

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿՆԵ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основан в 1947 г.
Выходит 12 раз в год

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Բառայան, Մ. Հ. Ինճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանբաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Ղանիկյան (պատ. ջարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадамян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, 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)

Խմբագրութան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Мкрян Т. Г., Арутюнян С. А., Саркисян Э. Н.</i> — Изучение газофазной реакции атомарного кислорода с тетрафтордибромэтаном	377
<i>Дургарян А. А., Григорян А. С., Терлемезян Ж. Н.</i> — Влияние заместителей на реакционную способность функциональной группы при сополимеризации замещенных бензальдегидов со стиролом	381
<i>Мхитарян С. Л., Бейлерян Н. М.</i> — Аминоспирты — передатчики цепи при полимеризации винилацетата в массе	388

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Овчян В. Н., Восканян С. С., Данильянц Э. С., Аванесова Л. М.</i> — Особенности влияния двуокиси кремния на электрохимическое поведение углеродистой стали в концентрированном растворе едкого натра	393
<i>Сафарян М. А., Геворкян С. Э.</i> — Удаление CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов. I. Исследование зависимости удаления ионов от различных факторов	399
<i>Сафарян М. А., Геворкян С. Э.</i> — Удаление CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов. II. Метод удаления CO_3^{2-} -иона из цикла	404

Органическая химия

<i>Григорян Р. Т., Заикин В. Г., Татевосян К. А., Куроян Р. А., Саакова К. Э.</i> — Масс-спектрометрическое исследование 2-алкилзамещенных 4-амино-4-формилтетрагидропиранов	408
<i>Залинян М. Г., Арутюнян В. С., Дангян М. Т.</i> — Фрагментация некоторых кетозэфиров при восстановлении изопропилатом алюминия	412
<i>Саргсян М. С., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XLVIII. Бутатриен-ениновая перегруппировка непредельных галогенидов. Новый вид галлотропии	416
<i>Арутюнян В. С., Залинян М. Г., Дангян М. Т.</i> — Эфиры некоторых кетокислот	421
<i>Маркарян Э. А., Авакян А. С.</i> — Производные ариалкиламинов. XII. Синтез 4,4-дифенил-3-метил-2-бутиламинов	424
<i>Геворкян А. А., Косян С. М., Гезалян Дж. И.</i> — Синтез аллилкарбинолов на основе 4-метилдигидро-2H-пирана и некоторые вопросы стереохимии раскрытия дигидропиранового цикла хлористым ацетилом	430
<i>Ирадян М. А., Ирадян Н. С., Аветян Ш. А.</i> — Производные имидазола. XI. Бромирование замещенных 1-бензил-4-нитроимидазолов	435
<i>Маткишян А. А., Акопян С. В.</i> — Получение полиазофенилов	441

Краткие сообщения

<i>Мирзоян Р. Г., Мелик-Оганджян Р. Г.</i> — Масс-спектрометрическое определение изомерных алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов	446
<i>Матевосян Р. О., Донских И. Б., Донских О. Б., Мананников Б. П.</i> — Изучение свойств полиморфных модификаций л-пикрилатолуидина в растворах	450
<i>Баданян Ш. О., Минасян Т. Т.</i> — Реакции непредельных соединений. XLIX. Синтез винилацетиленовых кетонов	452

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Mkrtchyan T. G., Harutyunyan S. A., Sarkisyan E. N.</i> —Investigation of Gas Phase Reaction of Atomic Oxygen with $C_2F_4Br_2$	377
<i>Durgarian A. H., Grigorian A. S., Terlemezian Zh. N.</i> —The Influence of Substituents on the Reactivity of Functional Groups and on the Copolymerization Reaction of Benzaldehydes with Styrene	381
<i>Mkhitarian S. L., Beylerian N. M.</i> —Aminoalcohols as Chain Transferring Agents in Vinylacetate Bulk Polymerization	388

Inorganic and Analytical Chemistry

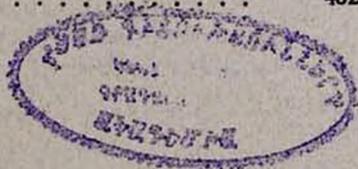
<i>Ovchian V. N., Voskanyan S. S., Danillants E. S., Avanesova L. M.</i> —The Influence of Silicon Dioxide on the Electrochemical Behaviour of Carbon Steel in Concentrated Solutions of Sodium Hydroxide	393
<i>Safarian M. A., Guevorkian S. Z.</i> —Removal of CO_3^{2-} -Ions from Alkali Silicate Solutions. I. Study of CO_3^{2-} -Ion Removal Dependence on Various Factors	399
<i>Safarian M. A., Guevorkian S. Z.</i> —Removal of CO_3^{2-} -Ions from Alkali Silicate Solutions. II. A Method of CO_3^{2-} -Ion Removal from the Cycle	404

Organic Chemistry

<i>Grigorian R. T., Zalkin V. G., Tatevosyan K. A., Kuroyan R. A., Sahakova K. E.</i> —Mass-Spectrometric Studies of 2-Alkylsubstituted-4-amino-4-formyltetrahydropyrans	408
<i>Zallnian M. G., Harutyunyan V. S., Danghian M. T.</i> —Fragmentation of Some Ketoesters during Reduction with Aluminum Isopropylate	412
<i>Sargsian M. S., Badantan Sh. H.</i> —Reactions of Unsaturated Compounds. XLVIII. The Interaction of α -Halogenvinylpropargylic Ethers with Grignard Reagent. A New Type of Halotropy	416
<i>Harutyunyan V. S., Zallnian M. G., Danghian M. T.</i> —Esters of Some Ketoacids	421
<i>Markarian E. A., Avakian A. S.</i> —Derivatives of Arylalkylamines. XII. Synthesis of 4,4-Diphenyl-3-methyl-2-butylamines	424
<i>Guevorkian A. H., Kossian M. S., Gyezaltan J. I.</i> —Synthesis of Allyl Carbinols on the Basis of 4-Methylidihydro-2H-pyran and Some Problems of Stereochemistry of Splitting of the Dihydropyran Ring by Acetyl Chloride	430
<i>Iradian M. A., Iradian N. S., Avetian Sh. A.</i> —Imidazole Derivatives. XI. Bromination of Substituted 1-Benzyl-4-nitro and 1-Benzyl-2-methyl-4-nitroimidazoles	435
<i>Matnitshtan H. A., Hakopian S. V.</i> —Preparation of Polyazophenylenes	441

Short Communications

<i>Mirzoyan R. G., Melik-Ohanjanyan R. G.</i> —Mass Spectrometric Determination of Isomeric Alkoxybenzylsubstituted Dichloropyrimidines	446
<i>Matevosyan R. H., Donskikh I. B., Donskikh O. B., Manannikov B. P.</i> —Investigation of the Properties of <i>p</i> -Picryltoluidine Polymorphic Modifications in Solutions	450
<i>Badanian Sh. H., Minassian T. T.</i> —Reaction of Unsaturated Compounds. XLIX. Synthesis of Vinylacetylene Ketones	452



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.2±547.261

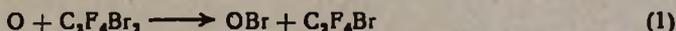
ИЗУЧЕНИЕ ГАЗОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА
 С ТЕТРАФТОРДИБРОМЭТАНОМ

Т. Г. МКРЯН, С. А. АРУТЮНЯН и Э. Н. САРКИСЯН

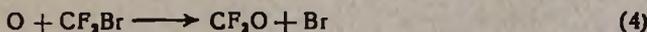
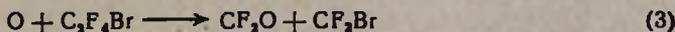
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 XII 1977

В струевых условиях, в температурном интервале 408—735°К методом ЭПР изучена реакция



Проведено хроматографическое разделение продуктов реакции с последующей масс-спектрометрической идентификацией отдельных компонентов. Исходя из этих данных предположено, что за (1) следуют быстрые реакции



С учетом этих реакций получено следующее выражение константы скорости реакции (1)

$$k_1 = (4,8 \pm 2,0) \cdot 10^{11} \exp(-5900 \pm 500/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 2.

В продолжение исследований элементарных реакций ингибиторов процессов горения с различными активными центрами в настоящей работе предпринято прямое количественное изучение реакции $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ с атомарным кислородом.

Ранее нами было показано [1], что аналогичная реакция с CF_3Br сравнительно медленная и может быть ответственной за ингибирование лишь в пламенах, очень бедных горючим, и при температурах выше 1000°К.

В литературе практически нет данных относительно реакции $\text{O} + \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4\text{Br} + \text{OBr}$ (1). Однако исходя из наших результатов по относительной реакционной способности CF_3Br и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ с атомами

И [2] можно было предположить, что реакция (1) окажется быстрее реакции $O + CF_3Br$.

Использованная в работе методика подробно описана ранее [1,2]. Измерения проводились на струевой вакуумной установке с автоматическим поддержанием потоков заданных смесей. Температурный интервал измерений 408—735°K, линейные скорости струи составляли 5,6—21 м/сек, давление в реакторе 1,4—2,6 тор, t контакта $9 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-2}$ сек.

В связи с относительно малыми временами контакта возникает вопрос о соотношении времен смешивания реагентов (гомогенизация системы) и протекания реакции. Если максимальное время смешивания определить как время поперечной диффузии атомов O от центра реакционной трубки до ее стенки, то окажется, что $\frac{t_{\text{смеш.}}}{t_{\text{реак.}}} = 8 \cdot 10^{-2} \ll 1$.

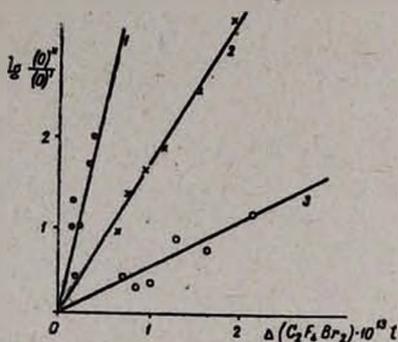


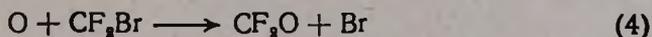
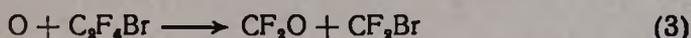
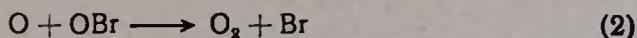
Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{[O]''}{[O]'}$ от $\Delta(C_2F_4Br_2)t$ при температурах (°K): 1 — 735; 2 — 541; 3 — 517.

Таким образом, в условиях наших экспериментов гомогенизация системы происходит намного быстрее, чем прохождение системы через зону реакции. Для обеспечения протекания реакции по псевдопервому порядку эксперименты проводились при значительном избыточном содержании $C_2F_4Br_2$. Как и ранее [1,2], расчет константы скорости для данной температуры проводился по выражению

$$\ln \frac{[O]''}{[O]'} = bk_1 [(C_2F_4Br_2)^I - (C_2F_4Br_2)^{II}] \cdot t$$

На рис. 1 приведены зависимости $\ln \frac{[O]''}{[O]'}$ от $\Delta(C_2F_4Br_2)t$ для нескольких температур, из которых определялись произведения bk при разных температурах. Для определения стехиометрического коэффициента b , показывающего число расходуемых атомов O на каждую молекулу $C_2F_4Br_2$, был проведен анализ продуктов реакции. Замороженные за реакционной зоной продукты после размораживания хроматографически разделялись на колонке длиной 2 м, заполненной лоукилом, нанесенным на хроматон N. Отдельные компоненты идентифицировались масс-спектрометрически. Обнаружены массы 66 (CF_2O), 80 (Br), 260 ($C_2F_4Br_2$),

что свидетельствует о том, что за реакцией (1) следуют быстрые реакции



Атомы брома в дальнейшем рекомбинируют с образованием Br_2 . В продуктах реакции C_2F_4 не обнаружен. Предположение о частичном протекании реакции (3a) основано на заметном обесцвечивании конденсата после размораживания вследствие реакции $\text{C}_2\text{F}_4 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$. На основании этой схемы коэффициент b принят равным 4. В таблице приведены значения k_1 для различных температур.

Таблица

$T, ^\circ\text{K}$	$k \cdot 10^{14},$ $\text{см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
735	11,5 + 2,2
663	6,7 + 1,0
648	4,5 + 0,6
541	4,3 + 0,5
536	3,5 + 0,4
517	1,5 + 0,3
441	1,5 + 0,4
429	0,87 + 0,2
408	0,34 + 0,15

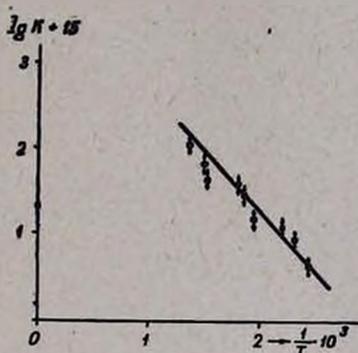
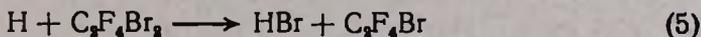


Рис. 2. Зависимость $\lg k$ от $\frac{1}{T}$.

На рис. 2 эти данные представлены в аррениусовских координатах. Рассчитанное по методу наименьших квадратов выражение для константы скорости реакции (1) с учетом $b=4$ имеет вид

$$k_1 = (1,8 + 2,0) \cdot 10^{13} \exp(-5900 + 500/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Для реакции



нами было получено выражение

$$k_5 = (2,1 + 1,2) 10^{13} \exp(-3000 + 400/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

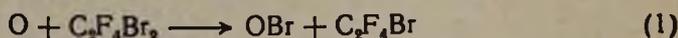
Сравнение этих двух выражений показывает, что в пламенах, развивающихся через атомы H и O , ингибирующее действие $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ обусловлено скорее реакцией (5), нежели (1).

Авторы выражают свою признательность Р. Т. Малхасяну за помощь в масс-спектрометрической идентификации продуктов.

ԱՏՈՄԱՐ ԹԹՎԱՆԵՒ ԳԱԶԱՑԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՏԵՏՐԱՖՅԱՆՈՐԳԻՐՈՄՄԷԹԱՆԻ ՀԵՏ

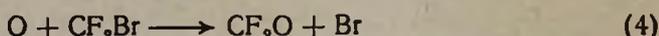
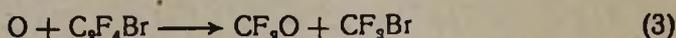
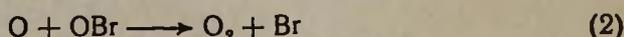
Տ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և է. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Շիթային պայմաններում 1,4—2,6 տոր ճնշումների տակ էՊՌ մեթոդով ուսումնասիրված է



ռեակցիան:

Կատարված է ռեակցիայի պրոդուկտների քրոմատոգրաֆիկ բաժանում: Առանձին կոմպոնենտները իզենտիֆիկացվել են մասս-սպեկտրոմետրիկ եղանակով: Ելնելով այդ տվյալներից ենթադրվում է, որ (1) ռեակցիային հետևելով են հետևյալ արագ ռեակցիաները՝



408—735°K շերմաստիճանային տիրույթում ռեակցիայի արագության հաստատունի համար ստացվել է հետևյալ արտահայտությունը՝

$$k_1 = (4,8 \pm 2,0) \cdot 10^{12} \exp(-5900 \pm 500/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

INVESTIGATION OF GAS PHASE REACTION OF ATOMIC
OXYGEN WITH $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$

T. G. MKRIAN, S. A. HARUTYUNIAN and E. N. SARKISSIAN

The reaction $\text{O} + \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2 \longrightarrow \text{OBr} + \text{C}_2\text{F}_4\text{Br}$ (1) was investigated in a flow system by an ESR method. The rate constant was measured in the temperature interval of 408—735°K from the expression

$$k = (4,8 \pm 2,0) \cdot 10^{12} \exp(-5900 \pm 500/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

The reaction products were separated chromatographically and all components were identified mass-spectrometrically.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Г. Мкрян, С. А. Чобанян, Э. Н. Саркисян, А. Н. Баратов, Арм. хим. ж., 31, 72 (1978).
2. К. А. Абрамян, Э. Н. Саркисян, А. Н. Баратов, В. В. Азатян, А. Д. Петрова, Проблемы горения и тушения пожаров, Материалы IV Всесоюз. научно-практ. конференции, М., 1976, стр. 71.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППЫ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ СО СТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, А. С. ГРИГОРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 III 1976

Исследованы зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации *m*-нитро-, *m*-хлор-, *m*-метоксибензальдегидов (БА) со стиролом под действием эфирата фтористого бора (ЭФБ) и хлорной сурьмы и влияние нитробензола и хлорбензола на состав сополимера как растворителей.

Полученные данные приводят к заключению, что заместители влияют не только на реакционную способность альдегидной группы, но и на состав сополимера путем межмолекулярного взаимодействия.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 17.

Обычно рассматривается внутримолекулярное влияние заместителя на реакционную способность функциональной группы [1—3], которое учитывается с помощью констант в нелинейных корреляционных уравнениях типа Гаммета [3—5]. Однако почти не учитывается межмолекулярное влияние заместителя на реакцию, следовательно, и на эффективную реакционную способность функциональной группы аналогично соединениям, которые содержат заместитель без функциональной группы; взаимодействие заместителя с другими реагирующими молекулами, с активным комплексом, а также его влияние на физико-химическую характеристику среды.

Данные, приведенные в настоящей статье, показывают необходимость учета указанного взаимодействия. Необходимо отметить, что при исследовании влияния заместителей на химический сдвиг функциональной группы методами ЯМР спектроскопии в жидком состоянии с целью исключения межмолекулярного взаимодействия обычно или используются очень разбавленные растворы, или данные экстраполируются к нулевой концентрации исследованного соединения [6,7]. Однако межмолекулярное взаимодействие невозможно исключить при исследовании химических реакций, в частности при исследовании влияния заместителей на относительную активность мономеров, в особенности при ионной сополимеризации. Нужно иметь в виду, что при разбавлении взамен межмолекулярного взаимодействия появляется влияние растворителя.

Тагами и Асо [8] впервые исследовали влияние заместителей на относительную активность БА при сополимеризации со стиролом при 0°

в присутствии ЭФБ. Они нашли прямолинейную зависимость между $\lg 1/r_1$ и $-P^{K_{\text{вн}}}$ альдегида. К сожалению, за исключением двух пар мономеров константы определены по данным сополимеризации только одного состава исходной смеси.

Нами исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации *m*-нитро- (*m*-НБА), *m*-метокси- (*m*-МОБА) и *m*-хлорбензальдегидов (*m*-ХБА) (M_2) со стиролом под действием ЭФБ при 50° в массе и с *m*-НБА под действием хлорной сурьмы при 22 и 50° [9]. Составы сополимеров определены элементным анализом сополимеров и методом ИКС в случае *m*-ХБА. Спектроскопический анализ проведен по методу внутреннего стандарта аналогично определению состава сополимера БА со стиролом [10].

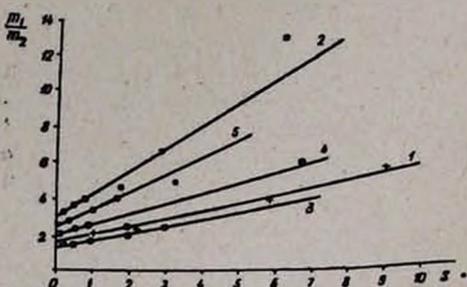


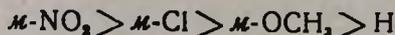
Рис. 1. Зависимость отношения молей стирола к молям замещенного бензальдегида (m_1/m_2) в сополимере от их отношения в смеси мономеров (s) при сополимеризации: 1 — бензальдегида, 2 — *m*-нитро-, 3 — *m*-хлор-, 4 — *m*-метоксибензальдегидов в массе под действием ЭФБ и 5 — *m*-нитробензальдегида при 50° под действием SbCl_5 .

Как видно из данных рис. 1, имеется прямолинейная зависимость между отношениями концентраций стирола и замещенного БА в сополимере ($[m_1]/[m_2]$) и в смеси мономеров ($[M_1]/[M_2] = s$). Относительные активности определяются отрезком А, отсекаемым от оси ординат, и тангенсом угла наклона прямой (В) (табл.)

Согласно данным таблицы, заместители по своему влиянию на значения А и В располагаются в следующий ряд:



а согласно константам (σ , σ^{OD} , σ^+ , σ^R) линейных корреляционных уравнений, — в следующем порядке [4]:



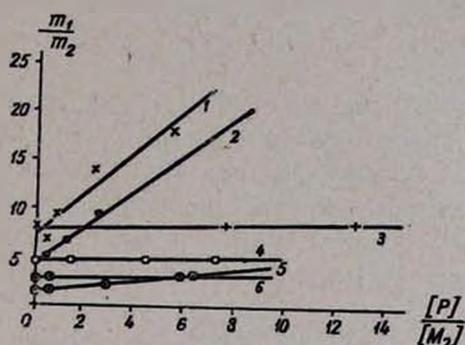
Таким образом, значения А и В не коррелируются со значением констант корреляционных уравнений.

Известно, что некоторые растворители (например, нитробензол) при 50° очень сильно влияют на состав сополимера БА со стиролом [11]. Исходя из этого отсутствие корреляций можно было объяснить тем, что заместители в молекуле БА влияют на реакционную способность не только внутримолекулярно, но и аналогично растворителям, содержащим такие же заместители.

С целью определения отмеченного влияния таких заместителей исследована сополимеризация стирола с *m*-НБА в нитробензоле и хлорбензоле и с *m*-ХБА в хлорбензоле (рис. 2).

Для сополимеризации *m*-МОБА в анизоле вследствие резкого понижения скорости реакции соответствующих данных не удалось получить.

Рис. 2. Зависимость отношения молей стирола к молям замещенного бензальдегида (m_1/m_2) в сополимере от отношения молей растворителя к молям замещенного бензальдегида в реакционной смеси при постоянном соотношении мономеров в их смеси и $t = 50^\circ$ при сополимеризации нитробензальдегида в нитробензоле: 1 — $s=0,2$, 2 — $s=0,4$; в хлорбензоле: 3 — $s=0,2$, 4 — $s=0,4$; *m*-хлорбензальдегид в хлорбензоле: 5 — $s=0,2$, 6 — $s=0,4$.



Из рис. 2 следует, что, как и в случае сополимеризации БА со стиролом в растворе, имеется прямолинейная зависимость между $[m_1]/[m_2]$ и отношением концентраций растворителя и мономера M_2 ($[P]/[M_2]$) при $s = \text{const}$. Тангенс угла наклона этих прямых (D) показывает интенсивность влияния растворителя на состав сополимера.

Таблица

Константы сополимеризации стирола с альдегидами (M_2) в массе (A и B) и растворителях (D) под действием ЭФБ и SbCl_5 при 50 и 22°

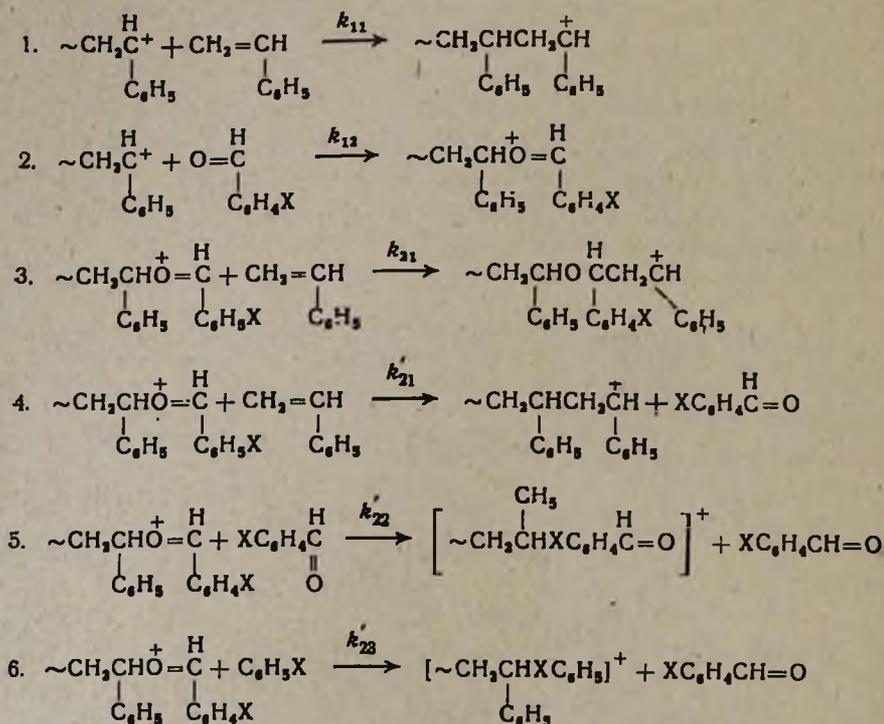
Мономеры	Катализатор	Температура, $^\circ\text{C}$	Растворитель	A	c_1	B	r_1	D	c_1'
БА	ЭФБ	50	—	1,5	0,5* 0,04**	0,41	0,27* 0,40**	—	—
.	.	50	нитробензол	—	—	—	—	1,60	5,9* 4,00**
.	.	50	бензол	—	—	—	—	0,46	1,70* 1,15**
<i>m</i> -НБА	.	50	—	3,0	0,00	1,30	1,30	—	—
.	SbCl_5	50	—	2,7	—	1,00	—	—	—
.	ЭФБ	50	нитробензол	—	—	—	—	2,00	1,54
.	.	50	хлорбензол	—	—	—	—	0,00	0,00
<i>m</i> -ХБА	.	50	—	1,3	0,14	0,40	0,35	—	—
<i>m</i> -МОБА	.	50	хлорбензол	—	—	—	—	0,16	0,46
.	.	50	—	2,0	—	0,60	—	—	—
<i>m</i> -НБА	SbCl_5	22 ± 2	—	1,6	—	0,90	—	—	—
.	ЭФБ	22 ± 2	нитробензол	—	—	—	—	0,50	—

* Рассчитаны с учетом того, что бензольное кольцо БА не замещает бензальдегидную единицу.

