

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основная в 1947 г.
Выходит 12 раз в год

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ն Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Ն. Հ. Բաղդասյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Բաախյան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Յեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадалян (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)

Խմբագրութեան հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

ԸՆԳԻՄՈՒՐ Ե ՖԻԳՒՐԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Ղուկասյան Պ. Ս., Մանրաշյան Ա. Հ., Սայադյան Ռ. Հ. — Քաղաքագիտական հոգեբանության հիմունքները	461
Ղարիբյան Ե. Գ., Մուրադյան Ա. Ա., Ղարիբյան Բ. Ա. — Բուսական աշխարհի էկոլոգիայի հիմունքները	466
Մխիթարյան Ա. Վ., Սամվելյան Ա. Խ. — Մասնագիտացումներ, 1. Որոշ պրոֆեսիաների հիմունքները	470
Սարուխանյան Է. Ռ., Բեյլիբյան Ն. Մ. — Դիֆֆերենցիալ-ինտեգրալ հավասարումների լուծման հիմունքները	477

Ա.ՅՈՐԳԱՆԱԿԱՆ Լ ԿՆԱՄԱՅԻՆ ԲԻՆԻՄ

Թառայան Վ. Մ., Պողոսյան Ա. Ն., Արստամյան Ժ. Մ. — *Զանգիուլի էքստրակ-
ցիոն-աբսորբցիոնաթիվ որոշումը պիրոնին Ջ-ով* 483

Օրգանական բնիա

[illegible]

Կարճ հաղորդումներ

Գրիգորյան Ռ. Գ. — Կաշվի կազմած պոլիմեռների ստաջացումը	533
Գևորգյան Ա. Ա., Թոքմաջյան Գ. Գ. — Ալիլկարբինոնների և սպիրտների եթեր- ների ցիկլումը 5,6-դիհիդրո-1,3-օքսադիմենների ածետոնիտրիլով	536
Սարգսյան Ս. Ն., Ավետիսյան Ա. Ա., Սահրադյան Լ. Ի. — Ռադիոլ (II)-ի միա- ցությունները բուսանոլիդների հետ	539
Սարգսյան Ս. Ն., Ավետիսյան Ա. Ա., Սահրադյան Լ. Ի., Տրոիցկայա Ա. Դ. — Ման- գան (II)-ի կոմպլեքս միացությունները բուսանոլիդների հետ	542
Ջալիմյան Մ. Գ., Հարությունյան Վ. Ս., Դանդյան Մ. Տ. — Մի ջանի կետուլակտոն- ների վերականգնումը ալյումինիումի իզոպրոպիլատով	545

Общая и физическая химия

<i>Гукасян П. С., Манташян А. А., Саядян Р. А.</i> — Влияние ацетальдегида на стабилизированное холодное пламя пропана	461
<i>Гарибян Е. Г., Мурадян А. А., Гарибян Т. А.</i> — Закономерности распада бутилперекисных радикалов на различных поверхностях	466
<i>Мхитарян А. В., Самвелян С. Х.</i> — Енаминодикетоны. I. ИК спектры некоторых протонсодержащих енаминодикетонов	470
<i>Сарухян Э. Р., Бейлерян Н. М.</i> — Изучение кинетики реакции перекиси бензоила с дифениламином в бинарных растворителях. I. Влияние состава растворителя	477

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Тарян В. М., Погосян А. Н., Арстамян Ж. М.</i> — Экстракционно-абсорбциометрическое определение галлия основным красителем пиронином Ж	482
---	-----

Органическая химия

<i>Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Манасян Л. А.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXXXVII. Катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация солей диалкилпропаргил(аллил)(3-п-хлорфенилпропаргил)аммония	489
<i>Хримян А. П., Бадалян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LV. Восстановление третичных винилпропаргильных хлоридов цинк-медной парой	495
<i>Мхитарян Г. Р., Киоян Ф. С., Бадалян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LI. Синтез производных винилаллена посредством прототропной перегруппировки аллилацетиленовых соединений	501
<i>Аветисян А. А., Назарян Р. Г., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XXVIII. Синтез замещенных γ -лактонов конденсацией третичных α -кетоспиртов с замещенными малоновыми эфирами	506
<i>Акопян Л. А., Амбарцумян Г. В., Овакимян Э. В., Геворкян С. Б., Мацюк С. Г.</i> — Превращения 1,8-диацетиленовых соединений в присутствии металлокомплексных катализаторов	510
<i>Хажакян Л. В., Бадалянц И. П., Мкртчян А. П., Нораян А. С.</i> — Изучение строения некоторых аминок- и амидокислот—производных тиофена методом ИК спектроскопии	516
<i>Вартанян С. А., Хачатрян Р. М., Григорян Р. Т., Карамян С. А., Татевосян К. А.</i> — Синтез и масс-спектры эфиров 2,2-диалкил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусных кислот	521
<i>Вартанян С. А., Хачатрян Р. М., Григорян Р. Т., Карамян С. А., Татевосян К. А.</i> — Синтез и масс-спектры эфиров α -алкил- α -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусной кислоты	526

Краткие сообщения

<i>Григорян Р. Г.</i> — Образование привитых полимероз кожи	533
<i>Геворкян А. А., Токмадян Г. Г.</i> — Циклизация эфиров из аллилкарбинолов и спиртов ацетонитрилом в 5,6-дигидро-1,3-оксазины	536
<i>Саркисян С. Н., Аветисян А. А., Саградян Л. И.</i> — Комплексные соединения родия (III) с бутенолидами	539
<i>Саркисян С. Н., Аветисян А. А., Саградян Л. И., Троицкая А. Д.</i> — Комплексные соединения марганца (II) с бутенолидами	542
<i>Залинян М. Г., Арутюнян В. С., Дангян М. Т.</i> — Восстановление некоторых кетолактонов изопропилалюминия	545

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Ghoukassian P. S., Mantashian A. H., Sayadian R. H.</i> — The Influence of Acetaldehyde on the Stabilized Cool Flame of Propane	461
<i>Gharibian E. G., Muradian A. A., Gharibian T. A.</i> — Regularities in Butyl Peroxide Radical Decay on Various Surfaces	466
<i>Mkhitarian A. V., Samuellan S. Kh.</i> — Enaminodiketones. I. IR-spectra of Some Proton-containing Enaminodiketones	470
<i>Saroukhanian E. R., Beylerian N. M.</i> — Study of Diphenylamine-benzoyl Peroxide Reaction in Binary Mixtures. I. Influence of the Solvent Composition	477

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Tarayan V. M., Poghosian A. N., Arstamian Zh. M.</i> — Extractive-Absorption Determination of Gallium with Pyronin-X	482
---	-----

Organic Chemistry

<i>Babayan A. T., Chukhajian E. H., Manassian L. H.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXXVII. Base-catalyzed Intramolecular Cyclization of Dialkyl Propargyl(allyl)-3- <i>p</i> -chlorophenyl-propargyl)ammonium Salts	489
<i>Khrimian A. P., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LV. Reduction of Tertiary Vinylpropargylic Chlorides with a Zinc-copper Couple	495
<i>Mkhitarian G. R., Kinoyan F. S., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LI. Synthesis of Vinylallene Derivatives by a Prototropic Rearrangement of Allylacetylenic Compounds	501
<i>Avetissian A. A., Nazarian R. H., Danghtan M. T.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. XXVIII. Synthesis of Substituted γ -Lactones by Condensation of Tertiary α -Ketoalcohol with Substituted Ethyl Malonates	506
<i>Hakopian L. A., Hambartsumian G. V., Hovakimian E. V., Guevorkian S. B., Matsoyan S. G.</i> — Conversion of 1,8-Diacetylenic Compounds in the Presence of Metal Complex Catalysts	510
<i>Khazhakian L. V., Badalants I. P., Mkrtchian H. P., Noravian A. S.</i> — Study of the Structure of Some Amino Acids and Acid Amides of the Thiophene Series by IR spectral Analysis	516
<i>Vartanian S. H., Khachatryan R. M., Grigorian R. T., Karamian S. A., Tatevosian K. A.</i> — Synthesis and Mass-Spectrometric Investigation of Ethyl 2,2-Dialkyl-4-alkyltetrahydropyranyl-4-cyanoacetates	521
<i>Vartanian S. H., Khachatryan R. M., Grigorian R. T., Karamian S. A., Tatevosian K. A.</i> — Synthesis and Mass-spectrometric Studies of α -Alkyl-(2,2-dialkyldihydropyran-1'-yl)cyanoacetates	526

Short Communications

<i>Grigorian R. G.</i> — Formation of Graft Polymers of Leather	533
<i>Guevorkian A. A., Tokmajian G. G.</i> — Cyclization of Allyl Alcohol and Carbinol Ethers into 5,6-Dihydro-1,3-oxazines with Acetonitrile	536
<i>Sarkissian S. N., Avetissian A. A., Sahradian L. I.</i> — Complex Compounds of Rodium (III) with Butenolides	539
<i>Sarkissian S. N., Avetissian A. A., Sahradian L. I., Troitskaya A. D.</i> — Complex Compounds of Manganese (II) with Butenolides	542
<i>Zallnian M. G., Harutyunian V. S., Danghtan M. T.</i> — Reduction of Some Ketolactones with Aluminum Isopropylate	545



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.126+542.943

ВЛИЯНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА НА СТАБИЛИЗИРОВАННОЕ
 ХОЛОДНОЕ ПЛАМЯ ПРОПАНА

П. С. ГУКАСЯН, А. А. МАНТАШЯН и Р. А. САЯДЯН

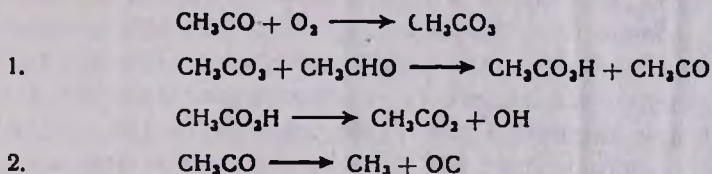
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XII 1977

Изучено стабилизированное холодное пламя пропан-кислородных смесей в присутствии добавок ацетальдегида. Показано, что добавки ацетальдегида в количествах, возникающих в реакции окисления пропана, расширяют температурную область холодного пламени. В реакции окисления ацетальдегида установлено изменение природы радикалов при переходе от низких температур к температурам развития и затухания пламени. Показано, что при температурах 350°C и выше ведущими активными центрами становятся метилперекисные радикалы.

Рис. 4, библиограф. ссылки 6.

Первые сведения об активных центрах в области холоднопламенного окисления пропана получены сравнительно недавно [1,2]. В этих работах сделано предположение о том, что затухание холодного пламени является следствием конкуренции двух процессов с участием ацетильных радикалов



При низких температурах преобладает первый процесс, а с повышением температуры усиливается вторая реакция. Известно, что в области холодных пламен ацетальдегид является одним из главных промежуточных продуктов, ответственных за вырожденное разветвление в реакции окисления пропана [3]. Исходя из этих соображений в настоящей работе изучалось влияние добавок ацетальдегида на стабилизированное холоднопламенное окисление пропана.

Эксперименты проводились по методике [2], позволяющей стабилизировать холодное пламя в струевых условиях. Ацетальдегид добавлялся непосредственно в зону холодного пламени через вставленную в

реактор узкую трубку ($d=1$ мм) (рис. 1). Для уменьшения влияния стенок трубки на реакцию в предпламенной зоне поверхность ее обрабатывалась борной кислотой. Опыты проводились при начальной температуре 330° и давлении 270 тор. Отбор радикалов производился через диафрагму с узкой щелью [4]. Путем вымораживания и накопления радикалов на охлажденной поверхности и регистрации спектров ЭПР судили о закономерностях образования активных центров в зоне пламени. Температура непосредственно в пламени и в предпламенной области регистрировалась тонкими термопарами хромель-алюмель (0,1 мм).

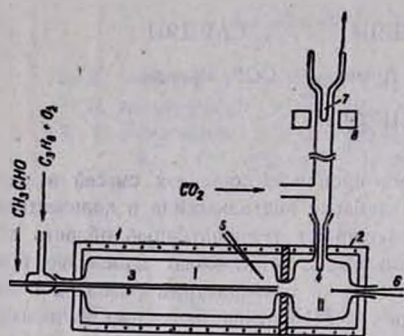


Рис. 1. Схема установки. I — предпламенная зона, II — зона стабилизированного холодного пламени. 1 и 2 — электропечи, 3 — линия подачи ацетальдегида, 4 — диафрагма со щелью, 5 и 6 — термопары, 7 — узел вымораживания радикалов, 8 — резонатор спектрометра ЭПР.

При исследовании смеси пропана с кислородом в соотношении 1 : 1 без добавок ацетальдегида температура в предпламенной области составляла 330° . С появлением холодного пламени во второй зоне температура повышалась. Саморазогрев достигал 21° . При исследовании тех же смесей с добавлением ацетальдегида разогревы в зоне холодного пламени увеличиваются, как функция от добавленного альдегида (рис. 2). Ацетальдегид добавлялся в количествах 1; 2,5; 3,7% от исходной смеси, т. е. в количествах, близких к максимальной концентрации альдегида, возникающей в реакции окисления пропана в данных условиях. На рис. 3 представлена зависимость концентрации радикалов в холодном пламени при различных разогревах без добавок (рис. 3а) и с добавками ацетальдегида (рис. 3б). Повышение температуры в пламени в первом случае осуществлялось путем изменения температуры печи второй зоны.

Полученные результаты показывают, что концентрации радикалов с повышением температуры в холодном пламени в реакции без добавок уменьшаются до концентраций, обнаруживаемых в предпламенной зоне [2]. Как показывают визуальные наблюдения, в этих условиях пламя затухает. В опытах с добавками альдегида концентрация радикалов в зоне пламени с повышением концентрации ацетальдегида падает медленно и при всех температурах значительно превышает концентрацию радикалов, полученных в опытах без добавок. В этих условиях пламя не затухает. Таким образом, имеет место расширение температурной

области существования холодного пламени пропан-кислородных смесей. Следует отметить, что при этом не наблюдается существенного изменения спектров ЭПР вымороженных радикалов в опытах с добавками ацетальдегида и без них.

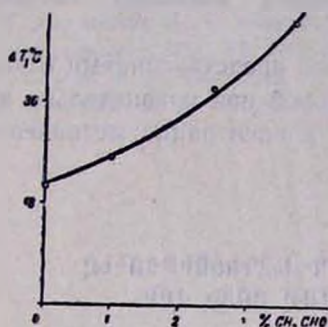


Рис. 2. Зависимость разогревов холодного пламени от концентрации добавленного ацетальдегида.

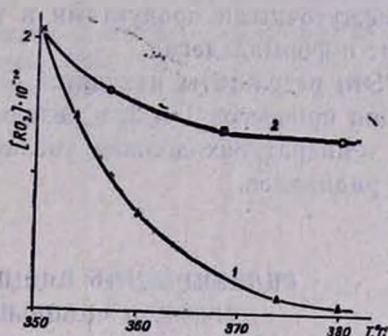


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации радикалов: 1 — в стабилизированном холодном пламени без добавки ацетальдегида, 2 — с разными добавками ацетальдегида (%): $\times$ —0; $\bigcirc$ —1; $\blacksquare$ —2,5; $\diamond$ —3,5. $P_{C_3H_8} = P_{O_2}$; $P_{общ.} = 270 \text{ тор.}$

В работе [2] высказывалось предположение, что к возникновению холодного пламени приводит цепное воспламенение накапливающегося в предпламенной зоне активного промежуточного продукта — ацетальдегида или перуксусной кислоты, образующейся из альдегида. Затухание пламени, как уже отмечалось, можно объяснить конкуренцией процессов 1 и 2. Исходя из этого в условиях нашего эксперимента изучалось окисление ацетальдегида непосредственно в зоне II в отсутствие пропана. Это позволило проследить за изменением природы активных центров с изменением температуры.

В вышеописанных опытах пропан был заменен азотом. Общее давление смеси, как и прежде, составляло 270 тор. В зависимости от температуры количество ацетальдегида составляло 1—12% от общей смеси.

