стиролом (соотношение 1:2) получено: IX (12%); X (14%); XI (22%); XIV (13%), т. кип. 205—207°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5588. Найдено %: C 85, 27; H 9,82; N 4,44. M 280,5, $C_{20}H_{27}N$. Вычислено %: C 85,41; H 9,61; N 4,98. M 281. Выделено 10% бензальдегида.

2-[α-(β-Фенилэтил)]пропил-3,5-дифенилпирролидин (XI). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 8 *г* (0,03 моля) XII, 3,1 *г* (0,03 моля) стирола, 25 *мл* бензола и 0,05 *г* натрия получено 9 *г* (81%) XI с т. кип. 236—240°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5795. Найдено %: C 87,46; H 8,67; N4,11. $C_{27}H_{31}N$. Вычислено %: C 87,80; H 8,40; N3,79. R_f 0,75 (эфир—бензол, 1:3). В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300 $см^{-1}$.

N-(β-Фенилэтил)-2-пропил-3,5-дифенилпирролидин (X). Смесь 10,6 *г* (0,04 моля) IX, 4,2 *г* (0,04 моля) стирола, 0,02 *г* натрия и 0,02 *г* неозона «Д» нагревалась при 135—150° 3—4 часа. После декантации с натрия перегонкой получено 6,1 *г* (40%) X с т. кип. 231—237°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5728. Найдено %: C 87,53; H 8,77; N 4,02. $C_{27}H_{31}N$. Вычислено %: C 87,80; H 8,40; N 3,79. R_f 0,83 (эфир—бензол, 1:3).

Взаимодействие VII со стиролом. Опыт проведен аналогично I. Из 14,7 *г* (0,1 моля) VII, 10,4 *г* (0,1 моля) стирола, 40 *мл* бензола и

0,05 *г* натрия получено 4,5 *г* (18%) XV (т. кип. 182—187°/4 *мм*, d_4^{20} 0,9972, n_D^{20} 1,5690. Найдено %: C 85,75; H 8,12; N 5,87. $C_{18}H_{21}N$. Вычислено %: C 86,05; H 8,36; N 5,58), 2,5 *г* (15%) XVI (т. кип. 220—225°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5785. Найдено %: C 87,48; H 7,92; N 4,20. $C_{26}H_{29}N$. Вычислено %: C 87,88; H 8,16; N 3,95. R_f 0,83, эфир—бензол, 1:3), 1,1 *г* (6%) XVII (т. кип. 242—246°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5846. Найдено %: C 88,14; H 8,37; N 3,45. $C_{26}H_{29}N$. Вычислено %: C 87,88; H 8,16; N 3,95. R_f 0,88, эфир—бензол, 1:3), 7,2 *г* (47%) XVIII (т. кип 297—298°/3,5 *мм*, n_D^{20} 1,5945. Найдено %: C 89,05; H 8,27; N 3,32. $C_{34}H_{37}N$. Вычислено %: C 88,88; H 8,06; N 3,05. R_f 0,89, эфир-бензол, 1:3), 0,5 *г* (3%) XIX (т. кип. 101—104°/10 *мм*, d_4^{20} 0,9297, n_D^{20} 1,5190. Найдено %: C 81,23; H 10,12; N 8,84. M 162,3. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: C 80,99; H 10,43; N 8,58; M 163), 0,7 *г* (9%) XX (т. кип. 186—188°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5520. Найдено %: C 85,12; H 9,74; N 5,51, M 266. $C_{19}H_{25}N$. Вычислено %: C 85,39; H 9,36; N 5,24. M 267) и 0,53 *г* (5%) бензальдегида.

2-[α-(β-Фенилэтил)]этил-3,5-дифенилпирролидин (XVII). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 15,1 *г* (0,06 моля) XXI, 6,3 *г* (0,06 моля) стирола, 30 *мл* бензола и 0,05 *г* натрия получено: 0,3 *г* (5%) бензальдегида (т. кип. 73°/20 *мм*, n_D^{20} 1,5450), 0,686 *г* (6%) α,α-ди(β-фенилэтил)пропиональдегида (т. кип. 171—172°/ [1]), 0,32 *г* (5%) бензиламина (т. кип. 90°/12 *мм*, n_D^{20} 1,5440 [6]), 0,2 *г* (3%) XIX (т. кип. 101—104°/10 *мм*, n_D^{20} 1,5190), 13 *г* (60,6%) XVII (т. кип. 242—246°/4 *мм*, n_D^{20} 1,5846, R_f 0,88, эфир—бензол 1:3, в ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300 $см^{-1}$).

2-[α,α-ди(β-Фенилэтил)]этил-3,5-дифенилпирролидин (XVIII). Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 17,75 *г* (0,05 моля) XXII, 5,2 *г* (0,05 моля) стирола, 30 *мл* бензола и 0,05 *г* натрия получено 0,44 *г* (8%) бензальдегида с т. кип. 73°/20 *мм*, n_D^{20} 5447, 1,2 *г* (10%) XX с т. кип. 186—188°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5552, и 15,4 *г* (67%) XVIII с. т. кип. 297—298°/3,5 *мм*, n_D^{20} 1,5945, R_f 0,89, эфир—бензол, 1:3. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения в области 3300 $см^{-1}$.

N-(β-Фенилэтил)-2-этил-3,5-дифенилпирролидин (XVI). Смесь 7,5 *г* (0,03 моля) XV, 3,1 *г* (0,03 моля) стирола, 0,05 *г* натрия и 0,05 *г* неозона. «Д» нагревалась при 135—145° 3—4 часа. После декантации с натрия перегонкой получено 5,5 *г* (53%) XVI с т. кип. 220—225°/2 *мм*, n_D^{20} 1,5785, R_f 0,83, эфир—бензол, 1:3

Взаимодействие VIII со стиролом. Опыт проведен аналогично I. Из 10,6 *г* (0,07 моля) VIII, 7,8 *г* (0,07 моля) стирола, 40 *мл* бензола и 0,05 *г* натрия получено 13,7 *г* продукта, перегнавшегося при 89—291°/3 *мм*.

N-ԲԵՆԶԻԼԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈՎ

Հ. Տ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է էթիլիդեն-, պրոպիլիդեն-, բուտիլիդեն- և իզոամիլիդենբենզիլամինների ալկիլումը ստիրոլով՝ կատալիտիկ քանակությամբ մետաղական նատրիումի ներկայությամբ։ Ցույց է տրված, որ հիմնականում տեղի է ունենում «3+2» ցիկլոալկիլում՝ համապատասխան պիրրոլիդինի ածանցյալների առաջացմամբ, կախված ելային իմինի կառուցվածքից, կոմպոնենտների հարաբերությունից և ռեակցիայի պայմաններից տեղի են ունենում նաև α-C-ալկիլում, ստացված պիրրոլիդինների N-ալկիլում և իմին-իմինային իզոմերում։

ALKYLATION OF N-BENZYLALDIMINES WITH STYRENE

H. Ts. KAZARIAN, S. O. MISSARIAN, E. A. GRIGORIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

Alkylation of ethylidene, propylidene, butylidene and isoamylidene benzylamines with styrene in the presence of catalytic amounts of metallic sodium has been carried out.