** Рассчитаны при условии, что бензольное кольцо замещает БА единицу и константа реакции замещения равна константе реакции замещения бензола.

Нитробензол очень сильно уменьшает количество *m*-НБА в сополимере. В связи с тем, что бензол [11] и хлорбензол мало влияют на состав сополимера по сравнению с нитробензолом, полученные данные свидетельствуют о влиянии нитрогруппы. Следовательно, нитрогруппа *m*-НБА также может влиять на состав сополимера аналогично нитробензолу.

В предыдущих работах по сополимеризации БА со стиролом [10] и по влиянию растворителей на сополимеризацию [11] полученные данные объяснялись реакцией замещения концевых альдегидных единиц активного центра стиролом или растворителем. Если заместитель в БА может участвовать в актах замещения, то реакции роста цепи можно выразить следующей схемой:



Обозначим через m_1 активные центры, содержащие в качестве концевых мономерных единиц стирол, а также активные центры, полученные по реакциям 5 и 6 (такое обозначение означает не то, что активные центры, полученные вследствие реакций 5 и 6, идентичны с активными центрами, полученными вследствие реакций 1,3,4, а то, что отношения констант скоростей всех перечисленных активных центров с альдегидом и стиролом приблизительно равны [11]), через m_2 —альдегидные активные центры, M_1 —стирол, M_2 —альдегид и P —растворитель.

Принимая, что скорость расхода мономеров на другие реакции очень мала по сравнению со скоростью их расхода на реакции вышеприведенной схемы, можем написать

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (k_{11}[m_1] + k_{21}[m_2] + k'_{21}[m_2])}{k_{12}[m_1][M_2] - (k_{21}[m_2][M_1] + k_{22}[m_2][M_2] + k'_{23}[m_2][P])} \quad (1)$$

При квазистационарности активных центров

$$k_{21}[m_2][M_1] + k'_{21}[m_2][M_2] + k_{22}[m_2][M_2] + k'_{23}[m_2][P] = k_{12}[m_1][M_2] \quad (2)$$

и на основании этих уравнений получим уравнение состава сополимера

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + c_1 + r_1 c'_1 + r_1(1 + c_1)s + r_1 c'_1 s_1 \quad (3)$$

где

$$c_1 = \frac{k_{21}}{k_{12}}; \quad c'_1 = \frac{k'_{21}}{k_{12}}; \quad c'_1 = \frac{k'_{23}}{k_{12}}; \quad s = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad s_1 = \frac{[P]}{[M_2]}$$

Как видно из уравнения (3), при $s_1 = 0$ s имеет прямолинейную зависимость от $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} \approx \frac{[m_1]}{[m_2]}$ (при малых глубинах превращения), что и наблюдалось нами (рис. 1), следовательно, $A = 1 + c_1 + r_1 c'_1$, а $B = r_1(1 + c_1)$, а при $s = \text{const}$ s_1 прямолинейно зависит от $\frac{[m_1]}{[m_2]}$ (рис. 2), следовательно, $D = r_1 c'_1$.

Как видно, по имеющимся данным невозможно определить отдельные константы уравнения. Это можно сделать лишь в качестве грубого приближения, принимая, $c'_1 = c_1$. Несмотря на то, что в последнем случае не учитывается влияние альдегидной группы на реакционную способность заместителя, дальнейшее рассмотрение показывает, что таким методом полуколичественно можно разделить внутри- и межмолекулярное влияния заместителей на реакцию. Если

$$c'_1 = c_1, \text{ то } c_1 = A - D - 1; \quad r_1 = \frac{B}{1 + c_1} \text{ и } c'_1 = \frac{D}{r_1}$$

На основе экспериментальных данных рассчитаны значения констант c_1 , r_1 , c'_1 (табл.). Как видим, после учета межмолекулярного влияния заместителей на состав сополимера они располагаются симбатно значениям констант многих корреляционных уравнений.

Данные таблицы показывают, что введение электроотрицательных заместителей (NO_2 , Cl) в *мета*-положение бензальдегида уменьшает константу c_1 . Интересно отметить, что такая же закономерность наблюдается при сополимеризации эпихлоргидрина с нитрилами [14]. Это объясняется увеличением константы скорости реакции присоединения стирола к альдегидному активному центру благодаря увеличению электрофильности углерода карбониевого активного центра под влиянием электроотрицательного заместителя. Как и следовало ожидать, константа r_1 увеличивается в ряду БА, *м*-ХБА, *м*-НБА.

В случае сополимеризации БА рассчитаны два значения констант c_1 и r_1 . В первом случае допускается, что бензольное кольцо БА не участвует в реакции замещения ввиду электроотрицательности заместителя, во втором—что бензольное кольцо влияет на состав сополимера так же, как и сам бензол. На наш взгляд, при первом допущении полученные значения ближе к истинным. Из приведенных фактов следует, что, действительно, в основном *m*-НБА сильно влияет на состав сополимера путем межмолекулярного взаимодействия аналогично растворителю. Следовательно, в случае сополимеризации других пар мономеров такое влияние необходимо учитывать. Как известно, нитрогруппа в качестве заместителя у мономера выпадает из линейных корреляций [12, 13] и нитросоединения сильно влияют на состав сополимера в качестве растворителя.

Экспериментальная часть

Методики проведения опыта и очистки стирола, нитробензола, ЭФБ и пятихлористой сурьмы были описаны ранее [10]. *m*-НБА получен из БА [15], перекристаллизован из бензольного раствора и высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Т. пл. 59° . *m*-ХБА получен из *m*-НБА [16], высушен над безводным сульфатом кальция, перегнан дважды в вакууме в токе азота, собрана фракция при $72^\circ/3$ мм. *m*-МОБА получен из *m*-оксибензальдегида [17], высушен над безводным сульфатом кальция, перегнан дважды в токе азота и собрана фракция при $76^\circ/3$ мм. Хлорбензол промыт раствором едкого натра, холодной конц. серной кислотой, затем водой. После этого препарат высушен над хлористым кальцием и перегнан в токе азота над P_2O_5 при т. кип. $127^\circ/680$ мм.

ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ԽՄԲԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻԴ-ՍՏԻՐՈԼ ՀԱՄԱԳՈՒՄԵՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մ-նիտրո-, մ-քլոր- և մ-մեթօքսիբենզալդեհիդ-ստիրոլ զույգերի համապոլիմերացումը բորֆտորիդի եթերատի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ներկայությամբ մասսայում և նիտրոբենզոլի ու քլորբենզոլի միջավայրում:

Ցույց է տրված, որ արոմատիկ ալդեհիդների տեղակալիչները (մ-նիտրո-, մ-քլոր-, մ-մեթօքսի) ազդում են համապոլիմերի բաղադրության վրա ոչ միայն ներմուկեկոլային մեխանիզմով՝ փոխելով ալդեհիդային խմբերի ռեակցիոնունակությունը, այլև միջմուկեկոլային փոխազդեցությամբ՝ անալոգ լուծիչների ազդեցությանը:

THE INFLUENCE OF SUBSTITUENTS ON THE REACTIVITY OF FUNCTIONAL GROUPS AND ON THE COPOLYMERIZATION REACTION OF BENZALDEHYDES WITH STYRENE

A. H. DURGARIAN, A. S. GRIGORIAN and Zh. N. TERLEMEZIAN

The copolymerization of *m*-nitro, *m*-chloro and *m*-methoxybenzaldehyde-styrene couples in the presence of $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and SbCl_5 and in the medium of nitro and chlorobenzenes has been investigated. It has been concluded that the substituents in the aldehydes act upon the copolymer composition not only by an intermolecular mechanism, altering the reactivity of the aldehyde group, but also by an intermolecular interaction similar to that of solvents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Изд. «Мир», М., 1973.
2. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1965.
3. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. «Химия», 1967.
4. К. Д. Риче, У. Ф. Свджер, Современные проблемы физической органической химии, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 499.
5. Г. У. Тафт, Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, 1960, стр. 562.
6. R. W. Taft, G. B. Klungensmith, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3620 (1965).
7. R. C. Brownlee, S. K. Dayal, I. L. Lyle, R. W. Taft, J. Amer. Chem. Soc., 94, 7208 (1972).
8. S. Tagami, T. Azo, Kobunshi Kagaki, 27, 922 (1970).
9. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 28, 429 (1973).
10. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, З. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, Арм. хим. ж., 23, 119 (1970).
11. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, Высокотемп. соед., 8, 1755 (1971).
12. Р. Канделл (Плеш), Катионная полимеризация, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 481.
13. Соподимеризация, под ред. Д. Хема, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 248.
14. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокотемп. соед., 9А, 114 (1967).
15. Препаративная органическая химия, Изд. «Химия», 1964, стр. 231.
16. Синтез органических препаратов, т. 2, ИЛ, стр. 551.
17. R. N. Icke, C. E. Redemann, B. B. Wisegarver, G. A. Alles, Organic Synthesis. coll. vol. 3, 564 (1967).

АМИНОСПИРТЫ—ПЕРЕДАТЧИКИ ЦЕПИ ПРИ
 ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ

С. Л. МХИТАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 28 I 1977

Установлено, что триэтаноламин (ТЭА), этилдиэтаноламин (ЭДЭА) и диэтилэтаноламин (ДЭЭА) в количествах, не превышающих 10^{-2} м/л, влияют на среднюю степень полимеризации, увеличивая одновременно скорость полимеризации винилацетата (ВА), иницированной перекисью бензоила (ПБ) в массе. При конверсии не больше 10% самовыгибирование и самоускорение не наблюдаются.

Определены коэффициенты (C_x) передачи цепи перечисленными аминспиртами при 40, 45 и 50°. Зависимость C_x от температуры выражается уравнениями

$$C_{ТЭА} = 1,82 \cdot 10^3 \exp(-6000/RT)$$

$$C_{ЭДЭА} = 3,3 \cdot 10^4 \exp(-7600/RT)$$

$$C_{ДЭЭА} = 2 \cdot 10^5 \exp(-10000/RT)$$

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 6.

В предыдущих работах было установлено, что аминспирты (триэтаноламин, этилдиэтаноламин, диэтилэтаноламин) увеличивают скорость полимеризации винилацетата, иницированной перекисью бензоила, как в массе, так и в присутствии метанола [1—3]. Влияние аминспиртов обусловлено увеличением скорости гомолиза ПБ—основного компонента иницирующей системы. Показано также, что кинетика полимеризации винилацетата в присутствии упомянутых иницирующих систем отличается от кинетики «идеальной» полимеризации. Было высказано предположение, что аминспирт образует комплекс с растущим радикалом и тем самым влияет на константы элементарных актов роста и обрыва цепи.

Для определения способности этих же аминспиртов быть передатчиками цепи в настоящем сообщении изучено влияние некоторых аминспиртов на средний молекулярный вес поливинилацетата, синтезированного в присутствии различных количеств аминспиртов при 40, 50 и 55°. Во всех опытах основной компонент иницирующей системы—перекись бензоила. Измерения проводились dilatометрическим методом. Полимеризация доводилась до 10—12%. Для прекращения процесса реакцию массу вливали в холодный гексан. Средний молеку-

лярный вес определялся вискозиметрически в растворе ацетона. Методика проведения опытов описана в [1].

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние аминоспиртов на $\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$ при различных температурах
($[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ м/л)

$10^4 \cdot \frac{[A]_0}{[BA]_0}$ аминоспирт	t, °C											
	40				45				50			
	0	6,27	12,5	18,75	0	6,27	12,5	18,75	0	6,27	12,5	18,75
Триэтаноламин	5,85	4,86	4,79	4,66	4,30	4,05	3,90	3,80	4,04	3,87	3,70	3,57
Этилдигэтаноламин	5,85	4,80	4,67	4,48	4,30	4,00	3,80	3,63	4,04	3,67	3,59	3,39
Диэтилдигэтаноламин	5,85	4,42	4,60	4,42	4,30	3,90	3,65	3,36	4,04	3,65	3,30	3,00

На рис. 1 и 2 приведена зависимость \bar{P}^{-1} от $[A]_0/[BA]_0$. Из рисунков следует, что полученные нами данные удовлетворяют уравнению

$$\bar{P}_n^{-1} = \bar{P}_0^{-1} + C_A \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (1)$$

аналогичному уравнению Майо.

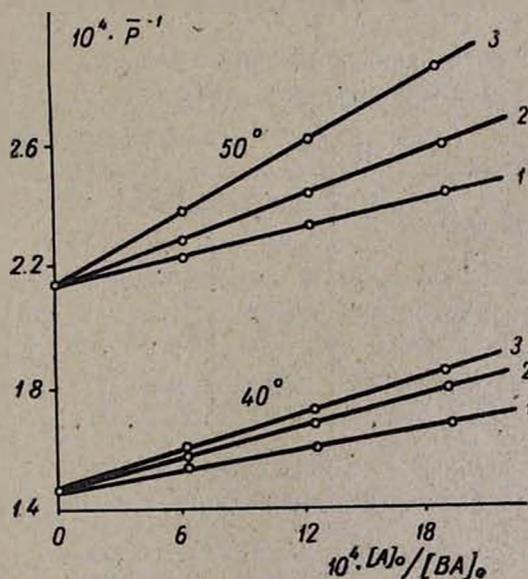


Рис. 1. Зависимость степени полимеризации винилацетата от отношения $[A]_0/[BA]_0$ при 40 и 50°C ($[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л): 1 — триэтаноламин, 2 — этилдигэтаноламин, 3 — диэтилдигэтаноламин.

Применимость этого уравнения к нашему случаю объясняется тем, что, согласно данным работы Синициной и Багдасарьяна [4], средняя степень

полимеризации винилацетата определяется не скоростью полимеризации (в работе [4] применялось фотоиницирование), а передачей цепи через молекулу винилацетата. Ввиду того, что, с одной стороны, скорость инициирования полимеризации винилацетата системами аминоспирт—ПБ ниже скорости инициирования путем фотоиницирования [5] и, с другой, наряду с мономером аминоспирт также передает цепь, применимость (1) обоснована.

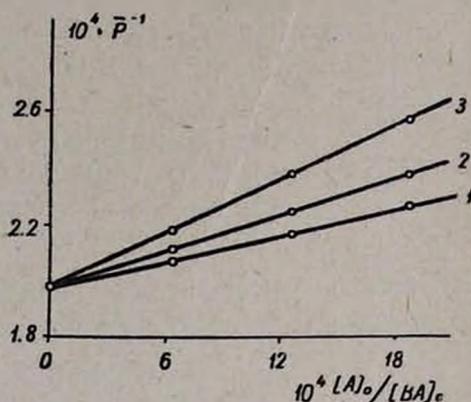


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации винилацетата от отношения $[A]_0/[BA]_0$ при 45°C ($[ПБ]_0 = 6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л). 1 — триэтаноламин, 2 — этилдиэтаноламин, 3 — диэтилэтаноламин.

Из рис. 1 и 2 рассчитаны коэффициенты передачи цепи через аминоспирты (C_A) при трех температурах (табл. 2).

Таблица 2

Аминоспирт	$t, ^\circ\text{C}$			$10^3 \cdot C_A$
	40	45	50	
Триэтаноламин	1,2	1,38	1,6	
Этилдиэтаноламин	1,66	2,0	2,4	
Диэтилэтаноламин	2,0	2,9	3,8	

Полученные данные удовлетворяют уравнению Аррениуса, что дает возможность выразить температурную зависимость C_A следующими уравнениями:

$$C_{ТЭА} = 1,82 \cdot 10^3 e^{-6000/RT}$$

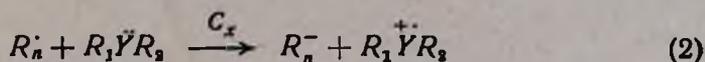
$$C_{ЭДЭА} = 3,3 \cdot 10^4 e^{-7600/RT}$$

$$C_{ДЭЭА} = 2 \cdot 10^5 e^{-10000/RT}$$

Из этих данных следует, что с увеличением числа спиртовых групп способность аминоспиртов как передатчиков уменьшается. Уменьшение

числа спиртовых групп приводит к одновременному увеличению предэкспонента и энергии активации, однако решающим в данном случае является предэкспонент.

При рассмотрении механизма передачи цепи при радикальных реакциях в работе [6] одним из нас было выдвинуто предположение, согласно которому в первичном акте реакции между носителем цепи (R_n^{\cdot}) и передатчиком ($R_1\ddot{Y}R_2$) происходит переход одного электрона от передатчика к свободному радикалу.



Это допущение обусловлено наличием корреляции между C_x и потенциалом ионизации (J) передатчика [6].

Если учесть, что замена атома Н на ОН в молекуле углеводорода приводит к уменьшению V , то можно объяснить установленную нами закономерность: с увеличением числа групп ОН в молекуле амина уменьшается J данного аминспирта, также энергия активации элементарного акта реакции (2). По-видимому, увеличение числа спиртовых групп одновременно приводит к разупорядочению активированного комплекса, т. е. к увеличению ΔS^{\ddagger} реакции. Необходимо отметить, что не совсем четко выполняется эффект компенсации.

В заключение можно сказать, что аминспирты передают цепь и коэффициенты передачи порядка 10^{-2} .

**ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՇՂԹԱ ՓՈՆԱՆՑՈՂՆԵՐ ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ
ՎԻՆԻԱՑՑԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ**

Ս. Լ. ՄԻԹԱՐՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՆԻՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրիէթանոլ-, էթիլդիէթանոլ- և դիէթիլէթանոլամինները շղթա են փոխանցում բենզոիլ պերօքսիդով հարուցված վինիլացետատի պոլիմերացման ժամանակ:

Այդ երեք ամինասպիրտների համար շղթայի փոխանցման գործակցի շերմաստիճանից ունեցած կախումն արտահայտվում է հետևյալ հավասարումներով՝

$$C_{\text{շղթա}} = 1,82 \cdot 10^3 \exp(-6000/RT)$$

$$C_{\text{էթիլ}} = 3,3 \cdot 10^4 \exp(-7600/RT)$$

$$C_{\text{դիէթիլ}} = 2 \cdot 10^5 \exp(-10000/RT)$$



AMINOALCOHOLS AS CHAIN TRANSFERING
AGENTS IN VINYLACETATE BULK POLYMERIZATION

S. L. MKHITARIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been shown that triethanol, ethyldiethanol and diethylethanolamines act as chain transferring agents in vinylacetate bulk polymerization initiated by benzoyl peroxide. Their chain transfer constants have been determined in the temperature range of 40—50°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 27, 537 (1974).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
4. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, ЖФХ, 32, 1319 (1958).
5. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 25, 922 (1972), Р. Г. Мелконян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 148 (1972).
6. Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 540 (1977).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 620.193. 423

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ НА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ
СТАЛИ В КОНЦЕНТРИРОВАННОМ РАСТВОРЕ ЕДКОГО НАТРА

В. Н. ОВЧИЯН, С. С. ВОСКАНЯН, Э. С. ДАНИЛЬЯНЦ и Л. М. АВАНЕСОВА

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 V 1977

Изучено влияние SiO_2 на электрохимическое поведение углеродистой стали в 7,5 н NaOH при 80° в широкой области потенциалов, соответствующих состояниям активного растворения, пассивности и перепассивации. Установлено, что SiO_2 в области активного растворения стимулирует анодный процесс, при наступлении пассивности затрудняет протекание как анодной, так и катодной реакций, а в состоянии перепассивации с повышением температуры способствует ускорению анодного процесса.

Рис. 3, библиографические ссылки 10.

Поскольку силикатные щелочные растворы имеют промышленное значение (являются технологической средой при комплексной переработке кремнеземсодержащих горных пород, служат исходной средой для получения SiO_2 , применяются в качестве моющего средства и т. д.), а вызываемая ими коррозия характеризуется рядом особенностей [1], представляло большой интерес изучение электрохимического поведения стали в указанных средах, сведения по которому в литературе почти отсутствуют [2, 3].

В данной работе было изучено влияние SiO_2 на кинетику обуславливающих коррозионный процесс электродных реакций на стали Ст. 3 при 80° в 7,5 н водном растворе NaOH, содержащем 15 г/л SiO_2 и без нее.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в трехэлектродной стеклянной ячейке в условиях естественной аэрации раствора с использованием электронного потенциостата модели П-5827. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, а электродом сравнения—хлорсеребряный электрод. (Значения потенциалов в тексте и на рисунках приведены по отношению к нормальному водородному электроду). Опытные данные для построения поляризационных диаграмм были получены при 6-часо-

вой выдержке исследуемого электрода при заданном потенциале. Перед наложением каждого нового значения потенциала поверхность электрода обрабатывалась по общепринятой методике [4]. Истинную скорость растворения при каждом данном потенциале определяли как по потере массы испытуемого образца, так и по количеству перешедшего в раствор железа колориметрическим методом. Для приготовления электролитов (в каждом опыте применялся свежий раствор) были использованы едкий натр квалификации «ч.д.а.» и аморфная двуокись кремния высокой чистоты (содержание примесей менее 10^{-3} %) производства опытного завода ИОНХ АН Арм. ССР. Эффективная энергия активации электрохимической реакции определялась при постоянном потенциале поляризации по линейной зависимости логарифма плотности тока от обратного значения абсолютной температуры (в интервале 20—100°) на основании уравнения Аррениуса (опытные данные были охвачены прямой методом наименьших квадратов).

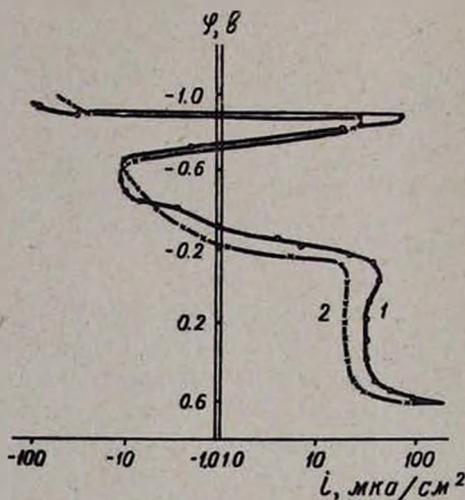


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые стали:
1 — 7,5 н NaOH, 2 — 7,5 н NaOH + 15 г/л SiO₂.

При рассмотрении кинетики электродных процессов, в особенности на углеродистой стали в щелочном растворе (рис. 1), следует иметь в виду, что отмечаемая при каждом потенциале плотность тока представляет собой алгебраическую сумму скоростей всех возможных при данном потенциале анодных и катодных реакций. Проанализируем приводимые кривые на основе принципа независимости протекания электродных реакций [5].

При потенциалах отрицательнее $-0,9$ в суммарная скорость совмещенных электродных реакций, выраженная в виде плотности тока катодного направления, в чисто щелочном растворе больше, чем в растворе, содержащем SiO₂. Это может быть обусловлено одной из следующих причин:

а) парциальная скорость катодного процесса в присутствии SiO_2 меньше, чем в чисто щелочном растворе при одинаковой скорости анодных реакций;

б) SiO_2 вызывает ускорение собственно анодного процесса и не влияет на катодные процессы;

в) SiO_2 тормозит катодную и ускоряет анодную стадии процесса коррозии;

г) при одновременном ускорении электродных процессов SiO_2 преимущественно стимулирует анодные реакции.

Характерной особенностью кривых рис. 1 является наличие анодной петли в области потенциалов $-0,7 \div -0,9$ в, что свидетельствует о возможности пребывания систем в двух стационарных состояниях (при $i = 0$): в активном состоянии при потенциале примерно $-0,9$ в и в пассивном при потенциалах положительнее $-0,3$ в. Однако практически при продолжительных испытаниях реализуется лишь пассивное состояние, т. к. активное не является достаточно устойчивым. Это объясняется тем, что в концентрированных щелочных растворах при потенциалах, несколько отрицательнее потенциала начала пассивации, возможно образование на стали частично защитных, экранирующих поверхность, продуктов анодной реакции [6, 7], которые, хотя и не вызывают пассивации, однако со временем (после 30-часового испытания) приводят к сдвигу потенциала электрода от значений, соответствующих активному состоянию, до значений, при которых начинается пассивация.

Появление анодной петли на катодной поляризационной кривой в целом вызвано преобладанием в указанном интервале потенциалов скорости анодных процессов над катодными.