Полученные результаты показывают, что, действительно, с повышением температуры имеет место изменение спектра вымороженных

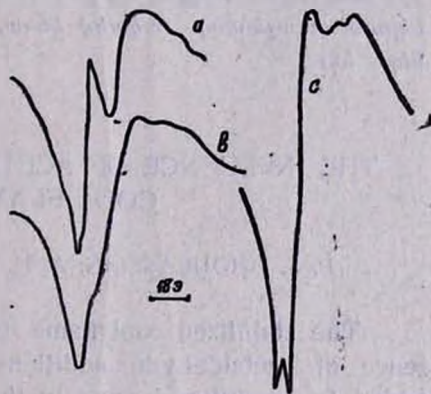


Рис. 4. Спектр ЭПР перекисных радикалов из реакции окисления ацетальдегида: a — 350, b — 186, c — 170°.

радикалов (рис. 4). Спектр радикалов, вымороженных при 170° в реакторе (рис. 4а), отличается от спектров радикалов, обнаруженных при $T > 200-250^\circ$. Спектр ЭПР радикалов, полученных при 350° (рис. 4с), по виду и ширине расщеплений идентичен со спектром метилперекисных радикалов, полученных в [5,6]. Анализ показывает, что главными промежуточными продуктами в этих условиях являются метиловый спирт и формальдегид.

Эти результаты находятся в согласии с представлениями о конкуренции процессов 1 и 2, в результате которой при сравнительно высоких температурах должна увеличиваться концентрация метилперекисных радикалов.

ՔԱՑԱԽԱԼԴԵԶԻԴԻ ԱՎԵԼԱՑՈՒՄՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՆԻ ԿԱՅՈՒՆԱՑՎԱԾ ՍԱՌԸ ԲՈՑԻ ՎՐԱ

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Բ. Հ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պրոպան-թթվածին խառնուրդի կայունացված սառը բոցը քացախալդեհիդի ավելացումների առկայությամբ: Քացախալդեհիդը ավելացվել է պրոպանի օքսիդացման ռեակցիայում առաջացող քանակների չափով: Ցույց է տրվել, որ ավելացումները ընդարձակում են սառը բոցի ջերմաստիճանային մարզը: Քացախալդեհիդի օքսիդացման ռեակցիայում հաստատվել է ռադիկալների էՊՌ սպեկտրի տեսքի փոփոխությունը ցածր ջերմաստիճաններից սառը բոցերի զարգացման և մարման ջերմաստիճաններին անցնելիս: Ցույց է տրված նաև, որ 350 և ավելի բարձր ջերմաստիճաններում առաջատար ակտիվ կենտրոնները մեթիլպերօքսիդային ռադիկալներն են:

THE INFLUENCE OF ACETALDEHYDE ON THE STABILIZED COOL FLAME OF PROPANE

P. S. GHOUKASSIAN, A. H. MANTASHIAN and R. H. SAYADIAN

The stabilized cool flame of propane-oxygen mixtures in the presence of acetaldehyde additions was studied. The acetaldehyde was added in quantities formed in the reaction of propane oxidation. It was shown that these additions extend the temperature region of the cool flame. A change in the nature of radicals has been established in the reaction of acetaldehyde oxidation when passing from low temperatures to cool flame development and fading temperatures. It has been shown also that at a temperature of 350°C and higher the leading active centres in this reaction were the methyl peroxide radicals.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, А. А. Мантасян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
2. А. А. Мантасян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, № 2, 379 (1977).
3. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960.
4. А. Б. Налбандян, А. А. Мантасян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. СССР, Ереван, 1975.
5. А. С. Саакян, А. А. Мантасян, А. Б. Налбандян, Арм. хим., ж., 28, 10, 767 (1975).
6. А. А. Мантасян, Л. А. Хачатрян, ЖФХ, 51, № 2, 341 (1977).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА БУТИЛПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Е. Г. ГАРИБЯН, А. А. МУРАДЯН и Т. А. ГАРИБЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 XII 1977

Изучены закономерности распада бутилперекисных радикалов на поверхностях, обработанных борной и плавиковой кислотами, а также КВг. Полученные значения энергий активации гибели радикалов $C_4H_9O_2$ в реакторах, обработанных борной кислотой, в области температур 260—340°C составляют ~ 11 ккал/моль, в реакторе, обработанном HF, в области 200—360°C — 10 и в реакторе, обработанном КВг, в области 80—250°C — 3,9. Вычислены значения предэкспоненциального множителя константы скорости гетерогенной гибели радикалов $C_4H_9O_2$: в реакторах, обработанных борной кислотой и HF, $K_0 = 10^5$ сек⁻¹ и в реакторе, обработанном КВг, $K_0 = 10^{2,9}$ сек⁻¹.

Рис. 2, библ. ссылок 9.

Кинетический метод вымораживания радикалов из зоны медленных газофазных реакций в сочетании с ЭПР спектрометром [1] открыл большие возможности в области изучения элементарных стадий. Так, в [2—4] были изучены стадии зарождения радикалов в реакциях окисления H_2 и широкого ряда углеводородов. В [5,6,8] изучались реакции гибели гидроперекисных и ацетилперекисных радикалов, а также радикалов CH_3OO на разных поверхностях. Ввиду того, что при окислении предельных углеводородов одними из ведущих цепь радикалов являются обнаруженные в ряде работ алкилперекисные радикалы, представлялось интересным изучить закономерности распада на различных поверхностях одного из представителей алкилперекисных радикалов — бутилперекисного.

Методика эксперимента

Бутилперекисные радикалы получались при комнатной температуре в процессе фотосенсибилизированного ртутью распада бутана в присутствии небольших количеств кислорода по реакции $C_4H_{10} + Hg^* \rightarrow C_4H_9 + Hg + H$, $C_4H_9 + O_2 \rightarrow C_4H_9O_2$ по методике, описанной в [7]. Давление смеси составляло 0,15 тор. На пути бутилперекисных радикалов, направляемых на узел вымораживания, помещался съемный кварцевый реактор ($l = 10$ см, $d = 0,8$ см), температура в котором варьировалась от комнатной до 450°. В области линейного накопления ради-

калов на охлажденной поверхности в зависимости от времени эксперимента изучалась кинетика накопления бутилперекисных радикалов при ряде температур. Затем при времени контакта = 0,06 сек. изучалась зависимость выхода радикалов от температуры. На рис. 1 представлена эта зависимость в реакторах, обработанных 10% растворами борной кислоты, HF и КВг. В интервале 20—220° концентрация бутилперекисных радикалов не меняется при прохождении через реактор, обработанный борной кислотой (кр. 1), в то время как в реакторах, обработанных HF (кр. 2) и бромистым калием (кр. 3), гетерогенный распад перекисных радикалов начинается со 180 и 80°, соответственно.

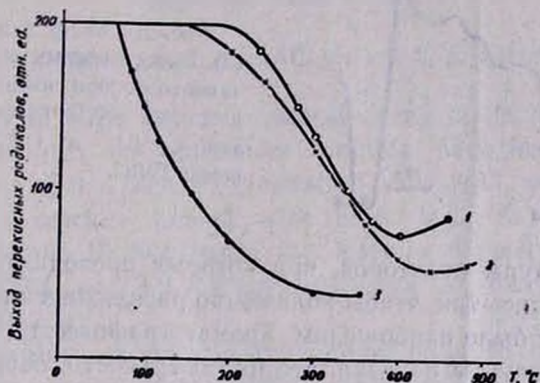


Рис. 1. Зависимость выхода радикалов от температуры в реакторах, обработанных: 1 — борной, 2 — плавиковой кислотами, 3 — КВг.

Рассчитанное значение энергии активации гибели ($E_{гиб}$, ккал/моль) бутилперекисных радикалов в реакторе, обработанном борной кислотой, в области 260—340° оказалось равным 11, HF в области 200—360° — 10, КВг в области 80—250° — 3,9.

Вычисленные значения предэкспоненциального множителя константы скорости гетерогенной гибели радикалов $C_4H_9O_2$ в реакторах, стенки которых обработаны борной кислотой и HF, оказались равными 10^5 сек, в реакторе, обработанном КВг, $K_0 = 10^{2,9}$ сек⁻¹.

В опытах по исследованию распада радикалов $C_4H_9O_2$ на поверхностях, обработанных B_2O_3 и HF, было показано, что начиная с 250° спектр ЭПР бутилперекисных радикалов усложняется. Анализ спектра по методике, описанной в [9], показал, что на спектр радикалов $C_4H_9O_2$ накладывается спектр ЭПР радикалов HO_2 и записывается сумма радикалов $C_4H_9O_2$ и HO_2 (рис. 2аб).

Появление в спектре ЭПР радикалов HO_2 при температурах ниже 400° не может быть приписано термическому зарождению радикалов в результате реакции $C_4H_{10} + O_2 = HO_2 + C_4H_9$, т. к., как показали отдельные опыты, эта реакция начинает играть роль только при температурах выше 400°. По-видимому, появление радикалов HO_2 можно объяснить реакцией молекулярного кислорода с атомами водорода, образуя-

щимися в результате разрыва С—Н связи в адсорбированном на поверхности (обработанной HF и B_2O_3) радикале $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$. При высоких температурах доля HO_2 в суммарном спектре достигает 40—45% ($T=370\text{—}380^\circ$).

В реакторе, обработанном КВг, во всем изученном интервале температур регистрировался только бутилперекисный радикал.

Представлялось интересным проанализировать продукты гетерогенной гибели перекисных радикалов на поверхностях, обработанных борной кислотой и КВг.

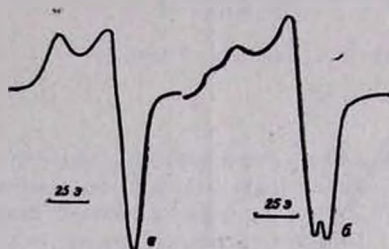


Рис. 2. Спектр ЭПР радикалов $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ (а), вымороженных из реактора, обработанного борной кислотой при температурах ниже 250°C ; б) спектр суммы радикалов $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$ и HO_2 при температурах выше 250°C .

Температуры реакторов, при которых проводился анализ продуктов, подбирались так, чтобы количество распавшихся радикалов на этих поверхностях было наибольшим. Хроматографический анализ на углеводородные продукты показал, что на поверхности, обработанной борной кислотой при 370° (40% HO_2 и 60% RO_2), образуются в основном этилен, а также этан и небольшие количества бутилена. В реакторе же, обработанном КВг при 260° (100% RO_2), в продуктах реакции обнаруживается только этан. Ни альдегиды, ни спирты нами не были обнаружены.

Как видно из рис. 1, на поверхности, обработанной борной кислотой, концентрация радикалов при 370° падает по сравнению с исходной не более чем в 4—4,5 раза. Между тем, если бы радикалы распадались в объеме, то их концентрация должна была бы упасть по закону $N/N_0 = e^{-kt}$, где k — константа скорости гомогенного распада, которая принята равной $10^{13} \exp(-30000/RT) \text{ сек}^{-1}$, $t = 0,06 \text{ сек}$. Подстановка соответствующих значений приводит к тому, что при гомогенном распаде начальная концентрация должна была бы упасть больше чем в 10^6 раз, т. е. до значений, не определяемых существующими приборами.

ՔՈՒՏԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՄԱՀԱՑՄԱՆ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԱՐԲԵՐ ՄԱԿԵՐԵՍՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ե. Գ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ Ե Ք. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բուտիլպերօքսիդային ռադիկալների մահացման օրինաչափությունը բորաթթվով, HF-ով և КВг-ով մշակված մակերեսների վրա: 260—340° ջերմաստիճանային տիրույթում բուտիլպերօքսիդային ռադիկալների մահացման ակտիվացման էներգիան բորաթթվով մշակված ուսկտորի

մակերեսի վրա կազմում է 11 կկալ/մոլ: HF-ով մշակված ռեակտորի մակերեսի վրա 200—360° տիրույթում—10 և KBr-ով մշակված ռեակտորինքում—3,9 կկալ/մոլ:

$C_4H_9O_2$ ռադիկալների հետերոգեն մահացման արագության հաստատունի նախաէքսպոնենսի հաշվարկային արժեքները $K_0=10^5$ բորաթթվով և HF-ով մշակված ռեակտորներում և $K_0=10^{2.9}$ KBr-ով մշակված ռեակտորներում:

REGULARITIES IN BUTYL PEROXIDE RADICAL DECAY ON VARIOUS SURFACES

E. G. GHARIBIAN, A. A. MURADIAN and T. A. GHARIBIAN

Regularities in butyl peroxide radical decay on surface treated with boric and fluoric acids and potassium bromide have been studied. The activation energy of the radical termination of $C_4H_9O_2$ was found to be 11 Kkal/mole for reactors treated with boric acid in the temperature range of 260—340°C, 10 Kkal/mole for reactors treated with HF in the range of 200—360°C and 3,9 Kkal/mole for reactors treated with KBr in the range of 80—250°C.

Calculated values of the non-exponential terms of the rate constant of the heterogeneous radical termination of $C_4H_9O_2$ for reactors treated with boric acid and HF appeared to be almost the same and equal to $K_0=10^5$, while for reactors treated with potassium bromide it was found to be equal to $10^{2.9}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
2. Т. А. Гарибян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 25, 45 (1972).
3. К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 561 (1975).
4. К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 29, 3 (1976).
5. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 193, 123 (1970).
6. К. Г. Газарян, Т. А. Гарибян, Арм. хим. ж., 30, 508 (1977).
7. Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, А. Б. Налбандян, Кин. и кат., 17, 229 (1976).
8. А. С. Саакян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 28, 767 (1975).
9. Е. Г. Гарибян, А. А. Мурадян, Т. А. Гарибян, Арм. хим. ж., 31, 67 (1978).

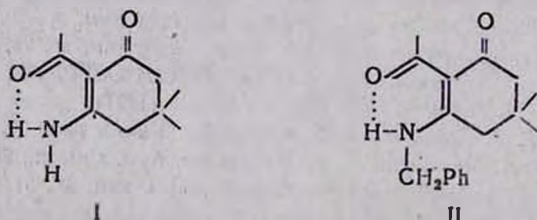
ЕНАМИНОДИКЕТОНЫ

А. В. МХИТАРЯН и С. Х. САМВЕЛЯН

Поступило 23 XI 1977

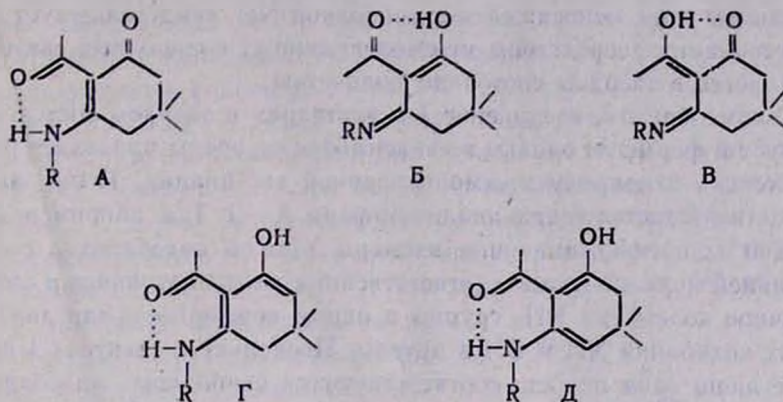
Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 7.

Исследовались ИК спектры 3--амино-(I)- и 3-бензиламино-(II)-5,5-диметил-2-апетилциклогексен-2-онов-1.



Для этих соединений не исключена возможность образования в растворах таутомерных форм А—Д и их конформационных изомеров, полученных вращением боковой ацетильной группы вокруг С—С связи. В случае образования равновесной смеси наряду с колебаниями свободных NH и OH групп в области 3700—3000 см^{-1} могут быть обнаружены колебания этих же групп, связанных внутримолекулярной водородной связью. Кроме того, возможно образование межмолекулярных

водородных связей либо между формами одного типа, либо различными равновесными формами. Соответствующие изменения в спектре, конечно, должны наблюдаться и в области валентных колебаний двойных связей.



а: $R=H$; б: $R=CH_2Ph$

Ранее [1,2] методом ЯМР было показано образование внутримолекулярной водородной связи типа $NH \cdots O=C$ в соединениях I и II, однако для изучения короткоживущих молекулярных форм этот метод непригоден. Возможность существования таутомерных форм А—Д или их конформационных изомеров в растворах побудило нас исследовать эти соединения методом ИК спектроскопии. Этот метод удобен также для выявления различного рода межмолекулярных взаимодействий. Наконец, отнесение полос для таких систем позволит судить о свойствах полициклических структур, содержащих енаминодикетонную группировку.