It has been shown that mainly „3 + 2"-cycloalkylation takes placə forming fhe corresponding pyrrolidine derivatives. α-C-alkylation, N-alkylation of the pyrrolidines formed and imineimine isomerization also occur depending on the initial imine structure, the ratio of the components and reaction conditions.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Ц. Казарян, Г. Т. Мартиросян,* Арм. хим. ж., 25, 861 (1972).
2. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, С. О. Минасян,* Арм. хим. ж., 26, 569 (1973).
3. *Э. А. Григорян, А. Ц. Казарян, К. С. Лусарарян, Г. Т. Мартиросян,* Арм. хим. ж., 27, 304 (1974).
4. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц .Казарян. С. О. Миєарян,* Арм. хим ж., 29, 938 (1976).
5. *K. N. Gampbell, A. H. Sommers, B. K. Gampbell,* J. Am. Chem. Soc., 66, 82 (1944).
6. *А. Е. Агрономов, Ю. С. Шабсров,* Лабораторные работы работы в органическом практикуме, М., Изд. «Химия», 1974, стр. 85.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 547.521.59 + 547.538.141

АЛКИЛИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СН-КИСЛОТ СТИРОЛОМ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН, Ш. А. МАРКАРЯН, А. П. ЕНГОЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 7 VI 1977

Осуществлено алкилирование индена, флуорена, 9-метилфлуорена, дифенил- и трифенилметанов стиролом в присутствии каталитических количеств натрия и *трет*-бутилата натрия. Показано, что в первых трех случаях алкилирование происходит в гексаметилфосфортриамиде, а в последних двух—без растворителя. В зависимости от мольного соотношения исходных реагентов флуорен образует продукты моно- и диалкилирования, остальные—только продукты моноалкилирования. При алкилировании индена установлен факт проготропной изомеризации.

Табл. 1, библ. ссылок 6.

Алкилирование СН- и NH-кислот ненасыщенными углеводородами в присутствии каталитических количеств щелочных металлов протекает гладко для соединений со средними значениями pK_a [1—3]. В случае сильных кислот ($pK_a < 25$) неуклеофильность образовавшихся анионов оказывается недостаточной для присоединения к олефину, а слабые кислоты ($pK_a > 35$) либо не металлируются, либо их взаимодействие с непредельными углеводородами приводит к продуктам полимеризации.

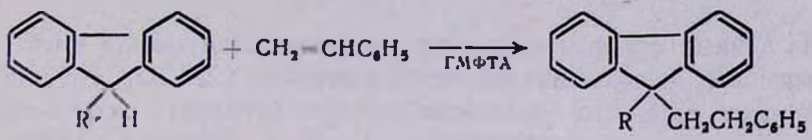
В настоящей работе сделана попытка применить этот метод алкилирования к некоторым относительно слабым (дифенилметан, pK_a 35 [4] и трифенилметан, pK_a 33 [4]) и сильным (циклопентадиен, индол, α-метилиндол, инден, флуорен, 9-метилфлуорен, $pK_a < 25$) СН- и NH-кислотам.

Установлено, что взаимодействие трифенил- и дифенилметана со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия без растворителя сопровождается полимеризацией и продукт моноалкилирования получается с выходами 13 и 14%, соответственно (табл.).

При изучении взаимодействия сильных СН- и NH-кислот со стиролом в присутствии каталитических количеств натрия в бензоле, гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) и без растворителя найдено, что в условиях реакции циклопентадиен, индол и α-метилиндол не подвергаются алкилированию, а реакция индена, флуорена и 9-метилфлуорена происходит только в апротонном диполярном растворителе—ГМФТА.

Взаимодействие флуорена со стиролом при эквимольном соотношении реагентов приводит к продукту моноалкилирования (9-(β-фенилэтил)флуорен, I), при 2-кратном же избытке стирола в основном образуется продукт диалкилирования (9,9-ди-(β-фенилэтил)флуорен, II).

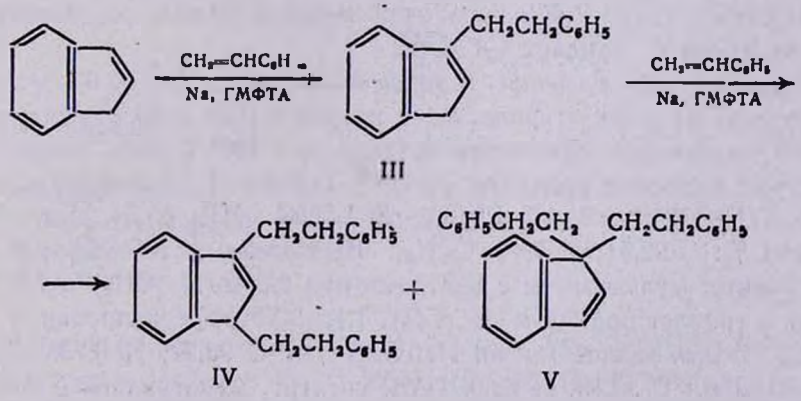
Гладко протекает также алкилирование стиролом 9-метилфлуорена и I. Из этого факта можно заключить, что заместитель в 9-положении флуорена практически не оказывает стерического влияния [5].



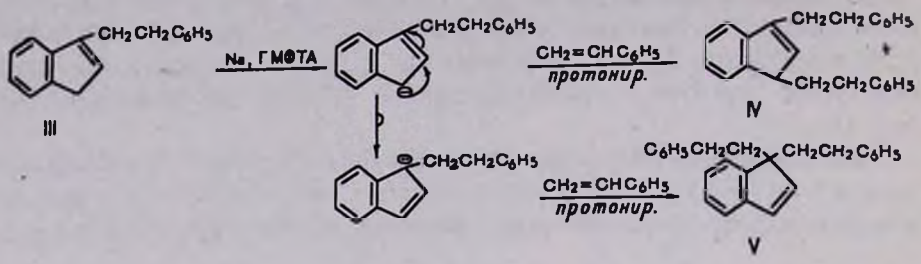
R=H, CH_3, $CH_2CH_2C_6H_5$

По сравнению с флуореном инден алкилируется труднее, что можно объяснить большей кислотностью индена и, следовательно, меньшей нуклеофильностью соответствующего карбаниона. В этом случае в отличие от флуорена в условиях как эквимольного соотношения реагентов, так и 2-кратного избытка стирола образуется исключительно продукт моноалкилирования, который, по данным ПМР спектроскопии, представляет собой 3-(β-фенилэтил)инден (III). Наблюдаемое уменьшение выхода III при соотношении реагентов 1:2, по-видимому, обусловлено понижением полярности среды [6].

Диалкилированный продукт индена удалось получить лишь при алкилировании III стиролом. В результате получается смесь 1,3-ди(β-фенилэтил)индена (IV) и 1,1-ди(β-фенилэтил)индена (V) [4] в мольном соотношении 2,5:1.



Образование смеси дизамещенных инденов можно представить схемой, включающей отщепление протона из III, после чего образовавшийся карбанион атакует молекулу стирола либо непосредственно, либо после изомеризации.



Из данных таблицы видно, что алкилирование индена имеет место также при применении диметилсульфоксида (ДМСО). При применении менее основного катализатора—*трет*-бутилата натрия—выход продукта составляет лишь 13%.

Изучено также влияние каталитических количеств макроциклического полиэфира—дибензо(18)крауна-6, обладающего способностью образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных металлов, на алкилирование флуорена и индена. Оказалось, что при этом выход продукта увеличивается на 14 и 12%, соответственно.

Экспериментальная часть

Дифенилметан («ч.»), трифенилметан («ч.») и флуорен («ч.») использовали без дополнительной очистки. Инден («ч.») и стирол («ч.») непосредственно перед опытом перегоняли в вакууме. ГМФТА («ч.») и ДМСО («х.ч.») выдерживали над молекулярными ситами (4А) и перегоняли в вакууме над гидридом кальция.

Спектры ПМР получены на спектрометре высокого разрешения Hitachi Perkin-Elmer R-20B с рабочей частотой 60 *мгц*, растворитель—CCl_4, внутренний стандарт — ГМДС.