Поскольку смещение потенциала электрода в положительную сторону приводит к торможению катодного процесса, влиянием последнего на анодные процессы при потенциалах положительнее $-0,3$ в можно пренебречь. Скорости анодных процессов в пассивном состоянии в присутствии SiO_2 существенно ниже скоростей тех же процессов в чисто щелочном растворе [1]. Уменьшение скорости растворения стали, сопровождаемое смещением стационарного потенциала в присутствии SiO_2 в положительную сторону (примерно на $0,08$ в), свидетельствует о влиянии SiO_2 преимущественно на анодные процессы в пассивном состоянии.

При потенциалах перепассивации (положительнее $0,55$ в) четкого влияния SiO_2 на скорость анодного процесса при 80° не обнаружено.

Для однозначного суждения о роли SiO_2 в электродных процессах в области потенциалов по обе стороны от стационарного значения была изучена зависимость истинной скорости растворения стали от потенциала (рис. 2). Как видно из представленных кривых, на участке первого активного состояния (отрицательнее $-1,0$ в) SiO_2 увеличивает скорость растворения стали. Однако с наступлением пассивности (потенциалы положительнее $-0,85$ в), а также при последующем активировании запассивированной поверхности и на участке второго пассивно-

го состояния SiO_2 неизменно оказывает тормозящее действие на коррозию стали.

Следует также отметить уменьшение скорости растворения стали в присутствии SiO_2 при потенциалах, несколько отрицательнее потенциала начала пассивации. Как уже отмечалось, при этих потенциалах образуются поверхностные соединения, обладающие частично защитными свойствами. Влияние SiO_2 сводится к усилению указанных свойств.

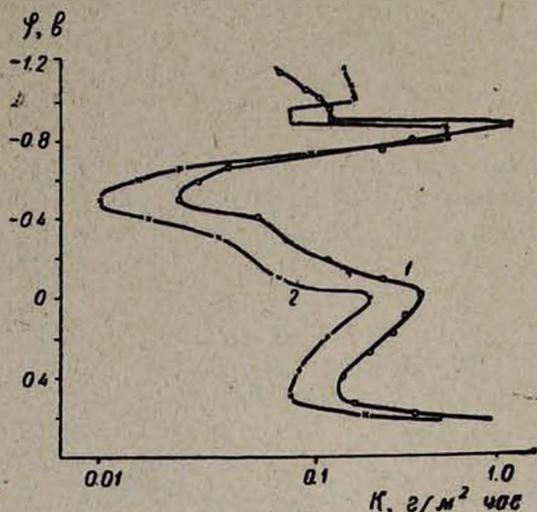


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии стали от потенциала: 1—7,5 н NaOH, 2—7,5 н NaOH + 15 г/л SiO_2 .

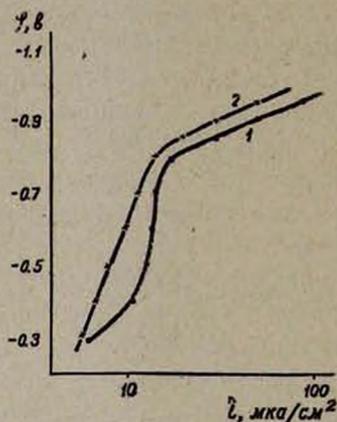


Рис. 3. Истинные кривые катодной поляризации стали: 1—7,5 н NaOH, 2—7,5 н NaOH + 15 г/л SiO_2 .

Эффективная энергия активации анодного процесса при потенциалах в интервале $-0,1 \div -0,2$ в имеет одно и то же значение и составляет в чисто щелочном растворе 7,3, а в присутствии SiO_2 —4,6 ккал/моль. Низкие величины эффективных энергий активации обусловлены протеканием процессов в режиме концентрационной поляризации.

В области перепассивации (при потенциале 0,6 в) скорость анодного процесса при 80° в присутствии SiO_2 несколько ниже, чем в чисто щелочном растворе. Однако эффективная энергия активации составляет 8,3 ккал/моль против 7,2 ккал/моль в чисто щелочном растворе, что указывает на тенденцию относительно быстрого роста скорости анодной реакции с температурой. Данные экспериментов подтверждают это: уже при 100° скорость анодного процесса в силикатном щелочном растворе выше, чем в чисто щелочном растворе.

Анализ экспериментальных данных, представленных на рис. 1 и 2, и построение на их основе истинных катодных кривых поляризации (рис. 3) показывают, что SiO_2 тормозит также и катодные процессы.

Из представленного материала видно, что в области потенциалов от начала пассивации до перепассивации ход кривой коррозия—потенциал в силикатном щелочном растворе аналогичен соответствующей зависимости для чисто щелочного раствора, причем пассивация и перепассивация в обоих случаях наступают соответственно при одних и тех же потенциалах. Это означает, что ингибирующее действие SiO_2 не связано с образованием качественно новых поверхностных слоев с большей коррозионной стойкостью, вследствие чего электрохимическое поведение стали в присутствии SiO_2 определяется свойствами тех же поверхностных окисных соединений, которые ответственны за пассивацию стали в чисто щелочном растворе. Однако очевидно, что SiO_2 в концентрированном щелочном растворе, а точнее ионы SiO_3^{2-} [8], наряду с ионами OH^- принимают участие в формировании пассивирующего слоя. Учитывая большую подвижность и более высокую активность ионов OH^- надо полагать, что скорость образования окисного слоя будет значительно выше скорости образования ферросиликатов. Следовательно, участие ионов SiO_3^{2-} в указанном процессе имеет место лишь после появления тончайшей защитной пленки окисла железа и проявляется в образовании ферросиликатов на энергетически более выгодных участках поверхностной пленки, какими являются зоны с дефектной структурой (образование ферросиликатов сложного состава на поверхности железа в растворах силиката натрия отмечалось в работе [9]). В результате этого происходит «залечивание» защитной пленки в ее структурно несовершенных местах, приводящее в конечном счете к образованию компактного защитного слоя.

В области перепассивации ионы SiC_3^{2-} уже могут взаимодействовать не только с продуктами анодной реакции, снижая диффузионный контроль процесса, но и непосредственно с активной поверхностью металла.

В активном состоянии (при потенциалах отрицательнее $-0,9$ в) наблюдаемое ускорение процесса растворения стали в присутствии SiO_2 , по-видимому, объясняется образованием гидратированного поверхностного комплекса железа с ионом SiO_3^{2-} , который легче теряет связь с металлом и переходит в раствор, т. е. в данном случае можно принять механизм активирования, предложенный ранее для ионов Cl^- и SO_4^{2-} [10].

Таким образом, в условиях, способствующих образованию на стали более или менее устойчивых поверхностных пленок, SiO_2 повышает коррозионную стойкость углеродистой стали, затрудняя протекание как анодной, так и катодной реакций. В тех же случаях, когда образование поверхностных пленок невозможно или они не обладают защитными свойствами, SiO_2 вызывает ускорение процесса растворения стали.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՀԻՌՐՕՔՍԻԴԻ ԽԵՏ ԼՈՒՄՈՒՑՔՈՒՄ ՍԻԼԻՑԻՈՒՄԻ
ԵՐԿՕՔՍԻԴԻ ԱԶԻԵՑՈՒՑՈՒՆԸ ԱՄԵԱՄՆԱՅԻՆ ՊՈՂՊԱՏԻ
ԷԼԵԿՏՐՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԱՐՔԻ ՎՐԱ

Վ. Ն. ՕՎՉԻՅԱՆ, Ս. Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Է. Ս. ԴԱՆԻԼԻՅԱՆՑ և Լ. Մ. ԱՎԱՆԵՍՈՎՍԱ

Ուսումնասիրված է հիմնային լուծույթներում սիլիցիումի երկօքսիդի ազդեցությունը ածխածնային պողպատի էլեկտրաքիմիական վարքի վրա՝ պոտենցիալի այնպիսի արժեքների սահմանում, որոնք համապատասխանում են ածխածնային պողպատի ակտիվ լուծման, պասիվացման, ինչպես և գերպասիվացված վիճակներին:

Հաստատված է, որ սիլիցիումի երկօքսիդը մետաղի ակտիվ լուծման պայմաններում խթանում է անոդային պրոցեսը, պասիվացման վիճակի դեպքում դժվարեցնում ինչպես անոդային, այնպես էլ կատոդային ռեակցիաների ընթացքը և վերջապես գերպասիվացման վիճակի դեպքում հակում ունի արագացնելու մետաղի լուծման ընթացքը:

THE INFLUENCE OF SILICON DIOXIDE ON THE
ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF CARBON STEEL IN
CONCENTRATED SOLUTIONS OF SODIUM HYDROXIDE

V. N. OVCHIAN, S. S. VOSKANIYAN, E. S. DANILIANTS and L. M. AVANESOVA

The influence of silica on the electrochemical behaviour of carbon steel has been investigated in concentrated alkali solutions in the range of such potentials which correspond to the states of active solubility, passivity and superpassivity.

It has been established that the anodic process was stimulated by silica under metal active solubility conditions, while the course of both anodic and cathodic reactions was rendered difficult in the case of passive state and that of metal solubility was promoted under superpassive conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Н. Овчянн, М. Д. Барсегян, А. Г. Егиазарян, Ц. Р. Степанян, Изв. АН Арм. ССР, ТН, 30, № 6, 58 (1976).
2. К. Г. Саакян, Защита металлов, 11, № 1, 41 (1975).
3. Н. Е. Хомутов, А. П. Акользин, Изв. вузов, Химия и хим. техн., 19, № 8, 1285 (1976).
4. В. В. Романов, Методы исследования коррозии металлов, Машгиз, М., 1960, стр. 133.
5. Я. М. Колотыркин, А. Н. Фрумкин, ДАН СССР, 1941, 33, № 7/8.
6. М. Н. Ронжин, А. И. Голубев, Коррозия металлов и сплавов, сб. № 2, Изд. «Металлургия», М., 1965, стр. 166.
7. В. Н. Овчянн, С. С. Восканян, Арм. хим. ж., 30, 380 (1977).
8. Р. К. Адлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Госстройиздат, М., 1959, стр. 23.
9. О. Г. Ляхов, Ю. М. Варфоломеев, Водоснабжение и сантехника, № 7, 15 (1974).
10. Б. Н. Кабанов, Электрохимия металлов и адсорбция, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 149.

УДАЛЕНИЕ CO_3^{2-} -ИОНА ИЗ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

М. А. САФАРЯН и С. З. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 V 1975

Установлено, что понижение температуры кристаллизации ($20-10^\circ$) метасиликата натрия, повышение соотношения $\frac{\text{NaOH}}{\text{KOH}}$ ($0,87 + 2,0$) общей щелочности ($250-400 \text{ г/л}$) $\text{Na}_2\text{O}_{\text{об}}$, концентрации SiO_2 ($60-120 \text{ г/л}$) и содержания CO_2 ($24-36 \text{ г/л}$) в щелочно-кремнеземистых растворах способствуют увеличению степени удаления иона CO_3^{2-} из раствора в виде соды и поташа.

Рис. 4, библиографические ссылки 4.

В оборотном щелочном растворе, получаемом при комплексной переработке нефелиновых сиенитов, накапливается CO_3^{2-} -ион, содержание которого увеличивается по мере уменьшения активной химической емкости щелочного раствора по каустикку.

Известно [1], что в процессе Байера при выщелачивании в каждом цикле за счет превращения 2% едкой щелочи в соду накапливается CO_3^{2-} -ион. Такие растворы с содержанием около 8% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{угл}}$ упариваются для удаления CO_3^{2-} -иона в две стадии: в первой стадии до содержания 250 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{об}}$ и во второй — до 300 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{об}}$.

Во второй стадии упарки осаждаются сода. Раствор соды в дальнейшем каустифицируется с получением едкой щелочи. В технологическом процессе щелочного гидротермального обогащения нефелиновых сиенитов, кроме атмосферного CO_2 , в цикле накапливается CO_3^{2-} -ион также с оборотными щелочными растворами, получаемыми при каустификации содо-поташных и щелочно-кремнеземистых растворов.

Если применять для щелочно-кремнеземистых растворов существующий метод удаления CO_3^{2-} -иона, то это усложнит процесс и увеличит капитальные вложения. На греющей поверхности выпарных аппаратов отлагаются накипь соды и SiO_2 , что приводит к резкому снижению коэффициента теплопередачи, увеличению расхода пара и количества выпарных батарей. Нами предлагается удаление CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов путем осаждения его в виде соды и поташа с основной массой метасиликата натрия.

Процесс кристаллизации девятиводного метасиликата натрия из щелочно-кремнеземистых растворов при разных температурах, соотношениях $\text{NaOH}:\text{KOH}$, концентрациях Na_2O_{06} и SiO_2 подробно исследован в работах [2—4]. Однако в них не установлены оптимальные технологические параметры, обеспечивающие максимальное удаление CO_3^{2-} -иона при соосаждении с метасиликатом натрия.

Данная работа посвящается установлению оптимальных технологических параметров, обеспечивающих максимальный выход CO_3^{2-} -иона.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования процесса удаления CO_3^{2-} -иона из щелочных растворов в зависимости от ряда факторов, а именно, от концентрации щелочного раствора, соотношения щелочей ($\text{NaOH}:\text{KOH}$), концентрации SiO_2 в щелочном растворе, концентрации CO_3^{2-} -иона в растворе, температуры кристаллизации.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в реакторе (цилиндрической формы, объем 300 мл) с лопастной мешалкой, помещенной в водяной термостат, число оборотов мешалки (80÷100 об/мин) в течение 2,5÷5,0 час., в интервале температур 10—20°. Полученная пульпа фильтровалась, а осадок центрифугировался.

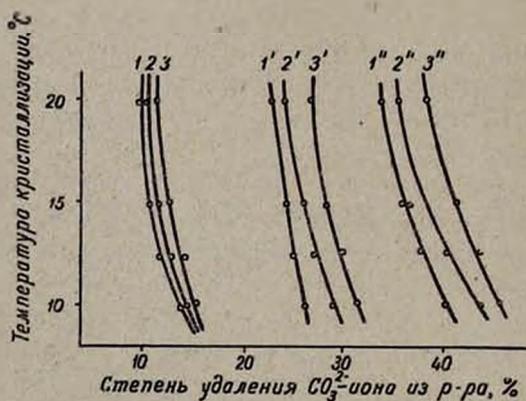


Рис. 1. Зависимость степени удаления CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов от температуры кристаллизации метасиликата натрия. Соотношение натрий-калиевых щелочей: 1, 1', 1'' — 1,4; 2, 2', 2'' — 2,2; 3, 3', 3'' — 2,5. 1, 2, 3 — удаление CO_3^{2-} -иона в виде поташа; 1', 2', 3' — удаление CO_3^{2-} -иона в виде соды; 1'', 2'', 3'' — удаление CO_3^{2-} -иона в виде поташа и соды.

Произведен анализ исходного раствора, фильтрата и осадка. Определяли концентрацию Na_2O , CO_2 методом титрования, Na_2O и K_2O — пламенным фотометром, а SiO_2 — весовым методом.

На рис. 1 приведены результаты изучения удаления CO_3^{2-} -иона из щелочных растворов (Na_2O_{06} — 250 г/л, SiO_2 — 100 г/л, CO_3 — 24 г/л)

при 10, 15 и 20° в зависимости от изменения соотношения щелочей в растворах.

Как видно, повышение соотношения $\text{NaOH} : \text{KOH}$ в щелочно-кремнеземистых растворах в пределах 0,95—2,5 и уменьшение температуры кристаллизации метасиликата натрия от 20 до 10° способствуют увеличению удаления из раствора CO_3^{2-} -иона.

С увеличением концентрации CO_3^{2-} -иона в щелочно-кремнеземистом растворе ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{об}} - 250 \text{ г/л}$, $\text{SiO}_2 - 120 \text{ г/л}$, $\text{NaOH} : \text{KOH} = 1,4$) и снижением температуры кристаллизации метасиликата натрия повышается процент удаления из раствора CO_3^{2-} -иона в виде поташа и соды с основной массой девятиводного метасиликата натрия (рис. 2). При этом содержание CO_3^{2-} -иона в маточнике остается почти постоянным и не зависит от концентрации CO_3^{2-} -иона в исходном щелочно-кремнеземистом растворе.

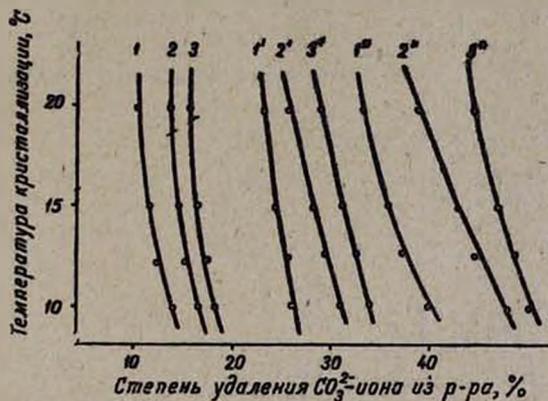


Рис. 2. Зависимость степени удаления CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов от температуры кристаллизации метасиликата натрия. Концентрация CO_2 в щелочно-кремнеземистых растворах, г/л: 1, 1', 1'' — 24; 2, 2', 2'' — 29; 3, 3', 3'' — 36.

На рис. 3 показана зависимость удаления CO_3^{2-} -иона в виде поташа, соды и их смеси из щелочно-кремнеземистых растворов ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{об}} - 250 \text{ г/л}$, $\text{CO}_2 - 24 \text{ г/л}$, $\text{NaOH} : \text{KOH} = 1,4$).

Полученная зависимость позволяет определить равновесное состояние щелочно-кремнеземистого раствора по CO_3^{2-} -иону и установить количество CO_3^{2-} в маточнике в виде поташа и соды.

Концентрация SiO_2 в щелочно-кремнеземистом растворе также оказывает определенное влияние на удаление CO_3^{2-} -иона из раствора. Уменьшение SiO_2 от 120 до 60 г/л способствует уменьшению удаления CO_3^{2-} -иона из раствора, причем больше в виде соды, чем поташа (рис. 3).

Повышение концентрации щелочи (рис. 4) в исходных щелочно-кремнеземистых растворах ($\text{SiO}_2 - 120 \text{ г/л}$, $\text{CO}_2 - 24 \text{ г/л}$, $\text{NaOH} : \text{KOH} =$

=1,4) от 250 до 400 г/л приводит к увеличению количества выделяемых из раствора CO_3^{2-} -ионов как в виде поташа, так и соды. При этом снижение температуры кристаллизации метасиликата натрия положительно влияет на степень удаления CO_3^{2-} -иона.

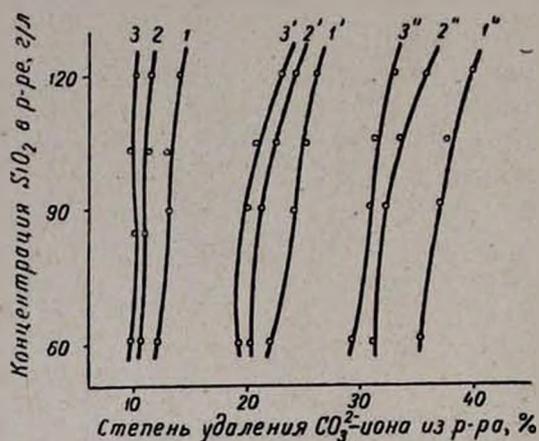


Рис. 3. Зависимость степени удаления CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов от концентрации SiO_2 в них. Температура, °С. 1, 1', 1'' — 10; 2, 2', 2'' — 15; 3, 3', 3'' — 20.

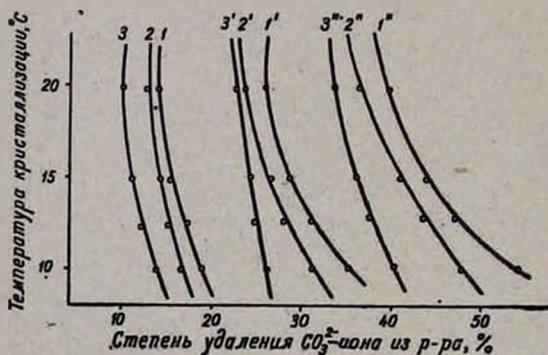


Рис. 4. Зависимость степени удаления CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов с разными концентрациями щелочи от температуры кристаллизации метасиликата натрия. Концентрация Na_2O_{06} в растворах, г/л. 1, 1', 1'' — 400; 2, 2', 2'' — 300; 3, 3', 3'' — 250.

Количество выделенного CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов в виде соды и поташа при осаждении метасиликата натрия возрастает с одновременным повышением концентрации щелочи и соотношения щелочей растворов и с понижением температуры кристаллизации метасиликата натрия.

Проведенное исследование показывает, что CO_3^{2-} -ион из щелочно-кремнеземистых растворов можно удалить в виде соды и поташа вместе с метасиликатом натрия.

ՀԻՄՆԱՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐԻՑ CO_3^{2-} -ԻՈՆԻ ՀԵՌԱՑՈՒՄԸ

1. ՏԱՐԲԵՐ ՑԱԿՏՈՐՆԵՐԻՑ CO_3^{2-} -ԻՈՆՆԵՐԻ ՀԵՌԱՑՄԱՆ ԿԱԿՎԱՄՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Ա. ՍԱՖԱՐԻԱՆ և Ս. Զ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Հաստատված է, որ նատրիումի մետասիլիկատի բյուրեղացման ջերմաստիճանի իջեցումը ($20-10^\circ$), հիմնասիլիկատային լուծույթներում հիմնային հարաբերության, ընդհանուր հիմնայնության, ինչպես նաև SiO_2 -ի և CO_2 -ի կոնցենտրացիաների աճը նպաստում են լուծույթներից սողայի և պոտաշի ձևով CO_3^{2-} -իոնի հեռացմանը:

REMOVAL OF CO_3^{2-} -IONS FROM ALKALI SILICATE SOLUTIONS

I. STUDY OF CO_3^{2-} -ION REMOVAL DEPENDENCE ON VARIOUS FACTORS

M. A. SAFARIAN and S. Z. GUEVORKIAN

It has been established that the removal of CO_3^{2-} ions from alkali solutions in the form of soda and potash was promoted by a decrease in the crystallization temperature of sodium metasilicate and an increase in the alkali ratio, as well as by an increase in the total alkalinity and in SiO_2 and CO_2 concentration.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. И. Лайнер, Производство глинозема, Metallurgizdat, М., 1961, стр. 318, 320.
2. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР (хим. наук), 12, 95 (1959).
3. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. С. Восканян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, ЖПХ, 36, 2402 (1963).
4. Г. Г. Бабаян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Э. А. Саямян, ДАН Арм. ССР (хим. наук), 6, 545 (1965).

УДАЛЕНИЕ CO_3^{2-} -ИОНА ИЗ ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВII. МЕТОД УДАЛЕНИЯ CO_3^{2-} -ИОНА ИЗ ЦИКЛА

М. А. САФАРЯН и С. З. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 V 1975

Показано, что понижение температуры кристаллизации, повышение концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{об.}}$, SiO_2 , CO_3^{2-} в растворах и увеличение соотношения натрий-калиевых щелочей способствуют увеличению степени удаления CO_3^{2-} -иона из раствора, причем во всех случаях CO_3^{2-} удаляется значительно больше в виде соды, чем поташа.

На основе полученных результатов предложена технологическая схема удаления CO_3^{2-} -ионов при осаждении метасиликата натрия.

Рис. 3, библ. ссылок 1.

В предыдущей работе было показано влияние повышения концентрации общей щелочи, SiO_2 и содержания иона CO_3^{2-} в щелочно-кремнеземистых растворах ($\text{NaOH} : \text{KOH} = 1,4$), а также температуры кристаллизации девятиводного метасиликата натрия на степень удаления из растворов CO_3^{2-} -иона.

Показано также, что увеличение соотношения $\text{NaOH} : \text{KOH}$ в щелочно-кремнеземистых растворах приводит к повышению степени удаления CO_3^{2-} -иона из растворов, увеличению количества осажденного метасиликата натрия и уменьшению содержания SiO_2 в маточнике.

В данной работе исследовался процесс удаления иона CO_3^{2-} из щелочно-кремнеземистых растворов при повышенных соотношениях $\text{NaOH} : \text{KOH}$ в зависимости от изменения концентрации общей щелочи, SiO_2 и CO_3^{2-} -иона в щелочно-кремнеземистых растворах и температуры кристаллизации.

На рис. 1 приведена зависимость удаления CO_3^{2-} -ионов из щелочно-кремнеземистых растворов ($\text{NaOH} : \text{KOH} = 2$) от температуры кристаллизации ($10-20^\circ$) метасиликата натрия при разных концентрациях общей щелочи (250—400 г/л). Как видно из рисунка, с увеличением концентрации щелочи от 250 до 400 г/л и понижением температуры кристаллизации от 20 до 10° количество удаляемого из раствора CO_3^{2-} -ионов увеличивается от 35 до 60%. При кристаллизации исходного щелочно-кремнеземистого раствора CO_3^{2-} -ион (24 г/л CO_2 120 г/л SiO_2) был связан с натрием и калием, причем большее количество CO_2 выделяется

в виде соды (48,5—79,5%), а меньшее—в виде поташа (21—40%). Но эти данные не дают основания полагать, что в щелочно-кремнеземистых растворах будет накапливаться поташ, т. к. количество CO_3^{2-} -ионов, поступающее с растворами после каустификации поташных растворов, составляет около 34% от количества CO_3^{2-} поступающего с растворами после каустификации содовых растворов.