Область $3700-3000\text{ см}^{-1}$. Исследование спектров соединения I в CCl_4 выявило одну довольно интенсивную и узкую полосу вблизи 3483 см^{-1} и широкую полосу сложного контура с двумя плоскими максимумами при 3085 и 3230 см^{-1} (рис. 1). Полоса вблизи 3230 см^{-1} при разбавлении уменьшается и полностью исчезает при концентрациях ниже $0,01\text{ М}$. Одновременно интенсивность полосы при 3483 см^{-1} заметно возрастает, что свидетельствует о связи этой полосы с поглощением при 3230 см^{-1} . Поскольку частота 3483 см^{-1} не может относиться к колебанию свободной OH группы, то ее следует приписать к валентному колебанию свободной NH группы, а широкую полосу с центром при 3230 см^{-1} — к колебанию NH группы, принимающей участие в образовании межмолекулярных водородных связей. При разбавлении полоса 3085 см^{-1} не меняет своего положения и интенсивности ($\epsilon \sim 27$), и на основании этого она отнесена к колебанию внутримолекулярно связанной NH .

В спектрах хлороформного раствора I свободное поглощение NH проявляется при 3453 см^{-1} , а внутримолекулярно связанное — при 3115 см^{-1} . При концентрациях выше $0,02\text{ М}$ появляется добавочная полоса, широкая и слабая, при 3335 см^{-1} . Последняя относится к колеба-

нию межмолекулярно связанной NH группы, вероятно, типа $\text{NH}\cdots\text{N}$, что следует из анализа области $1720\text{--}1500\text{ см}^{-1}$.

Спектр твердой фазы содержит две интенсивные и широкие полосы при 3085 и 3240 см^{-1} . Отсутствие полосы поглощения при более коротких длинах волн, относящейся к свободной NH, свидетельствует о том, что ассоциация посредством межмолекулярных водородных связей осуществляется в твердом состоянии полностью.

Таким образом, соединение I в растворах и твердом состоянии существует в форме А, однако в зависимости от среды проявляет различную степень и природу межмолекулярной ассоциации. Такое заключение подтверждается также анализом форм А—Д. Так, например, формы Г и Д и их конформационные изомеры должны содержать в спектрах по крайней мере две полосы, ответственные за симметричное и антисимметричное колебания NH_2 группы в одном конформере или два несвязанных колебания NH и OH в другом. Поскольку в спектрах I присутствует лишь одна полоса, соответствующая свободному колебанию, то формы Г и Д должны быть исключены. С другой стороны, можно исключить также формы Б и В, т. к. наблюдаемая полоса при 3085 см^{-1} вследствие сравнительно малой ширины, очевидно, не может рассматриваться как колебание гидроксильной группы, принимающей участие в образовании внутримолекулярной водородной связи хелатного типа $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$. Конформационные изомеры форм Б и В должны быть также исключены, поскольку отсутствует полоса свободного колебания OH группы. Кроме того, в случае образования таутомерных форм Б—Д соответствующие изменения в спектре должны были бы наблюдаться и в области валентных колебаний двойных связей.

Спектр II в CCl_4 содержит широкую полосу слабой интенсивности с максимумом при 3180 см^{-1} . При разбавлении она сохраняется и полоса свободного колебания NH не появляется. Это дает основание для отнесения полосы при 3180 см^{-1} к колебанию внутримолекулярно связанной NH группы. Соответствующее колебание в спектре хлороформного раствора появляется при 3150 см^{-1} . Внутримолекулярная водородная связь существует и в твердой фазе, для которой имеется поглощение при 3168 см^{-1} . Наблюдаемые полосы 3030 , 3065 и 3090 см^{-1} характерны для ароматического поглощения [3]. Соответствующий анализ форм А—Д показывает, что соединение II, как и I, существует в форме А. Однако смещение в коротковолновую область NH связанной частоты для II по сравнению с I свидетельствует о более прочной внутренней ассоциации в последнем соединении.

Область $1720\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Благодаря сильному взаимодействию в кросс-сопряженной системе молекул I и II колебания $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связаны, и в спектрах на деле наблюдаются частоты их синфазного и антифазного колебаний, в каждом из которых участвует как $\text{C}=\text{C}$, так и $\text{C}=\text{O}$ группа. Очевидно, что в колебании с более высокой частотой принимает большее участие связь CO, в колебании с меньшей частотой — связь $\text{C}=\text{C}$. Действительно, колебания частично сохраняют свою инди-

видуальность. Так, высокочастотная полоса при 1652 см^{-1} для I в CCl_4 смещается на 17 см^{-1} в спектре хлороформного раствора. Такое смещение обусловлено ассоциацией карбонильной группы цикла молекулами полярного растворителя и предполагает отнесение высокочастотной полосы к валентному колебанию CO цикла. По этой же причине частота 3335 см^{-1} в спектре хлороформного раствора должна быть отнесена к колебанию NH, принимающей участие в образовании межмолекулярных водородных связей типа $\text{NH}\cdots\text{N}$. Сдвиг полосы 1652 см^{-1} на 30 см^{-1} (табл.) в спектре твердого состояния вместе с отсутствием поглощения свободной NH группы свидетельствуют о полной ассоциации молекул вещества посредством водородных связей типа $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$. С другой стороны, межмолекулярная ассоциация такого же типа осуществляется и в достаточно концентрированных растворах I в CCl_4 (область $3700\text{—}3000\text{ см}^{-1}$). Об этом свидетельствует также характер изменения интенсивности полосы 1652 см^{-1} при разбавлении (например 3-кратное уменьшение концентрации вещества приводит к падению оптической плотности всего в 1,8 раз). Таким образом, высокочастотная полоса в спектрах I в растворах и твердой фазе должна быть отнесена к валентному колебанию CO цикла.

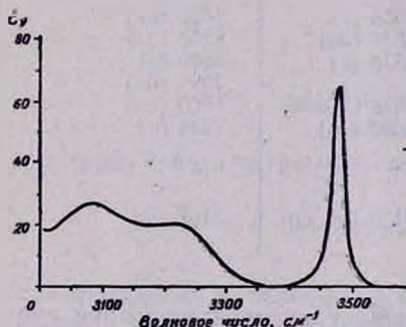


Рис. 1. ИК спектр I в области валентных колебаний NH (CCl_4 , $c = 1,4 \cdot 10^{-2}\text{ M}$, $l = 1,05\text{ мм}$).

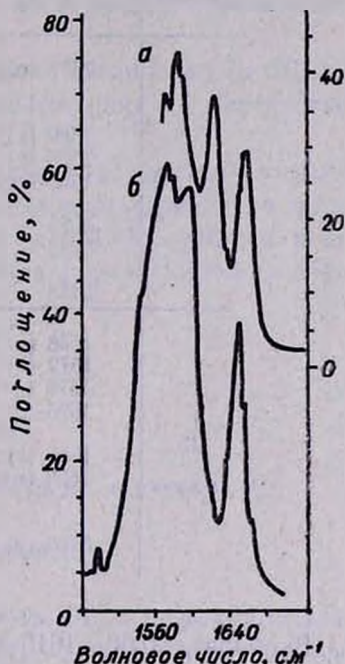


Рис. 2. ИК поглощение соединений I (a) и II (б) в области $1480\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ (CCl_4 , $c_I = 6 \cdot 10^{-3}$, $l_I = 1,05\text{ мм}$; $c_{II} = 1 \cdot 10^{-2}$, $l_{II} = 0,59\text{ мм}$).

Можно полагать, что происхождение полосы 1623 см^{-1} в спектре раствора I в CCl_4 обусловлено колебанием межмолекулярно связанной CO группы цикла (область $3700\text{—}3000\text{ см}^{-1}$). Однако при достаточном разбавлении интенсивность этой полосы меняется незначительно. С другой стороны, отнесение ее к колебанию $\text{C}=\text{C}$ или внутримолекулярно связанной CO представляется сомнительным, поскольку она отсутствует

в спектре II. Поэтому частота 1623 см^{-1} отнесена к деформационному колебанию NH_2 группы. Об этом свидетельствует также смещение этой полосы в высокочастотную область (плечо при 1631 см^{-1}) в спектре твердой фазы вследствие межмолекулярной ассоциации. Кроме того, частота деформационного колебания NH_2 , установленная дейтерированием продукта, для β -аминовинилкетонa имеет близкое значение [4]. Что же касается полосы поглощения межмолекулярно связанной CO группы, то она, по-видимому, совпадает с полосой деформационного колебания NH_2 и маскируется последней.

Таблица

Частоты ИК поглощения соединений I и II, см^{-1}

Соединение	Р а с т в о р		Твердая фаза
	CCl_4	CHCl_3	
I	1572 (пл)	1582 (с)	1586 (с) 1598 (с) 1611 (пл)
	1580 (с)	1605 (пл)	1631 (пл)
	1623 (с)	1635 (ср)	1622 (с)
	1652 (ср)		
	3085	3115	3085
	3230	3335	3240
II	3483	3453	
	1538 (пл)	1565 (с)	1555 (пл)
	1572 (с)	1569 (пл)	1568 (пл)
	1578 (пл)	1578 (с)	1580 (с)
	1595 (с)		1591 (пл) 1600 (пл)
	1648 (с)	1630 (ср)	1644 (с)
	1656 (пл)		
	3180 (ш. сл)	3150 (ш, ср)	3168 (ш)

В области $1500\text{--}1615\text{ см}^{-1}$ обращает на себя внимание сильная широкая полоса с центром при 1580 см^{-1} максимум которой смещается незначительно при смене растворителя или фазы. Система полос в рассматриваемой области обусловлена колебаниями $\text{C}=\text{C}$, а также внутримолекулярно связанной $\text{C}=\text{O}$ групп. Значительное изменение частоты колебаний последней может происходить за счет внутренней ассоциации, однако значение ν_{CO} может резко снизиться и в том случае, если возможна делокализация, стабилизированная резонансом ($+\text{M}$ -эффект в системе винилового амида $\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$). Неизменность положения полосы вблизи 1580 см^{-1} при смене растворителя или фазы говорит о том, что в связанном колебании единой системы $\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ наибольшее участие принимает группа $\text{C}=\text{C}$.

Спектр II в CCl_4 , как и следовало ожидать, не содержит полосы вблизи 1620 см^{-1} , относящейся к NH_2 деформационному колебанию. Высокочастотная полоса при 1648 см^{-1} уширяется и смещается вниз в спектре хлороформного раствора, что предполагает отнесение ее к колебанию карбонильной группы цикла. В спектре твердой фазы эта полоса не обнаруживает смещения, обусловленного межмолекулярной ассоциацией, поскольку единственная NH группа принимает участие в образовании внутримолекулярной водородной связи. Сильная широкая полоса 1580 см^{-1} с рядом максимумов ($1538, 1672, 1578$ и 1595 см^{-1}) почти не меняет своего положения при смене растворителя и фазы. Очевидно, что эта система полос соответствует колебаниям $\text{C}=\text{C}$, внутримолекулярно связанной группы $\text{C}=\text{O}$, а также ароматического заместителя при азоте [5]. Кроме того, в этой же области может находиться частота деформационного колебания NH группы. Обычно интенсивность этой полосы слабая, однако было замечено, что в амидах и енаминокетонах она резко возрастает [6,7].

При исследовании спектров растворов обоих соединений (в CCl_4) в интервале $20-60^\circ$ заметных изменений в положениях и интенсивностях полос не было обнаружено.

Запись спектров производилась на ИК спектрофотометрах моделей «Хитачи-225» и «UR-20, Цейсс». При измерениях использовались парные кюветы с окнами из KBr и NaCl , с толщиной слоя $0,124-1,05 \text{ мм}$. В зависимости от исследуемой области спектральная ширина щелей спектрофотометров менялась в пределах $3-8 \text{ см}^{-1}$.

ԵՆԱՄԻՆՈՂԻԿԵՏՈՆՆԵՐ

I. ՈՐՈՇ ՊՐՈՏՈՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԵՆԱՄԻՆՈՂԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Ա. Վ. ՄԻԻԲԱՐՅԱՆ և Ս. Խ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ

Հետազոտված են 3-ամինո-(I) և 3-բենզիլամինո-(II)-5,5-դիմեթիլ-2-բենզիլցիկլոհեքսեն-2-ոնների-1 իՎ սպեկտրները: $1720-1500$ և $3700-3000 \text{ սմ}^{-1}$ մարզերում կատարված է շերտերի վերազրդամ, Յուլց է տրված, որ լուծույթներում և պինդ վիճակում երկու միացություններն էլ գոյություն ունեն միևնույն տառտոմերային ձևով: Սակայն, միջավայրից կախված, (I) միացությունը հանդես է բերում տարբեր բնույթի և աստիճանի միջմոլեկուլյար զուգորդումների: Ուսումնասիրված է նաև (I) և (II) միացությունների սպեկտրների ջերմաստիճանային կախումը CCl_4 -ի լուծույթում՝ ջերմաստիճանային $20-60^\circ$ տիրույթում:



ENAMINODIKETONES

I. IR-SPECTRA OF SOME PROTON-CONTAINING ENAMINODIKETONES

A. V. MKHITARIAN and S. Kh. SAMVELIAN

The IR-spectra of 3-amino-(I)- and 3-benzylamino-(II)-5,5-dimethyl-2-acetylcyclohexen-2-ones-1 were investigated and assigned in the regions of 1720—1500 and 3700—3000 cm^{-1} . The compounds were proved to exist in the same tautomeric form. However, (I) displays an ability to form intermolecular associates, the nature and degree of which depend on the medium. The temperature dependence of the spectra of the compounds has also been studied in carbon tetrachloride solution at a temperature interval of 20—60°C.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ахрем, А. М. Моисеенков, Ф. А. Лахвич, М. Б. Андабурская, А. В. Мхитарян, Т. Н. Седлецкая, В. А. Петухов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 594.
2. В. С. Богданов, В. В. Негребецкий, Ф. А. Лахвич, А. М. Моисеенков, А. А. Ахрем, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 550.
3. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
4. J. Dabrowski, Spectrochim. Acta, 19, 475 (1963).
5. H. F. Holtzclaw, J. J. P. Collman, R. M. Allre, JACS, 80, 1100 (1958).
6. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1947, 1248.
7. J. Weinstein, G. M. Wyman, J. Org. Chem. Soc., 23, 1618 (1958).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С ДИФЕНИЛАМИНОМ В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

1. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ

Э. Р. САРУХАНЫАН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VII 1977

Изучена кинетика реакции перекиси бензоила (ПБ) с дифениламином (ДФА) в смешанных растворителях гексан—пиридин, гексан—бензол и бензол—пиридин. Установлено, что скорость расходования ПБ замедляется с увеличением доли протоноакцепторного компонента в смеси. Не соблюдается аддитивность действия компонентов смеси растворителей. Изучение реакции методами химилюминесцентного анализа и ЭПР показало, что с увеличением доли пиридина в смеси увеличивается концентрация свободного аминного радикала. Полученные данные обсуждены с точки зрения взаимодействия между пиридином и ДФА.

Рис. 4, библиографические ссылки 14.

Согласно работе [1], механизм реакции амин-перекись зависит от потенциала ионизации амина (J). Показано, что с увеличением J амина увеличивается вероятность гетеролитического механизма реакции. Амины с $J < 8$ эв вызывают гомолиз ПБ. Известно также большое влияние среды на этот класс окислительно-восстановительных реакций. Установлено, что увеличение протоноакцепторных свойств растворителя приводит к увеличению скорости убыли концентрации перекиси [2].

С целью получения более детальной и количественной информации о влиянии природы растворителя на кинетику и механизм реакции амин—перекись нами она изучена в смесях гексан-пиридин, бензол-пиридин и гексан-бензол. Известно, что скорость реакций ПБ-амины с $J > 8$ эв наибольшая в пиридине и наименьшая в гексане [3—5].

Выбор вышеуказанных бинарных растворителей обусловлен тем, что смеси бензол-гексан, бензол-пиридин, гексан-пиридин изучены достаточно. Так, по Шахпаронову и сотр. [12], молекулы в этих смесях хаотически распределены по всему объему.

Эти три пары дают положительное отклонение от закона Рауля, а диэлектрическая проницаемость среды монотонно изменяется с изменением состава среды.