Алкилирование дифенил- и трифенилметанов. Смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1 моля стирола, 0,1 *г* натрия и 0,05 *г* ингибитора полимеризации—неозона «Д», перемешивали при 130° 3 часа. Перегонкой в вакууме выделили продукты реакции (табл.): 1,1,3-трифенилпропан, т. кип. 171—172°/1 *мм*, d_4^{20} 1,0463, n_D^{20} 1,5968, MR_D 88,54, выч. 88,37. Найдено %: C 92,51; H 7,46. $C_{21}H_{20}$. Вычислено %: C 92,64; H 7,36. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,3 м. д. (CH_2) и 7,0 м. д. (C_6H_5) и триплет при 3,7 м. д. (CH). 1,1,1,3-Тетрафенилпропан; т. кип. 234—235°/1 *мм*, вязкое масло. Найдено %: C 93,21; H 6,73. $C_{27}H_{24}$. Вычислено %: C 93,10; H 6,90. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,5 м. д. (CH_2) и 7,0 м. д. (C_6H_5).

Алкилирование флуорена, 9-метилфлуорена и I. Смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1—0,2 моля стирола, 0,1 *г* натрия и 0,05 *г* неозона «Д» в 10 *мл* ГМФТА перемешивали при 85° 5 час. Перегонкой в вакууме выделили продукты реакции:

I, т. кип. 190—191°/2 *мм*, вязкое масло. Найдено %: С 93,30; Н 6,70. $C_{21}H_{18}$. Вычислено %: С 93,33; Н 6,67. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,1 м. д. (CH_2), 7,1 м. д. (ароматические протоны) и триплет при 3,7 м. д. (СН).

II, т. кип. 255—256°/2 *мм*, т. пл. 92° (из спирта). Найдено %: С 93,02; Н 6,67. $C_{29}H_{26}$. Вычислено %: С 93,05; Н 6,95. ПМР спектр: мультиплеты при 2,0 м. д. (CH_2) и 7,1 м. д. (ароматические протоны).

Таблица

Алкилирование некоторых СН-кислот стиролом

Исходный углеводород	pK_a^*	Растворитель	Мольное соотношение углеводорода к стиролу	Выход алкилированного продукта, %
Трифенилметан	33	бензол	1:1	—
		ГМФТА	1:1	—
		—	1:1	13
Дифенилметан	35	—	1:1	14
Флуорен	25	—	1:1	—
		бензол	1:1	—
		ГМФТА	1:1	52
		ГМФТА	1:2	56***
		ГМФТА**	1:1	66
9-Метилфлуорен		ГМФТА	1:1	56
9-(β-Фенилэтил)флуорен		ГМФТА	1:1	52
Инден	21	—	1:1	—
		бензол	1:1	—
		ГМФТА	1:1	37
		ГМФТА	1:2	28
		ГМФТА**	1:1	49
		ГМФТА****	1:1	13
		ДМСО	1:1	35
3-(β-Фенилэтил)инден		ГМФТА	1:1	32

* Данные [4].

** Опыт с полиэфиром дибензо(18)краун-6.

*** В том числе 53% II и 3% I.

**** Опыт с трет-бутилатом натрия.

9-Метил-9-(β-фенилэтил)флуорен, т. кип. 228—229°/7 *мм*, т. пл. 56° (из спирта). Найдено %: С 93,31; Н 6,66. $C_{22}H_{19}$. Вычислено %: С 93,29; Н 6,71. ПМР спектр: мультиплеты при 2,0 м. д. (CH_2) и 7,1 м. д. (ароматические протоны).

Алкилирование индена и III. Смесь 0,1 моля углеводорода, 0,1—0,2 моля стирола, 0,1 *г* натрия (или 0,3 *г трет*-бутилата натрия), 0,05 *г* неозона «Д» в 10 *мл* ГМФТА (или ДМСО) перемешивали при 85° 5 час. Аналогично проводили опыт с 0,4 *г* полиэфира дибензо-(18)краун-6.

III, т. кип. 134—135°/2 *мм*, d_4^{20} 1,0705, n_D^{20} 1,5977, MR_D 70,08, выч. 70,83. Найдено %: C 92,21; H 7,19. $C_{17}H_{16}$. Вычислено %: C 92,72; H 7,28. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,8 м. д. (CH_2CH_2), 3,1 м. д. (CH_2 в индене), 5,9 м. д. (2-CH в индене) и 7,0 м. д. (ароматические протоны).

Смесь IV и V, т. кип. 199—200°/1 *мм*, вязкое масло. Найдено %: C 92,69, H 7,35. Вычислено %: C 92,59; H 7,41. ПМР спектр: мультиплеты с центром при 2,0 м. д. (CH_2CH_2 в 1-положении индена), 2,8 м. д. (CH_2CH_2 в 3-положении индена), 3,1 м. д. (1-CH в индене), 5,7 м. д. (2-CH в индене), 5,9 м. д. (3-CH в индене) и 7,0 м. д. (ароматические протоны).

ՈՐՈՇ CH-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼՈՎ

Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Ժ. Լ. ՋԱՆՋՈՒԼՅԱՆ, Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ,
Ա. Փ. ՆՆԳՈՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Իրականացվել է ինդենի, ֆլուորենի, 9-մեթիլֆլուորենի, դիֆենիլ- և տրիֆենիլմեթանների ալկիլումը ստիրոլով նատրիումի և նատրիումի երբ-բուտիլատի կատալիտիկ քանակությունների ներկայությամբ։ Ցույց է տրվել, որ առաջին երեք դեպքերում ալկիլումը տեղի է ունենում հեքսամեթիլֆոսֆորտրիամիդում, իսկ վերջին երկուսի ժամանակ առանց լուծիչի։

ALKYLATION OF SOME CH-ACIDS WITH STYRENE

A. Ts. MALKHASSIAN, Zh. L. JANJULIAN, Sh. A. MARKARIAN,
A. P. ENGOYAN and G. T. MARTIROSSIAN

The alkylation of indene, fluorene, 9-methyl fluorene, diphenyl and triphenyl methanes with styrene in the presence of catalytic amounts of metallic sodium and sodium tert-butylate has been studied. In the first three cases alkylation has been shown to proceed in hexamethylphosphortriamide, while in the latter two cases no solvent is required.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян. А. Т. Бабаян*, ЖОрХ, 6, 446 (1970).
2. *Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян*, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
3. *А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Г. Т. Мартиросян*, Арм. хим. ж., 29, 553 (1976).
4. *T. Cuvigny, H. Normant*, Bull. Soc. chim. Fr., 1965, 1872.
5. *A. Mathieu*, Bull. Soc. chim. Fr., 1971, 1540.
6. *А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, С. Г. Матинян, Г. Т. Мартиросян*, Арм. хим. ж., 29, 458 (1976).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXX, № 8, 1977

УДК 547.811

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРИ СТАБИЛИЗАЦИИ 4-МЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНИЛЬНЫХ КАРБКАТИОНОВ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, П. И. КАЗАРЯН и Г. Г. ТОКМАДЖЯН

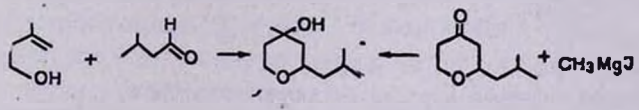
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 V 1977

Показано, что при стабилизации 2-алкил-4-метилтетрагидропиранильных-4 карбкатионов гидроксилами в зависимости от строения алкильной группы и способа генерирования этого иона преимущественно получается один из стереоизомеров. Реакция же с хлор-ионом всегда приводит в основном к *транс*-2-алкил-4-метил-4-хлортетрагидропиранам.

Табл. 2, библ. ссылок 8.