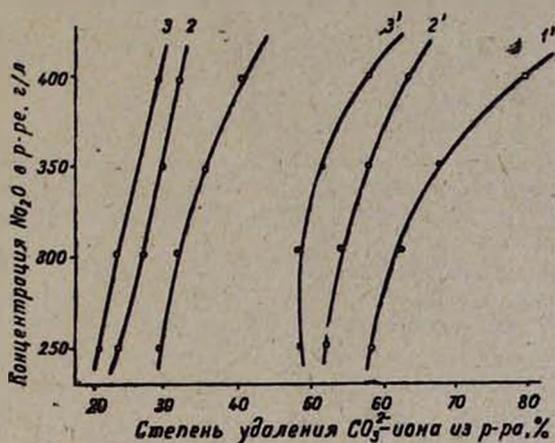


Рис. 1. Зависимость степени удаления CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов от концентрации щелочи в растворах. Температура, °С: 1, 1' — 10; 2, 2' — 15; 3, 3' — 20. 1, 2, 3 — удаление CO_3^{2-} -иона в виде поташа, 1', 2', 3' — удаление CO_3^{2-} -иона в виде соды.

Как видно из рис. 2, в щелочно-кремнеземистых растворах (Na_2O —250, CO_2 —24 г/л $\text{NaOH}:\text{KOH}=2$) при понижении концентрации SiO_2 от 120 до 60 г/л, (т. е. в пределах, необходимых для разработки технологии выделения метасиликата натрия) и повышении температуры кристаллизации уменьшается количество CO_3^{2-} -ионов, удаляющееся из растворов в виде поташа и соды.

При изменении соотношения $\text{NaOH}:\text{KOH}$ от 1,4 до 2,5 и понижении температуры кристаллизации метасиликата натрия от 20 до 10° количество CO_3^{2-} -ионов, удаляющееся из раствора в виде поташа, изменяется от 20 до 30%, а количество CO_3^{2-} , удаляющееся в виде соды,— от 45,6 до 64% (рис. 3). При изменении же концентрации общей щелочи в щелочно-кремнеземистых растворах ($\text{NaOH}:\text{KOH}=1,4$) от 250 до 400 г/л и понижении температуры кристаллизации от 20 до 10° количество удаляемых из раствора CO_3^{2-} -ионов также увеличивается, причем в виде поташа от 20 до 37,6%, а в виде соды от 45,6 до 70,4%.

Проведенные исследования показали, что при комплексной переработке нефелиновых сиенитов целесообразен специальный метод выделения девятиводного метасиликата натрия, который обеспечит нормальную работу без накопления CO_3^{2-} -ионов в технологическом цикле.

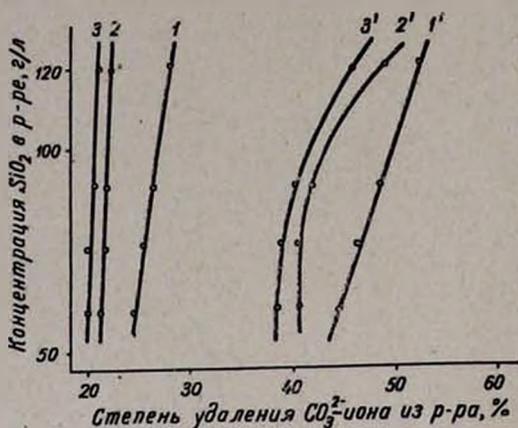


Рис. 2. Зависимость степени удаления CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов от концентрации SiO_2 в них и температуры кристаллизации. Температура, °С: 1, 1' — 10; 2, 2' — 15; 3, 3' — 20.

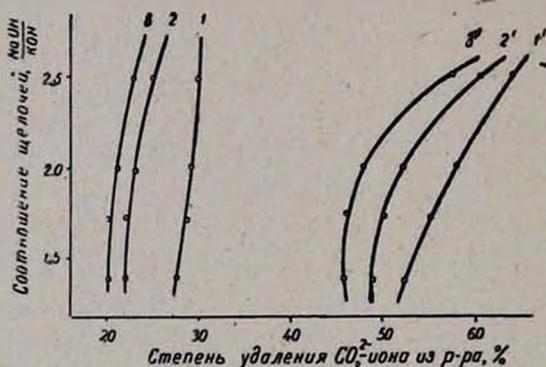


Рис. 3. Зависимость степени удаления CO_3^{2-} -иона из щелочно-кремнеземистых растворов от соотношения $\text{NaOH}:\text{KOH}$ и температуры кристаллизации. Температура, °С: 1, 1' — 10; 2, 2' — 15; 3, 3' — 20.

Полученные после химического обогащения нефелиновых сиенитов щелочно-кремнеземистые растворы перерабатываются на метасиликат натрия в две стадии. Часть щелочно-кремнеземистого раствора (около 1/5 всего количества), поступающего из глиноземного производства с соотношением щелочей $\text{NaOH}:\text{KOH}=0,87$, кристаллизуется в товарный девятиводный метасиликат натрия. Основная же часть раствора после процесса каустификации смешивается с раствором натриевого каустика, содержащим соду, и после первой стадии кристаллизации метасиликата натрия—с маточником товарного метасиликата натрия. При этом соотношение щелочей $\text{NaOH}:\text{KOH}$ смешанного раствора повышается до 2,0. Смешанный раствор подвергается выпарке (до 350 г/л Na_2O , рис. 1), что обеспечивает более полное выделение из него девятиводного

метасиликата натрия совместно с содой и поташом при последующей вакуум-кристаллизации упаренных растворов. Выделенный метасиликат натрия употребляется для получения ереванитов. В маточнике содержание CO_3^{2-} -иона не превышает 0,7—1%, т. е. практически исключаются потери щелочи в виде карбонатов.

ՀԻՄՆԱՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ CO_3^{2-} -ԻՈՆԻ ՀԵՌԱՑՈՒՄԸ

II. ՑԻԿԼԻՑ CO_3^{2-} -ԻՈՆՆԵՐԻ ՀԵՌԱՑՄԱՆ ՄԵԹՈԴ

Մ. Ա. ՍԱՖԱՐՅԱՆ Է Ս. Ջ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ նատրիումի մետասիլիկատի բյուրեղացման շերմաստիճանի իջեցումը ($20-10^\circ$), Na_2O ընդհ., SiO_2 , CO_3^{2-} -կոնցենտրացիաների, ինչպես նաև հիմնային հարաբերության աճը նպաստում են լուծույթներից CO_3^{2-} -իոնների հեռացման աստիճանի բարձրացմանը:

Ընդ որում, բոլոր դեպքերում սողայի ձևով հեռացող CO_3^{2-} -իոնների քանակությունը զգալիորեն մեծ է, քան պոտաշի ձևով:

Ստացված արդյունքների հիման վրա առաջարկված է նատրիումի մետասիլիկատի նստեցման ժամանակ CO_3^{2-} -իոնների հեռացման տեխնոլոգիան:

REMOVAL OF CO_3^{2-} -IONS FROM ALKALI SILICATE SOLUTIONS

II. A METHOD OF CO_3^{2-} -ION REMOVAL FROM THE CYCLE

M. A. SAFARIAN and S. Z. GUEVORKIAN

It has been shown that the removal of CO_3^{2-} ions from alkali silicate solutions took place in a higher degree by lowering the crystallization temperature and increasing the $\text{Na}_2\text{O}_{\text{tot}}$, SiO_2 and CO_3^{2-} concentrations, as well as by increasing the alkali ratio. In all cases the amount of CO_3^{2-} ions removed was significantly higher in the form of soda, rather than in the form of potash.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Сафарян, С. З. Геворкян, Арм. хим. ж., 31, 399 (1978).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+547.811

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 2-АЛКИЛ-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-АМИНО-4-ФОРМИЛТЕТРАГИДРОПИРАНОВ

Р. Т. ГРИГОРЯН, В. Г. ЗАЙКИН, К. А. ТАТЕВОСЯН, Р. А. КУРОЯН и
 К. Э. СААКОВА

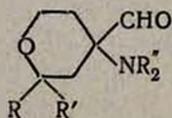
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мяндозяна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 XI 1977

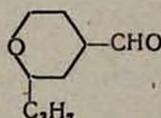
Изучены масс-спектры 2-алкилзамещенных 4-амино-4-формилтетрагидропиранов. Приведены схема фрагментации и таблица масс-спектров изученных соединений. Несмотря на отсутствие молекулярных ионов интерпретацией спектров показана возможность идентификации этих соединений масс-спектрометрическим методом.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

На основе 4-формилтетрагидропиранов получены некоторые соединения, обладающие биологической активностью. Для выяснения роли аминогруппы, введенной в положение 4 этих соединений, были синтезированы 2-алкилзамещенные 4-амино-4-формилтетрагидропираны [1]. С целью выяснения возможности использования масс-спектрометрии для идентификации мы изучили масс-спектры следующих соединений:



I—XVIII

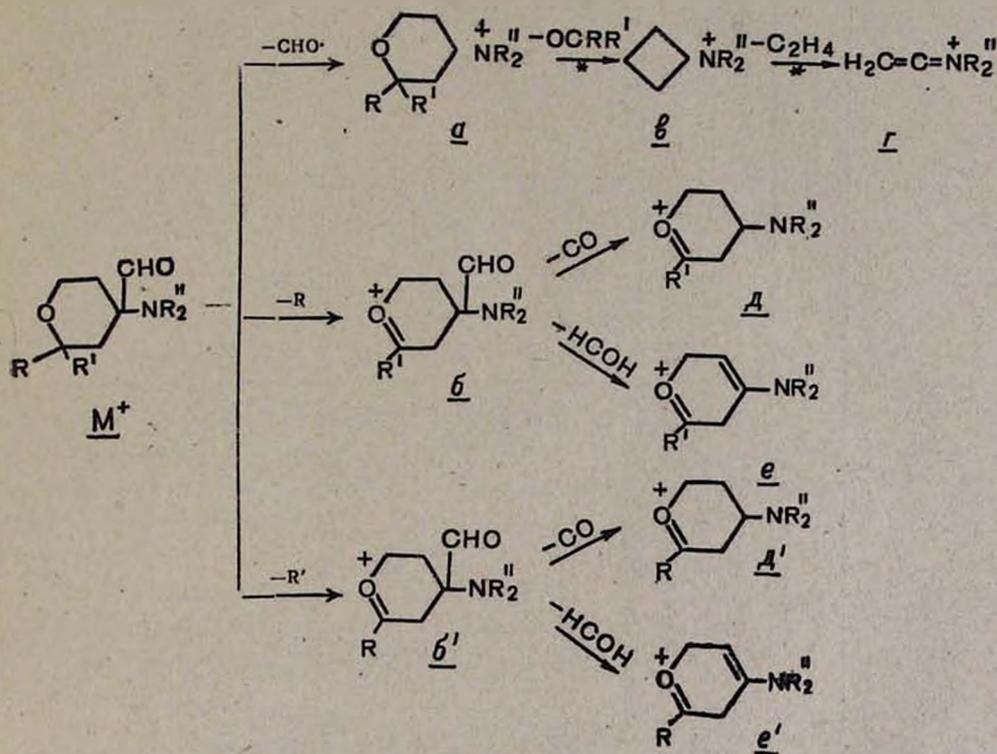


XIX

Массовые числа и интенсивности характеристических ионов приведены в таблице. Направление фрагментации этих соединений представлено схемой.

Отличительной чертой масс-спектров всех альдегидов I—XVIII является отсутствие пика молекулярного иона. В то же время основной пик в спектрах соответствует $[M-29]^+$ (α), обусловленному элиминированием формильного радикала. Исключительно высокая легкость отрыва CHO-радикала доказывает, что формильная группа находится в геминальном положении к диалкиламиногруппе, т. к. только в этом случае возможно образование стабильного аммониевого иона (α). В

связи с этим следует отметить, что из молекулярного иона 2-пропил-4-формилтетрагидропирана (XIX) группа CHO выбрасывается с трудом. Результатом локализации заряда на O-атоме тетрагидропиранового кольца является элиминирование алкильного радикала из положения 2. Пики образующихся ионов (*б*) и (*б'*) обладают сравнительно низкой интенсивностью. Следует отметить, что в случае 2-монометилзамещенных пика иона (*б*) не наблюдается, чем и отличаются они от масс-спектров 2-монометилзамещенных тетрагидропирана, изученного ранее [2].



Как правило, во всех спектрах вторым по интенсивности является пик иона (*в*), обусловленный разрывом связи 1—6 и 2—3 в ионе (*a*) и элиминированием нейтральной молекулы кетона. Генетическая связь ионов (*a*) и (*в*) подтверждается соответствующими метастабильными пиками. Аналогичный процесс не протекает в молекулярных ионах.

Ион (*в*) всегда появляется в сопровождении иона (*г*), имеющего массу, на 28 а.е.м. меньшую. Скорее всего при образовании этого иона дополнительно теряются два метиленовых звена из остатка тетрагидропиранового цикла. Соответствующие метастабильные пики доказывают, что ион (*г*) образуется непосредственно из иона (*в*).

В масс-спектрах рассматриваемых соединений присутствует ряд малоинтенсивных пиков, обусловленных выбросом формильной группы в виде CO (ионы *d* и *d'*) или HCOH (ионы *e* и *e'*) из ионов *б* и *б'*.

Таблица

Интенсивности характеристических ионов в масс-спектрах I—XVIII

Соединение	R	R'	R''	a	б	б'	в	г	д	д'	е	е'	ж	з	з'
I	CH ₃	CH ₃	CH ₃	156 (100)*	170 (2)	170 (2)	98 (94)	70 (70)	142 (2)	142 (2)	140 (4)	140 (4)	44 (24)	112 (5)	140 (4)
II	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	184 (100)	198 (4)	198 (4)	126 (64)	98 (42)	170 (3)	170 (3)	168 (4)	168 (4)	72 (5)	140 (4)	168 (4)
III	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	170 (100)	184 (2)	170 (100)	98 (94)	70 (26)	156 (6)	142 (2)	154 (2)	140 (4)	44 (10)	112 (8)	154 (2)
IV	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	198 (100)	212 (2)	198 (100)	126 (90)	98 (22)	184 (6)	170 (2)	182 (2)	168 (6)	72 (10)	140 (8)	182 (3)
V	H	CH ₃	CH ₃	142 (100)	—	—	98 (36)	70 (44)	—	—	—	—	44 (16)	112 (4)	126 (3)
VI	H	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	170 (100)	156 (4)	—	98 (50)	70 (44)	—	—	126 (5)	—	44 (6)	112 (3)	—
VII	H	CH(CH ₃) ₂	C ₂ H ₅	198 (100)	184 (4)	—	126 (24)	98 (14)	156 (2)	—	154 (4)	—	72 (4)	140 (2)	154 (4)
VIII	H	C ₃ H ₇	CH ₃	170 (100)	156 (2)	—	98 (36)	70 (36)	128 (2)	—	124 (3)	—	44 (10)	112 (2)	—
IX	H	C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	198 (100)	184 (3)	—	126 (20)	98 (12)	156 (2)	—	154 (4)	—	72 (2)	140 (2)	—
X	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	198 (100)	212 (2)	212 (2)	140 (60)	112 (20)	184 (2)	184 (2)	182 (3)	182 (3)	86 (3)	154 (2)	182 (3)
XI	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₅	196 (100)	210 (2)	210 (2)	138 (30)	110 (16)	182 (2)	182 (2)	180 (4)	180 (4)	84 (6)	152 (2)	180 (4)
XII	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	212 (100)	226 (3)	212 (100)	140 (60)	112 (24)	198 (6)	182 (2)	196 (2)	182 (2)	86 (4)	154 (4)	196 (2)
XIII	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₅	210 (100)	224 (2)	210 (100)	138 (52)	110 (20)	196 (7)	182 (2)	194 (2)	180 (4)	84 (8)	152 (3)	194 (2)
XIV	H	C ₃ H ₇	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	212 (100)	198 (2)	—	140 (26)	112 (17)	170 (2)	—	168 (4)	—	86 (3)	154 (2)	—
XV	H	C ₃ H ₇	(CH ₂) ₅	210 (100)	196 (2)	—	138 (20)	110 (16)	168 (3)	—	166 (4)	—	84 (5)	152 (2)	—
XVI	H	CH ₃	(CH ₂) ₅	182 (100)	—	—	138 (18)	110 (19)	—	—	—	—	84 (8)	152 (2)	166 (3)
XVII	H	CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	212 (100)	198 (2)	—	140 (24)	112 (15)	170 (3)	—	168 (4)	—	86 (3)	154 (2)	—
XVIII	H	CH(CH ₃) ₂	(CH ₂) ₅	210 (100)	196 (3)	—	138 (18)	110 (12)	168 (2)	—	166 (4)	—	84 (6)	152 (2)	—

* В скобках за массовым числом приведены интенсивности пиков в % от основного пика.

Среди других малоинтенсивных пиков следует отметить пики, обусловленные ионами $[NR_2]^+$ (ж), $[CH_2=CH-C(CHO)=NR_2]^+$ (з), $[CRR=CH-C(CHO)=NR_2]^+$ (з'), возникающими непосредственно из молекулярных ионов.

Таким образом, несмотря на то, что в масс-спектрах изученных соединений отсутствуют пики молекулярных ионов, по последним возможно определить величину заместителей в положении 2 и природу диалкиламиногруппы, следовательно, идентифицировать эти соединения.

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при температуре на 15—20° ниже их температур кипения и энергии ионизирующих электронов 40—46 эВ.

2-ԱԼԿԻԼՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱԾ 4-ԱՄԻՆՈ-4-ՖՈՐՄԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴԻՐՈ-ՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ռ. Բ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Գ. ԶԱԻԿԻՆ, Կ. Ա. ԹԱՒԵՎՈՍՅԱՆ,
Ռ. Ա. ԿՈՒՐՈՅԱՆ և Կ. Է. ՍԱՀԱԿՈՎԱ

Ուսումնասիրված են 2-ալկիլտեղակալված 4-ամինո-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրանների մասս-սպեկտրները: Մոլեկուլի քայքայման օրինաչափությունների հիման վրա ցույց է տրված ուսումնասիրված միացությունների նույնականացման հնարավորությունը մասս-սպեկտրներում մոլեկուլյար իոնի բացակայության դեպքում:

MASS-SPECTROMETRIC STUDIES OF 2-ALKYLSUBSTITUTED-4-AMINO-4-FORMYLTETRAHYDROPYRANS

R. T. GRIGORIAN, V. G. ZAIKIN, K. A. TATEVOSSIAN,
R. A. KUROYAN and K. E. SAHAKOVA

The mass spectra of 2-alkylsubstituted-4-amino-4-formultetrahydro-pyrans have been studied. On the basis of molecular fission correlations, the possibility of identifying the investigated compounds in the case of absence of a molecular ion in the mass spectra has been demonstrated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. A. Куроян, К. Э. Саакова, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 717 (1977).
2. American Petroleum Institute, Research Project. Spectrum, 1828, 44.

ФРАГМЕНТАЦИЯ НЕКОТОРЫХ КЕТОЭФИРОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИЗОПРОПИЛАТОМ АЛЮМИНИЯ

М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

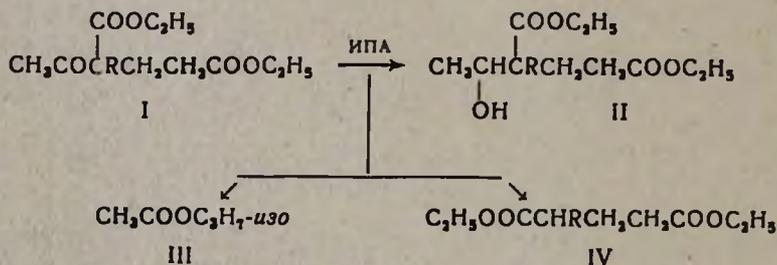
Ереванский государственный университет

Поступило 21 VII 1977

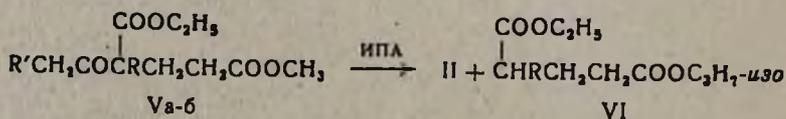
Показано, что восстановление диэтиловых эфиров α -алкил- α -ацетилглutarовых кислот изопропилатом алюминия (ИПА) сопровождается фрагментацией с получением диэтиловых эфиров алкилглutarовых кислот и изопропилацетата.

Библ. ссылок 7.

Ранее [1] нами сообщалось, что восстановление диэтиловых эфиров α -алкил- α -ацетилглutarовых кислот ИПА приводит к образованию эфиров α -алкил- α -(α' -оксизтил)глutarовых кислот с выходами 40—51%. Однако в дальнейшем было замечено, что наряду с нормальными продуктами восстановления получают диэтиловые эфиры алкилглutarовых кислот, образующиеся в результате частичной фрагментации исходных кетоэфиров под действием ИПА.



Изучено влияние различных факторов на ход реакции. Оказалось, что наилучшие выходы получаются при 0,25 М растворе ИПА. С увеличением значения $R = \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9$ выход продукта фрагментации снижается. Показано, что при введении второго электроноакцепторного заместителя (Br или $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) в α или α' -положении карбонильной группы кетоэфира реакция исключительно смещается в сторону фрагментации.



Va. $R' = \text{Br}$, $R = \text{алкил}$; Vб. $R' = \text{H}$, $R = \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Строение продуктов фрагментации установлено химическими превращениями и сопоставлениями констант с литературными данными. Так, омылением эфиров IV получены α -замещенные глутаровые кислоты, а VI ($R=CH_2COOC_2H_5$)—1,2,4-бутантрикарбоновая кислота (VII). Последняя получена также омылением Vб.

Экспериментальная часть

Исходные кетозфиры получены по [2]. Чистота полученных продуктов проверена методом ТСХ на окиси алюминия II степени активности.

Восстановление диэтилового эфира α -этил- α -ацетилглутаровой кислоты ИПА. Опыт проведен по [1]. Взято 25,8 г (0,1 моля) кетозфира и 400 мл (0,1 моля) 0,25 М раствора ИПА. После обработки и отгонки растворителей выделено 3,7 г (35,5%) изопропилацетата с т. кип. 85°/630 мм, n_D^{20} 1,3840, по [3], т. кип. 88°/760 мм, n_D^{20} 1,3843. При перегонке остатка в вакууме получены две фракции. После повторной перегонки 1 фракции получено 6,50 г (30%) диэтилового эфира этилглутаровой кислоты с т. кип. 92—93°/1 мм, d_4^{20} 0,9831, n_D^{20} 1,4245. MR_D 56,18, выч. 56,30. Найдено %: С 61,02; Н 9,10. $C_{11}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 61,11; Н 9,25. Из второй фракции получено 11,7 г (45%) диэтилового эфира α -этил- α -(α' -оксиэтил)глутаровой кислоты с т. кип. 126°/1 мм, n_D^{20} 1,4525. По [1], т. кип. 125—126°/1 мм, n_D^{20} 1,4525.

Восстановлением диэтилового эфира α -бутил- α -ацетилглутаровой кислоты получены: а) 30% изопропилацетата, б) 25% диэтилового эфира бутилглутаровой кислоты, т. кип. 103—105°/1 мм, n_D^{20} 1,4270, d_4^{20} 0,9576. MR_D 65,42, выч. 65,54. Найдено %: С 63,77; Н 9,70. $C_{13}H_{24}O_4$. Вычислено %: С 63,93; Н 9,83. в) 54,2% диэтилового эфира α -бутил- α -(α' -оксиэтил)глутаровой кислоты, т. кип. 147—148°/2 мм, n_D^{20} 1,4550. По [1], т. кип. 134—136°/1 мм, n_D^{20} 1,4550.

Восстановление этил(β-карбметоксиэтил)ацетоуксусного эфира. Опыт проведен аналогично предыдущему. Кроме изопропилацетата, после 2-кратной перегонки получены также: а) 53% метилового эфира γ -этил- γ -карбэтокси- δ -оксикапроновой кислоты, т. кип. 114—115°/1 мм, n_D^{20} 1,4579. По [1], т. кип. 116—118°/1 мм. б) 28% изопропилового эфира γ -карбэтоксикапроновой кислоты, т. кип. 78—79°/1 мм, n_D^{20} 1,4245, d_4^{20} 0,9641. MR_D 60,93, выч. 60,92. Найдено %: С 62,70; Н 9,71. $C_{12}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 62,60; Н 9,60. R_f 0,57 (этанол: гексан: петр. эфир, 0,5 : 1 : 22,5).

Восстановлением бутил(β-карбметоксиэтил)ацетоуксусного эфира получены: а) 60% метилового эфира γ -бутил- γ -карбметокси- δ -оксикапроновой кислоты, т. кип. 125—126°/1 мм, n_D^{20} 1,4590. По [1], т. кип. 125—126°/1 мм, n_D^{20} 1,4600. б) 23,3% изопропилового эфира γ -карбэтоксикапроновой кислоты, т. кип. 101—102°/1 мм, n_D^{20} 1,4282, d_4^{20} 0,9494. MR_D 69,94, выч. 70,16. Найдено %: С 65,26; Н 10,15. $C_{14}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 65,10; Н 10,07. R_f 0,54 (в той же системе).