Зависимости теплот смешения от состава среды (бензол-гексан и гексан-пиридин) изображаются кривой, проходящей через максимум, чуть смещенный в сторону более полярного компонента смеси. Для

смеси бензол-пиридин указанная зависимость изображается S-образной кривой, что указывает на доминирующее влияние более полярного компонента смеси [13].

В качестве модели нами выбрана реакция ДФА—ПБ, т. к. во-первых, $J_{\text{ДФА}} > 8$ эв, во-вторых эта реакция радикальная, но не цепная [6]. Это обстоятельство исключает влияние растворителя на акты роста и обрыва цепи. Макрокинетика этой реакции в бензоле изучена Багдасаряном и Милютинской [7], а также Чалтыкяном и сотр. [8]. В работе [9] показано, что реакция ПБ-ДФА протекает с образованием неполярного активированного комплекса. Согласно [10, 11], пиридин образует комплексы с ПБ и ДФА в отдельности.

За скоростью реакции следили по убыли концентрации ПБ йодометрически. Во всех опытах начальные концентрации ПБ и ДФА были равны $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Температура опытов менялась в интервале 17—37°C, в котором кинетические данные удовлетворяют эмпирическому уравнению

$$\lg \frac{P_0 - 0,6x}{P_0 - x} = 0,17k_{\text{эф}} t \quad (1)$$

Из рис. 1 следует, что с ростом концентрации пиридина в смеси гексан-пиридин эффективная константа скорости уменьшается. Аналогичная зависимость получена и в смеси бензол-пиридин.

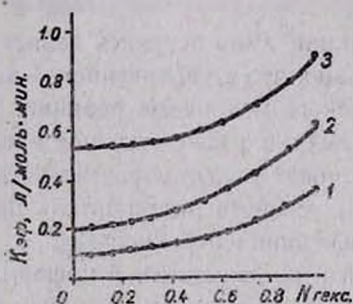


Рис. 1. Зависимость суммарной константы скорости $k_{\text{эф}}$ от мольной доли гексана в бинарных смесях гексан—пиридин: 1 — 291, 2 — 298, 3 — 308°K.

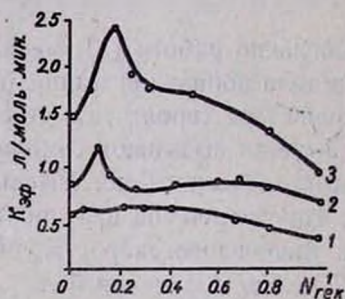


Рис. 2. Зависимость суммарной константы скорости $k_{\text{эф}}$ от мольной доли гексана в бинарных смесях гексан—бензол: 1 — 293, 2 — 300, 3 — 310°K.

В смеси бензол-гексан в отсутствие пиридина установлена более сложная зависимость $k_{\text{эф}}$ от состава смешанного растворителя (рис. 2). Из рис. 2 видно наличие максимума на кривой $k_{\text{эф}}$ —мольная доля, причем с понижением температуры высота максимума уменьшается.

Исходя из того, что экспериментальные данные не удовлетворяют уравнениям

$$\ln k_{\text{эф}} = N_1 \ln k_1 + N_2 \ln k_2 \quad (2) \quad [14]$$

и

$$\frac{k_{\text{эф}}}{[S_1]} = k_1 + k_2 \frac{[S_2]}{[S_1]} \quad (3) \quad [1]$$

можно заключить, что в данном случае нет аддитивности действия компонентов бинарных растворителей.

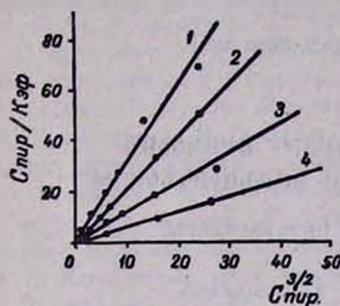


Рис. 3. Зависимость $C_{\text{пир}}/k_{\text{эф}}$ от $C_{\text{пир}}^{3/2}$ для бинарных смесей бензол-пиридин: 1 — 290, 2 — 293, 3 — 310, 4 — 308°K.

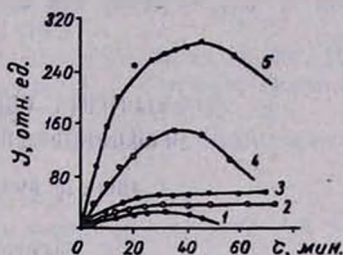


Рис. 4. Изменение интенсивности свечения ХЛ в течение реакции при концентрациях пиридина (M/л): 1—0,6; 2—3,1; 3—5,6; 4—7,5; 5—9,6; $T=303^\circ\text{K}$, $[\text{ПБ}]_0=1 \cdot 10^{-3} \text{ M/л}$; $[\text{ДФА}]_0=2 \cdot 10^{-2} \text{ M/л}$; $\text{Шк}=5 \cdot 10^4 \text{ имп/сек}$.

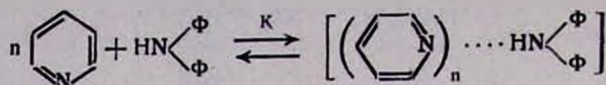
Из рис. 3 следует, что для смеси бензол-пиридин зависимость $C_{\text{пир}}/k_{\text{эф}}$ от $C_{\text{пир}}^{3/2}$ линейная. Аналогичная зависимость получена также для смеси гексан—пиридин. Это указывает на двойственную роль пиридина при взаимодействии ДФА и ПБ.

Взаимодействие ДФА с ПБ в бинарных смесях гексан-пиридин изучено также хемилюминесцентным (ХЛ) способом. Показано, что интенсивность ХЛ свечения обусловлена образованием и расходом промежуточного вещества, на скорость образования которого пиридин не оказывает отрицательного влияния (рис. 4).

Методом ЭПР в реакционной смеси зафиксирован спектр известного в литературе [14] дифенилазотного радикала. Интенсивность ЭПР сигнала в зависимости от времени также имеет максимум, причем время максимальной интенсивности сигнала (40—50 мин) соответствует времени максимальной интенсивности ХЛ свечения.

Очевидно ХЛ вызывается взаимодействием тех радикалов, которые улавливаются методом ЭПР.

Замедляющее действие пиридина может быть обусловлено его непосредственным взаимодействием с исходными веществами. Из литературных данных [3—5] известно, что при взаимодействии ПБ с другими аминами, пиридин не оказывает замедляющего действия. Следовательно, наблюдаемое нами отрицательное влияние пиридина на реакцию ДФА—ПБ, по-видимому, является результатом взаимодействия пиридина с ДФА



приводящего к снижению концентрации свободного реакционноспособного ДФА. В данном объяснении предполагается комплексообразование между одной молекулой ДФА с n молекулами пиридина, где $2 \leq n \leq 3$. Это диктуется тем, что $w_{\text{сум}} \sim [\text{Pyg}]^{-n}$ в смеси пиридин-бензол и $w_{\text{сум}} \sim [\text{Pyg}]^{-2}$ в смеси пиридин-гексан.

ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆ-ԲԵՆԶՈԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐՈՒՄ:

1. ԼՈՒՄԻՆԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիֆենիլամինի օքսիդացումը բենզոիլպերօքսիդով բենզոլ-պիրիդին, բենզոլ-հեքսան և հեքսան-պիրիդին բինար խառնուրդներում:

Ցույց է տրված, որ բենզոիլպերօքսիդի սպառման արագությունը նվազում է լուծիչի պրոտոնակցեպտորային բաղադրիչի քանակության մեծացման հետ:

Չի պահանջվում լուծիչի ազդեցության գումարելիության օրենքը: Նշված ռեակցիայի ուսումնասիրությունները քեմիլյումինեսցենտային և էՊՌ մեթոդներով ցույց տվեցին, որ պիրիդինի քանակության մեծացման հետ մեծանում է ամինային ազատ ռադիկալի կոնցենտրացիան:

Արդյունքները քննարկված են, ենթադրելով, որ դիֆենիլամինի և պիրիդինի միջև գոյություն ունի որոշակի փոխազդեցություն:

STUDY OF DIPHENYLAMINE-BENZOYL PEROXIDE REACTION IN BINARY MIXTURES

I. INFLUENCE OF THE SOLVENT COMPOSITION

E. R. SAROUKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

The oxidation of diphenylamine with benzoyl peroxide has been studied in benzene-pyridine, benzene-hexane, and pyridine-hexane binary mixtures.

It has been shown that the oxidation rate decreases with the increase in the concentration of the protonoacceptor component of the solvent.

Studies of the mentioned reaction by ESR and chemiluminescent methods show an increase in the amine free radical concentration due to the increase in the mole fraction of pyridine in the solution.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 128, 1971.
2. Н. М. Бейлерян, Б. М. Согомонян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, 34, 201 (1962).
3. Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Кин. и кат., 15, 862 (1974).
4. Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, О. А. Чалтыкян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 21 (1964).
5. Sh. Hasegawa, S. Kashino, Y. Mukane, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 69 (1971).
6. Р. М. Малютинская, Х. С. Багдасарян, ЖФХ, 34, 405 (1960).
7. Х. С. Багдасарян, Р. М. Малютинская, ЖФХ, 27, 420 (1953).
8. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, ЖФХ, 33, 36 (1959).
9. S. Kashino, J. Mygino, Sh. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2004 (1967).
10. С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, О. А. Чалтыкян, Теория и практика жидкофазного окисления, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 261.
11. Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, Ю. А. Тарасенко, Физ. хим. неводных растворов, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 133.
12. Д. Беке, М. И. Шахпаронов, Вест. МГУ, № 3, 1966.
13. А. Г. Марачевский, В. Н. Белоусов, Теплоты смещения жидкостей, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 181, 185.
14. В. А. Пальм, Основы кинетической теории органических соединений, Изд. «Химия», Л., 1967.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.062+546681

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛЛИЯ ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ПИРОНИНОМ Ж

В. М. ТАРАЯН, А. Н. ПОГОСЯН и Ж. М. АРСТАМЯН

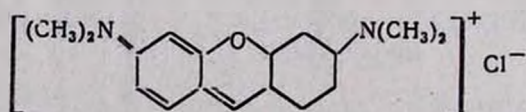
Ереванский государственный университет
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 II 1978

Разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения микроколичеств галлия ксантеновым красителем пиронином Ж (ПЖ). В качестве экстрагента использована смесь бензол-дихлорэтан (9:1). Установлены оптимальные кислотность и концентрация красителя. Изучены избирательность определения и влияние кислотности водной фазы на состав экстрагируемого хлоргаллат-аниона. Показано, что в интервале кислотности 4,0—6,0 HCl в органическую фазу извлекается $[\text{Ga}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$ -анион, а при 7—9 HCl —тетрахлоргаллат-анион $[\text{GaCl}_4]^-$.

Рис. 4, табл. 3, библи. ссылок 10.

Для абсорбциометрического определения микрограммовых количеств галлия предложены различные красители, в том числе ксантеновые, прочно вошедшие в практику аналитического определения галлия. Литературные данные о простейшем представителе указанного ряда красителей—пиронине Ж, как реагенте для экстракционно-абсорбциометрического определения галлия, весьма ограничены [1,2].



Разработанные методы не отличаются чувствительностью, характерной для методов определения с использованием родаминовых (ксантеновых) красителей. В этой связи представлялось перспективным провести детальное исследование свойств красителя пиронина Ж как реагента на галлий.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор галлия готовили растворением точной навески металлического галлия марки «х. ч.» в конц. соляной кислоте. Дальнейшее разбавление до требуемого объема проводили 6 H соляной кис-

лотой. Оптическую плотность экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-4А.

Раствор красителя готовили растворением его навески в 6 н НСl. В ходе работы использовали его 0,2 и 0,5 % растворы.

В качестве экстрагентов были использованы следующие органические растворители и их бинарные смеси: дихлорэтан, бензол, толуол, четыреххлористый углерод и др. Соответствующие данные сведены в табл. 1, из которой видно, что смеси бензол-дихлорэтан (9 : 1), толуол-дихлорэтан (9 : 1) и бутилацетат почти не извлекают простую соль красителя и одновременно обеспечивают довольно высокое извлечение исследуемого соединения ($R^* = 0,96 - 1,0$). Максимум на спектрах поглощения наблюдается при 525—530 нм (рис. 1).

Таблица 1

Зависимость оптической плотности экстракта от природы экстрагента
 $[Ga] = 1,19 \cdot 10^{-5}$ М, 6 н НСl, $\lambda_{\max} = 530$ нм, $l = 0,5$ см, $[ПЖ] = 1,16 \cdot 10^{-3}$ М

Растворитель		$A_{\text{хол}}$	$A_{\text{дифф}}$
Бензол	10 : 0	0,005	0,530
Бензол : дихлорэтан	9 : 1	0,018	0,600
"	8 : 2	0,050	0,650
"	7 : 3	0,168	0,610
"	6 : 4	0,310	0,570
Толуол	10 : 0	0,000*	0,375
Толуол—дихлорэтан	9 : 1	0,020	0,480
"	8 : 2	0,050	0,510
"	7 : 3	0,128	0,555
Бутилацетат	10 : 0	0,058	0,400
Бутилацетат—дихлорэтан	9 : 1	0,285	0,430
"	8 : 2	0,810	0,500
Четыреххлористый углерод	10 : 0	0,0	0,0
Четыреххлористый углерод—дихлорэтан	9 : 1	0,005	0,285
"	8 : 2	0,045	0,445
"	7 : 3	0,160	0,480
"	6 : 4	0,510	0,510

Установлена оптимальная кислотность водной фазы. В случае применения смесей бензол-дихлорэтан и толуол-дихлорэтан область оптимальной кислотности составляет 5,5—8,0 и 4,0—7,0 н НСl, соответственно, и несколько сужается при использовании в качестве экстрагента бутилацетата (рис. 2).

* R — фактор извлечения.

В качестве оптимальной в дальнейшем использована 6,0 н по HCl водная фаза. При экстракции смесью бензол-дихлорэтан максимальное и постоянное значение оптической плотности экстрактов наблюдается при $1,1 \cdot 10^{-3}$ — $2,75 \cdot 10^{-3}$ М концентрации реагента-красителя в водной фазе и $2,75 \cdot 10^{-3}$ — $6,90 \cdot 10^{-3}$ М при извлечении бутилацетатом или смесью толуол-дихлорэтан.

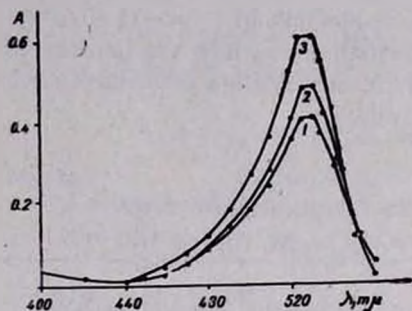


Рис. 1. Светопоглощение экстрактов хлоргаллата пиронина Ж и простой соли реагента. Экстрагенты: 1 — бутилацетат, 2 — толуол : дихлорэтан, 9:1, 3 — бензол : дихлорэтан, 9:1 [Ga] = $1,19 \cdot 10^{-5}$ М, [ПЖ] = $1,16 \cdot 10^{-3}$ М, [HCl] = 6 н.

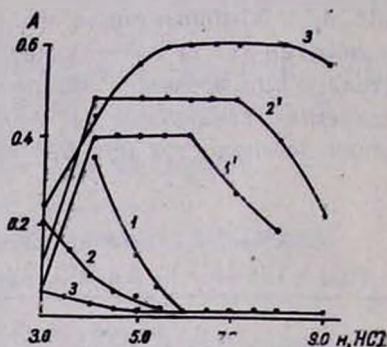


Рис. 2. Зависимость A экстрактов от кислотности водной фазы. [Ga] = $1,19 \cdot 10^{-5}$ М, [ПЖ] = $1,16 \cdot 10^{-3}$ М, $\lambda_{\max} = 530$ нм. Экстрагенты: 1 — бутилацетат; 2 — толуол : дихлорэтан, 9:1; 3 — бензол : дихлорэтан, 9:1. 1, 2, 3 — „холостые“, 1', 2', 3' — дифференциальные значения ОП экстрактов,

Прямая пропорциональность между концентрацией галлия в водной фазе и оптической плотностью экстракта сохраняется в интервале 0,07—7,0 мкг Ga/мл. Кажущиеся коэффициенты молярного светопоглощения, рассчитанные по данным калибровочного графика, равны $1 \cdot 10^5$ (бензол-дихлорэтан), $0,9 \cdot 10^5$ (бутилацетат) и $0,86 \cdot 10^5$ (толуол-дихлорэтан). Объем водной фазы можно варьировать от 6 до 15 мл, сохраняя оптимальную концентрацию реагента. Результаты получаются аналогичными, т. е. создается возможность концентрирования исходного раствора примерно в 2,5 раза. Оптическая плотность экстракта постоянна в течение рабочего дня. Для извлечения ионного ассоциата достаточна однократная экстракция в течение 1 мин.