Циклоалкилированием металлилкарбинола нами получен ряд веществ, обладающих душистыми свойствами—2-изобутил-4-метилтетрагидропиранол-4 (*цис-транс*-изомеры) [1], «розанол», получающийся реакцией изовалерианового альдегида с металлиловым карбинолом в присутствии разбавленной серной кислоты. С целью доказательства его строения нами был осуществлен встречный синтез, исходя из заведомого 2-изобутилтетрагидропиранона-4 и йодистого метилмагния:



По данным ГЖХ, по обеим схемам действительно получались одни и те же вещества, но в совершенно разных соотношениях: из металлилкарбинола образовалась смесь в соотношении 2:8, а из 2-изобутилтетрагидропиранона-4—9:1. С учетом данных [2] по стереохимии присоединения реактива Гриньяра к карбонильным соединениям можно было полагать, что из 2-изобутилтетрагидропиранона-4 преимущественно образуется изомер с аксиальной гидроксильной группой. Действительно, ацетилирование «розанола» кетеном показало, что более полярный из изомеров (ГЖХ) реагирует несравненно быстрее другого. Таким образом, было показано, что при циклоалкилировании металлилкарбинола изовалериановым альдегидом преимущественно образуется изомер с экваториальной гидроксильной группой.

Интересно отметить, что образцы 2-изобутил-4-метилтетрагидропиранола-4 отличались не только соотношением *цис-транс* изомеров.

но и запахом, причем более приятным он оказался у «розанола». Кроме того, сравнение конформационных энергий [3] *цис-транс* изомеров показывает, что продукт циклоалкилирования является кинетическим продуктом реакции. Однако выяснилось (табл. 1), что менее устойчивый продукт получается не во всех случаях циклоалкилирования металлилкарбинола альдегидами.

Таблица 1

Соотношение *цис* : *транс* изомеров* 2-алкил-4-метилтетрагидропиранолов-4, образующихся циклоалкилированием металлилкарбинола [6] и рециклизацией 1,3-диоксанов [7]

R	Соотношение *цис* : *транс* изомеров	
	циклоалкилированием	рециклизацией
CH_3	79,5 : 20,5**	—
CH_3***	84 : 16	—
C_2H_5	90 : 10	—
C_3H_7	45 : 55	93 : 7
изо-C_3H_7	41 : 59	93 : 7
изо-C_4H_9	20 : 80	87 : 18

* По отношению к метильной группе.

** Теоретически ожидаемое соотношение, вычисленное по формуле Больцмана между 90 : 10 ($\Delta G = -0{,}52$) и 80 : 20 ($\Delta G = -0{,}87$) [3].

*** Полученный из диметилацеталя ацетальдегида.

Таблица 2

Соотношение *цис* : *транс* изомеров

R	А	Б	В	Г	Д
CH_3	62 : 38	83 : 17	—	—	—
C_3H_7	79 : 21	83 : 17	—	—	—
изо-C_3H_7	55 : 45	—	83 : 17	—	89 : 11
изо-C_4H_9	55 : 45	—	—	65—35*	61 : 39

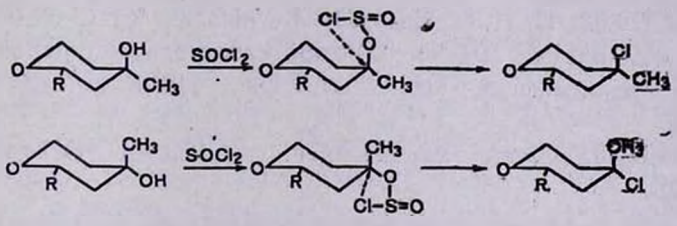
* В исходном тетрагидропиранole соотношение *цис* : *транс* изомеров было 55 : 45.

С целью выяснения причины изменения стереоселективности реакции мы провели хроматографическое исследование состава продуктов, получающихся стабилизацией 4-метилтетрагидропиранильных-4 карбкатионов, генерированных различными путями. При этом было замечено, что в более жестких условиях, при рециклизации 1,3-диок-

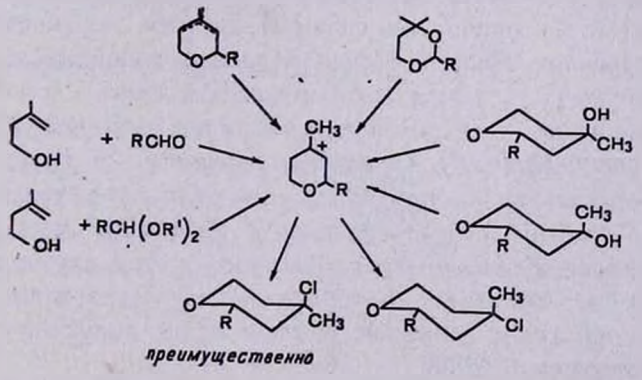
санов, также протекающей через промежуточные 4-метилтетрагидропиранильные-4 карбкатионы [4], преимущественно образуются термодинамически более устойчивые продукты (табл. 1).

Примечательно, что при стабилизации 4-метилтетрагидропиранильных-4 карбкатионов хлор-ионом (табл. 2) независимо от способа генерирования тетрагидропиранильного карбкатиона—циклоалкилирование металлилкарбинола альдегидами (способ А), ацеталями (Б), гидрохлорирование дигидропиранов (В), *цис-* или *транс*-тетрагидропиранолов (Г), рециклизация 1,3-диоксанов (Д)—преимущественно образуется менее полярный (ГЖХ) из изомеров.

С целью определения места фиксации хлора нами изучено замещение гидроксила в 2-алкил-4-метилтетрагидропиранолах на хлор действием хлористого тионила в эфире, т. е. в условиях SNi-реакции [5]. Было замечено (ГЖХ), что при этом смесь *цис-* и *транс*-хлоридов получается в соотношении, соответствующем соотношению изомеров в исходном спирте.



Таким образом, выяснено, что менее полярный из изомерных 2-алкил-4-метил-4-хлортетрагидропиранов является изомером с аксиальным атомом хлора. Это значит, что в отличие от последнего случая во всех перечисленных выше способах реакция идет через общий для всех 2-алкил-4-метилтетрагидропиранильный-4 карбкатион, стереоселективность которого определяется энергией конформации хлора и метильной группы.



Однако следует отметить, что тетрагидропиранильные карбкатионы, генерированные различными путями, похожи, но не идентичны

друг другу, как следует из табл. 2, соотношение стереоизомеров не остается постоянным, а изменяется в зависимости от источника получения иона.

Экспериментальная часть

Индивидуальность, идентичность и соотношение синтезированных соединений определены на приборе ЛХМ-8Д с катарометром на колонках (2 *м*), наполненных хроматоном с 7% трицианэтоксипропана при 80—150°. Скорость газа-носителя (гелий) 40—60 *мл/мин*.

4-Метил-2-изобутилтетрагидропиранол-4. Смесь 8,6 *г* (0,1 моля) 2-метилбутен-1-ола-4, 8,6 *г* (0,1 моля) изовалерианового альдегида и 2 *мл* 20% серной кислоты перемешивали 4 часа при 50—60°, нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом натрия. После отгонки растворителя разгонкой в вакууме выделено 12,1 *г* (70,3%) вещества с т. кип. 110°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4572, d_4^{20} 0,9469. Найдено %: С 70,02; Н 11,80. $C_{10}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 69,76; Н 11,62.

Образец, полученный из 2-изобутилтетрагидропиранона-4 [7] и йодистого метилмагния, имеет т. кип. 110°/8 *мм*, n_D^{20} 1,4577; d_4^{20} 0,9473 [1].

Оба образца имеют характерное поглощение ОН-группы при 3213—3250 $см^{-1}$.

Гидрохлорирование 2-изобутил-4-метил-3,6-(и -5,6)дигидропиранов и 2-изобутил-4-метилентетрагидропирана. В смесь 3,5 *г* (0,025 моля) 2-изопропил-4-метил-3,6-(и -5,6)дигидропиранов и 2-изопропил-4-метилентетрагидропирана в 10 *мл* хлористого метилена при —80° подавали сухой ток хлористого водорода. После удаления растворителя разгонкой выделено 2,8 *г* вещества, идентичного (ГЖХ) с известным образцом [6].