Восстановлением бутил (β -карбметоксиэтил)- γ -бромацетоуксусного эфира получены: а) изопропиловый эфир бромуксусной кислоты с т. кип. $52-54^\circ/10$ мм, n_D^{20} 1,4432, d_4^{20} 1,3980, что соответствует [4]. б) 76,2% изопропилового эфира γ -карбэтоксикаприловой кислоты, т. кип. $123-124^\circ/2,5$ мм, n_D^{20} 1,4282. R_f 0,64 (в той же системе).

α -Этилглутаровая кислота. К раствору 6 г (0,15 моля) едкого натра в 6 мл воды прибавляют 11,5 г (0,05 моля) изопропилового эфира γ -карбэтоксикапроновой кислоты. Затем смесь нагревают в течение 2 час., растворяют в воде, а после охлаждения экстрагируют эфиром. Водный раствор подкисляют соляной кислотой и снова экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток закристаллизовывается. Выход 5,6 г (70%), т. пл. 59° . По [5], т. пл. $59-60^\circ$. Этилглутаровая кислота получена так же из диэтилового эфира этилглутаровой кислоты, т. пл. 60° . Смешанная проба плавится при 60° . Таким же образом гидролизуются остальные эфиры с получением бутилглутаровой кислоты, т. пл. 49° . Смешанная проба плавится при 49° . По [5], т. пл. 49° .

Метилловый эфир- γ -карбэтокси- γ -карбэтоксиметил- δ -кетокaproновой кислоты (V б). К смеси 21,6 г (0,1 моля) диэтилового эфира ацетилянтарной кислоты [6] и 8,8 г (0,1 моля) метакрилата при перемешивании по каплям добавляют метилат натрия (0,1 г Na в 4 мл метанола) так, чтобы температура смеси не превышала 50° . Затем смесь нагревают на водяной бане 7 час. при 50° . После охлаждения обрабатывают подкисленной (HCl) водой до слабокислой реакции и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток дважды перегоняют в вакууме. Выход 22,3 г (73,2%), т. кип. $137-138^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,4500, d_4^{20} 1,1300. MR_D 71,80, выч. 71,82. Найдено %: С 55,64; Н 7,31. $C_{14}H_{22}O_7$. Вычислено %: С 55,62; Н 7,28. R_f 0,73 (петр. эфир: спирт—22:1).

Восстановление метилового эфира γ -карбэтокси- γ -карбэтоксиметил- δ -кетокaproновой кислоты (V б). Опыт проведен аналогично предыдущим. При восстановлении 15,1 г (0,05 моля) кетоефира (V б) 0,25 М раствором изопропилата алюминия, кроме изопропилацетата, получено 10,1 г (70%) диэтилового эфира β -карбизопропоксипропантарной кислоты (VI, $R=CH_2COOC_2H_5$) (продукт фрагментации) с т. кип. $140-142^\circ/3$ мм, n_D^{20} 1,4330, d_4^{20} 1,0400. MR_D 71,96, выч. 71,81. Найдено %: С 58,42; Н 8,72. $C_{14}H_{24}O_6$. Вычислено %: С 58,33; Н 8,69. R_f 0,64 (в той же системе).

1,2,4-Бутантрикарбоновая кислота (VII). Получена щелочным гидролизом эфира VI ($R=CH_2COOC_2H_5$) с выходом 65%, т. пл. $119-120^\circ$ (этилацетат). По [7], т. пл. $120-121^\circ$. Кислота (VII) также получена гидролизом (V б) конц. раствором едкого кали. Т. пл. 120° . Смешанная проба обеих кислот плавится при 120° .

ՄԻ ՔԱՆԻ ԿԵՏՈԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՖՐԱԳՄԵՆՏԱՑԻԱՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ
ԻԶՈՊՐՈՊԻԼԱՏՈՎ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆԻԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ α -ալկիլ- α -ացետիլգլուտարաթթուների վերականգնումը ալյումինի իզոպրոպիլատով նորմալ վերականգնման պրոդուկտների հետ միասին ռեակցիան ուղեկցվում է ելային էսթերների ճեղքմամբ: Ճեղքման արդյունքում ստացվում են իզոպրոպիլացետատ և ալկիլգլուտարաթթվի էսթերներ: Ցույց է տրված, որ տեղակալիչների արժեքի մեծացմամբ ճեղքման ռեակցիան մասամբ ճնշվում է: Կետոնային կարբոնիլային խմբին հարևան ածխածնի մոտ էլեկտրոնակցեպտոր տեղակալիչների ներմուծման ժամանակ ճեղքման ռեակցիան դառնում է հիմնական ուղղութիւն:

FRAGMENTATION OF SOME KETOESTERS DURING REDUCTION
WITH ALUMINUM ISOPROPYLATE

M. G. ZALINIAN, V. S. HARUTYUNIAN and M. T. DANGHIAN

The reduction of diethyl α -alkyl- α -acetyl glutarates with aluminum isopropylate was studied. It was found that together with the normal reduction products isopropylacetate and alkyl glutarates are formed as a result of the cleavage of the initial ketoesters. The influence of various factors on the reaction course was studied. It was shown that when electronoacceptor groups were introduced into the α -position of the ketonic group the fragmentation became predominant. The structure of the fragmentation products was proved by chemical transformations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 26, 827 (1973).
2. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, С. Б. Погосян, Р. К. Шахатуни, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 763 (1972).
3. Об. практикум по орг. химии, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 390.
4. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, 1, 263.
5. М. Т. Ansell, D. H. Nev, J. Chem. Soc., 1950, 1683.
6. Синт. орг. преп., 2, 58 (1949).
7. P. O. Tautu, E. J. Pripl, J. Am. Chem. Soc., 70, 2828 (1948).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XLVIII. БУТАТРИЕН-ЕНИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА
 НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ. НОВЫЙ ВИД ГАЛЛОТРОПИИ

М. С. САРГСЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

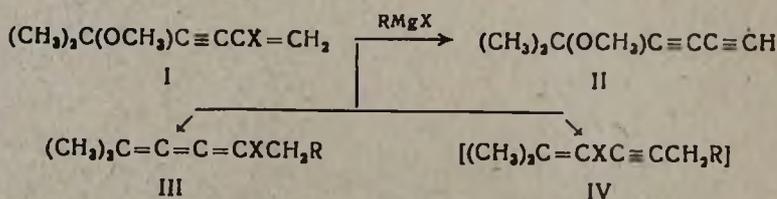
Поступило 30 IX 1977

Впервые обнаружены перегруппировка, а также перегруппировка-обмен галогена при sp^2 гибридизованном атоме углероде в бутатриеновых галогенидах.

Табл. 1, библиографических ссылок 4.

За последние несколько лет нами проведено систематическое исследование реакций замещения функционально замещенных винилпропаргиловых галогенидов и эфиров. Выяснено, что конкуренция между нормальным и аномальным замещением в случае галогенидов в основном определяется электронными эффектами заместителей [1], а в случае эфиров на первый план выдвигаются пространственные факторы [2]. Среди исследованных многообразных непредельных систем особенно интересны α -галогенвинилпропаргильные галогениды, обладающие самой высокой реакционной способностью [3]. Нас заинтересовало поведение этих галогенидов, а также сходно построенных эфиров по отношению к реактиву Гриньяра.

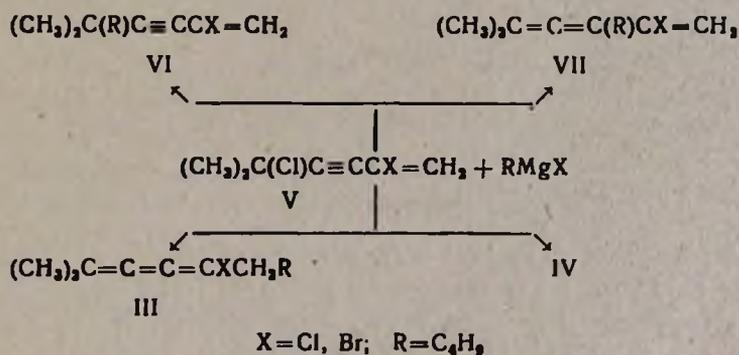
Проведенные опыты показали, что α -галогенвинилацетиленовые эфиры I по сравнению с винилацетиленовыми эфирами взаимодействуют с реактивом Гриньяра в более мягких условиях. При этом независимо от строения алкильного остатка магнийорганического соединения атаки нуклеофила на ацетиленовый углерод не наблюдается. Изучение продуктов реакции методами ГЖХ, ИК и ПМР спектроскопии показало, что они представляют собой метиловый эфир диметилдиацетиленилкарбинола (II, продукт дегидрогалогенирования) и трудноразделимую смесь, содержащую в большинстве случаев (по данным ИКС) галогениды кумуленового строения III (продукты 1,5-замещения, табл.).



Таблица

R	изо-C ₃ H ₇	изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	изо-C ₃ H ₁₁
X	Cl	Cl	Br	Br	Br
ИКС продуктов замещения, см ⁻¹	2220, 1646	2220, 2072	2225, 1655	2220, 1655, 2065	2200, 1660, 2065
Т. перег., °С/мм	50-60/1,5	69-72/1	61-74/4	75-80/1,5	95-100/2

Представляет особый интерес, что во всех сериях опытов было зафиксировано (по ИКС, табл.) образование винилацетиленового галогенида IV с нереакционноспособным атомом галогена, составляющего основную часть смеси. ИК спектр, см⁻¹: C≡C 2220—2225, C=C 1646—1663, и ПМР спектр, δ, м. д.: [R=C₂H₅ (только в этом случае нам удалось выделить в чистом виде соединение IV) 1,96 (сингл., 3H), 2,00 (сингл., 3H), 2,40 (трипл, 2H), 1,60 ((мультипл., 2H), 1,04 (трипл. 3H)]. Данные спектроскопии свидетельствуют о том, что указанное вещество не является продуктом нормального замещения. Взаимодействием α-галогенвинилацетиленового хлорида V с реактивом Гриньяра нами была синтезирована смесь III, VI, VII, а также IV. Методом ГЖХ показано, что IV и VI не идентичны.

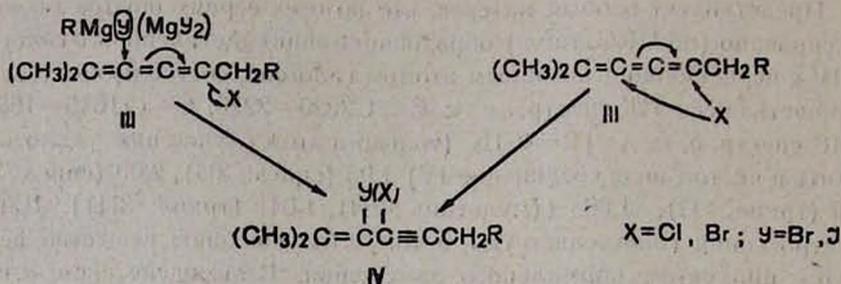


Согласно данным ГЖХ, ПМР спектроскопии и элементного анализа, при взаимодействии метилового эфира диметил-α-хлорвинилэтинилкарбинола с алкилмагниибромидом миграция сопровождается замещением хлора на бром, а в случае метилового эфира диметил-α-бромвинилэтинилкарбинола с алкилмагниийодидом наряду с бромпроизводным образуется и йодпроизводное. Следует отметить, что при реакции α-бромвинилацетиленового эфира с алкилмагниихлоридами в продуктах замещения хлорпроизводное не обнаруживается. Применение в этих реакциях магниихалогенида в качестве третьего компонента не изменяет течения реакции.

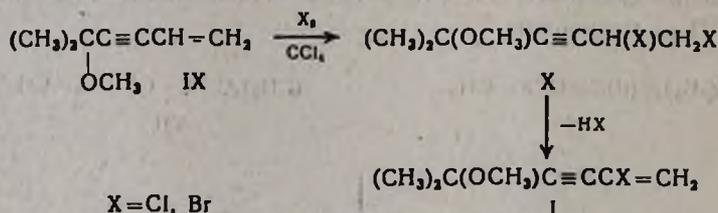
Полученные данные, а также данные МС [в масс-спектре IV (R=C₂H₅, X=Br) в области высоких массовых чисел присутствуют достаточно интенсивные пики ионов M⁺ 200, 202, массы которых соответствуют

молекулярным весам IV] позволяют вполне адекватно приписать IV приведенную структуру 1,1-диметил-2-галогенвинилалкилацетилена.

Нельзя точно утверждать, каким путем образуется указанное соединение в реакции алкилмагнибромиды с метиловым эфиром α -галогенвинилэтинилкарбинола. Однако совершенно ясно одно, что его получение невозможно представить без промежуточного образования продукта аномального замещения—III, который в дальнейшем, по всей вероятности, посредством ретропропаргильной перегруппировки или изомеризации превращается в IV.



Исходные эфиры I были синтезированы по следующей схеме [3]:



Экспериментальная часть

Анализы ГЖХ проводились на приборе «Сhrom-3» с катарометром, колонка: 1600-4 мм с 5% апиезона и 15% твина-21 на хроматоне—AW-DMCS в интервале 150—200°. Расход газа (гелий) 50—70 мл/мин. ИК спектры регистрированы на спектрофотометрах «UR-10» и «ИК-14А», ПМР—на «Perkin Elmer-P12B» и «Varian-60» при 60 Мгц в растворе CCl_4 с ТМС в качестве внутреннего стандарта.

5-Метил-5-метокси-1,2-дибром-3-гексин ($\text{X, X} = \text{Br}$). Из 124 г (1 моля) метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (IX) и 160 г (1 моля) брома в CCl_4 аналогично [3] получено 238 г (83,8%) X, т. кип. 81—84°/1 мм, n_D^{20} 1,5268, d_4^{20} 1,5606. Найдено %: С 33,57; Н 4,04; Вг 55,89. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$. Вычислено %: С 33,80; Н 4,22; Вг 56,33.

5-Метил-5-метокси-1,2-дихлор-3-гексин ($\text{X, X} = \text{Cl}$). Из 171 г (1,4 моля) IX и 85 г (1,2 моля) хлора получено 115 г (43%) X ($\text{X} = \text{Cl}$), т. кип. 58—60°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4945, d_4^{20} 1,1280. Найдено %: С 48,68; Н 6,00; Cl 36,15. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{OCl}_2$. Вычислено %: С 48,20; Н 6,15; Cl 36,40.

5-Метил-5-метокси-2-бром-1-гексен-3-ин (I). Из 102 г X ($\text{X} = \text{Br}$) в присутствии 56 г KOH в абс. метаноле получено 51 г (70%) I ($\text{X} = \text{Br}$),

т. кип. 65—69°/10 мм, n_D^{20} 1,4960, d_4^{20} 1,0039. Найдено %: С 46,81; Н 5,05; Вг 39,63. $C_8H_{11}BrO$. Вычислено %: С 47,29; Н 5,41; Вг 39,46. ИК спектр, cm^{-1} : $C\equiv C$ 2224, $=CH_2$ 998,907, $C=C$ 1617, COC 1168—1243. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,31 [сингл., 6Н С(CH₃)₂], 3,80 (сингл., 3Н, ОСН₃), 5,74 (дубл., 1Н, =СН—), 5,98 (дубл., 1Н, =СН—).

5-Метил-5-метокси-2-хлор-1-гексен-3-ин (I, X=Cl). Из 44 г X (X=Cl) в присутствии 16 г КОН в абс. метаноле получено 15 г (40%) I (X=Cl), т. кип. 58—60°/13 мм, n_D^{20} 1,4715, d_4^{20} 0,8316. Найдено %: С 60,38; Н 7,48; Cl 22,08. $C_8H_{11}OCl$. Вычислено %: С 60,85; Н 7,61; Cl 22,53. ИК спектр, cm^{-1} : $C\equiv C$ 2220, $C=C$ 1610, $=CH_2$ 914, 995, 3124.

Взаимодействие эфиров I с реагентами Гриньяра. К алкилмагни-бромиду, приготовленному из 0,3 г-ат магния и 0,31 моля алкилгалогенида в абс. эфире, при 20° постепенно прибавляли 0,1 моля эфира I. После окончания экзотермической реакции перемешивание продолжали при 40° 2—3 часа. Реакционную смесь обрабатывали 100 мл 10% соляной кислоты при 0°, экстрагировали эфиром, высушивали над сульфатом магния, после отгонки эфира разгоняли в вакууме. Получен 2-метил-2-метокси-3,5-гексадин (II, 10—20%), т. кип. 53—56°/13 мм, n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 0,7888. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,38 [(сингл., 6Н, С(CH₃)₂), 2,08 (сингл., 1Н, =СН), 3,26 (сингл., 3Н, ОСН₃). Получена также смесь продуктов замещения (20—40%). Данные ИК спектров и температуры перегонки приведены в таблице.

2-Метил-3-бром-2-октен-4-ин (IV, R=C₂H₅, X=Br). Вышеописанным образом из 40,6 г (0,2 моля) I (X=Br) и 0,6 моля этилмагни-бромидом из смеси продуктов взаимодействия выделено 9,2 г (22,8%) 2-метил-3-бром-2-октен-4-ина, т. кип. 49—50°/3 мм, n_D^{20} 1,4948, d_4^{20} 0,8642. Найдено %: С 53,36; Н 6,41; Вг 39,56. $C_9H_{13}Br$. Вычислено %: С 53,75; Н 6,46; Вг 39,80.

2-Метил-3-йод-2-октен-4-ин (IV, R=C₂H₅, X=Br). Аналогично из 3 г (0,014 моля) I (X=Br) и 0,05 моля этилмагни-йодида из смеси продуктов взаимодействия выделено 0,5 г (14%) 2-метил-3-йод-2-октен-4-ина, т. кип. 83—88°/4 мм, n_D^{20} 1,5390, d_4^{20} 1,082. Найдено %: С 43,28; Н 5,06; J 50,06. $C_9H_{13}J$. Вычислено %: С 43,77; Н 5,22; J 51,00. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,39 (трипл., 2Н, =ССН₂—), 2,02 (сингл., 3Н, =ССН₃), 1,95 (сингл., 3Н, =ССН₃), 5,01 (мультипл., 2Н, —СН₂—), 1,02 (трипл., 3Н, СН₃). ИК спектр, cm^{-1} : $C=C$ 1670, $C\equiv C$ 2210.

Взаимодействие 5-метил-5-хлор-2-бром-2-гексен-3-ина (V, X=Br) с *бутилмагни-бромидом.* Согласно [4], из 20,9 г (0,1 моля) V (X=Br) и 0,3 моля бутилмагни-бромидом получено 7,8 г (34%) смеси продуктов замещения, перегнавшейся при 50—77°/1 мм. ИК спектр, cm^{-1} : 2220, 2065, 1660, 1636, 910, 990, 1965.

Взаимодействие 5-метил-2,5-дихлор-2-гексен-3-ина (V, X=Cl) с *бутилмагни-бромидом.* Взаимодействием 8,2 г (0,05 моля) V (X=Cl) и 0,15 моля бутилмагни-бромидом получено 6,7 г (72,8%) смеси продуктов замещения, перегнавшейся при 63—80°/2 мм. ИК спектр, cm^{-1} : 2217, 1964, 1608, 1650, 3100, 905, 980.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XLVIII. α -ՀԱՎՈԳԵՆՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՑԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳՐԻՆՅԱՐԻ ՌԵԱԳԵՆՏԻ ՀԵՑ: ՀԱՎՈՏՐՈՊԻԱՑԻ ՆՈՐ ՑՅՍԱԿ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլ- α -հալոգենվինիլէթինիլկարբինոլի մեթիլ-
եթերների փոխազդեցությունը Գրինյարի ռեագենտի հետ: Ցույց է տրված, որ
փոխազդեցությունը ընթանում է 1,5-անոմալ տեղակալման ուղղությամբ՝
առաջացնելով կոմուլենային հալոգենիդներ, որոնք ռեակցիայի պայմաննե-
րում վեր են ածվում ալկիլ-1,1-դիմեթիլ-2-հալոգենվինիլացետիլենների:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XLVIII. THE INTERACTION OF α -HALOGENVINYLPROPARGYLIC
ETHERS WITH GRIGNARD REAGENT. A NEW TYPE OF HALOTROPY

M. S. SARGSIAN and Sh. H. BADANIAN

The reaction between α -halogenvinylpropargylic ethers and Grignard reagent has been investigated. It has been shown that only 1,5-abnormal substitution reaction takes place leading to the formation of cumulenlic halogens which then rearrange to alkyl-1,1-dimethyl-2-halogenvinylace-
tylenes under the reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Օ. Բադանյան, Ս. Ա. Վարդանյան, Մ. Ք. Բարխուդարյան, Ա. Ա. Գեջորկյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 24, 232 (1971).
2. Մ. Ս. Տարգսյան, Մ. Օ. Բադանյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 28, 546 (1975), 29, 167 (1976).
3. Ս. Ա. Վարդանյան, Մ. Ք. Բարխուդարյան, Մ. Օ. Բադանյան, *Արմ. քիմ.*, ժ., 23, 31 (1970).
4. Մ. Օ. Բադանյան, Մ. Ս. Տարգսյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 27, 651, (1974).

ЭФИРЫ НЕКОТОРЫХ КЕТОКИСЛОТ

В. С. АРУТЮНЯН, М. Г. ЗАЛИНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

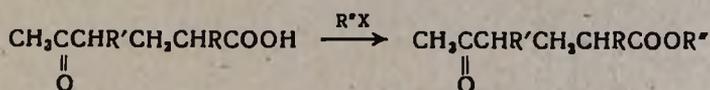
Поступило 21 VII 1977

Конденсацией кетокислот с галогенопроизводными в присутствии триэтиламина получены их эфиры с высокими выходами.

Табл. 3, библиографические ссылки 4.

Ранее [1] нами разработан удобный способ получения симметричных и смешанных эфиров дикарбоновых кислот конденсацией последних с галогенопроизводными в присутствии триэтиламина. В настоящей работе показано, что метод может быть успешно применен к кетокислотам. В качестве объектов изучения выбраны левулиновая, γ -ацетилмасляная, γ -ацетилвалерьяновая, α -изоамил- γ -ацетилвалерьяновая кислоты.

Во всех случаях получены соответствующие эфиры с высокими выходами.



R=H, *изо*-C₃H₇; R'=H, CH₃; R*=алкил, алкенил

Строение полученных эфиров доказано встречным синтезом—прямой этерификацией кислот спиртами.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10. Для всех полученных эфиров обнаружены интенсивные полосы поглощения при 1710, 1715, 1720 (C=O, кетон), 1740 (C=O, сл. эф.), 1230, 1245 см⁻¹ (C—O—C). Для аллиловых, γ , γ -дихлораллиловых, хлоркротиловых эфиров также—1640 (C=C), 860, 880 см⁻¹ (C—Cl).

Чистота полученных продуктов проверена методом ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД с катарометром. Твердый носитель chromatop N-AN-DMCS (0,25—0,315 мм), пропитанный 5% silicon SE-30. Размеры колонок 2000 мм×3 мм. Газ-носитель—гелий, 60 мл/мин, температура 200—250°.

β -Метил- γ -кетобутилмалоновый эфир (I). К смеси 120 г (0,75 моля) малонового эфира, 42 г (0,5 моля) метилизопропенилкетона при 30°

прикапывают этилат натрия (0,5 г натрия в 20 мл абс. этанола), поддерживая температуру 40—45°. После добавления смесь перемешивают при комнатной температуре 3 часа и 1,5 часа при 50°. Затем охлаждают, нейтрализуют уксусной кислотой и добавляют воду. Органический слой экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме при 106°/4 мм. Выход 105,2 г (86,2%), n_D^{20} 1,4380, d_4^{20} 1,0550, M_{rD} 60,71, выч. 60,93. Найдено %: С 58,86; Н 8,30. $C_{12}H_{20}O_6$. Вычислено %: С 59,00; Н 8,19.

γ -Ацетилвалерьяновая кислота получена кислотным гидролизом кетозфира I с выходом 92%, т. кип. 119—120°/1 мм, n_D^{20} 1,4470, идентично полученной по [2].

γ -Ацетилмасляная кислота получена по [3'], а α -изоамил- γ -ацетилвалерьяновая—по [4].

Эфиры 2,4-дизамещенных-5-оксогексановых кислот. а). К смеси 0,05 моля соответствующей кетокислоты и 8 мл триэтиламина при перемешивании и охлаждении водой прикапывают 0,05 моля галогенпроизводного. Перемешивают 0,5 часа при комнатной температуре, затем 2—3 часа при 85—95°. После охлаждения добавляют воду и перемешивают до растворения осадка. Экстрагируют эфиром, экстракты обрабатывают 5% раствором соды до pH 8. Органический слой промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Данные приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

Эфиры γ -ацетилвалерьяновой кислоты

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	Cl	С	Н	Cl
C_2H_5	91	75—76/1	1,4318	0,9836	62,90	9,23	—	62,82	9,31	—
C_4H_9	92	95—96/2	1,4339	0,9556	66,11	10,00	—	66,00	10,00	—
$CH_2=CHCH_2$	84	118/3	1,4440	1,0020	65,35	8,85	—	65,24	8,70	—
$Cl_2C=CHCH_2$	76	107—108/3	1,4778	1,2105	46,41	5,50	28,44	46,43	5,53	28,40
$CH_2CCl=CHCH_2$	80	123/2	1,4669	1,0838	58,86	7,44	15,42	56,45	7,32	15,30
$C_6H_5CH_2$	86	144/4	1,5002	1,0591	71,76	7,64	—	71,83	7,69	—

б) Смесь 0,1 моля кетокислоты, 0,4 г *n*-толуолсульфоикислоты, 0,2 моля спирта и 60 мл бензола кипятят до прекращения выделения воды. Охлаждают, промывают 5% раствором соды, водой и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителей остаток перегоняют в вакууме. Выход 80—90%. Этим способом получены этиловые, бутиловые и бензиловые эфиры.