Молярное отношение катиона красителя к хлоргаллат-аниону, определенное методом сдвига равновесия, составило 1 : 1 (рис. 3). Для получения убедительных данных о составе ионного ассоциата мы прибегли к помощи метода Асмуса (метод прямой линии), учитывая его следующие преимущества [3]: возможность правильного определения состава комплекса в условиях, когда концентрации исходных растворов реагирующих компонентов определены неточно и даже вообще неизвестны, работы с загрязненными препаратами (при условии, что сами примеси не образуют комплексов с компонентами основной реакции). Метод

Асмуса повторил данные, полученные методом сдвига равновесия (рис. 4), т. е. состав ионного ассоциата = 1 : 1.

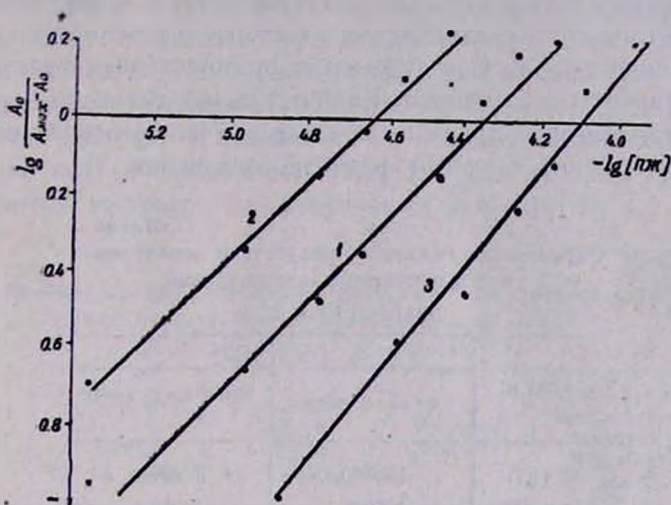


Рис. 3. Определение отношения компонентов в экстрагируемом соединении методом сдвига равновесия. $[Ga] = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[HCl] = 6 \text{ н}$. Экстрагенты: 1 — бутилацетат, 2 — толуол : дихлорэтан, 9 : 1; 3 — бензол : дихлорэтан, 9 : 1.

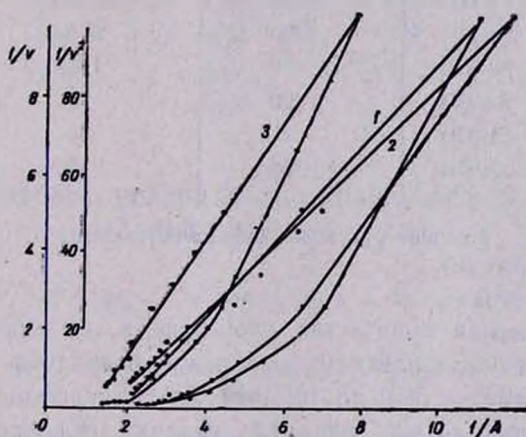


Рис. 4. Графическое определение стехиометрического коэффициента методом Асмуса. Экстрагенты: 1 — бутилацетат, 2 — толуол : дихлорэтан, 9 : 1, 3 — бензол : дихлорэтан, 9 : 1.

При избранных оптимальных условиях изучено влияние сопутствующих и посторонних ионов на точность определения микроколичеств галлия (табл. 2).

Ранее было установлено [4,5], что в зависимости от кислотности водной фазы изменяется состав ацидокомплекса галлия, взаимодействующего с катионом основного красителя. При снижении кислотности наблюдается ступенчатый гидролиз хлоргаллат-аниона с образованием

соединений формулы $[\text{GaCl}_{4-x}(\text{OH})_x]^-$. Поэтому была поставлена задача изучить влияние кислотности водной фазы на состав экстрагирующегося в органическую фазу хлоргаллат-аниона, т. е. выяснить химизм экстракции галлия из солянокислых растворов в присутствии основного красителя пиронина Ж. Согласно ранее примененной методики [4—10] была поставлена серия опытов. Количество извлекаемого в органическую фазу галлия определяли по предварительно заготовленному калибровочному графику с учетом фактора извлечения.

Таблица 2

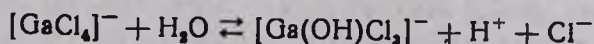
Определение галлия в присутствии посторонних ионов разными растворителями
 $[\text{Ga}] = 1,19 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

И о н	[Ион]/[Ga]	
	бутилацетат	бензол—дихлорэтан, 9:1
Al (III)	130000	520000
Mg (II)	145000	145000
Zn (II)	110000	110000
Ca (II)	90000	90000
Ni (II)	5000	1250
Cd (II)	5000	1250
Co (II)	2500	600
Fe (III)	120	120
As (V)	90	90
In (III)	17	34
Au (III)	106	10

Мешают ртуть (II), сурьма (V), таллий (III), медь (II).

Для определения количества хлор-иона в извлекаемом в органическую фазу трехкомпонентном соединении несколько экстрактов (содержащих в сумме от 50,0 до 100 $\mu\text{г}$ Ga) объединяли и тщательным центрифугированием и отстаиванием отделяли от следов водной фазы. Затем объединенный экстракт выпаривали на водяной бане до влажного состояния, перегидролем окисляли реагент-краситель, остаток разбавляли водой и нитратом серебра амперометрически определяли количество хлор-иона. Полученные данные приведены в табл. 3.

Приведенные в таблице данные говорят о том, что образование $[\text{GaCl}_4]^-$ -аниона имеет место при кислотности водной фазы свыше 6 н. При извлечении из менее кислой водной фазы (4,0—6,0 н HCl) галлий переходит в органическую фазу преимущественно в виде гидроксо-комплекса $[\text{Ga}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$, т. е. имеет место первая ступень гидролиза.



Подтвердить образование более гидролизированных анионов галлия не удалось, поскольку для этого пришлось бы провести экстракцию при кислотности ниже 4 n HCl, что ввиду низкой степени извлечения галлия не позволило бы сделать определенные выводы. Сопоставление описанных результатов с ранее полученными при применении в качестве реагента-красителя метилового зеленого, бриллиантового зеленого [8] или родамина 6Ж [9] указывает на аналогичную зависимость между кислотностью водной фазы и составом хлоргаллат-иона. Тем самым подтверждается достоверность полученных результатов.

Таблица 3

Влияние кислотности водной фазы на состав извлекаемого
в органическую фазу хлоргаллат-аниона ($n=3-4$),
экстрагент бензол—дихлорэтан, 9:1

Кислотность HCl	Содержание Ga в экстракте, 10^{-6} г-ион/л	Содержание Cl в экстракте, 10^{-6} г-ион/л	Мольное отношение	Состав извлекаемого в органическую фазу хлоргаллат-аниона
4	0,87	2,32	1:2,7	$[Ga(OH)Cl_3]^-$
5	1,27	3,44	1:2,7	.
6	1,14	3,28	1:2,9	.
7	1,04	4,06	1:3,9	$[GaCl_4]^-$
8	1,00	3,86	1:3,9	.
9	0,91	3,70	1:4,1	.

ԳԱԼԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՊԻՐՈՆԻՆ Խ-ՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ա. Ն. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Ժ. Մ. ԱՐՍԱՄՅԱՆ

Մշակված է գալիումի միկրոքանակների որոշման էքստրակցիոն-արսորբիոմետրիկ եղանակ քսանտենային ներկանյութ պիրոնին Խ-ով, Որպես էքստրագենտ կիրառվում է դիքլորէթանի և բենզոլի խառնուրդ 1:9 ծավալային հարաբերությամբ:

Հաստատված են որոշման օպտիմալ պայմանները՝ ջրային ֆազի թթվությունը և ռեագենտ-ներկանյութի կոնցենտրացիան: Որոշված են ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Ուսումնասիրված է գալիումի որոշման ընտրողականությունը ուղեկցող և խանգարող էլեմենտների ներկայությամբ:

Ուսումնասիրված է ջրային ֆազի թթվության ազդեցությունը կորզվող քլորգալատ-իոնի բաղադրության վրա: Հաստատված է, որ 4—6 և ըստ աղաթթվի ջրային ֆազից էքստրագվում է $[Ga(OH)Cl_3]^-$ բաղադրությամբ անիոն, իսկ 7—9 և ըստ աղաթթվի ջրային ֆազից $[GaCl_4]^-$ բաղադրությամբ անիոն:

EXTRACTIVE-ABSORPTION DETERMINATION OF GALLIUM WITH PYRONIN-J

V. M. TARAYAN, A. N. POGHOSSIAN and Zh. M. ARSTAMIAN

An extractive-absorption method for the determination of traces of gallium by extracting with a mixture of dichloroethane-benzene in the ratio of 1:9 has been studied.

Optimal concentrations of the basic dye and the aqueous phase acidity have been found and concentrations of gallium subject of the fundamental law of photometry have been determined.

It has been shown that the composition of the chlorogallate anion corresponds to $[\text{Ga}(\text{OH})\text{Cl}_2]^-$ in case of aqueous phase acidity being equal to 4–6 N HCl. In more acidic conditions the extractable ion was found to be $(\text{GaCl}_4)^-$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gr. Popa, C. Patroescu, D. Petra, Ann. Univ. Bucuresti chim., 21, № 1, 65 (1972).
2. G. Vanateanu, P. Costinescu, Bull. Inst. Petrol. si Gaze, № 2, 45 (1975).
3. М. И. Булатов, И. П. Калинин, Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа, Изд. «Химия» Л., 1972, стр. 200.
4. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, ДАН Арм. ССР, 62, 115 (1976).
5. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., 30, 940 (1977).
6. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, ДАН Арм. ССР, 53, 231 (1971).
7. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., 26, 124 (1973).
8. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Л. А. Манучарян, Сб. Успехи аналит. химии, Изд. «Наука», М., 1974, стр. 188.
9. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Арм. хим. ж., 27, 557 (1974).
10. В. М. Тараян, Ж. М. Арстамян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 88 (1974).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.651+547.233

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХХХVII. КАТАЛИЗИРУЕМАЯ ОСНОВАНИЕМ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ
ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛПРОПАРГИЛ(АЛЛИЛ)-
(3-л-ХЛОРФЕНИЛПРОПАРГИЛ)АММОНИЯ

А. Т. БАБАЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и Л. А. МАНАСЯН

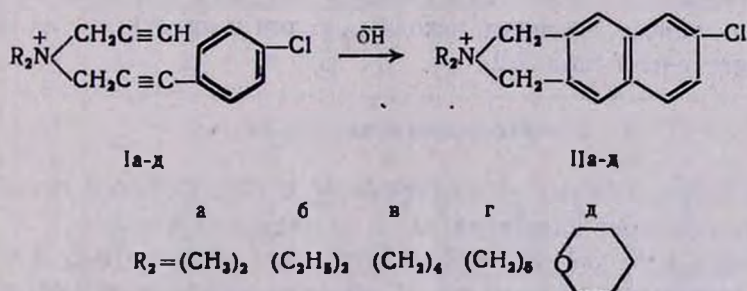
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XII 1977

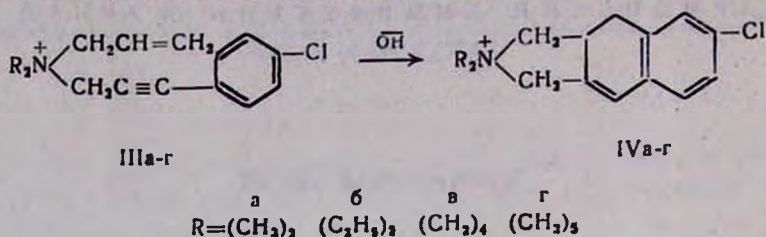
Циклизацией бромистых солей диалкилпропаргил(аллил) (3-л-хлорфенилпропаргил)-аммония получены хлорсодержащие бензизоиндолиновые и дигидроизоиндолиновые соли, соответственно. В случае солей, содержащих аллильную группу, наряду с циклизацией имеет место и реакция перегруппировки-расщепления с образованием α-аллил-л-хлоркоричного альдегида.

Табл. 2, библи. ссылок 4.

В продолжение исследований по катализируемой основанием циклизации солей аммония, содержащих «диенофильный» и потенциально «диеновый» фрагменты [1—3], изучалась циклизация солей диалкилпропаргил (3-л-хлорфенилпропаргил) аммония (I а-д) в соли 2,2-диалкил-6-хлорбенз[f]изоиндолинния (II а-д).

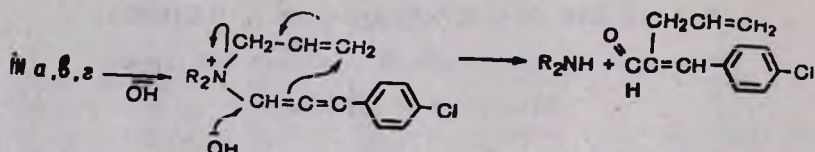


и диалкилаллил (3-л-хлорфенилпропаргил) аммония (III а-г) в соли 2,2-диалкил-3а,4-дигидро-6-хлорбенз[f]изоиндолинния (IV а-г)

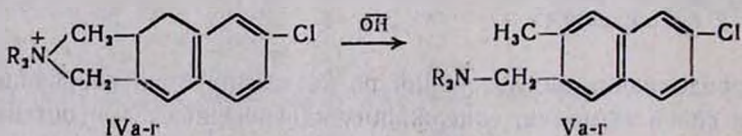


Соли I б-д в водном растворе в присутствии 0,1 *г-экв* щелочи циклизуются с саморазогреванием. В отличие от этого в случае соли Ia даже в присутствии 0,2 *г-экв* щелочи саморазогревания не наблюдается.

Для циклизации солей III а-г в присутствии 0,2 *г-экв* щелочи требуется нагревание на кипящей водяной бане. В этих условиях в случае солей IIIa, в и г наряду с циклизацией имеет место перегруппировка-расщепление [4] с образованием α -аллил-*п*-хлоркоричного альдегида с выходом (10—17%).



Водно-щелочное расщепление солей дигидроизоиндолия (IV а-г) протекает довольно легко и гладко, приводя к образованию 2-диалкиламинометил-3-метил-6-хлорнафталинов (Va-г).



Диалкил(3-*п*-хлорфенилпропаргил) амины синтезированы по реакции Манниха. Взаимодействием этих аминов с бромистым пропаргилом или соответственно с бромистым аллилом получены исходные соли. Данные, относящиеся к аминам, исходным солям и продуктам их циклизации, приведены в табл. 1,2.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Образцы готовились в виде прессованных пластинок или в вазелиновом масле.

Общая методика циклизации солей Ia-д в соли IIa-д. К раствору 0,01 моля испытуемой соли в 6—7 мл воды добавляется 0,001 моля 2*н* раствора едкого кали. Через 2 часа фильтрованием отделяется продукт циклизации. В случае Ib, ввиду хорошей растворимости циклического продукта, реакционная смесь подкисляется бромистоводородной кислотой, выпаривается досуха и продукт циклизации экстрагируется абс. этанолом.