Гидрохлорирование 2-изобутил-4-метилтетрагидропиранола-4. а) *Хлористым водородом.* К 2-изобутил-4-метилтетрагидропиранолу-4 (*цис:транс*=55:45) прибавили соляную кислоту, перемешивали 2 часа, экстрагировали эфиром, высушивали над хлоридом кальция, удалили основную часть эфира и без перегонки смесь хроматографировали. Соотношение площадей пиков *цис:транс* изомеров образующихся хлоридов равно 65:35. *б) Хлористым тионилом.* К смеси хлористого тионила и сухого эфира прибавили 2-изобутил-4-метилтетрагидропиранола-4 (55:45) и без предварительной обработки смесь хроматографировали. Соотношение *цис:транс* изомеров в этом случае равно 56:44. Аналогично из образца 2-изобутил-4-метилтетрагидропиранола-4 с отношением *цис:транс* изомеров, равным 62:38, получается смесь хлоридов в соотношении 62:38.

Для идентификации был использован 2-изобутил-4-метил-4-хлортетрагидропиран, образующийся циклоалкилированием металлилкарбинола изовалериановым альдегидом с одновременной подачей

тока сухого хлористого водорода, идентичным образцу, описанному в [6].

2-Алкил(арил)-4-метилтетрагидропиранолы-4. 0,05 моля 2-алкил(арил)-4,4-диметил-1,3-диоксана при перемешивании нагревали 5—6 час. в присутствии 34% серной кислоты при 80°. Реакционную смесь нейтрализовали порошком K_2CO_3 и продукт экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт высушивали и разгоняли в вакууме.

Таким путем были получены 4-метилтетрагидропиранол-4 (выход 37%), 2-этил-4-метилтетрагидропиранол-4 (41%), 2-пропил-4-метилтетрагидропиранол-4 (38%), 2-изопропил-4-метилтетрагидропиранол-4 (25%), 2-изобутил-4-метилтетрагидропиранол-4 (37%), 2-фенил-4-метилтетрагидропиранол-4 (32%) [8].

2-Алкил(арил)-4-метил-4-хлортетрагидропираны. В смесь 0,05 моля 2-алкил(арил)-4,4-диметил-1,3-диоксана, 30 *мл* хлороформа и каталитического количества хлористого цинка при перемешивании и нагревании (60°) медленно пропускали ток сухого хлористого водорода в течение 5 час. Реакционную смесь экстрагировали эфиром, промывали раствором поташа и водой до нейтральной реакции. Эфирный экстракт высушивали и разгоняли в вакууме.

Так получаются описанные ранее [6] 2,4-диметил-4-хлортетрагидропиран (выход 60%), 2-этил-4-метил-4-хлортетрагидропиран (40%), 2-пропил-4-метил-4-хлортетрагидропиран (44%), 2-изопропил-4-метил-4-хлортетрагидропиран (45%), 2-изобутил-4-метил-4-хлортетрагидропиран (54%), 2-фенил-4-метил-4-хлортетрагидропиран (43%) [8].

Способ получения 4-хлортетрагидропиранов и тетрагидропиранолов-4 из альдегидов и ацеталей аналогичен способу в [6].

4-ՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼԱՅԻՆ ԿԱՐԲԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ՅՈՒՅԱՐԵՐԱՑ ՍՏԵՐԵՈՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱՅՈՒՆԱՆԱԼԻՍ

Ա. Ա. ԴԵՎՈՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Փ. Խ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Գ. Գ. ԲՈՔՄԱՋՅԱՆ

Յույց է տրված, որ 2-ալկիլ-4-մեթիլտետրահիդրոպիրանիլ-4-կարբկատիոնները հիդրօքսիլ խմբի հետ փոխազդելիս կախված ալկիլ խմբի բնույթից և կատիոնի ստացման եղանակից, գերազանցելիորեն առաջանում է սպասվող ստերեոիզոմերներից որևէ մեկը, մինչդեռ ռեակցիան քլոր-իոնի հետ բերում է հիմնականում տրանս-2-ալկիլ-4-մեթիլ-4-քլորտետրահիդրոպիրաններին։

STEREOSELECTIVITY OF 4-METHYLTETRAHYDROPYRANYL-4-CARBCATIONS DURING STABILIZATION

A. A. GUEVORKIAN, A. S. ARAKELIAN, P. I. KAZARIAN and G. G. TOKMAJIAN

It was shown that the stereoselectivity of the stabilization of 4-methyl-2-alkyltetrahydropyranyl-4 carbcations during the interaction with hydroxyl groups varies with the structure of the alkyl groups and the method of their generation, while in case of a chloride ion the reaction leads mainly to the formation of *trans*-2-alkyl-4-methyl-4-chlorotetrahydropyrans.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Геворкян, П. И. Казарян, В. Р. Зананьянц, С. К. Огородников, В. М. Рудковский, Г. Г. Филатова, Ю. М. Блажин, В. А. Лакоткина, М. А. Сомова, Б. Г. Левитина,* Авт. свид. № 539439
2. *Э. Илиел, Н. Аллинжер, С. Энжиал, Г. Морисон,* Конформационный анализ, Изд. «Мир», М., 1969, гл. 2.
3. Избранные проблемы стереохимии, Изд. «Мир», М., 1970, стр. 199.
4. *А. А. Геворкян, Л. А. Саакян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, П. И. Казарян,* ХГС, 1975, 1573.
5. *К. Ингольд,* Теоретические основы органической химии, Изд. «Мир», М., 1973, гл. 7
6. *А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Р. С. Мкртчян,* Арм. хим. ж., 28, 508 (1975).
7. *С. А. Вартанян, В. Н. Жамагорцян, Л. Г. Григорян,* Изв. АН Арм. ССР, 16 399 (1963).
8. *А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян.* Арм. хим. ж., 30, 165 (1977).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГАЛЛИЯ ИЗ НАТРИЕВЫХ, КАЛИЕВЫХ И СМЕШАННЫХ КАЛИЙ-НАТРИЙ АЛЮМИНАТНЫХ РАСТВОРОВ. VII

А. Г. ЕГАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 X 1976

Нами исследовано извлечение металлического галлия электролизом из чисто натриевых, калиевых и смешанных калий-натрий алюминатных растворов (получающихся при автоклавной щелочной обработке нефелиновых сиенитов Тежсарского месторождения Армянской ССР при различных соотношениях K:Na.

Электрохимическое извлечение металлического галлия производилось нами из натриевых, калиевых галлатных растворов (концентрация по галлию 3,2 *г/л*), 4,2 *н* по KOH и NaOH, из натрий и калий алюминатных растворов, 69 *г/л* Al_2O_3 и 4,2 *н* по NaOH и KOH, из смешанных калий-натрий алюминатных растворов 69 *г/л* Al_2O_3 и 4,4 *н* по KOH+NaOH с соотношением K:Na=1:1 и 4:1 и из смешанных калий-натрий галлатных растворов с концентрацией по Ga 3,2 и 6,4 *г/л*, 4,4 *н* по щелочи, с соотношением K:Na=1:1 и 4:1, при одних и тех же рабочих условиях электролиза: объеме электролита 200 *см*^{3}, температуре 75°. $Д_к$=0,23 А/*см*^{2}, на электродах из нержавеющей стали марки IX18H9T и платины, с контактной катодной никелевой и платиновой спиралью на дне полиэтиленовой чашки, куда стекает выделившийся при электролизе металлический галлий и которая соприкасается с концом катода, а также без контактной спирали [1].