Таблица 2

Эфиры α -изоамил- γ -ацетилвалерьяновой кислоты

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	Cl	C	H	Cl
C ₂ H ₅	90	112—113/1	1,4370	0,9263	69,30	10,60	—	69,42	10,74	—
C ₄ H ₉	86	100—101/2	1,4411	0,9196	71,12	11,00	—	71,15	11,11	—
CH ₂ =CHCH ₂	87	105—106/4	1,4464	0,9343	70,74	10,23	—	70,82	10,26	—
Cl ₂ C=CHCH ₂	77	129/4	1,4690	1,0850	55,70	7,42	21,70	55,74	7,44	21,97
CH ₂ CCl=CHCH ₂	89	126/4	1,4636	1,0179	63,55	9,00	11,66	63,45	8,93	11,73

Таблица 3

Эфиры γ -ацетилмасляной кислоты

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	Cl	C	H	Cl
C ₄ H ₉	95	78—79/1	1,4320	0,9668	64,43	9,72	—	64,50	9,68	—
CH ₂ =CHCH ₂	79	83/3	1,4442	1,0165	63,50	8,33	—	63,53	8,23	—
Cl ₂ C=CHCH ₂	73	108/1	1,4790	1,2290	45,27	5,00	29,82	45,18	5,02	29,70
CH ₂ CCl=CHCH ₂	88	104/1	1,4679	1,1119	54,85	6,90	16,20	54,94	6,87	16,24
C ₆ H ₅ CH ₂	80	120/2	1,5032	1,0718	71,00	7,35	—	70,92	7,31	—

ՄԻ ՔԱՆԻ ԿԵՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԿՅԱՆ

Կետոթթուների և հալոգենածանցյալների փոխազդեցությունները տրիէթիլամինի ներկայությամբ ստացված են նրանց էսթերները:

ESTERS OF SOME KETOACIDS

V. S. HARUTYUNIAN, M. G. ZALINIAN and M. T. DANGHIAN

Esters of some ketoacids have been prepared in high yields by condensing the corresponding ketoacids with halogen derivatives in the presence of triethylamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Арутюнян, Л. О. Ростомян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 31, 341 (1978).
2. Л. Я. Левина, Н. П. Шушерина, М. Ю. Лурье, ЖОХ, 24, 1439 (1954).
3. Н. П. Шушерина, Т. Х. Гладиева, Е. Г. Треозова, Л. Я. Левина, ЖОрХ, 1, 673 (1965).
4. О. А. Саркисян, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 431 (1970).

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ
 XII. СИНТЕЗ 4,4-ДИФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-2-БУТИЛАМИНОВ

Э. А. МАРКАРЯН и А. С. АВАҚЯՆ

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

Поступило 20 VI 1977

Синтезированы 4,4-дифенил-3-метил-2-бутиламин и его N-фенилэтильное производное. Исследованы некоторые превращения промежуточных продуктов.

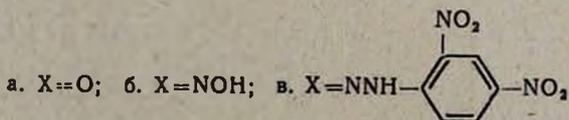
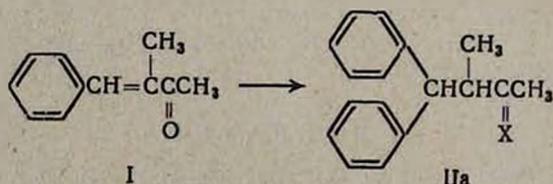
Библ. ссылок 10.

Производные диарилалкиламинов, как известно, проявляют высокую биологическую активность, обусловленную как арильным, так и алкильным фрагментами [1—3].

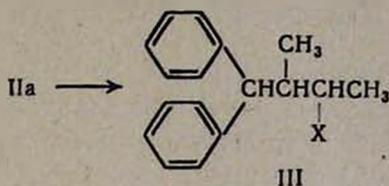
В настоящей работе для синтеза диарилалкиламинов в качестве исходного продукта использован 4,4-дифенил-3-метил-2-бутанон IIa. В литературе описан синтез IIa из 3,3-дифенил-2-метилпропионовой кислоты [4] с 43% выходом. Однако ввиду труднодоступности исходной кислоты и низкого выхода этот метод нас не удовлетворял.

Нами было изучено арилирование бензальдегидметилкетона (I) [5] бензолом. В случае применения в качестве катализатора серной кислоты IIa получается с очень низким выходом. При арилировании в среде бензола в присутствии безводного треххлористого алюминия при 30—35° удается достигнуть 70% выхода. Повышение температуры и увеличение длительности процесса (более 3 час.) способствуют смолообразованию и понижают выход продукта.

Данные спектрального анализа, ТСХ и ГЖХ подтверждают строение и чистоту кетона IIa. Последний охарактеризован также в виде кристаллических производных—оксима IIб и 2,4-динитрофенилгидразона IIв.



Восстановительным аминированием из IIa синтезирован 4,4-дифенил-3-метил-2-бутиламин (IIIa). Он был получен также восстановлением оксима IIб АГЛ.

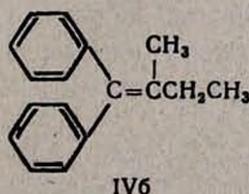
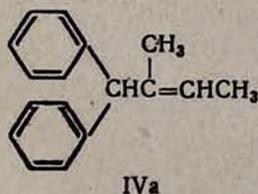


а. X=NH₂; б. X=NHCH₂CH₂-; в. X=OH; г. X=OCOCH₃; д. X=Cl.

Конденсацией кетона IIa с фенилэтиламином и последующим восстановлением образующегося основания Шиффа получено N-фенилэтильное производное (IIIб). Попытка получить основания Шиффа из кетона IIa и фенилизопропиламина или 4-фенил-2-бутиламина различными методами не увенчалась успехом, что обусловлено значительными стерическими препятствиями метильных групп, находящихся в α-положении.

Восстановлением кетона IIa АГЛ или боргидридом натрия получен 4,4-дифенил-3-метил-2-бутанол (IIIв). При дегидратации IIIв ортофосфорной кислотой [6] ненасыщенный продукт получается с 20% выходом. Использование смеси уксусного ангидрида и хлористого ацетила (1 : 1) в качестве водоотнимающего средства [7] приводит к эфиру III г. Дегидратация хлорокисью фосфора [8] приводит к смеси продуктов, состоящей в основном из хлорпроизводного IIIд. Подобное протекание процесса под действием хлорокиси фосфора указывает на *цис* ориентацию гидроксильной группы и соседнего водорода в спирте IIIв. К тому же выводу приводит сравнительно легкое отщепление уксусной кислоты от эфира IIIг.

Применение свежесплавленного бисульфата калия позволило провести дегидратацию с 66% выходом. Полученный ненасыщенный продукт соответствовал более устойчивой структуре IVб, что доказано данными ПМР спектра: сигнал метильной группы при двойной связи в виде синглета при δ 1,8 м. д., триплет при δ 1,0 м. д. и кватер при δ 2,5 м. д. (этильная группа при двойной связи), сигналы протона и второй метильной группы при двойной связи отсутствуют.



Гидрохлориды IIIa и IIIб проявляют кратковременное симпатолитическое действие, причем в дальнейшем развивается длительный адренориметический эффект.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры—на спектрометре «Varian» в четыреххлористом углеороде при 60 мц (внутренний эталон—тетраметилсилан), масс-спектры—на спектрометре МХ-1303 прямым вводом. ТСХ проведена на силуфоловой пластинке, проявитель—пары йода, ГЖХ—на хроматографе «Хром-3», длина колонки 100 см, газ-носитель—гелий, расход газа 50 мл/мин, сорбент—15% силикон Е-301 на хромосорбе «а»—30/60.

Бензальэтилметилкетон (I) получен по [5].

4,4-Дифенил-3-метил-2-бутанон (II а). К суспензии 40,0 г (0,3 моля) безводного треххлористого алюминия в абс. бензоле при 10—15° прибавляют 24,0 г (0,15 моля) γ -бензальэтилметилкетона в 50 мл абс. бензола. Смесь нагревают 2,5—3 часа при 30—35°, охлаждают, оставляют еще 3 часа при комнатной температуре. Выливают смесь в холодную воду (300 мл), прибавляют 10 мл соляной кислоты, отделяют бензольный слой, экстрагируют эфиром водный слой, объединяют с бензольным и сушат над сернокислым натрием. После отгонки растворителя остаток фракционируют в вакууме. Получено 6,5 г исходного I, т. кип. 96—97°/1 мм и 17,0 г (47,7%) IIa, т. кип. 148—150°/1 мм, т. пл. 78—80° (из петрол. эфира) [4]. Найдено %: С 85,40; Н 7,85. $C_{17}H_{18}O$. Вычислено %: С 85,69; Н 7,61. ИК спектр, cm^{-1} : 1710 (C=Oкет.), 1500, 1600 (C=C аром.). ГЖХ при температуре термостата 120° показала одно вещество.

Оксим (IIб). Т. пл. 94—95° (из смеси бензол-петролейный эфир, 3:1). R_f 0,49 (бензол—ацетон; 5:1). Найдено %: N 5,33. $C_{17}H_{18}NO$. Вычислено %: N 5,52. ИК спектр, cm^{-1} : 1660 (C=N), 3300—3500 (ОНасс.).

2,4-Динитрофенилгидразон (IIв). Т. пл. 163—164° (из спирта). Найдено %: N 13,21. $C_{23}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: N 13,39.

4,4-Дифенил-3-метил-2-бутиламин (IIIa). А. В автоклав загружают 15,0 г IIa, 1,5 г скелетного никеля, 1,0 г уксусной кислоты в 300 мл абс. метанола, насыщенного аммиаком. Нагревают 10—12 час. при 100—110° под давлением 80—100 атм. Катализатор отфильтровывают, остаток растворяют в абс. эфире и превращают в гидрохлорид. Последний обрабатывают водным раствором едкого натра и экстрагируют эфиром. Сушат над сернокислым натрием, растворитель отгоняют, маслянистый остаток перегоняют в вакууме. Выход 6,0 г (40,0%), т. кип. 163—165°/1,5 мм, т. пл. 78—80° (из петрол. эфира). Найдено %: С 84,91; Н 8,87; N 6,01. $C_{17}H_{21}N$. Вычислено %: С 85,20; Н 8,84; N 5,84. R_f 0,44 (бутанол—уксусная кислота—вода, 10:1:3). Масс-спектр, M^+ = 239. ПМР спектр, δ , м. д.: 7,2 (H аром.), 0,6 (CH₃—), 1,0 (CH₂—),

0,8 (NH_2-), 3,7—3,9 (>C-N), 2,2—2,8 ($\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$). Гидрохлорид, т. пл. 265—266° (из смеси абс. спирт—эфир, 1 : 3).

Б. IIIa получают восстановлением оксима IIб АГЛ в абс. эфире по [9]. Выход 56,7%.

N-Фенилэтил-4,4-дифенил-3-метил-2-бутиламин (IIIб). Смесь 2,7 г (0,02 моля) фенилэтиламина и 5,3 г (0,02 моля) IIIa в абс. бензоле кипятят с водоотделителем 10—15 час. до прекращения выделения воды. Отгоняют бензол, остаток растворяют в абс. спирте, прибавляют 0,3 г катализатора Адамса и пропускают в систему водород при 20—25° до насыщения. Отфильтровывают, растворитель отгоняют, остаток обрабатывают эфирным раствором хлористого водорода. Получают 4,4 г (52,0%) IIIб·HCl, т. пл. 246—247° (из спирта). Найдено %: N 3,44; Cl 9,42. $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{NCl}$. Вычислено %: N 3,69; Cl 9,34.

Гидрохлорид действием водного раствора аммиака превращен в основание. ТСХ на окиси алюминия II степени активности в системе бензол—ацетон, 3 : 1, R_f 0,74. ПМР спектр, δ , м. д.: 7,0—7,18 (H аром.)

1,28 ($-\text{NH}-$), 3,8 ($-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$), 0,6—1,0 ($2-\text{CH}_2-$), 2,0—2,7 ($-\overset{|}{\text{C}}-\text{H}$, $2-\text{CH}_2-$).

4,4-Дифенил-3-метил-2-бутанол (IIIв). А. К раствору 5,0 г (0,02 моля) IIIa в спирте прибавляют порциями 1,9 г (0,05 моля) боргидрида натрия при 25°. Оставляют смесь при комнатной температуре 4 часа, затем кипятят при 60° 30 мин., прибавляют воду (100 мл), отгоняют спирт и экстрагируют водный слой эфиром. Сушат над серноокислым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 3,5 г (70%), т. кип. 165—166°/1 мм, т. пл. 60° (из петрол. эфира). Найдено %: C 84,73; H 8,54. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$. Вычислено %: C 84,95; H 8,36. R_f 0,52 (бензол—ацетон, 5 : 1). ИК спектр, см^{-1} : 3200—3600 (ОН асс.), 1600, 1500 (C = C аром). Б. Получают восстановлением IIIa с помощью АГЛ в тетрагидрофуране по [10] с выходом 26,4%.

Дегидратация IIIв. А. В фарфоровой чашке растирают 3,0 г (0,01 моля) IIIв с 8,16 г (0,06 моля) свежеплавленнного бисульфата калия, переносят смесь в колбу с термометром и обратным холодильником. Нагревают 4 часа при 180—185°. По охлаждении смесь подщелачивают раствором едкого кали, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над серноокислым натрием. После отгона растворителя и перегонки остатка в вакууме получают 1,8 г (66,6%) IVб, т. кип. 154—155°/4 мм, n_D^{15} 1,5813. Найдено %: C 91,54; H 8,37. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$. Вычислено %: C 91,85; H 8,15. R_f 0,79 (бензол—ацетон, 6 : 1). ИК спектр, см^{-1} : 1680 (C = C), 1600, 1500 (C = C аром). Масс-спектр, $M^+ = 222$. ГЖХ при температуре термостата 130° дает одно вещество.

Б. 1). Смесь 5,0 г (0,02 моля) IIIв, 5,1 г хлористого ацетила и 7,7 г уксусного ангидрида (1 : 1) кипятят 1 час. По охлаждении выливают

реакционную смесь в холодную воду, нейтрализуют карбонатом натрия и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают водой, сушат над сернистым натрием. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 4,6 г (78,3%), т. кип. 138—140°/1 мм. Найдено %: С 83,10; Н 7,62. $C_{19}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 82,83; Н 7,85. ИК спектр, cm^{-1} : 1735 (C—O), 1600, 1500 (C=C аром.).



2). Полученный IIIг (4г) нагревают с каталитическим количеством ацетата калия. При 95—100° отгоняют уксусную кислоту и остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,9 г (63,3%) IVб.

В. К 4,0 г (0,017 моля) спирта IIIв в 10 мл пиридина прибавляют 5,2 г (0,034 моля) хлорокиси фосфора. Кипятят с обратным холодильником 1 час. По охлаждении прибавляют эфир и лед. Эфирный слой отделяют, сушат над сернистым натрием. Растворитель отгоняют. Из фракции, кипящей при 140—145°/1 мм, выделяют кристаллический IIIд. Выход 1,8 г (41,8%), т. пл. 79—80° (из гексана). Найдено %: С 79,26; Н 7,93. $C_{17}H_{19}Cl$. Вычислено %: С 79,07; Н 7,96. R_f 0,88 (бензол—ацетон, 5 : 1) Масс-спектр, $M^+ = 258$.

ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XII. 4,4-ԴԻՖԵՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ-2-ԲՈՒՏԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՎԱԿՅԱՆ

Սինթեզված են 4,4-դիֆենիլ-3-մեթիլ-2-բուտիլամինը և նրա N-ֆենիլ-էթիլածանցյալը, շեռազոտված են միջանկյալ միացությունների որոշ փոխարկումները:

DERIVATIVES OF ARYLALKYLAMINES

XII. SYNTHESIS OF 4,4-DIPHENYL-3-METHYL-2-BUTYLAMINES

E. A. MARKARIAN and A. S. AVAKIAN

4,4-Diphenyl-3-methyl-2-butylamine and its N-phenylethyl derivative have been synthesized. Several conversions of the intermediate products have been investigated.

Լ Ի Տ Ե Ր Ա Տ Ր Ա

1. G. Erhart, Arch. Pharm., 295, 196 (1962).
2. T. H. Reng, W. Tensey, J. Med. Chem., 14, 161 (1971).

3. Э. А. Маркарян, Р. С. Балян, О. М. Авакян, А. С. Цатинян, Арм. хим. ж., 29, 36 (1976).
4. H. M. Walborsky, C. G. Pitt, J. Am. Chem. Soc., 84, 4831 (1962).
5. C. Harries, G. Hans Müller, Ber., 35, 966 (1902).
6. W. G. Young, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., 52, 1964 (1930).
7. G. Drefall, M. Hartmann, R. Wintzer, Ber., 93, 523 (1960).
8. W. Buser, Helv. chim. Acta, 30, 1379 (1947).
9. E. Larson, Svensk kem. Tidskr., 61, 242 (1949).
10. R. F. Nystrom, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc., 69, 1197, 2547 (1947).

СИНТЕЗ АЛЛИЛКАРБИНОЛОВ НА ОСНОВЕ 4-МЕТИЛДИГИДРО-
 2Н-ПИРАНА И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТЕРЕОХИМИИ
 РАСКРЫТИЯ ДИГИДРОПИРАНОВОГО ЦИКЛА
 ХЛОРИСТЫМ АЦЕТИЛОМ

А. А. ГЕВОРКЯН, С. М. КОСЯН и Дж. И. ГЕЗАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 X 1977

При расщеплении 4-метилдигидро-2Н-пирана хлористым ацетилом образуется *цис*-1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентен-2, в котором нуклеофильное замещение хлора происходит строго региоспецифично.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

4-Метилдигидро-2Н-пираны, получаемые циклоалкилизацией метилликарбинола альдегидами и кетонами [1], благодаря их доступности являются довольно удобными объектами для различных синтезов. Особенно интересными могут быть синтезы на основе 4-метилдигидро-2Н-пирана (МДГП), являющегося наряду с 4-метилтетрагидропираном (МТГП) многотоннажным побочным продуктом производства изопрена по Принсу [2]. Несмотря на это многие его реакции до сих пор остаются неисследованными. В связи с этим нами начато систематическое изучение свойств указанных соединений.

В настоящем сообщении рассматривается реакция, происходящая между МДГП и хлористым ацетилом [3] в присутствии катализаторов реакции Фриделя-Крафтса.

ИК спектр получающегося продукта показывает, что при этом затрагивается эфирная связь дигидропирана, т. е. в результате расщепления С—О-связи в 1,2- или 1,6-положениях образуется или 1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентен-2 или 1-ацетокси-3-метил-5-хлорпентен-2.

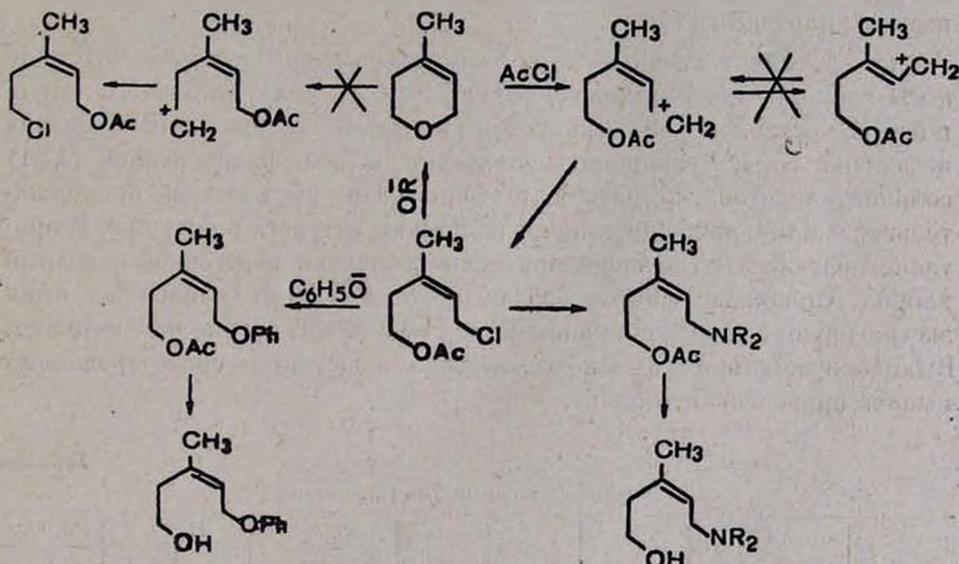
Расщепление эфирной связи могло произойти либо в результате нуклеофильного замещения хлор-ионом в промежуточном ониевом соединении, либо через образование соответствующего карбкатиона.

Независимо от пути протекания реакции можно было ожидать, что разрыв связи произойдет со стороны аллильного углеродного атома с образованием 1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2.

В соответствии со сказанным было установлено, что МТГП, содержащий только гомоаллильную С—О-связь, не реагирует с хлористым ацетилом.

Строение продукта расщепления было подтверждено также его реакциями с нуклеофилами. Благодаря наличию аллильного атома хлора с фенолятом калия и вторичными аминами он легко образует продукты замещения. Но аналогичная реакция с едкими щелочами—водным раствором поташа или алкоголятами щелочных металлов, всегда приводит к исходному МДГП. Этот факт указывает на *цис*-конфигурацию 1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2. Исключительное образование при расщеплении МДГП *цис*-хлорида указывает либо на протекание реакции по механизму S_N2 , либо на то, что промежуточный аллильный карбокатион является компактной ионной парой, не способной к мезомерии.

Кроме того, выяснилось, что в ИК спектрах аминокетатов, эфироацетатов и соответствующих аллилкарбинолов поглощения валентных и деформационных колебаний $C=C$ и $C=C-N$ связей остаются почти такими, как у исходного хлорацетата. Это свидетельствует о том, что в результате рассматриваемых реакций



конфигурация двойной связи не нарушается.

Экспериментальная часть

Чистота и идентичность полученных соединений контролировались ГЖХ на приборе «Хром-4» с катарометром. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 1 и 2 м, наполненных 15% полиэтиленгликоля 20М на хроматоне. Температура разделения 60—150°, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

цис-1-Хлор-3-метил-5-ацетоксипентен-2. К 0,1 моля хлористого ацетата в 20 мл сухого бензола в присутствии 0,5 мл хлористого олова при

0—4° в течение часа при перемешивании прикапывают 0,13 моля 4-метилдигидро-2Н-пирана, реакционную смесь перемешивают еще час, приливают 1 мл пиридина, выпавший осадок отфильтровывают. После удаления растворителя перегонкой выделяют 15,86 г (90%) продукта, кипящего при 76—78°/3 мм, n_D^{20} 1,4620. Найдено %: С 54,9; Н 7,52; Cl 20,5. $C_{18}H_{13}ClO_2$. Вычислено %: С 54,3; Н 7,36; Cl 20,11. В ИК спектре имеются характерные поглощения С=С-связи при 840, 980 и 1670 и связи >CO при 1740 см^{-1} . По данным ГЖХ, соединение индивидуально.

Взаимодействие цис-1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2 с едкими щелочами. К концентрированному раствору едкого кали в воде или спирте прикапывают 0,03 моля цис-1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2. Сразу же начинается экзотермическая реакция, после утихания которой реакционную смесь экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния. Ректификацией выделяют 1,77 г (60%) 4-метилдигидро-2Н-пирана с т. кип. 117°/660 мм, n_D^{20} 1,4485, по ГЖХ, идентичного с известным образцом [2].

цис-1-Диалкиламино-3-метил-5-ацетоксипентены-2. Смесь 0,1 моля цис-1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2 и 0,22 моля вторичного амина в бензоле оставляют на сутки, затем кипятят 8—10 час. до прекращения выделения соли. Реакционную смесь подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром. При достаточной продолжительности алкилирования хлорид полностью вступает в реакцию. В противном случае из углеводородного слоя выделяют перегонкой исходный хлорид. Солянокислый раствор подщелачивают, выделившийся амин экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом натрия и перегоняют. Выходы и некоторые физико-химические константы синтезированных аминов приведены в таблице.

Таблица

цис- α,ω -Дизамещенные-3-метилпентены-2

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/3 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %		N, %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
$N(C_2H_5)_2$	CH_3CO	61	96—98	1,4590	0,926	67,07	67,60	11,40	10,80	6,23	6,27
$N(C_2H_5)_2$	H	73	81,5—82	1,4720	0,906	70,55	70,17	12,32	12,80	8,11	8,23
$N(CH_3)_2$	CH_3CO	71	123	1,4765	0,967	69,29	69,33	10,45	10,20	6,30	6,22
$N(CH_3)_2$	H	83	125—127	1,4985	0,962	72,28	72,13	11,67	11,17	7,93	7,65

В ИК спектре валентное поглощение С=С-связи проявляется при 1670, а карбонила—при 1740 см^{-1} .