Таблица 1

Результаты катализируемой основанием циклизации солей Ia-д и IIIa-г в соли IIa-д и IVa-г

Исходная соль (т. пл., °C)	Найдено, %		Вычислено, %		ИК-спектр, см ⁻¹ (УФ-спектр, нм)	Продукт циклизации (т. пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		ИК-спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, нм)
	Br ⁻	N	Br ⁻	N				Br ⁻	N	
Ia (168-169)	25,32	4,51	25,60	4,48	1600, 2125, 2240, 2920, 3200 (206, 250)	IIa (249-250)	83	24,72	4,32	830, 870, 1510, 1600 (230, 280)
IIb (145-146)	23,17	3,92	23,49	4,11	1590, 2110, 2240, 3200, (206, 250)	IIb (195-196)	95	23,55	4,09	830, 870, 1600, 3060 (230, 260, 268, 282, 290)
Iв (128-129)	23,74	4,06	23,63	4,13	1600, 2120, 2240 (250)	IIв (268-270)	98	23,36	4,25	830, 870, 1600 (230, 270, 280)
Iг (*)	22,61	3,80	22,70	3,97	1600, 2120, 2250 (206, 210, 250)	IIг (255-257)	90	23,17	4,31	830, 870, 1500, 1600 (230, 260, 280)
Id (*)	22,53	4,01	22,57	3,95	1500, 1600, 2120, 2240, 3030, 3090 (206, 250)	IIд (240-241)	90	22,01	3,83	830, 870, 1500, 1600, 3060 (230, 280)
IIIa (147-148)	24,88	4,51	25,44	4,48	1500, 1600, 2230, 3020, (205, 250)	IVa (217-218)	64	24,84	4,28	870, 1500, 1600, 3060 (206, 213, 220, 228, 278)
IIIб (137-138)	23,34	4,23	23,36	4,09	1500, 1600, 2230, 3020, (206, 250)	IVб (216-217)	90	23,29	4,09	870, 1520, 1600, 3060 (206, 215, 220, 228, 268, 278)
IIIв (*)	23,51	4,26	23,49	4,11	1500, 1600, 2225 (206, 250)	IVв (245)	62	23,77	4,13	870, 1600, 3020 (208, 215, 220, 228, 270)
IIIг (130-132)	22,60	3,77	22,57	3,95	1500, 1600, 2220 (205, 250)	IVг (238)	60	22,60	4,11	870, 1600, 3060 (210, 218, 270)

(*) Гигроскопична.

Таблица 2

Амины, описываемые впервые

А м н ы	Выход, %	Т. кип., °C/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. пикрата, °C	ИК спектр, $см^{-1}$ (УФ спектр, $н.м$)
					С	Н	N	С	Н	N		
Диметил-3-п-хлорфенилпропаргиламин	40*	135—136/3	1,075	1,5585	58,23	6,25	7,55	68,21	6,20	7,23	127—128	1490, 1600, 2260, 3040, 3070, 3090
Диэтил-3-п-хлорфенилпропаргиламин	76	152—155/3	1,023	1,5541	70,44	7,50	6,55	70,43	7,22	6,32	198—199	1590, 2225, 3030, 3060
3-п-Хлорфенилпропаргилпропиолидин**	72	184—185/3		1,5721	70,84	6,51	6,47	71,07	6,38	6,38	219—220	1500, 1600, 2220, 3040, 3060, 3100
3-п-Хлорфенилпропаргилпиридин	60	191—192/4		1,5722	71,78	6,80	5,68	71,95	6,85	5,99	213—215	1590, 1600, 2250, 3060, 3095
3-п-Хлорфенилпропаргилморфолин***	70	187—188/4		1,5720	66,07	5,80	5,84	66,24	5,94	5,94	202—203	1590, 1600, 1490, 2250
2-Диметиламинометил-3-метил-6-хлорнафталин	50	158—159/3		1,5930	70,63	6,74	5,53	71,94	6,85	5,69	159—160	805, 870, 1500, 3020, 3060 (233, 280, 312, 328)
2-Диэтиламинометил-3-метил-6-хлорнафталин	50	189—190/3			72,70	7,40	5,71	73,40	7,61	5,33	151—152	805, 868, 1500, 3030, 3060 (233, 270, 280, 312, 328)
2-Тетраметиленаминометил-3-метил-6-хлорнафталин	60	182—183/3			75,49	7,42	5,40	74,51	6,93	5,39	197—198	1500, 1600, 1620 (232, 270, 280, 328)
2-Пентаметиленаминометил-3-метил-6-хлорнафталин	80	196—197/3			75,68	7,24	4,97	74,58	7,31	5,12	196—197	805, 865, 880, 1500, 1580, 1620, 1635 (233, 270, 280, 312, 328)

* 35% непрореагировавшего 3-п-хлорфенилацетилена получено обратно.

** Т. пл. 29—30° } n_D^{20} определялось непосредственно после перегонки.

*** Т. пл. 31—32° }

Общая методика циклизации солей IIIa-г в соли IV a-г. К раствору 0,01 моля испытуемой соли в 5—6 мл воды добавляется 0,002 моля 2 н раствора едкого кали. Реакционная смесь подогревается 2—3 часа при 90—92°, затем экстрагируется эфиром для удаления побочных продуктов. Эфирный экстракт декантируется и фильтрованием водного раствора отделяется циклический продукт. Эфирный экстракт промывается соляной кислотой. Подщелочением солянокислого раствора получено 5—6% диалкиламина и 4—5% высококипящего амина, пока не идентифицированного. Из эфирного слоя получен α -аллил-*n*-хлоркоричный альдегид с т. кип. 145°/3 мм. В случае соли IIIa—15%, IIIв—10%, IIIг—17%. Найдено %: С 69,72; Н 5,88. $C_{12}H_{11}ClO$. Вычислено %: С 69,73; Н 5,73. ИК спектр, cm^{-1} : 1700 (сопр. карбонил. группа), 1630, 3090 ((несопр. двойная связь), 3050, 1600 (аромат. кольцо). 2,4-Динитрофенилгидразон плавится при 170—171°.

Водно-щелочное расщепление циклических продуктов (IV a-г). К 0,05 моля испытуемой соли в 4 мл воды добавляется 3-кратное мольное количество 25% раствора едкого кали. Реакционная смесь подогревается при 120—130° 2—2,5 часа, затем дисстилят и реакционный остаток экстрагируется эфиром. После отгонки эфира получены соответствующие диалкиламинометилхлорнафталины (V a-г) (табл. 2). По данным ТСХ, вещество индивидуально. R_f Va=0,66 (Al_2O_3 , бензол: эфир, 1:3), R_f Vб= R_f Vв=0,5 (Al_2O_3 , бензол: эфир, 1:3), R_f Vг=0,71 (Al_2O_3 , бензол).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXXXVII. ԴԻԱԿԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ(ԱԼԼԻԼ) (3-Վ-ՔԼՈՐՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ)-
ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՎԵՐԻ ՀԻՄԵՐՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶԱՆՈՂ ՆԵՐՄՈՆԿԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԻԶԱՏԻՄ

Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Է. Հ. ՉՈՒՆԱՋՅԱՆ և Լ. Հ. ՄԱՆԱՍՅԱՆ

Դիալկիլպրոպարգիլ(ալլիլ)(3-վ-քլորֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումային աղերի հիմքով կատալիզվող ներմոլեկուլային ցիկլմամբ ստացվում են քլորպարունակող բենզիզոլինդոլինիումային և դիհիդրոբենզիզոլինդոլինիումային աղեր, համապատասխանաբար: Ալլիլային խումբը պարունակող աղերի դեպքում ցիկլման ռեակցիայի հետ մեկտեղ կատարվում է վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիա՝ առաջացնելով α -ալիլ-վ-քլորոդարչնալդեհիդ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXXXVII. BASE-CATALYZED INTRAMOLECULAR CYCLIZATION OF DIALKYL
PROPARGYL(ALLYL)-3-*p*-CHLOROPHENYLPROPARGYL)AMMONIUM SALTS

A. T. BABAYAN, E. H. CHUKHAJIAN and L. H. MANASSIAN

Benzizoindoline and dihydrobenzizoindoline salts containing chlorine atoms have been obtained by the base-catalyzed intramolecular cycli-

zation of the title ammonium salts. In the case of salts containing allyl groups a rearrangement-cleavage reaction takes place together with the cyclization forming α -allyl-*p*-chlorocinnamaldehyde.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).
2. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Ф. С. Киоян, Арм. хим. ж., 23, 149 (1970).
3. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Г. Л. Габриелян, Арм. хим. ж., 29, 71 (1976).
4. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Tetrah., 20, 1371 (1964).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LV. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРЕТИЧНЫХ ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ХЛОРИДОВ ЦИНК-МЕДНОЙ ПАРОЙ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

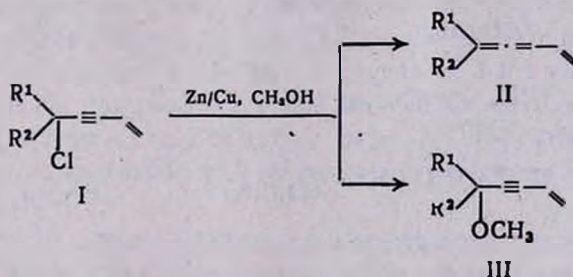
Поступило 27 IV 1978

Восстановление третичных ениновых хлоридов сопровождается конкурирующей реакцией сольволиза, причем соотношение продуктов реакций зависит от заместителей при винильной группе. Восстановлением метилового эфира 6-хлор-6-метил-транс-2-гептен-4-иновой кислоты получен аналог полового феромона *Acanthoscelides obiectus*—метилловый эфир 6-метил-транс-2,4,5-гептатриеновой кислоты.

Библ. ссылок 13.

Ранее нами сообщалось [1], что взаимодействие 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ина (Ia) с цинк-медной парой в метаноле приводит к смеси 5-метил-1,5-гексадиен-3-ина, 5-метил-1,3,4-гексатриена (IIa) и 5-метокси-5-метил-1-гексен-3-ина в процентном соотношении 8,8 : 36,2 : 57,6. Впоследствии выяснилось, что присутствие диенина в смеси связано с его наличием в исходном хлориде. Восстановление Ia, не содержащего примеси диенина, приводит к смеси винилаллена IIa и эфира IIIa в соотношении 1:1.

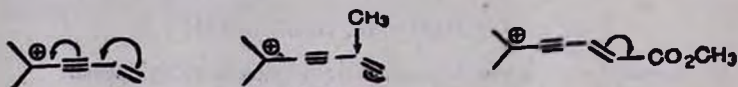
Примерно так же реагирует и I б.



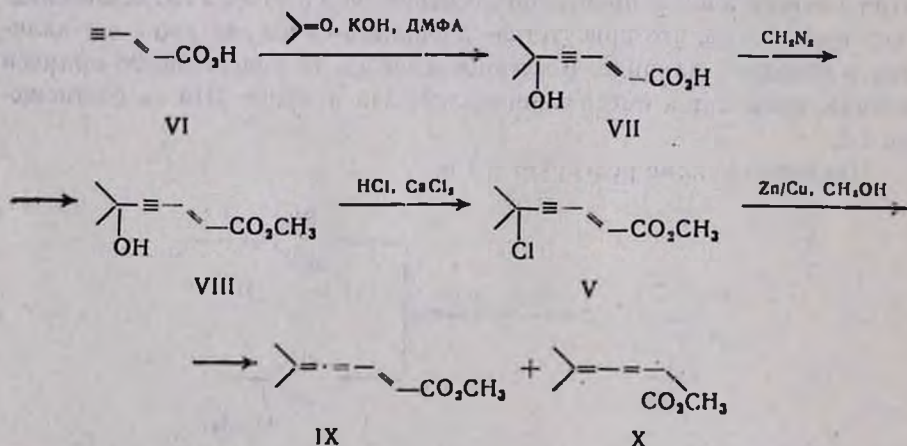
Ia. $R^1=R^2=CH_3$; Iб. $R^1=CH_3$, $R^2=C_2H_5$

Отдельным опытом показано, что метанолиз хлорида I имеет место и в отсутствие цинк-медной пары. За протекание этого параллельного процесса, по-видимому, ответственен устойчивый третичный винилпропаргильный карбониевый ион. В согласии с этим находится тот факт, что в ряду растворителей—метанол, этанол, бутанол, доля эфира умень-

шается. В метаноле, обладающем наибольшей способностью к специфической сольватации уходящей группы, образование карбониевого иона предпочтительнее. Степень участия π -электронов двойной связи в стабилизации предполагаемого карбкатиона зависит от заместителей при винильной группе. Так, она является наибольшей в случае незамещенной винильной группы (50% эфира IIIa). По сравнению с этим дестабилизирующее действие оказывают метильная группа в α -положении по отношению к тройной связи (25% эфира) и особенно β -карбметоксильная группа (0% эфира).

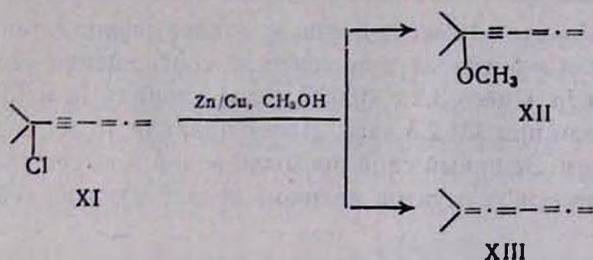


Подобно третичным пропаргильным галогенидам [2], в последнем случае сольволиз вообще не протекает. Тем не менее восстановление хлорэфира V цинк-медной парой в метаноле не приводит, к сожалению, к чистому винилалленовому сложному эфиру IX, являющемуся аналогом феромона [3]. Основной процесс, по-видимому, сопровождается дальнейшим гидрированием [4] IX в X с примерно равным содержанием их в смеси. В ИК спектре полученного соединения имеются две полосы валентных колебаний $C=C$ при 1630 и 1660 см^{-1} . ЯМР спектр содержит дублет при $3,1$ м. д. с $J \approx 7$ гц, который можно отнести к метиленовой группе диенового эфира X; масс-спектры с m/e 152 и 154.



Оксикислота VII получена конденсацией VI с ацетоном в присутствии 5-кратного избытка едкого кали в диметилформамиде (ДМФА). Как и в [5] превращение оксизефира VIII в хлорэфир V легко осуществляется при действии конц. HCl и хлористого кальция.

Аналогично третичным ениновым хлоридом ведет себя в реакции восстановления цинк-медной парой 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ин.



Три алленовых протона соединений XI и XII аналогично 6-метил-1,2-гептадиен-4-ин-6-олу [6] в спектре ЯМР в области 4,8—5,5 м. д. образуют мультиплет из восьми линий, не поддающийся интерпретации с помощью правил, применяемых к спектрам типа A_2B I порядка. Образование сложного спектра обусловлено тем, что $\frac{J_{AB}}{\nu_{AB}} = 0,31$. Тем не менее как положения, так и интенсивности линий находятся в полном соответствии с литературными данными [7].

Экспериментальная часть

Газо-жидкостное хроматографирование проводилось на приборе ЛХМ-8 МД 1 модели. Колонка 2 м×3 мм, насадка 5% SE-30 на хроматоне N-AW ДМС (0,20—0,25 мм), газ-носитель—гелий (60 мл/мин). ИК спектры сняты на UR-10. Спектры ЯМР получены в CCl₄ на приборе Perkin-Elmer R-12B (60 Мгц), внутренним стандартом служил ТМС.

Восстановление хлоридов I. а) К 3,2 г (0,05 моля) цинк-медной пары в 10 мл метанола прибавили несколько капель раствора 0,025 моля хлорида I в 7 мл метанола. Смесь подогрели до 35°, после чего началась экзотермическая реакция. Остальную часть хлорида прибавили по каплям при той же температуре. Далее смесь перемешивали еще один час при 25°, охладили и отфильтровали. К фильтрату прилили 30 мл воды, подкислили разбавленной HCl и экстрагировали эфиром. Эфирный слой промыли водой, высушили над CaCl₂ и после отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Выделено: в случае Ia 1,8 г смеси IIa [8] и IIIa (1:1, по ГЖХ), перегнавшейся при 30—55°/45 мм (остаток 0,3 г); в случае Ib (5% диенина, по ГЖХ) 2 г смеси IIb [8], IIIb и диенина в процентном соотношении 46:47:7, перегнавшейся при 42—65°/45 мм (остаток 0,4 г).

б) Аналогично вышеописанному при восстановлении 3,2 г (0,025 молей) Ia, 3,2 г (0,05) цинк-медной пары в 15 мл этанола при 40—45° выделено 1,3 г смеси IIa, 5-этокси-5-метил-1-гексен-3-ина и неидентифицированного продукта (53:35:12), перегнавшейся при 35—60°/45 мм, а также 0,4 г (20%) димерных продуктов [9], т. кип. 72°/1 мм, n_D^{20} 1,5100.

в) Реакцию проводили с хлоридом Ia аналогично а) в *n*-бутаноле при 35—40°. Далее смесь отфильтровали, подкислили разбавленной HCl, верхний слой отделили и высушили. Согласно ГЖХ, смесь состоит из

IIa, 5-бutoкси-5-метил-1-гексен-3-ина и неидентифицированного соединения (не считая *n*-бутанол) в процентном соотношении 72 : 18 : 10.