По результатам проведенных опытов можно заключить, что в случае смешанных калий-натрий алюминатных растворов с контактной никелевой катодной спиралью показатели электролиза при соотношении K:Na=4:1 выше, чем 1:1. Процент извлечения галлия повышается с 52,2 до 60,0, выход по току с 74,8 до 84,6, а выход по энергии с 40,1 до 44,84% при напряжении на ване 4,1 *в* и напряжении разложения 2,2 *в*.

Без контактной спирали процент извлечения галлия и выход по току при напряжении на ванне 4,2 *в* и потенциале разложения 2,2 *в*

понижается от 48,0 до 40,93 и от 67,8 до 57,6%, соответственно. Выход по энергии при этом понижается от 35,25 до 29,38%. Это объясняется образованием в присутствии контактной катодной спирали гальванической пары, которая предотвращает растворение галлия в щелочи и последний собирается на дне чашки.

Следует отметить, что и без контактной спирали процент извлечения галлия и выход по току при соотношении 4:1 выше, чем 1:1.

Данные, полученные при электролизе из смешанных калий-натрий галлатных растворов показывают, что с повышением соотношения K:Na=4:1 процент извлечения и выход галлия по току повышаются и доходят до 98% (даже без контактной спирали). С повышением концентрации галлия в растворе с 3,2 до 6,4 *г/л* выход по току повышается с 54,18 до 98,23, а выход по энергии с 30,88 до 60,9% при напряжении на ванне 4,0 *в* и потенциале разложения 2,3 и 2,5 *в*.

При электролизе из калий галлатных и калий алюминатных растворов при тех же условиях выход по току ниже, чем из смешанных калий-натрий галлатных и алюминатных растворов и доходит до 77 и 84% на электроде из нержавеющей стали. Сравнение данных, полученных при электролизе из чисто натриевых галлатных растворов (3,2 *г/л* по Ga и 4,2 *н* по NaOH) и натрий алюминатных (3,2 *г/л* по Ga ,69 *г/л* Al_2O_3 и 130 *г/л* Na_2O) при тех же условиях электролиза, показывает, что выход галлия по току ниже, чем из калиевых растворов, и доходит до 60,2 и 64,7%.

С повышением соотношения K:Na от 1:1 до 4:1 в смешанных алюминатных растворах выход по энергии повышается до 44,84% и соответственно расход электроэнергии понижается до 5,63 *вт·час/г* Ga.

В смешанных галлатных растворах с повышением соотношения K:Na до 4:1 выход по энергии доходит до 60,9%, а расход электроэнергии—до 4,7 *вт·час/г* Ga, в чисто калиевых галлатных растворах—36,19 и 5,8, в натриевых галлатных растворах—32,4 и 7,38, соответственно.

Надо отметить, что материал катода играет значительную роль при электролизе. На катоде из нержавеющей стали марки IXI8H9T процент извлечения, выход галлия по току и выход по энергии выше, чем на катоде из платины.

Из приведенных исследований установлено, что при повышении соотношения K:Na от 1:1 до 4:1 в смешанных галлатных и алюминатных растворах показатели электролиза, т. е. процент извлечения галлия, выход по току, выход по энергии повышаются, а расход электроэнергии на единицу продукции понижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. И. Еремин, В. М. Гуськов,* ЖПХ, 33, 157 (1960).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 547.867

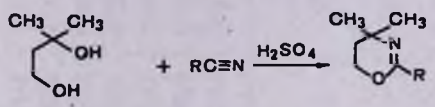
РЕАКЦИЯ 2-МЕТИЛБУТАНДИОЛА-2,4 С НИТРИЛАМИ И РОДАНИДАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН и Л. А. СААКЯН
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 V 1977

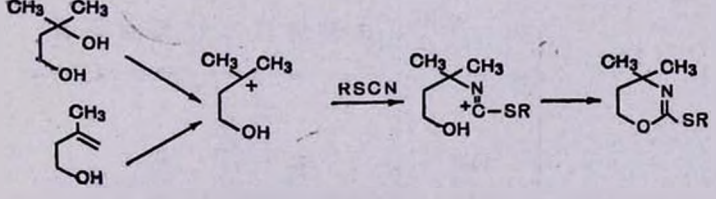
Недавно нами было показано, что 2-метилбутандиол-2,4 является удобным реагентом для выделения и идентификации альдегидов, с которыми он образует ацетали с высокими выходами [1]. В отличие от альдегидов кетоны с 2-метилбутандиолом-2,4 циклических кеталей не образуют; в результате реакции образуются ди- и тетрагидропираны [1].

В продолжение этих исследований осуществлена реакция 2-метилбутандиола-2,4 с нитрилами. Показано, что в присутствии конц. H_2SO_4 он, аналогично 2-метилпентандиолу-2,4[2], реагирует с нитрилами с образованием замещенных 4,4-диметил-5,6-дигидрооксазинов-1,3.



Строение полученных соединений доказано встречным синтезом—взаимодействием 2-метилбутен-1-ола-4 с нитрилами [3] получены оксазины, по физико-химическим константам и ГЖХ идентичные образцам, образующимся из 2-метилбутандиола-2,4 (табл.). Отметим, что реакция с металлилкарбинолом идет значительно легче и с более значительными выходами, чем с гликолем.

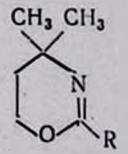
Исследования показали, что аналогично нитрилам реагируют роданиды. В результате образуются 2-алкилтио-4,4-диметил-5,6-дигидро-1,3-оксазины—представители малодоступного класса соединений



В ИК спектрах 2-замещенных 4,4-диметил-5,6-дигидро-1,3-оксазинов имеется характерное для C=N связи поглощение в области 1680 $см^{-1}$.

Таблица

2-Замещенные 4,4-диметил-5,6-дигидрооксазины-1,3



R	Выход, %		Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		H, %		N, %		S, %	
	из гликоля	из карбинола				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH_3	44	66	40—42/17	1,4451	1,0105	66,17	66,14	10,90	10,23	10,85	11,02		
C_4H_9	39	40	82—83/14	1,4460	0,9669	71,32	71,00	11,48	11,24	8,59	9,28		
$CH=CH_2$	35	58	48—50/8	1,4742	0,9318	69,15	69,06	9,20	9,35	10,48	10,07		
$CH_2COOC_2H_5$	28	47	116—119/10	1,4731	1,1315	59,80	60,30	8,86	8,54	7,22	7,03		
$CH_2N(C_2H_5)_2$	11	35	96—98/8	1,4580	0,9963	66,68	66,65	11,27	11,11	24,30	24,24		
C_6H_5	32	48	113—114/2,5	1,5392	1,1210	76,74	76,20	8,24	7,90	7,30	7,35		
$CH_2C_6H_5$	45	30	108—110/2	1,5111	1,1104	76,38	76,84	8,26	8,37	6,35	6,89		
CH_3S	39	43	82—83/9	1,4920	1,1220	52,80	52,83	8,09	8,17	8,38	8,80	19,75	20,12
C_3H_7S	40	48	99—101/10	1,4890	1,1004	57,70	57,75	9,12	9,09	7,50	7,48	17,17	17,11
C_4H_9S	39	45	120—121/12	1,4861	1,0534	59,45	59,20	9,20	9,45	6,85	6,96	15,11	15,92

Экспериментальная часть

Индивидуальность и идентичность синтезированных соединений определялись ГЖХ на приборе «Хром-4» с катарометром, на *2м* колонках, наполненных хроматоном с 5—7% апиезона-М или -L при 120—150°, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 *мл/мин*. ИК спектры сняты на приборе UR-20.