цис-1-Диалкиламино-3-метилпентен-2-олы-5. Смесь 0,1 моля цис-1-диалкиламино-3-метил-5-ацетоксипентена-2 и 30 г 50% водного раство-

ра едкого кали при перемешивании нагревают 30—40 час., органический слой высаливают поташом, экстрагируют эфиром и высушивают над сульфатом натрия. После отгонки растворителя перегонкой выделяют аминоспирты, выходы и некоторые константы которых приведены в таблице. В ИК спектрах этих соединений (по ГЖХ, индивидуальных) имеются поглощения при 1670 ($C=C$) и 3200—3400 ($-OH$) и отсутствуют поглощения при 1740 cm^{-1} .

цис-1-Фенокси-3-метил-5-ацетопентен-2. К раствору 0,2 моля фенола и 0,2 моля поташа в 20 мл ацетона приливают 0,1 моля *цис-1-хлор-3-метил-5-ацетоксипентена-2* и при 40—50° перемешивают 25—30 час. Затем выливают в воду и экстрагируют эфиром, эфирный экстракт высушивают над хлористым кальцием. Разгонкой выделяют 12 г продукта (51,2%), по ГЖХ, являющегося индивидуальным соединением, т. кип. 151—152°/3 мм, n_D^{20} 1,5215, d_4^{20} 1,059. Найдено %: С 71,14; Н 7,5. $C_{14}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 71,19; Н 7,69. В ИК спектре имеются поглощения при 1600 ($C=C$ аром.), 1670 ($C=C$) и 1740 cm^{-1} ($>CO$).

цис-1-Фенокси-3-метилпентен-2-ол-5. Смесь 8,5 г (0,03 моля) *цис-1-фенокси-3-метил-5-ацетоксипентена-2* и 25 г 10% раствора едкого кали кипятят 20 час., экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния и разгонкой выделяют 3,5 г (66,9%) целевого продукта с т. кип. 136,5°/2 мм, n_D^{20} 1,5390, d_4^{20} 1,044. Найдено %: С 74,30; Н 8,41. $C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 74,6; Н 8,33. В ИК спектре имеются поглощения при 1500 и 1600 ($C=C$ аром.), 1670 ($C=C$) и интенсивный пологий пик при 3200—3600 cm^{-1} ($-OH$).

4-Մեթիլդիպիրոն-2H-դիրանի շիման վրա Ալիլկարբինոլների սինթեզը եվ դիպիրոնդիրանացին օղակի ԱՑետիլքլորիդով ձեռքբերան տի քանի ՍՏԵՐԵՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՐՑԵՐ

Ա. Հ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ս. Մ. ԿՈՍՅԱՆ և Ջ. Ի. ԳՅԵԶԱԼՅԱՆ

4-Մեթիլդիպիրոն-2-պիրանը ացետիլքլորիդով ճեղքելիս ստացվում է ցիս-1-քլոր-3-մեթիլ-5-ացետօքսիբուտեն-2-ը, որը մտնում է տեղակալման ուսկցիաների մեջ՝ առաջացնելով ցիս-պրոդուկտներ:

SYNTHESIS OF ALLYL CARBINOLS ON THE BASIS OF 4-METHYLDIHYDRO-2H-PYRAN AND SOME PROBLEMS OF STEREOCHEMISTRY OF SPLITTING OF THE DIHYDROPYRAN RING BY ACETYL CHLORIDE

A. H. GUEVORKIAN, S. M. KOSSIAN and J. I. GYEZALIAN

It was shown that the splitting of dihydro-2H-pyran by acetyl chloride leads to the formation of *cis*-1-chloro-3-methyl-5-acetoxybutene-2 which in substitution reactions produced *cis*-products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, В. Н. Фросин, А. С. Аракелян, Авт. свид. СССР, 505643, Бюлл. изобр. 9, 1976, А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 20, 276, 1033 (1976).
2. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
3. Пат. США, 3862212; РЖХ, 1975, 23Н65П.

ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛА

XI. БРОМИРОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ 1-БЕНЗИЛ-4-НИТРОИМИДАЗОЛОВ

М. А. ИРАДЯН, Н. С. ИРАДЯН и Ш. А. АВЕТЯН

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

Поступило 20 VI 1977

Показано, что бромирование 1-бензил-4-нитро- и 1-бензил-2-метил-4-нитроимидазолов, содержащих галоген и метоксигруппу в бензильном радикале, приводит к 5-бромзамещенным имидазолам.

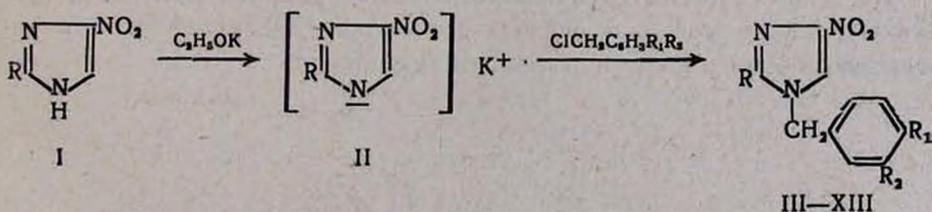
Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Высокая подвижность атома галогена в нитрогалогенимидазолах используется в органических реакциях.

Галогенимидазолы можно получать галоидированием имидазола или циклизацией N,N'-дизамещенных оксамидов пятихлористым фосфором [1,2]. Последний метод используется для синтеза 1-алкил-5-галогенимидазолов. Бромирование 4(5)-замещенных имидазолов эквивалентным количеством брома протекает с преимущественным образованием 5(4)-бромимидазолов [3,4].

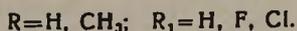
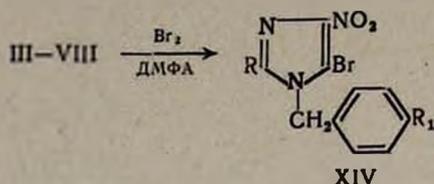
В настоящей работе исследовано бромирование 1-бензил-4-нитро- и 1-бензил-2-метил-4-нитроимидазолов, содержащих галоген и метоксигруппу в бензильном радикале.

Исходные бензилнитроимидазолы синтезированы алкилированием калиевых солей нитроимидазолов II соответствующими бензилхлоридами. Известно [5], что при взаимодействии калиевых солей 4(5)-нитроимидазолов с галогенпроизводными получают 1,4-замещенные изомеры.



R, R₁, R₂ = H, H, H (II); CH₃, H, H (IV); H, F, H (V); H, Cl, H (VI);
 CH₃, F, H (VII); CH₃, Cl, H (VIII); H, CH₃O, H (IX); CH₃, CH₃O, H (X);
 H, CH₃O, Br (XI); CH₃, CH₃O, Cl (XII); CH₃, CH₃O, Br (XIII).

Бромирование III—VIII проведено в диметилформамиде (ДМФА). В результате получены 5-бромимидазолы XIV.



На выходы XIV оказывает влияние заместитель в положении 2 ядра имидазола. При наличии метильной группы выходы бромпроизводных повышаются (табл. 2).

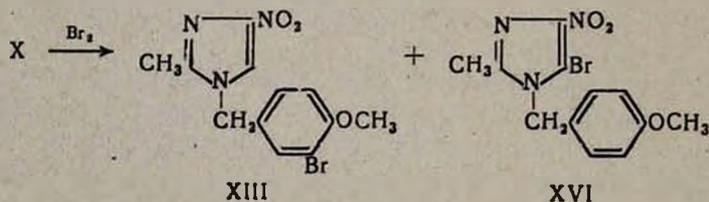
Дальнейшее бромирование XIV ($R=R_1=\text{H}$), так же как и бромирование III в избытке брома, приводит к 2,5-дибром-1-бензил-4-нитроимидазолу (XV).

В масс-спектрах XIV, XV, кроме пика молекулярного иона, присутствуют максимальные пики соответствующих тропилиевых катионов с массами 91 (XIV, $R_1=\text{H}$), 109 (XIV, $R_1=\text{F}$), 125/127 (XIV, $R_1=\text{Cl}$).

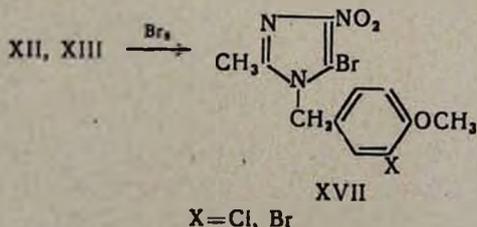
В ПМР спектрах имеются сигналы протонов бензольного кольца, метиленовой группы и сигнал протона при C_2 — кольца имидазола в случае XIV ($R=\text{H}$).

В отличие от галогенов метоксигруппа в *para*-положении бензольного кольца в IX направляет бром в последнее, приводя к 1-(4-метокси-3-бромбензил)-4-нитроимидазолу. Соединение идентично с XI по физико-химическим константам и спектральным характеристикам.

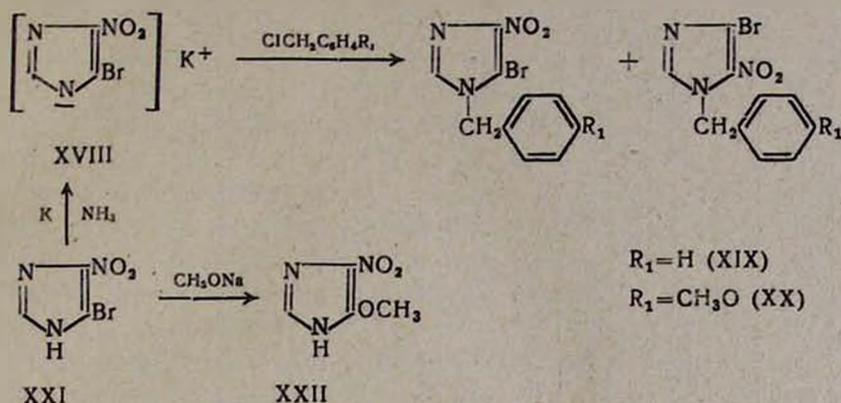
При бромировании X получается смесь XIII и XVI, что доказывается наличием в масс-спектре молекулярного иона с массой 310/312 и интенсивных пиков ионов бензильных осколков с массами 199/201 и 121.



Введение галогена в 4-метоксибензильный радикал (XII, XIII) препятствует бромированию бензольного кольца. Электрофильному замещению в этом случае подвергается гетероцикл.



Взаимодействие калиевой соли 4(5)-нитро-5(4)-бромимидазола (XVIII) с бензилхлоридами привело к смеси двух изомеров, разделить которую не удалось.



Калиевая соль XVIII в отличие от II получена нами в жидком аммиаке, действием на XXI калием. При взаимодействии XXI с эквимольным количеством метилата натрия наряду с XVIII выделен продукт замещения—4,5-нитрометоксимидазол (XXII). В избытке метилата натрия реакция идет в сторону образования XXII.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации и температуре на 10—15° ниже температуры плавления вещества. ПМР спектры сняты на «Varian-T-60» в диметилсульфоксиде в присутствии ТМС. ТСХ проведена на силуфоле UV-254 в абс. эфире. Проявление—УФ светом.

Калиевая соль 4(5)-нитроимидазола (II) получена из 3,9 г (0,1 г-ат) калия, 60 мл абс. этанола, 40 мл ДМФА и 0,1 моля I аналогично [6].

1-Бензил-4-нитроимидазолы (III—XIII). Смесь 0,1 моля II, 0,11 моля соответствующего бензилхлорида [7,8] и 50 мл ДМФА кипятят 8—10 час. Осадок хлористого калия отфильтровывают, растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса и добавляют воду. Выпавший осадок отделяют (табл. 1).

Бромирование III—XIII. К смеси 0,1 моля III—XIII в 50 мл ДМФА при 60—65° прикапывают 6,1 мл (0,12 моля) брома. Раствор перемешивают при этой температуре 2 часа и после охлаждения выливают в холодную воду. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают: XIV (R=H, R₁=H,F) из смеси метанол-вода, 2 : 1; XIV (R=H, R₁=Cl), XIV (R=CH₃, R₁=H,Cl,F)—из метанола, XVII—из смеси метанол-вода, 9 : 1 (табл. 2).

1-Бензил-2,5-дибром-4-нитроимидазол (XV) получен из 0,01 моля III, 1,5 мл (0,03 моля) брома и 20 мл ДМФА аналогичным образом. Перекристаллизовывают XV из ДМФА (табл. 2).

1-Бензил-4-нитроимидазолы III—XIII

Соединение	R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °С**	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
							C	H	N	C	H	N
III	H	H	H	67	78—79	0,38	58,91	4,50	20,42	59,10	4,46	20,68
IV*	CH ₃	H	H	73	105—106	0,31	61,02	5,25	19,04	60,82	5,12	19,34
V	H	F	H	60	103—104	0,38	54,56	3,79	19,27	54,30	3,64	18,99
VI*	H	Cl	H	61	121—122	0,26	50,25	3,24	17,54	50,53	3,39	17,68
VII	CH ₃	F	H	68	103—105	0,33	56,53	4,44	17,83	56,17	4,28	17,86
VIII	CH ₃	Cl	H	66	178—179	0,33	52,83	4,02	16,60	52,50	4,00	16,70
IX	H	OCH ₃	H	67	132—133	0,54	56,70	4,73	18,18	56,64	4,75	18,02
X	CH ₃	OCH ₃	H	64	112—113	0,43	58,12	5,10	16,80	58,29	5,30	16,99
XI	H	OCH ₃	Br	73	178—179	0,45	42,50	3,17	13,78	42,32	3,23	13,46
XII	CH ₃	OCH ₃	Cl	62	127—129	-0,30	51,10	4,13	14,78	51,16	4,29	14,92
XIII	CH ₃	OCH ₃	Br	60	136—138	0,24	43,89	3,50	13,20	44,19	3,71	12,88

* По т. пл. совпадает с данными [5].

** Перекристаллизовывают III, V — (метанол—вода, 1:1); IV, VII — (метанол—вода, 2:1); VI, IX — (бензол); VIII, X, XII, XIII — (этанол); XI — (ацетон—метанол, 1:3).

1-(3-Бром-4-метоксибензил)-4-нитроимидазол (XI) получен из 2,3 г (0,01 моля) IX, 0,6 мл (0,012 моля) брома и 20 мл ДМФА. Выход 2,2 г (70,5 %). Масс-спектр XI: м/е 310/312 М⁺ (33), 199/201 (100), 105 (7).

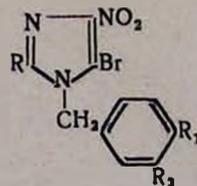
Калиевая соль 4(5)-нитро-5(4)-бромимидазола (XVIII). К смеси 30 мл жидкого аммиака и 3,8 г (0,02 моля) XXI [9] при перемешивании добавляют 0,78 г (0,02 г-ат) калия. Раствор перемешивают 2 часа и по мере испарения аммиака добавляют абс. эфир. Осадок отфильтровывают. Выход 4,0 г (87,0%).

Взаимодействие XVIII с бензилхлоридом. Смесь 3,9 г (0,017 моля) XVIII, 2,5 г (0,02 моля) бензилхлорида и 40 мл ДМФА кипятят 8—10 час. Перекристаллизовывают XIX из четыреххлористого углерода. Выход XIX 2,5 г (52,0%), т. пл. смеси изомеров 128—130°. Найдено %: Br 28,20. C₁₀H₉BrN₃O₂. Вычислено %: Br 28,33.

Взаимодействие XVIII с 4-метоксибензилхлоридом проведено аналогичным образом. Выход XX 2,6 г (49,0%), т. пл. смеси изомеров 126—128°. Найдено %: Br 25,35. C₁₁H₁₀BrN₃O₃. Вычислено %: Br 25,60.

4(5)-Нитро-5(4)-метоксиимидазол (XXII). К алколюату, полученному из 0,7 г (0,03 г-ат) натрия и 50 мл абс. метанола при перемешивании добавляют 2,9 г (0,015 моля) XXI. Нагревают на водяной бане 8 час. Осадок отфильтровывают, метанол отгоняют, добавляют воду и подкисляют уксусной кислотой до pH 4. Выпавший осадок отфильтровывают и кипятят в ацетоне. Выход 1,7 г (80,0%), т. пл. 211—212° (с разлож.).

5-Бромзамещенные имидазолы



R	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. пл., °С	R _f	Br, %		Хим. сдвиги, м. д.*			М а с с - с п е к т р**
						най- дено	вычис- лено	протон при С ₂	СН ₂ - группа	протоны бен- зольного кольца	
H	H	H	24	139—140	0,49	28,36	28,33	с., 8,30	с., 5,50	5H, расщ. с., 7,40	283 (4), 281 (3), 202 (4), 119 (18), 117 (18), 105 (20), 91 (100)
H	F	H	44	143—144	0,48	26,47	26,62	с., 8,26	с., 5,43	4H, 2д., 7,63, 7,33	301 (3), 299 (4), 109 (100)
H	Cl	H	46	172—173	0,48	25,50	25,24	с., 8,17	с., 5,37	4H, 2д., 7,40, 7,20	319 (6), 317 (30), 315 (20), 127 (53), 125 (100)
CH ₃	H	H	69	159—160	0,48	26,52	26,98		с., 5,33	5H, м., 7,26	297 (22), 295 (23), 216 (4), 105 (5), 91 (100), 65 (11)
CH ₃	F	H	58	149—151	0,65	25,14	25,44		с., 5,22	4H, 1д., 7,05	315 (10), 313 (11), 109 (100)
CH ₃	Cl	H	62	151—152	0,56	23,85	24,17		с., 5,40	4H, 2д., 7,48, 7,16	333 (1), 331 (4), 329 (3), 127 (30), 125 (100), 99 (4), 89 (10)
CH ₃	OCH ₃	Cl	62	150—151	0,33	21,80	22,16		с., 5,27	3H, 2с., 7,07, 7,30	305 (1), 303 (4), 301 (7), 157 (35), 155 (100)
CH ₃	OCH ₃	Br	64	152—154	0,28	39,00	39,45		с., 5,21	3H, 2с., 7,33, 7,43	407 (13), 405 (19), 403 (14), 201 (97), 199 (100)
Br	H	H	39	177—179	0,86	43,90	44,27		с., 5,28	5H, м., 7,20	363 (9), 361 (20), 359 (11), 91 (100)

* с. — синглет, д. — дублет, м. — мультиплет. Для дублетов $J \approx 9$ гц.

** Указаны массы ионов, в скобках — интенсивность пиков в процентах от интенсивности максимального пика.

R, 0,35. Найдено %: С 33,81; Н 3,75; N 29,62. $C_4H_5N_3O_3$. Вычислено %: С 33,57; Н 3,52; N 29,36. Масс-спектр: m/e 143 M^+ (100), 113 (34), 96 (54), 83 (40), 58 (42), 55 (36), 43 (36), 42 (48).

ԻՄԻԴԱԶՈՒԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XI. Տեղափոխված 1-բենզիլ-4-նիտրո- և 1-բենզիլ-2-մեթիլ-4-նիտրո-
 ԻՄԻԴԱԶՈՒՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՑԻ ԶԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ն. Ս. ԻՐԱԴՅԱՆ և Շ. Ա. ԱՎԵՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ բենզիլ ռադիկալում հալոգեն և մեթօքսի խմբեր պարունակող 1-բենզիլ-4-նիտրո- և 1-բենզիլ-2-մեթիլ-4-նիտրոիմիդազոլների բրոմացումը բերում է 5-բրոմստեղակալված իմիդազոլների:

IMIDAZOLE DERIVATIVES

XI. BROMINATION OF SUBSTITUTED 1-BENZYL-4-NITRO
 AND 1-BENZYL-2-METHYL-4-NITROIMIDAZOLES

M. A. IRADIAN, N. S. IRADIAN and Sh. A. AVETIAN

It has been shown that bromination of the title compounds containing halogen and methoxy groups in the benzyl radical leads to the formation of 5-bromosubstituted imidazoles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. Wallach, Ber., 14, 735 (1881).
2. Р. Н. Гирева, Г. А. Алешина, Л. А. Резниченко, П. М. Кочергин, Хим.-фарм. ж., 10, 24 (1974).
3. F. L. Ruytan, G. M. Timmls, J. Chem. Soc., 123, 494 (1923).
4. А. Г. Торосян, Р. Г. Мирзоян, М. А. Ирадян, Арм. хим. ж., 31, 353 (1978).
5. Ch. Cosar, C. Crisan, R. Horclots, R. R. Jacob, J. Robert, S. Tchelitchev, R. Vaupre, Arzneimittel-Forsch., 16, 23 (1966).
6. М. А. Ирадян, А. Г. Торосян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 27, 337 (1974).
7. И. Н. Назаров, А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ХИ, 1, 100 (1957).
8. А. А. Ароян, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 17, 532 (1964).
9. I. E. Balaban, F. L. Ruytan, J. Chem. Soc., 1922, 947.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИАЗОФЕНИЛЕНОВ

А. А. МАТНИШЯН и С. В. АКОПЯН

Кированский государственный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна

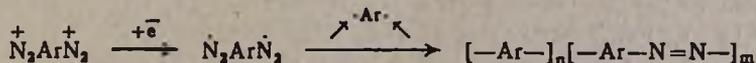
Поступило 1 IV 1977

Деазотированием *бис*-дiazосоединений электрохимически и при действии семнантрахинона получены термостойкие полимеры с системой сопряженных связей—полиазофенилены. Изучены закономерности образования и структура полимеров, найдены оптимальные условия их синтеза.

Табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Получение полиазофениленов (ПАФ) деазотированием ароматических *бис*-дiazосоединений аммиачным комплексом одновалентной меди описано в [1—3]. Позже удалось выделить комплексы различных металлов с солями диазония, разложением которых получены полимеры с высокими значениями молекулярной массы, отличающиеся хорошей растворимостью [4]. Дальнейшие исследования на модельных системах показали, что реакция происходит после передачи электрона от нуклеофильного реагента на катион диазония в комплексе, в результате чего образуются свободные радикалы. Рекомбинация последних между собой или взаимодействие с растворителем приводит к образованию различных продуктов [5].

В данной работе исследовались закономерности получения ПАФ из ароматических *бис*-дiazосоединений при действии различных нуклеофильных реагентов. Радикальную реакцию образования полиазоариленов генерировали электролизом или фотолизом. В последнем случае нуклеофильным реагентом является стабильный радикал семихинона, получающийся облучением 2-сульфоантрахинона. Образование полимера можно представить схемой



Электролиз *бис*-дiazотированного бензидина в кислых средах приводит к образованию полимера, выход которого в пределах pH от 1 до 6 растет. При электролизе щелочных растворов diaзосоединения образования полимера не наблюдается. Выход полимера оптимальный при pH 6, время электролиза 8—10 час., напряжение 3,2 в при плотности тока 0,1 а/см². Увеличение времени электролиза и концентрации

диазосоединения незначительно повышает выход полимера. Полученные при электролизе продукты представляют собой темно-коричневые порошки, трудно растворимые в органических растворителях и концентрированной серной кислоте. В процессе электролиза полимер осаждается в основном на катоде, а также на стенках и стеклянных предметах, погруженных в электролизер, в виде тонких, прозрачных и хрупких пленок. Возможность получения пленок полимера на различных предметах, погруженных в электролизер, может иметь практическое значение. На основании элементного анализа и данных ИК спектров подтверждена структура полученного полимера. Найдено, что на 4—5 бензольных ядер приходится одна азогруппа. Низкие выходы полимера и его плохая растворимость явились причиной модификации этого метода. Полимеры с лучшей растворимостью и высокой вязкостью получали при термическом разложении раствора диазосоединения, предварительно подвергнутого электролизу в течение 3—4 час. Содержание азота в полимере в этом случае значительно ниже. По-видимому, при нагревании раствора происходит распад оставшихся диазогрупп на олигомерных блоках, потерявших подвижность, в результате из реакционного раствора полимер выпадает полностью. Для сравнения и подтверждения структуры получали ПАФ термолизом *бис*-диазотированного бензидина в тех же условиях. Неплавкий, нерастворимый продукт представляет собой полиазофенилен, возможно, трехмерной структуры. ИК спектры полученных описанными методами полимеров соответствуют спектрам полиазофенилена, полученного ранее в [1]. Полосы поглощения 823—826 и 1000—1010 $см^{-1}$ указывают на наличие *n*-замещенных бензольных ядер, присутствие ароматических ядер подтверждается также поглощением в области 1595—1600 $см^{-1}$. Полосы поглощения в области 1170—1180, а также 1230 и 1345 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям азота, связанного с ароматическим ядром [6]. Спектры полученных полиазофениленов отличаются высокой диффузионностью. Высокий фон поглощения свидетельствует о возможности межмолекулярного взаимодействия сопряженных цепей и наличии ошитых структур. С этим согласуется плохая растворимость полученных полимеров. Электролизом *бис*-диазотированного 4,4'-диаминодифенилсульфида, бензидиндисульфо-2,2'-кислоты получен ряд полиазоариленов.