Метанолиз Ia. Смесь 3,2 г (0,025 моля) хлорида Ia и 15 мл абс. метанола нагревали при 35° 2,5 часа. Далее прилили 15 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный слой промыли водой и высушили над CaCl_2 . После удаления эфира остаток целиком представлял из себя эфир IIIa (по ГЖХ).

Восстановление 5-хлор-2,5-диметил-1-гексен-3-ина (IV). Аналогично I 7,1 г (0,05 моля) хлорида IV восстанавливали в метаноле при 30—35°. После удаления эфира остаток (70% 2,5-диметил-1,3,4-гексатриена [10], 23% 5-метокси-2,5-диметил-1-гексен-3-ина и 7% двух неидентифицированных соединений) перегнан в вакууме. Выделено: 1,1 г 2,5-диметил-1,3,4-гексатриена (90% чистоты), т. кип. 42—43°/35 мм, n_D^{20} 1,4763. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1950, 870, 890, 1620, 3100; 3,0 г смеси IV и 5-метокси-2,5-диметил-1-гексен-3-ина, перегнавшейся при 43°/35 мм—42°/12 мм; 0,3 г 5-метокси-2,5-диметил-1-гексен-3-ина (93% чистоты), т. кип. 43—44°/12 мм, n_D^{20} 1,4550 [11].

Метиловый эфир 6-окси-6-метил-транс-2-гептен-4-иновой кислоты (VIII). К раствору 13,4 г (0,15 моля) транс-2-пентен-4-иновой кислоты (VI) [12] в 100 мл сухого ДМФА маленькими порциями добавляли 42 г порошкообразного едкого кали при 0—(−10)°, затем прикапали 9 г (1,5 моля) сухого ацетона при 0°. Смесь выдержали при 0—5° 24 часа, затем гидролизовали 15% H_2SO_4 до кислой реакции и экстрагировали несколько раз эфиром. Эфирный экстракт тщательно взболтали с насыщенным раствором Na_2CO_3 , водный слой промыли эфиром, подкислили 15% H_2SO_4 и экстрагировали эфиром. Вновь полученный эфирный экстракт промыли водой и высушили над MgSO_4 . После отгонки эфира остаток (15 г) обработали эфирным раствором диазометана при 0° до прекращения выделения азота. Через час удалили эфир и остаток перегнали в вакууме. Выделено: 4 г метилового эфира транс-2-пентен-4-иновой кислоты [12], т. кип. 45°/10 мм. Спектр ЯМР, δ , м. д.: 3,3

($\text{HC}\equiv$) д ($J = 2$ гц), 3,7 (CO_2CH_3) с, 6,35 $\left(= \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right)$ д ($J = 15$ гц),

6,7 $\left(\text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right)$ дд ($J_1 = 15$, $J_2 = 2$ гц); 1 г смеси вышеуказан-

ного продукта и VIII, перегнавшейся при 65—102°/2 мм; 8 г (31%) VIII (97% чистоты по ГЖХ), т. кип. 102—103°/2 мм, n_D^{20} 1,4990. Найдено %: С 63, 84; Н 7,07. Вычислено %: С 64,28; Н 7,14. ИК спектр, ν , см^{-1} : 970, 1620 $\left(\text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right)$, 1730, 1140 (CO_2CH_3), 2230 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$),

3300 (ОН). Спектр ЯМР, δ , м. д.: 1,45 [$(\text{CH}_3)_2$] с, 3,68 (CO_2CH_3) с,

4,2 (ОН) с (ушир.), 6,15 $\left(= \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right)$ д ($J = 15$ гц), 6,7

$\left(\text{H} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} \right)$ д ($J = 15$ гц).

Метилловый эфир 6-хлор-6-метил-транс-2-гептен-4-иновой кислоты (V). Смесь 3,3 г (0,02 моля) оксиэфира VIII, 10 мл конц. HCl, 9 г CaCl₂ и 0,01 г гидрохинона перемешивали 4 часа при 27°, затем добавили 20 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли раствором Na₂CO₃ и высушили над MgSO₄. После удаления эфира и разгонки остатка в вакууме выделено 2,8 г (74%) индивидуального по ГЖХ хлорэфира V, т. кип. 82°/2 мм, n_D^{20} 1,5070. Найдено %: С 58,10; Н 5,44; Cl 19,40. Вычислено %: С 57,90; Н 5,89; Cl 19,03. ИК спектр, ν , см⁻¹: 970, 1140, 1620, 1730, 2240. Спектр ЯМР, δ , м. д.: 1,78 (6H) с, 3,62 (3H) с, 6,18 (1H) д, ($J = 15$ гц), 6,63 (1H) д ($J = 15$ гц).

Восстановление хлорэфира V цинк-медной парой. 4,6 г (0,025 моля) хлорэфира V в 7 мл абс. метанола прикапывалось к 3,5 г цинк-медной пары в 7 мл метанола при 30°. После обычной обработки выделено 2,8 г (73%) смеси IX и X, перегнавшейся при 58—61°/1 мм, n_D^{20} 1,5030. ИК спектр, ν , см⁻¹: 870, 970 1630, 1730, 1750, 1960. Спектр ЯМР, δ , м. д.: 1,35 м, 1,5 м, 1,8 д, 1,75 м, 3,1 д, 3,6 с, 3,62 с, 5,3—6 м. Масс-спектр: 152, 154 m/e .

6-Хлор-6-метил-1,2-гептадиен-5-ин (XI). Через 14 г (0,1 моля) 2-метил-5,6-гептадиен-3-ин-2-ола [13] пропускали хлористый водород (0,11 моля) при 0—(-5°). Выделившуюся при этом воду отделили, и верхний слой высушили над CaCl₂ при 0—5°. После перегонки выделено 9,9 г (70,8%) хлорида XI, т. кип. 62—63°/10 мм, n_D^{20} 1,5160. Найдено %: С 68,72; Н 6,23; Cl 24, 80. Вычислено %: С 68,32; Н 6,45; Cl 25,26. ИК спектр, ν , см⁻¹: 870, 950, 1960, 2220. ЯМР спектр, δ , м. д.: 1,8(6H)с, 4,98(2H) м, 5,34(1H) м.

Восстановление XI. 3,5 г (0,025 моля) хлорида восстанавливали в метаноле в присутствии 3,5 г цинк-медной пары при 25°. После обычной обработки выделено 2 г смеси XIII (46%), XII (48%) и 6% неидентифицированного соединения, перегнавшейся при 55°/20 мм—60°/10 мм. n_D^{20} 1,5120. После повторной перегонки выделено: 0,2 г XIII (80% чистоты), т. кип. 48—51°/20 мм, n_D^{20} 1,5170. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1920, 870 ($\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$); 1,0 г смеси XII и XIII, т. кип. 51°/20 мм—63°/10 мм; 0,5 г XII (95% чистоты), т. кип. 63—65°/10 мм, n_D^{20} 1,4915. Найдено %: С 79,05; Н 8,75. Вычислено %: С 79,41; Н 8,82. ИК спектр, ν , см⁻¹: 870, 1080, 1160, 1180, 1960, 2220. Спектр ЯМР, δ , м. д.: 1,33 (6H) с, 3,21 (3H) с, 4,9 (2H) м, 5,33 (1H) м.

ՀԱՎԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LV. ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՑԻՆԿ-ՊՂԻՆԶ ՋՈՒՑԳՈՎ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ծրրորդային ենինային քլորիդների վերականգնումը ուղեկցվում է սուլ-վոլիզի մրցակցող ռեակցիայով, ընդ որում ռեակցիայի արգասիքների հարա-

բերությունը կախված է վինիլ խմբի մոտ եղած տեղակալիչներից, 6-Քլոր-6-մեթիլ-տրաւնա-2-հեպտեն-4-ինային թթվի մեթիլէսթերի վերականգնումով ստացված է 6-մեթիլ-տրաւնա-2,4,5-հեպտատրիենային թթվի մեթիլէսթերը, որն իրենից ներկայացնում է հայտնի սեռական «*Acanthoscelides obtectus*» Ֆերոմոնի անալոգը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LV. REDUCTION OF TERTIARY VINYLPROPARGYLIC CHLORIDES WITH A ZINC-CUPPER COUPLE

A. P. KHRIMIAN and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that the reduction of tertiary enynic chlorides is accompanied by the competitive reaction of solvolysis, the ratio of the final products depending on the nature of the vinyl group substituents. Methyl 6-methyl-*trans*-2,4,5-heptatrienoate, analog of the sex pheromone „*Acanthoscelides obtectus*“ was obtained by the reduction of methyl-6-chloro-6-methyl-*trans*-2-hepten-4-ynoate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Хримян, А. В. Карапетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 306 (1977).
2. Я. Н. Гинзбург, ЖОХ, 10, 513 (1940).
3. D. F. Horler, J. Chem. Soc. (c), 1970, 859.
4. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whithing, J. Chem. Soc., 1960, 341.
5. Б. П. Гусев, В. В. Татарчук, И. Н. Азербеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1209.
6. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 913.
7. Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, ЯМР спектроскопия в органической химии, Изд. «Химия», Л., 1967, стр. 153.
8. Ш. О. Баданян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).
9. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).
10. A. F. Thompson, E. N. Shaw, J. Am. Chem. Soc., 64, 363 (1942).
11. М. С. Сарсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 168 (1976).
12. J. Hellbron, E. R. H. Jones, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 1947, 1588.
13. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Tetrah. Lett., 1967, 1953.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

II. СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛАЛЛЕНА ПОСРЕДСТВОМ ПРОТОТРОПНОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ АЛЛИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. Р. МХИТАРЯН, Ф. С. КИНОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

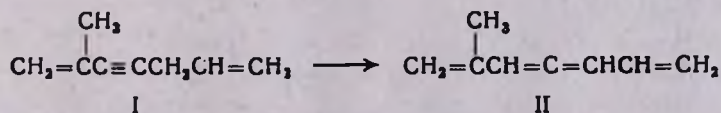
Поступило 16 II 1976

Предложен простой и удобный метод синтеза дивинилалленовых углеводородов с помощью прототропной перегруппировки аллилвинилацетиленов. Исследована реакция винилогичного замещения гидроксила в винилаллилкарбинолах.

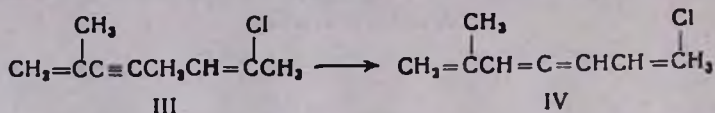
Библ. ссылок 5.

В отличие от большинства анионотропных перегруппировок ненасыщенных систем, не затрагивающих скелета молекулы, соответствующие катионотропные перегруппировки в основном протекают в более жестких условиях [1,2]. Однако некоторые литературные данные свидетельствуют о том, что наличие электроноакцепторных заместителей способствует миграции протона в сравнительно мягких условиях, а равновесие между сопряженными и несопряженными компонентами перегрупулирующей системы сильно смещается в сторону образования сопряженных продуктов [3]. Нами недавно было установлено, что катализируемая основанием изомеризация аллилацетиленовых карбинолов приводит к образованию винилаллениловых спиртов без примесей исходных соединений [4].

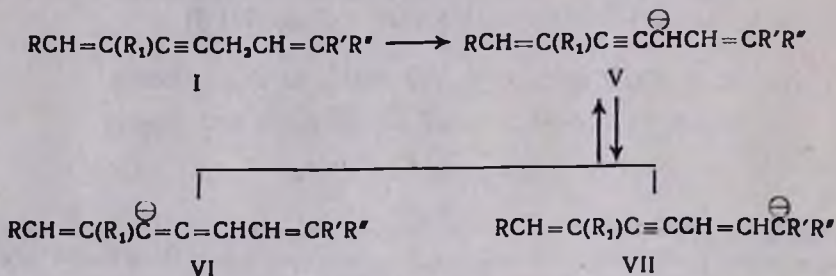
В продолжение этих исследований была изучена перегруппировка винилаллилацетиленов I под действием каталитических количеств едкого кали. Оказалось, что для протекания реакции нет необходимости в растворителях и вакуумная перегонка непредельного углеводорода в присутствии основания вполне достаточна для образования дивинилаллена II с хорошими выходами.



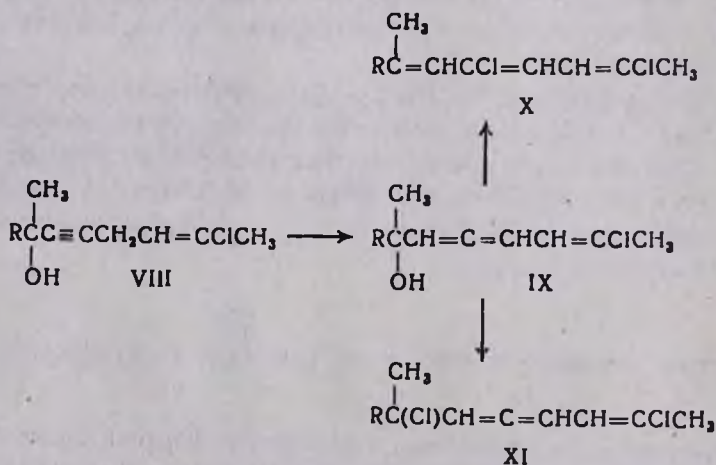
Катализируемая основанием 1,3-миграция протона происходит и в случае изопропенилхлоркротилацетилена III, при этом также образуется дивинилалленовый углеводород.



На основании полученных данных можно предположить, что эффект делокализации благоприятен для образования карбаниона алленового строения VI, где анионный центр стабилизирован за счет большего S-орбитального эффекта, а не карбаниона дивинилацетиленового строения VII.



Как и следовало ожидать, хлоркритилацетиленовые карбинолы VIII в аналогичных условиях перегруппировываются в алкенилалленовые спирты IX с хорошими выходами; взаимодействие последних с хлористым водородом в условиях охлаждения привело к смеси двух дихлоридов: триенового (X) и алленового (XI) строения. Этот результат существенно отличается от полученных при взаимодействии винилацетиленовых карбинолов с хлористым водородом [5], несмотря на наличие в обоих случаях в третьем положении Sp-гибридизованного углерода, а следовательно, и равных возможностей для нуклеофильной атаки. Причина различного поведения названных систем, вероятно, кроется в различной природе интермедиатов, образующихся в процессе замещения.



Следует отметить, что винилалленовый хлорид XI в присутствии однохлористой меди при комнатной температуре полностью изомеризуется в триеновый хлорид X.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были сняты в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer B-12» с рабочей частотой 60 мГц. В качестве внутреннего стандарта служил ТМС. ИК спектры снимались на приборе UR-20, УФ спектры—на «Specord» в этаноле.

ГЖХ проводилось на приборе «Цвет-101» с катарометром, колонка, наполнитель—хроматон N АШ с 5% SE-30, газ-носитель—гелий (60 мл/мин), 1 колонки 160°.

2-Метил-1,3,4,6-гептатетраен. 2 г (0,018 моля) 2-метил-1,5-гептадиен-ина-3 перегоняли на водяной бане в присутствии каталитических количеств порошкообразного едкого кали. Выделено 1,2 г (60%) 2-метил-1,3,4,6-гептатетраена с т. кип. $39-42^\circ/50$ мм, n_D^{20} 1,5100, d_4^{20} 0,8094. Найдено %: С 90,39; Н 9,61. C_8H_{10} . Вычислено %: С 90,56; Н 9,44. ИК спектр ($d=0,02$), см^{-1} : $\nu_{\text{max}} = 3100, 3030$ ($=\text{CH}-$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1645, 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.) ЯМР спектр (CCl_4), δ , м. д.:

1,8 (CH_3-) м; 4,9—6,1 ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) м УФ (этанол), нм ; $\lambda_{\text{max}} = 225, 232, 260, 322, 328$.