2-Замещенные-4,4-диметил-5,6-дигидрооксазины-1,3. К 10 *мл* 96% серной кислоты при перемешивании и 4—6° прикапывали 0,1 моля нитрила (роданида). Затем прикапывали 0,1 моля 2-метилбутандиола-2,4 (или 2-метилбутен-1-ола-4) при 7—10°. Реакционную смесь выливали на 100 *г* измельченного льда, обрабатывали 40% раствором едкого натра до щелочной реакции. Выделившееся при этом органическое масло экстрагировали эфиром и сушили над поташем. После отгонки эфира остаток разогнали в вакууме.

Выходы и некоторые физико- химические константы синтезированных соединений приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян.* Арм. хим. ж., 29, 888 (1976).
2. *E.-J. Tillmans, J. Ritter,* J. Org. Chem., 22, 839 (1957).
3. *S. P. McManus, J. T. Carrol,* Org. Prep. Proced, 1970, 2 (1); *А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Л. А. Саакян,* Тезисы II Всес. симп. по орг. синтезу (алифатические непредельные соединения)., М., 1976, стр. 34.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXX, № 8, 1977

УДК 541.64+547.239.2+66.062.539

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НИТРИЛОВ С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

А. А. ДУРГАРЯН и Р. А. АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 IX 1974

Ранее была исследована сополимеризация нитрилов с эпихлоргидрином (ЭХГ) в основном под действием катализаторов хлорного олова и хлорной сурьмы [1—3].

Настоящая работа посвящена исследованию сополимеризации ацето- (АцН), хлорацето- (ХАцН) и трихлорацето(ТХАцН)нитрилов с ЭХГ под действием более слабой кислоты Льюиса—хлористого цинка, при 0 и 35.°

Сополимеризация, получение и очистка мономеров проведены по [1]. Полученные сополимеры переосаждены трижды из ацетонового раствора гексаном и высушены в вакууме при 50°/8—15 *мм*. Содержание азота в сополимерах определено методом Дюма.

Данные зависимости состава сополимера от состава исходной смеси приведены на рисунке. Эти закономерности мало отличаются от аналогичных закономерностей, наблюденных при сополимеризации этих нитрилов под действием хлорной сурьмы и хлорного олова. Из сказанного следует, что механизм реакции роста цепи не изменяется, поэтому нами использовано соответствующее уравнение состава сополимера [2]

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + c + (1 + c) r_1 S$$

$r_1 = k_{11}/k_{12}$; $c = k'_{21}/k_{21}$; $S = [M_1]/[M_2]$; мономер M_2 — нитрил и графическим методом определены константы сополимеризации (табл.).

Из приведенных в таблице данных следует, что в случаях ХАцН и ТХАцН в зависимости от катализатора (хлористый цинк, хлорное олово) константы сополимеризации мало изменяются. В случае АцН наблюдаются некоторые различия в зависимости от катализатора и температуры.

Необходимо указать на то, что при сополимеризации АцН с ЭХГ скорость реакции очень низкая (в течение 5—12 дней выход не превышает 3—4%), в ходе реакции часть катализатора остается нерастворенной и воспроизводимость полученных данных нехорошая. В присутствии хлористого ацетила в качестве сокатализатора картина мало

изменяется. В случае других нитрилов скорость реакции больше, а при 35° вышеуказанные выходы (3—4%) достигаются в течение 2,5—7 час. в зависимости от состава смеси мономеров. Во всех случаях с увеличением количества нитрила выход уменьшается [1—3].

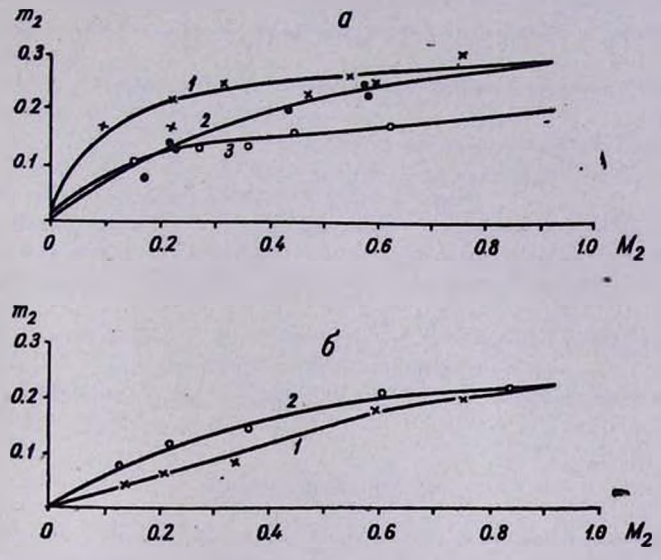


Рис. Зависимость состава сополимера (m_2 — мольные доли нитрила в сополимере) от состава смеси мономеров (M_2 — мольные доли нитрила в смеси мономеров) при сополимеризации ЭХГ с: а) ацетонитрилом при 0° без сокатализатора (1) и с сокатализатором (хлористый ацетил) (2) и при 35° (3); б) с ХАцН (1), ТХАцН (2) под действием 1 мол. % хлористого цинка.

Таблица

Константы сополимеризации нитрилов с ЭХГ под действием хлористого цинка (1 мол. % от использованных мономеров в массе)

RCN, R	Температура, °C	Катализатор			
		$ZnCl_2$		$SnCl_4$ [1]	
		c	r_1	c	r_1
CH_3*	0	1,5	0,11	—	—
CH_3	0	1,2	0,50	2,45	0,15
CH_3	35	3,0	0,18	—	—
CH_3	70	2,3	0,08 [3]	—	—
$ClCH_2$	0	2,0	1,10	2,0	0,83
$ClCH_2$	70	0,8	0,21 [2]	1,5	0,84
Cl_3C	0	2,4	0,34	2,3	0,60

* Сокатализатор $CH_3C(=O)Cl$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Г. Алавердян,* Арм. хим. ж. 26, 681 (1973).
2. *А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян,* Высокомол. соед., А9, 114 (1967).
3. *А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Р. М. Бегинян,* Высокомол. соед., 8, 1326 (1966).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Սարգսյան Է. Գ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Պրոպիլենի փոքր քանակով ավելցուկի ազդեցությունը մրջնալդեհիդի օքսիդացման կինետիկայի վրա* 619

Սանակյան Մ. Վ., Կոժեմյաչենկո Լ. Ի., Գևորգյան Ս. Ս. — *Փորձի պլանավորումը լուծիչների բազմակոմպոնենտ սիստեմի օպտիմալ բաղադրության ընտրության դեպքում* 624

Ոսկուհանյան Է. Ռ., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Բենզիլամին—բենզոիլպերօքսիդ ռեակցիայի կինետիկան բենզոլ լուծիչներում* 629

Գրիգորյան Ս. Կ., Բեյլերյան Ն. Մ. — *Փոփոխական վալենտականության մետաղների կատիոնների ազդեցությունը ջրային լուծույթում ամիններն հետ հիդրոպերօքսիդների ռեակցիաների կինետիկայի վրա* 634

Ավոյան Ռ. Ս., Մուշեղյան Ա. Վ., Դադիվանյան Ա. Կ., Սարգսյան Է. Վ., Շիրոյան Ց. Ռ. — *Լակոնների, լակտամների և ինդոլոխինոլիզիննների ածանցյալների ինֆրակարմիր դիքրոիզմը՝ կոմպոզոշված պոլիիզոբուտիլենի նմուշներում* 639

Դինգչյան Հ. Է., Խաճուկաևա Ն. Ս., Վարդանյան Ռ. Լ. — *Ազատ ռադիկալների գոյացումը* $RH + O_2$ *սիստեմում. I. Ինհիբիտորների էլեկտրոնատարողունակության ազդեցությունը* 644

Երիցյան Մ. Լ., Սուֆարյան Է. Գ., Ավագյան Ս. Ն. — *Դիալիլիդոցիանուրատի խեժացատյին կոմպլեքսները* 651