Полиазофенилены получены и при взаимодействии тетраазотированного бензидина с 2-сульфоантрасемихиноном (АСХ). Взаимодействие раствора диазосоединения легко происходит с предварительно облученным (видимым светом) щелочным раствором 2-сульфоантрахинона. Установлено, что выход и вязкость получаемого полимера падают с уменьшением количества антрахинона. Оптимальным мольным соотношением диазосоединения к семихинону является 1 : 2. Это подтверждает электрохимический характер реакции, т. к. для образования бирадикала на каждую диазогруппу необходим один электрон. В кислых средах образования полиазофенилена не наблюдается из-за нестабильности семиантрахинона. Свежеполученные полимеры полностью растворимы в

диметилформамиде. После выделения растворимость полимера падает, однако растворы устойчивы при хранении. В присутствии 10% диметилформамида в реакционной среде выход и вязкость полученных полимеров ниже, однако полимеры хорошо растворимы в органических растворителях. Хорошая растворимость ПАФ, полученных в присутствии семихинона, связана с характером концевых групп. Как показано данными ИК спектров, эти полимеры содержат концевые антрахиноновые группы, которые не обнаруживаются потенциметрически. В ИК спектрах ПАФ, полученных фотолизом, наряду с полосами поглощения 825, 1010, 1600, 1175, 1230 и 1345 см^{-1} , соответствующими полиазофенилену, присутствует полоса поглощения в области 1680 см^{-1} , соответствующая колебаниям хинонного карбонила. Состав и свойства синтезированных полимеров приведены в таблице.

Таблица

Состав и свойства полиазофениленов

Способ получения полимера	рН среды	Выход, %	η хар., дл/г	Элементный состав, вес. %		
				С	Н	N
Электрохимический	1—2	3—6	—	82,0	4,6	3,2
Электрохимический	5—6	35,0	0,12	85,0	4,5	8,3
Электролиз-термолиз	5—6	94,0	0,23	84,8	6,1	5,8
Термолиз	5—6	80,0	—	90,0	5,1	3,1
В присутствии семиантрахинона	12	95,0	0,16	82,0	4,8	11,5
То же при 10% ДМФА	12	86,0	0,08	81,0	5,2	9,3

Рассчитано для структуры: $\left[\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} \right]_n$ С = 95,0; Н = 5,0;

$\left[\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—} \text{N}=\text{N} \text{—} \right]_n$ С = 80,0; Н = 4,5; N = 15,5.

Синтезированные полиазофенилены, так же как и полученные ранее, обладают высокой термостойкостью. По данным термогравиметрического анализа, потеря массы полимеров на воздухе не превышает 10—12% до температуры 400°, прогрессирующий распад их на воздухе начинается при 450—480°, а в инертной атмосфере—при 600—680°. Полимеры хорошо прессуются в таблетки при комнатной температуре и практически не деформируются при нагрузке 5 кгс/см² до температуры 250—300°.

Полученные полимеры оказались эффективными добавками в клеювые композиции, повышающими термостойкость и физико-механические свойства клеев, что свидетельствует о перспективности их применения.

Экспериментальная часть

Бензидиндисульфат, предварительно дважды переосажденный из воды, диазотировали нитритом натрия в присутствии серной кислоты. Диазотирование 4,4'-диаминодифенилсульфида и бензидинсульфо-2,2'-кислоты проводили также в присутствии серной кислоты по соответствующим методикам [7]. Кислотность растворов поддерживали в процессе электролиза для кислых сред—добавлением 1 *н* сульфатного буфера, для слабокислых—3 *н* ацетатного буфера и для щелочных сред—0,5 *н* раствора бикарбоната натрия. Электролиз проводили на графитовых электродах при напряжении 2,8—3,5 *в* и плотности тока 0,08—0,2 *а/см*² при интенсивном перемешивании реакционного раствора. Полимер отфильтровывали, промывали горячей водой, спиртом и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 100° до постоянной массы.

Получение модифицированных полиазофениленов. бис-Диазосоединение подвергали электролизу в течение 5 час., затем раствор отфильтровывали и кипятили фильтрат 0,5 часа в присутствии избытка ацетата натрия. Выпавший осадок отделяли, промывали и сушили аналогично описанному выше.

Получение ПАФ в присутствии антрасемихинона. 0,1 моля антрахинон-2-сульфокислоты, перекристаллизованной из спирта, растворяли в 1 л 0,2 *н* водного раствора гидроокиси натрия, продували азотом 45 мин. и облучали лампой мощностью 500 *вт* с расстояния 0,5 м 3 часа, затем к облученной смеси добавляли водный раствор 0,05 моля бис-диазотированного бензидина, предварительно продутого азотом. Реакция заканчивалась через 10 мин. после смешения растворов с интенсивным выделением азота. Образующийся осадок отделяли через 3 часа, промывали горячей водой до полного удаления антрахинон-2-сульфокислоты, затем спиртом и сушили. Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей (фирма МОМ, Венгрия) при скорости подъема температуры 3° в минуту.

ՊՈԼԻԱԶՈՖԵՆԻԼԵՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

2. Ա. ՄԱՆԻՇՅԱՆ Է Ս. Վ. ՀԱՎՈՅԱՆ

Բիս-Դիազոտացված բենզիդինի դեազոտացումով (էլեկտրաքիմիական եղանակով և սեմիքինոնի միջոցով) ստացված են շերմակայուն պոլիմերներ զուգորդված սիստեմով՝ պոլիազոֆենիլեններ: Ուսումնասիրված են պոլիմերների գոյացման օրինաչափությունները: Գտնված է պոլիազոֆենիլենների գոյացման օրինաչափությունները: Գտնված են պոլիազոֆենիլենների սինթեզի օպտիմալ պայմանները:

PREPARATION OF POLYAZOPHENYLENES

H. A. MATNISHIAN and S. V. HAKOPIAN

Heat-resistant polymers with a conjugated system of polyazophenylene type have been obtained by deazotizing bisdiazotized benzidine by an electrochemical method³ and with semianthraquinone. Regularities of polymer formation have been studied.

Optimum conditions of polyazophenylene synthesis have been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, *Высокомолекулярное соединение*, 2, 689 (1960).
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, *Высокомолекулярное соединение*, 4, 662 (1962).
3. D. M. Carton, M. C. Carthy, R. H. Genz, *J. Phys. Chem.*, 68, 2661, 1964.
4. Hayata Shigery, Niino Shogo, *J. Polym. Sci., Polymer. Chem. Ed.*, 12, 357, 1974.
5. А. А. Матнишян, В. Б. Жуковицкий, *Арм. хим. ж.*, 28, 517 (1975).
6. Б. И. Лиогонький, Ю. Ш. Мошковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, *Высокомолекулярное соединение*, 4, 1241 (1962).
7. К. Саундерс, *Ароматические диазосоединения и их техническое применение*, М., 1938.
8. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, *Органические растворители*, М., 1958.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.51+547.853.3

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ
 АЛКОКСИБЕНЗИЛЗАМЕЩЕННЫХ ДИХЛОРПИРИМИДИНОВ

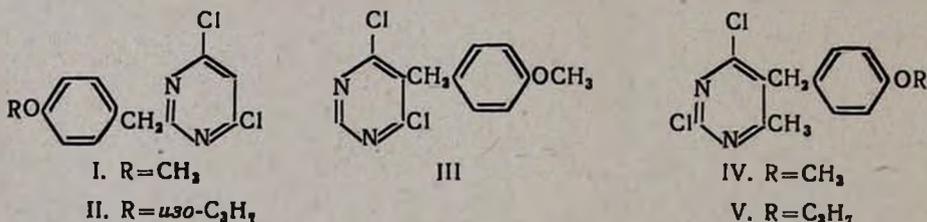
Р. Г. МИРЗОЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ ИРЕА
 Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1977

Ранее было показано, что масс-спектрометрический метод позволяет идентифицировать изомеры положения в ряду алкоксибензилзамещенных диоксипиримидинов [1].

В настоящем сообщении рассмотрены пути распада молекул алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов I—V при электронном ударе [2,3] и возможности применения масс-спектрометрического метода для определения изомеров положения в ряду изученных соединений.



Из пиримидинов I—V изомерами положения являются соединения I и III, однако для сравнения можно использовать и соединения IV и V, т. к. 6-CH₃-группа вносит лишь небольшой вклад в общую картину фрагментации.

Масс-спектры (рис., табл.) сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, при ионизирующем напряжении 30 эв и температуре напуска на 30—40° ниже температуры плавления изученных пиримидинов.

Закономерности фрагментации 2-(4¹-метоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина (I) изучены в [4]. Особенностью распада изомерного 5-(4¹-метоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина (III) является элиминирование атома хлора из молекулярного иона. Ионы (M-Cl)⁺ и (M-CH₃)⁺ далее теряют молекулу HCl (образование ионов с массами 197 и 217/219, соот-

ответственно) (рис. и схема 1). Такое поведение соединения III резко отличает его от изомера I, при распаде которого Cl-атом не элиминируется ни на одном этапе диссоциативной ионизации. Кроме указанных различий в масс-спектрах этих изомеров, следует отметить, что в случае изомера III из иона $(M-Cl)^+$ легко удаляется $OSCH_3$ -радикал (пик иона с m/e 204/204), а из иона с массой 217/219—молекула CO (пик с m/e 189/191).

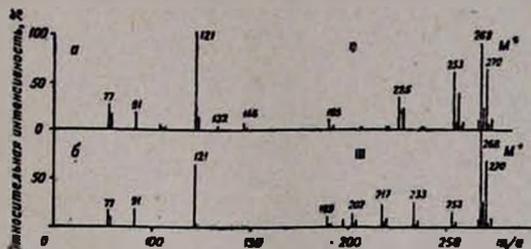


Рис. Масс-спектры изомеров I и III.

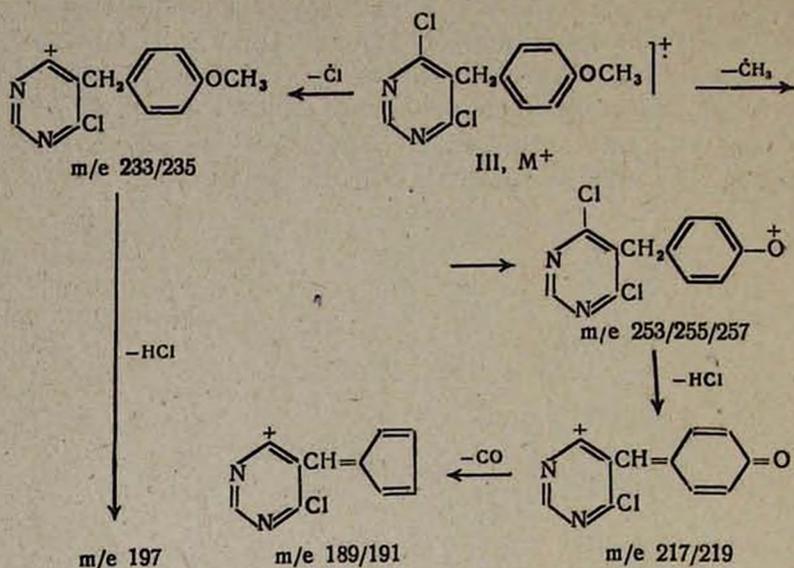
Таблица

Масс-спектры соединений II, IV и V

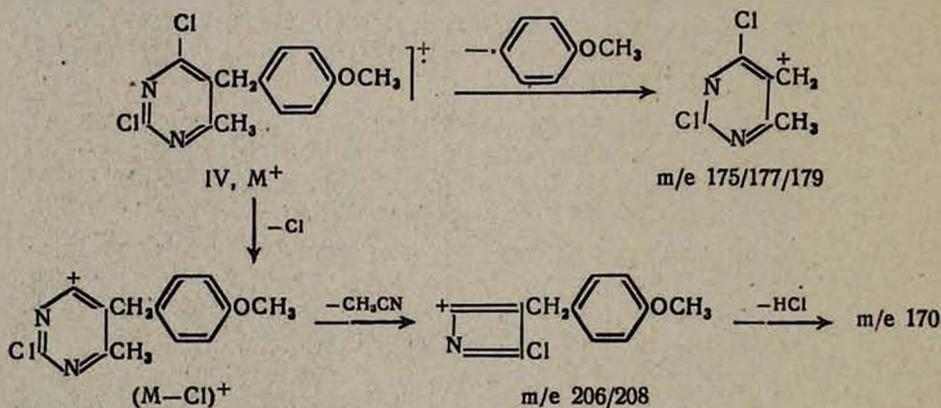
Соединение	М а с с - с п е к т р ы
II	300 (8), 299 (8), 297 (10), 296 (55), 295 (5), 258 (20), 257 (17), 256 (68), 255 (42), 254 (100), 253 (25), 252 (7), 239 (6), 238 (4), 237 (10), 236 (5), 227 (8), 225 (17), 221 (6), 220 (6), 219 (17), 184 (8), 183 (6), 149 (7), 132 (7), 107 (50), 77 (5)
IV	286 (16), 285 (22), 284 (70), 283 (24), 282 (100), 281 (25), 269 (3), 267 (7), 254 (4), 251 (5), 249 (5), 247 (18), 232 (7), 231 (20), 208 (6), 206 (16), 175 (8), 170 (40), 141 (8), 140 (17), 139 (15), 127 (8), 125 (8), 123 (6), 121 (62), 109 (7), 108 (82), 107 (22), 91 (30), 78 (12), 77 (18)
V	314 (16), 313 (18), 312 (78), 311 (20), 310 (100), 272 (26), 271 (25), 270 (80), 269 (38), 268 (99), 267 (24), 236 (10), 235 (56), 234 (34), 233 (98), 232 (25), 231 (24), 199 (4), 1198 (4), 197 (5), 192 (8), 177 (10), 175 (20), 156 (30), 107 (59), 106 (68), 94 (30), 78 (8)

Легкость элиминирования атома хлора и особенно молекулы HCl в случае изомера III в противоположность I, по-видимому, вызвана орто-эффектом, проявляющимся между алкоксибензильной группой и атомами хлора.

Фрагментация 5-(4¹-метоксибензил)-2,4-дихлорпиримидина IV существенно отличается от распада I и III. Однако с последним наблюдается и ряд общих путей распада. В частности, выброс атома хлора из молекулярного иона и молекулы HCl из ионов $(M-CH_3)^+$.



Характерной особенностью диссоциативной ионизации дихлорпиримидина IV является элиминирование молекулы CH_3CN из иона $(\text{M}-\text{Cl})^+$ (пик с m/e 206/208) с последующим выбросом молекулы HCl (пик с m/e 170) и образованием иона с массой 175/177/179 (табл. и схема 2).



Следует отметить, что основные отличительные пути распада изомеров сохраняются и для соединений с $\text{R} > \text{CH}_3$.

Таким образом, направления распада молекул алкоксибензилзамещенных дихлорпиримидинов зависят от взаимного расположения алкоксибензильной группы и атомов хлора в пиримидиновом ядре, что и позволяет на основании их масс-спектров отличить один изомер от другого.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 30, 133 (1977).
2. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Авт. свид. № 202122 (1967).
3. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 22, 57 (1969).
4. Р. Г. Мирзоян, Р. Г. Мелик-Оганджян, М. А. Калдрикян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 28, 395 (1975).

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ
n-ПИКРИЛТОЛУИДИНА В РАСТВОРАХ

Р. О. МАТЕВОСЯН, И. Б. ДОНСКИХ, О. Б. ДОНСКИХ и Б. П. МАНАННИКОВ

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 25 III 1977

В работах [1,2] была исследована зависимость свойств растворов пикрилированных гидразинов и гидразилов различного строения от структурных особенностей полиморфных модификаций данных соединений в кристаллическом состоянии.

Для более детального изучения данной зависимости объектом исследований был выбран представитель другого класса органических соединений—*n*-пикрилтолуидин (I).

Полиморфные образцы I получали взаимодействием кипящих растворов в спирте (концентрированных) *n*-толуидина и тринитроанизола с последующим медленным охлаждением реакционной массы (I₁), реакцией разбавленных растворов тех же компонентов и быстрым охлаждением реакционной массы (I₂). Получение *n*-пикрилтолуидина в бензоле, дихлорэтане или диоксане приводит к образованию полиморфного образца (I₃). Рентгенографические и термохимические исследования полученных продуктов I₁—I₃ показали, что образцы *n*-пикрилтолуидина являются полиморфными (табл.).

Таблица
 Рентгенографические и термохимические параметры соединений I₁—I₃

Соединение	Т. пл., °С	О раст. в диоксане, ккал/моль	Кристаллографические параметры, Å				Цвет кристаллов
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β простая группа	
I ₁	171	+2,40	12,9	17,8	6,01	103°30, P ₁ /C	красный
I ₂	164	+2,45	14,9	16,2	6,01	114°30, .	оранжевый
I ₃	161	+5,60	—	—	—	— —	желтый

Для определения различий в свойствах растворов I₁—I₃ была исследована электропроводность бензольных растворов полиморфных образцов, вольт-амперные характеристики которых приведены на рис. 1. Температурная зависимость электропроводности (рис. 2) показывает существенное отличие энергии активации проводимости исследуемых по-

лиморфных образцов I, что также свидетельствует о значительном различии свойств растворов изученных образцов.

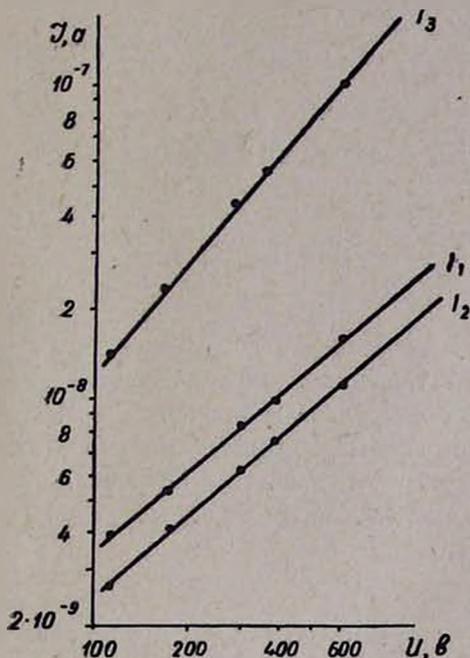


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики бензольных растворов *n*-пикрилтолуидинов I₁—I₃.

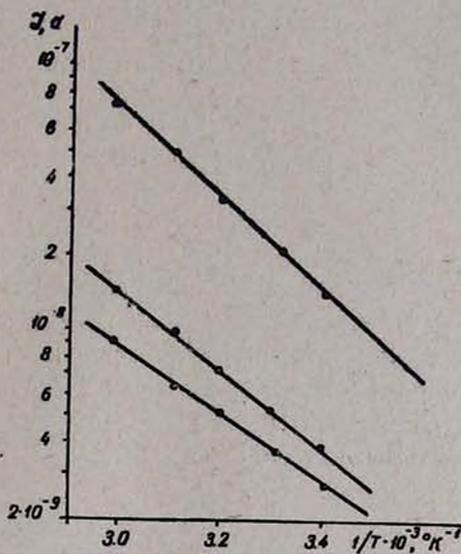


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости бензольных растворов *n*-пикрилтолуидинов I₁—I₃.

На основании полученных экспериментальных данных можно полагать, что процесс растворения исследованных соединений I₁—I₃ приводит к образованию не молекулярного раствора, а раствора с геометрически регулируемой структурой.

Экспериментальная часть

Все исследованные образцы выдерживали в вакууме $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. 20 час. По данным элементного анализа, соединения I₁—I₃ были аналитически чистыми.

Электропроводность бензольных растворов исследованных соединений измеряли на установке и при условиях, приведенных в работе [1]. Определение теплот растворения образцов проводили аналогично [1]. Дебаеграммы порошков снимали в камере РКД-57 с медным излучением.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Донских, И. Б. Донских, Б. П. Мананников, А. А. Давыдов, Р. О. Матевосян, ДАН, 211, № 6, 1341 (1973).
2. В. Н. Панкратов, Р. О. Матевосян, С. И. Алямовский, ДАН, 186, № 2, 356 (1971).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ
 XLIX. СИНТЕЗ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ КЕТОНОВ

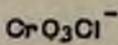
Ս. Օ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ և Թ. Թ. ՄԻՆԱՏՅԱՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XII 1977

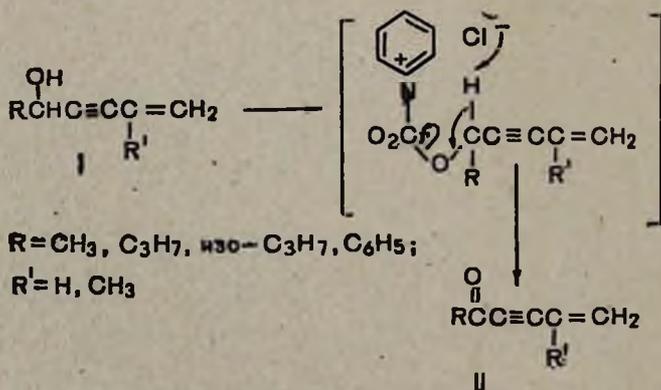
В последнее время при синтезах альдегидов и кетонов из соответствующих спиртов применяются окислительно-восстановительные системы на основе комплексов переходных металлов. Типичным примером является устойчивый на воздухе пиридиновый комплекс хромового ангидрида, обладающий мягким окислительным свойством, инертностью в реакциях замещения, способностью не затрагивать присутствующие в системе кратные связи [1,2].

Нами показано, что комплекс



можно успешно

применить и в синтезе ениновых кетонов из вторичных карбинолов. Реакция легко протекает при прибавлении винилпропаргиловых спиртов к суспензии ПХХ в хлористом метиле при комнатной температуре. Выходы кетонов II достигают 50—80%.



Следует отметить, что имеющиеся в литературе методы синтеза винилацетиленовых кетонов действием ангидридов на магнийхлорвинилацетилен [3,4] и окислением вторичных карбинолов реактивом Джонса [4] трудно осуществимы и дают низкие выходы.

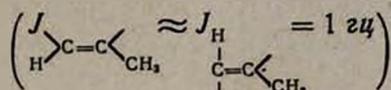
Строение синтезированных кетонов доказано на основании их ИК и ПМР спектров, а также путем идентификации с заведомо известными образцами, а их индивидуальность установлена с помощью ГЖХ.

ИК спектры соединений характеризовались частотами поглощения при 1680 (карбонильная группа), 2220 (тройная связь), 1620 (сопряженная двойная связь), 910, 990, 3100 см^{-1} (монозамещенная винильная группировка), а в случае $R = \text{CH}_3$ —также при 890, 3100 см^{-1} (изопренильная группировка).

В спектрах ПМР соединений V—VIII имеются характерные сигналы при 1,92 и 5,5 м. д., относящиеся к протонам группы $\text{CH}_2=\text{C}-$.



Первый из них проявляется в виде дублета дублетов



и принадлежит метильной группе. Второй является сложным мультиплетом. Соединения I—IV содержат характерные сигналы протонов винильной группы при 5,4—6 м. д., имеющие вид неразрешенных мультиплетов.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры—на спектрометре «Perkin—Elmer». $R = 12\text{В}$, 60 Мгц с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД (1 модель) с катарометром. Колонка 2 м × 3 мм, наполнитель 5% силикона SE-30 на хроматоне N—AW (0,20—0,25 мм). Газ-носитель—гелий (60 мм/мин).

Таблица

Ениновые кетоны $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{R}'}{\text{C}}=\text{CH}_2$

R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						С	Н	С	Н
CH_3 [3, 4]	H	74,6	50/22	1,4880	0,9065				
<i>i</i> - C_3H_7	H	73,8	69/16	1,4752	0,8821	78,98	8,57	78,68	8,19
C_3H_7 [3]	H	75,6	74/14	1,4809	0,8845				
C_6H_5	H	78,2	108/2	1,5938	1,0439	84,39	5,16	84,61	5,06
CH_3 [4]	CH_3	63,0	55/14	1,4784	0,8881				
<i>i</i> - C_3H_7	CH_3	44,2	51/2,5	1,4749	0,8499	78,34	8,83	78,10	8,76
C_3H_7	CH_3	53,0	75/16	1,4745	0,8775	78,79	8,67	78,10	8,76
C_6H_5	CH_3	51,8	104/1	1,5780	1,0111	83,95	6,23	84,71	8,82

Ениновые кетоны. К 0,1 моля ПХХ в 100 мл сухого хлористого метилена при комнатной температуре приливалось 0,05 моля вторичного карбинола в 10 мл CH_2Cl_2 . Наблюдалось повышение температуры и образование нерастворимого черного осадка восстановленного реагента. Через полтора-два часа реакционная смесь отфильтровывалась, осадок тщательно промывался абс. эфиром. Из фильтрата после удаления растворителя выделялись кетоны (таблица).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *E. J. Corey, J. William Suggs, Tetrahedron Letters, 1975, 2647.*
2. *J. C. Collins, Tetrahedron Letters, 1968, 3396.*
3. *Л. Ф. Челпанова, В. Д. Немировский, А. А. Петров, Т. В. Яковлева, ЖОХ, 30, 1445 (1960).*
4. *Kenneth Bowden, I. M. Hellbron, E. R. H. Jones, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1948, 39.*