Օրգանական քիմիա

Շահնազարյան Գ. Մ., Սահակյան Լ. Ա. — *Մոլեկուլային վերախմբավորումներ. XX. Կառուցվածքային գործոնների ազդեցությունը ճեմ-գիքլոբվինիլային միացությունների և պերքացախաթթվի փոխազդեցության ռեակցիայի վրա* 655

Բաղդասարյան Հ. Բ., Հայրիյան Լ. Շ., Ինճիկյան Մ. Հ. — *Դիքլորբենզոլների փոխազդեցությունը տետրա-ն-բուտիլդիբորանի հետ* 661

Մնջոյան Հ. Լ., Ավետիսյան Ս. Ա., Ազարյան Լ. Վ., Հակոբյան Ն. Ե. — *Բիցիկլին կարբոնաթթուների ածանցյալներ. XLIV. α-Ալկօքսիֆենիլցուտարիմիդներ* 669

Ղազարյան Հ. Ց., Միսարյան Ս. Օ., Գրիգորյան Է. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *N-Բենզիլալդիմինների ալկիլումը ստիրոլով* 674

Մալխասյան Ա. Ց., Ջանջուղյան Ժ. Լ., Մարգարյան Շ. Ա., Եգոյան Ա. Փ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *Որոշ CH-թթուների ալկիլումը ստիրոլով* 680

Գևորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ս., Ղազարյան Փ. Ի., Թոքմաջյան Գ. Գ. — *4-Մեթիլտետրահիդրոպիրանիլային կարբկատիոնների ցուցաբերած ստերեոսելեկտիվությունը կայունանալիս* 685

Կարճ հաղորդումներ

Սգանյան Ա. Գ. — *Մետաղական պալիումի էլեկտրոքիմիական անջատումը մաքուր նատրիումի, կալիումի և կալիում-նատրիում ալյումինատային լուծույթներից* 691

Գևորգյան Ա. Ա., Թոքմաջյան Գ. Գ., Սահակյան Լ. Ա. — *2-Մեթիլ-2,4-բուտանդիոլի ռեակցիան նիտրիլների և ռոդանիդների հետ* 696

Դուրգարյան Ա. Ա., Առաքելյան Ռ. Ա. — *Ցինկի քլորիդի ազդեցության տակ նիտրիլների սոպոլիմերիզացիան էպիքլորհիդրինի հետ* 993

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

Саркисян Э. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б. — Влияние малых добавок пропилена на кинетику окисления формальдегида 619
Саакян М. В., Кожемяченко Л. И., Геворкян С. С. — О выборе оптимального растворителя для клеев на основе наиритового каучука 924
Саруханян Э. Р., Бейлерян Н. М. — Кинетика реакции перекиси бензоила с бензиламином в бинарных растворителях 629
Григорян С. К., Бейлерян Н. М. — Влияние ионов металлов переменной валентности на кинетику реакций гидроперекисей с аминами в водной среде 634
Авоян Р. С., Мушегян А. В., Дадиванян А. К., Саркисян Э. В., Широян Ф. Р. — ИК дихроизм лактонов, лактамов и производных индолохинолизидина в ориентированной полиизобутиленовой матрице 639
Дингчян Г. Э., Ханукаева Н. С., Варданян Р. Л. — Образование свободных радикалов в системе RH + O_2. I. Холестерилпеларгонат 644
Ерицян М. Л., Сафарян Э. П., Авакян С. Н. — Хелатные диаллилизоциануратные комплексы 651

Органическая химия

Шахназарян Г. М., Саакян Л. А. — Молекулярные перегруппировки. XX. Влияние структурных факторов на реакции *гем*-дихлорвинниловых соединений с надуксусной кислотой 655
Богдасарян Г. Б., Айрян Л. Ш., Инджикян М. Г. — Взаимодействие дихлорэфиров с тетра-*н*-бутилдибораном 661
Мнджоян О. Л., Аветисян С. А., Азарян Л. В., Акопян Н. Е. — Производные двухосновных карбоновых кислот. XLIV. α-Алкоксифенилглутаримиды 669
Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Григорян Э. А., Мартиросян Г. Т. — Алкилирование N-бензилальдиминов стиролом 674
Малхасян А. Ц., Джанджулян Ж. Л., Маркарян Ш. А., Енгоян А. П., Мартиросян Г. Т. — Алкилирование некоторых CH-кислот стиролом 680
Геворкян А. А., Аракелян А. С., Казарян П. И., Токмаджян Г. Г. — Стереоселективность при стабилизации 4-метилтетрагидропиранильных карбкатионов 685

Краткие сообщения

Еганян А. Г. — Электрохимическое извлечение металлического галлия из натриевых, калиевых и смешанных калий-натрии алюминатных растворов. VII. 691
Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г., Саакян Л. А. — Реакция 2-метилбутандиола-2,4 с нитрилами и роданидами 693
Дургарян А. А., Аракелян Р. А. — Сополимеризация нитрилов с эпихлоргидрином под действием хлористого цинка 696

CONTENTS

General and Physical Chemistry

Sarkissian E. G., Vardanian I. A., Nalbandian A. B. — The Influence of the Addition of Small Amounts of Propylene on the Kinetics of Formaldehyde Oxidation 619

Sahakian M. V., Kozhemiachenko L. I., Guevorkian S. S. — Experiment Planning in Selecting an Optimal Composition in a Multicomponent Solvent System 624

Saroukhanian E. R., Beylerian N. M. — The Kinetics of the Benzoyl Peroxide—Benzylamine Reaction in Binary Solvents 629

Grigorian S. K., Beylerian N. M. — The Influence of Transition Metal Ions on Cumene Hydroperoxide—Amine Reactions in Aqueous Solutions 634

Avoyan R. S., Musheghian A. V., Dadivanian A. K., Sarkissian E. V., Shiroyan F. R. — Infrared Dichroism of Lactones, Lactams and Indoquinolizidine Indolo Derivatives in Oriented Polyisobutylene Samples 639

Dingchian H. E., Khanukaeva N. S., Vardanian R. L. — Free Radical Generation in RH + O_2 System. I. Cholesterylpelargonate 644

Yeritsian M. L., Safarian E. P., Avakian S. N. — Chelate Complexes of Diallylizocyanurate 651

Organic Chemistry

Shahnazarian G. M., Sahakian L. A. — Molecular Rearrangements. XX. The Influence of Structural Factors Upon the Reaction Between *hem*-Dichlorovinyl Compounds and Peracetic Acid 655

Baghdassarian H. B., Hayrian A. Sh., Injikian M. H. — Interaction of Dichloroethers with Tetra-*n*-butyl Diborane 661

Mnjoyan H. L., Avetissian S. A., Azarian L. V., Hakopian N. E. — Derivatives of Dicarboxylic Acids. XLIV. α-Alkoxyphenylglutarimides 669

Kazarian H. Ts., Missarian S. O., Grigorian E. A., Martirossian G. T. — Alkylation of N-Benzylaldimines with Styrene 674

Malkhassian A. Ts., Janjulian Zh. L., Markarian Sh. A., Engoyan A. P., Martirossian G. T. — Alkylation of Some CH-Acids with Styrene 680

Guevorkian A. A., Arakelian A. S., Kazarian P. I., Tokmajian G. G. — Stereoselectivity of 4-Methyltetrahydropyranyl-4 Carbcations During Stabilization 685

Short Communications

Eghanian A. G. — Electrochemical Recovery of Metalic Gallium from Pure Sodium, Potassium and Mixed Potassium—Sodiumaluminate Solutions 691

Guevorkian A. A., Tokmajian G. G., Sahakian L. A. — Reaction of 2-Methylbutanediol-2,4 with Nitriles and Thiocyanates 693

Dourgarian H. H., Arakelian R. A. — Copolymerization of Nitriles with Epichlorohydrin under the Action of Zinc Chloride 696