2-Метил-7-хлор-1,3,4,6-октатетраен. 1,5 г (0,097 моля) 2-метил-7-хлор-1,6-октадиен-ина-3 перегоняли на водяной бане в присутствии каталитических количеств порошкообразного едкого кали. Выделено 0,9 г (60%) 2-метил-7-хлор-1,3,4,6-октатетраена с т. кип. $46-47^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5095, d_4^{20} 1,042. Найдено %: Cl 22,59. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$. Вычислено %: Cl 22,90. ИК спектр ($d=0,02$), см^{-1} : $\nu_{\text{max}} = 3100, 3040$ ($=\text{CH}-$); 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$); 1645, 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). ЯМР спектр (CCl_4), δ , м. д.:

2,14 ($\text{CH}_3-\text{C}(\text{Cl})=$) м; 1,85 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$) т ($J = 1$ гц); 5,18 ($\text{CH}_2=\text{C}-$) м; 5,39—

5,7 ($-\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{C}-$) м. УФ (этанол) нм : $\lambda_{\text{max}} = 221$ ($\epsilon = 11500$); 230 ($\epsilon = 10600$); 268 ($\epsilon = 3900$); 285 ($\epsilon = 3600$).

2-Метил-7-хлор-3,4,6-октатриен-ол-2. Аналогично вышеописанному из 18 г (0,104 моля) 2-метил-7-хлор-6-октен-ин-3-ола-2 получено 15 г (83%) 2-метил-7-хлор-3,4,6-октатриен-ола-2 с т. кип. $85-88^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5310, d_4^{20} 1,0265. Найдено %: С 59,70; Н 7,60; Cl 22,46. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClO}$. Вычислено %: С 62,61; Н 7,53; Cl 20,58. ИК спектр ($d = 0,02$), см^{-1} : $\lambda_{\text{max}} = 3400-3300$ (ОН); 3040 ($-\text{CH}=$); 1960 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$); 1640 ($\text{C}=\text{C}$ со-

пряж.). ЯМР спектр (CCl_4), δ , м. д., 1,29 ($\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-$) с; 2,09 ($\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=$)

с (ушир.); 4,16 (ОН) с (ушир.) 5,5—6,5 ($-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$) м. УФ (этанол), n_D : $\lambda_{\text{max}} = 208$ ($\epsilon = 4500$); 260 ($\epsilon = 4400$).

2-Этил-7-хлор-3,4,6-октатриен-ол-2. Соответственно из 4,92 г (0,026 моля) 2-этил-7-хлор-6-октен-ин-3-ола-2 получено 4,0 г (81%) 2-этил-7-хлор-3,4,6-октатриен-ола-2 с т. кип. 89—90°/2 мм, n_D^{20} 1,5265, d_4^{20} 0,993. Найдено %: С 64,65; Н 8,10; Cl 19,14. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$. Вычислено %: С 64,13; Н 8,04; Cl 19,00. ИК спектр, см^{-1} : $\nu_{\text{max}} = 3480-3350$ ($-\text{OH}$); 3040 ($=\text{CH}-$); 1960 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) 1640 ($\text{C}=\text{C}$). ЯМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,8

$(\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}-)$ т ($J=7$ гц); 1,15 $(\overset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5} > \overset{|}{\text{C}}-)$ с, 1,5 $(\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{|}{\text{C}}-)$ к,

$(J=7$ гц); 2,05 $(\text{CH}_3-\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-)$ т ($J=1$ гц); 3,00 (ОН) с (ушир.); 5,3—6,5 ($-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$) м. УФ (этанол), n_D : $\lambda_{\text{max}} = 240$ ($\epsilon = 22000$).

2-Метил-4,7-дихлор-2,4,6-октатриен. Через 10 г (0,057 моля) 2-метил-7-хлор-3,4,6-октатриен-ола-2 при охлаждении ледяной водой пропускают 2,1 г (0,057 моля) хлористого водорода. Органический слой отделяют, сушат и перегоняют. Получено 9,4 г (85%) смеси 2-метил-2,7-дихлор-3,4,6-октатриена и 2-метил-4,7-дихлор-2,4,6-октатриена. ИК спектр ($d=0,02$), см^{-1} : $\nu_{\text{max}} = 3050$ ($=\text{CH}-$); 1950 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$); 1645, 1595 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.).

Для получения чистого 2-метил-4,7-дихлор-2,4,6-октатриена 9,4 г (0,052 моля) смеси в присутствии 0,1 г однохлористой меди встряхивают 6 час. Осадок отфильтровывают, фильтрат перегоняют в вакууме. Выделено 6,97 г (74,14%) 2-метил-4,7-дихлор-2,4,6-октатриена с т. кип. 55—56°/2 мм, n_D^{20} 1,5400, d_4^{20} 1,1827. Найдено %: С 56,68; Н 5,88; Cl 37,11. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 56,54; Н 6,28; Cl 37,17. ИКС ($d=0,02$), см^{-1} : $\nu_{\text{max}} = 3050$ ($=\text{CH}-$); 1645, 1595 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). ЯМР

(CCl_4), δ , м. д.: 1,8; 1,85 $(\overset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5} > \text{C}=\text{CH}-)$ д ($J=1,5$ гц); 2,15 $(\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}}=)$ д

$(J=1,5$ гц); 5,7 $(\overset{\text{CH}_3}{\text{C}_2\text{H}_5} > \text{C}=\text{CH}-)$ м; 6,45 $(-\overset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{|}{\text{C}}-)$ м.

УФ (этанол), n_D : $\lambda_{\text{max}} = 209$ ($\epsilon = 9600$); 274 ($\epsilon = 2600$).

ԶՆԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐ

ԼԻ. ՎԻՆԻԼԱԼԵՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԱԼԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՊՐՈՏՈՏՐՈՊ ՎԵՐԱԽՄԱՎՈՐՄԱՆ ՄԻՋՈՑՈՎ

Գ. Ռ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ, Յ. Ս. ԳԻՆՈՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Առաջարկվել է ալիլվինիլացետիլենային միացությունների կատիոնոտրոպ վերախմբավորման միջոցով դիվինիլալենային ածխաջրածինների ստացման պարզ և հարմար եղանակ: Ուսումնասիրվել է վինիլալենիլ-կարբինոլներում հիդրօքսիլի վինիլոգիական տեղակալման ռեակցիան:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LI. SYNTHESIS OF VINYLALLENE DERIVATIVES BY A PROTOTROPIC REARRANGEMENT OF ALLYLACETYLENIC COMPOUNDS

G. R. MKHITARIAN, F. S. KINOYAN and Sh. H. BADANIAN

A simple and convenient method for the synthesis of divinylallenic hydrocarbons by a cationotropic rearrangement of allylvinylacetylenes has been proposed. The vinylogic substitution reaction of the hydroxyl in vinylallenylcarbinols was investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Крам, Основы химии карбадиенов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 193.
2. J. H. Wotiz, „Chem. of acetylenes“, Edd. by H. G. Viehe Marcel Dekker, N-Y., 1969, 365.
3. R. J. Busby, Quart. Rev., 24, 585 (1970).
4. Փ. Ս. Կինոյան, Գ. Ր. Մխիտարյան, Շ. Օ. Բադանյան, Արմ. քիմ., 28, 29 (1975).
5. Н. Н. Назаров, Усп. хим., 14, 3 (1945); С. А. Вартамян, Усп. хим., 31, 1137 (1962).

А. А. АВЕТИСЯН, Р. Г. НАЗАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 V 1977

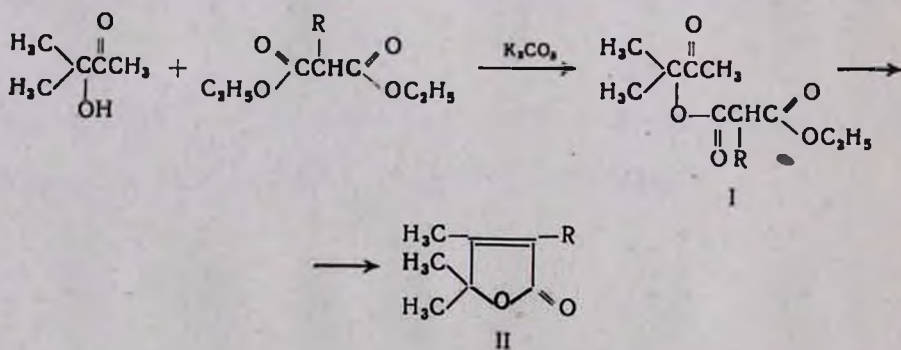
Изучено взаимодействие третичных α -кетоспиртов с замещенными малоновыми эфирами в присутствии основных агентов. Показано, что указанные эфиры в присутствии поташа легко вступают в конденсацию с третичными α -кетоспиртами с образованием соответствующих 2-алкил-2-бутен-4-олидов с выходами 55—80%.

Табл. 2, бнбл. ссылок 5.

Ранее был разработан препаративный метод получения ненасыщенных γ -лактонов с заместителями в положении 3 конденсацией α -кетоспиртов со сложными эфирами, содержащими активные метиленовые группы [1—5].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучена реакция третичных α -кетоспиртов с алкилзамещенными малоновыми эфирами в присутствии основных агентов (табл. 1).

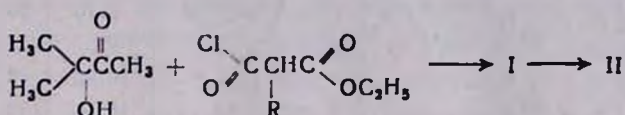
Показано, что при нагревании до 200° диметилацетилкарбинола с алкилзамещенными малоновыми эфирами в присутствии поташа с выходами до 80% образуются соответствующие 3-алкил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолиды (II) (табл. 1).


$$R = C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9; C_5H_{11}$$

На выходы конечных продуктов сильно влияют чистота и степень безводности в присутствии следов катализатора. В присутствии слабых

оснований (пиридин, триэтиламин, АВ-17) изучаемая конденсация протекает с низкими выходами, а в присутствии кислых катализаторов (эфират трехфтористого бора, *n*-толуолсульфокислота, КУ-2) она вообще не имеет места.

Те же бутенолиды II получены взаимодействием 2-метилбутен-2-она с монохлорангидридами алкилмалоновых эфиров в пиридине или бензоле и последующей циклизацией образующихся при этом кетоэфиров I. Установлено, что у всех примененных катализаторов (этилат натрия, едкий кали, поташ, пиридин, триэтиламин, эфират трехфтористого бора) наилучшие выходы получаются в присутствии поташа.



В ИК спектрах I имеются полосы поглощения в области 1725—50 см^{-1} , характерные для $\text{C}=\text{O}$ группы сложного эфира. В ИК спектрах II обнаружены характерные полосы поглощения для $\text{C}=\text{O}$ группы ненасыщенного γ -лактона в области 1750—60 см^{-1} и $\text{C}=\text{C}$ связи в области 1680—88 см^{-1} . Установлено, что 3-алкил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолиды с хорошими выходами получаются при проведении циклизации в присутствии поташа (табл. 2).

Экспериментальная часть

Чистота полученных продуктов контролировалась методом ТСХ на окиси алюминия, растворитель—эфир: гексан, 7 : 3.

Получение 3-алкил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидов (II). А. Конденсация α -кетоспиртов с алкилзамещенными малоновыми эфирами в присутствии безводного поташа. Смесь 0,1 моля алкилмалонового эфира, 0,1 моля диметилацетилкарбинола и 0,1 моля безводного поташа нагревают при 200—220° в течение 15 час. Смесь подкисляют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния, после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Б. Конденсация α -кетоспиртов с алкилзамещенными малоновыми эфирами в присутствии этилата натрия. К раствору этилата натрия из 1 г натрия и 50 мл абс. этанола добавляют 0,1 моля диметилацетилкарбинола и 0,12 моля алкилмалонового эфира. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 13—15 час. Спирт отгоняют, остаток подкисляют разбавленной (1 : 1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Получение алкилмалонатов α -кетоспиртов (I). К смеси 0,1 моля α -кетоспирта и 0,1 моля монохлорангидрида моноэфира алкилмалоновой кислоты в 10 мл бензола порциями добавляют смесь 7 мл пириди-

на и 7 мл бензола, поддерживая температуру реакции 40°. Реакционную смесь отфильтровывают и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 1

3-Алкил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолиды

R	Выход, %		Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
	метод А	метод Б			С	Н	С	Н
C ₂ H ₅	52,6	29,2*	100—101,5/2	1,4610	69,90	9,10	70,13	9,09
C ₃ H ₇	80,5	35,5	84—85/1	1,4600	71,15	9,52	71,43	9,52
C ₄ H ₉	67,6	32,4	112—113/2	1,4560	72,55	10,20	72,53	9,90
C ₅ H ₁₁	67,6	32,4	105—106/1,5	1,4560	73,15	10,20	73,47	10,20

* При проведении реакции в присутствии 2,3 г (0,1 г-моля) натрия выход понижается до 23%.

Таблица 2

Алкилмалонаты α -кетоспиртов

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
C ₂ H ₅	67,5	101—103/3	1,4345	59,01	8,50	59,01	8,16
C ₃ H ₇	51,0	108—110/2	1,4320	60,53	8,50	60,46	8,53
C ₄ H ₉	70,2	109—110/0,5	1,4370	61,85	8,73	61,76	8,82
C ₅ H ₁₁	69,9	125—127/3,5	1,4390	62,85	9,05	62,93	9,09

Внутримолекулярная циклизация алкилмалонатов α -кетоспиртов в присутствии этилата натрия. а) К раствору 0,2 г натрия в 15 мл абс. этанола добавляют 0,02 моля соответствующего кетозэфира I. Реакционную массу нагревают на кипящей водяной бане в течение 10—15 час., отгоняют спирт, остаток подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме и получают 3-алкил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолиды (II) с выходом 32—51%.

б). Смесь 0,1 г-моля кетозэфира I и 0,1 г-моля поташа нагревают при перемешивании в течение 20 час. при 195—200°. После обработки реакционной массы получают 3-алкил- Δ^3 -бутенолиды (II) с выходом 56—70%.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՆ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVIII. ՏՆՂԱԿԱՎԱՍ Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ α -ԿԵՏՈՍՊԻՐՏԻ
ԵՎ ՏՆՂԱԿԱՎԱՍ ՄԱՆՈՆԱԹՔՎԻ ԷԹԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՄԱՐ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երրորդային α -կետոսպիրտի փոխազդեցությունը տեղակաված մալոնաթթվի դիէթիլէսթերների հետ, հիմնային ազենտների ներկայությամբ ծուլց է տրված, որ նշված էսթերները, պոտաշի ներկայությամբ հեշտությամբ կոնդենսվում են երրորդային α -կետոսպիրտի հետ, առաջացնելով համապատասխան 2-ալկիլ-2-բուտեն-4-օլիդներ (II) 55—80% ելքով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XXVIII. SYNTHESIS OF SUBSTITUTED γ -LACTONES BY CONDENSATION OF TERTIARY α -KETOALCOHOL WITH SUBSTITUTED ETHYL MALONATES

A. A. AVETISSIAN, R. H. NAZARIAN and M. T. DANGHIAN

The interaction of tertiary α -ketoalcohol with substituted diethyl malonates has been investigated in the presence of basic agents. It has been shown that in the presence of potassium carbonate the above mentioned malonic esters readily undergo condensation with tertiary α -ketoalcohols forming the corresponding 2-alkyl-2-buten-4-olides in a yield of 55—80%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 952 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 964 (1971).
4. А. А. Аветисян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян, ЖОрХ, 8, 876 (1972).

УДК 541(64+128):546.98:547.317

ПРЕВРАЩЕНИЯ 1,8-ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Л. А. АКОПЯН, Г. В. АМБАРЦУМЯН, Э. В. ОВАКИМЯН,
 С. Б. ГЕВОРКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

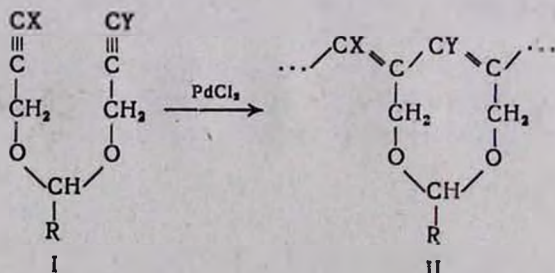
Поступило 20 I 1978

Показано, что ацетали α-ацетиленовых спиртов под действием PdCl_2 в условиях гомогенного катализа подвергаются циклополимеризации с образованием растворимых полисопряженных систем, а в присутствии каталитической системы $\text{NiCl}_2\text{—P(Ph)}_3\text{—NaBH}_4$ полициклотримеризуются. Изучены некоторые свойства полученных полимеров. Табл. 1, библиографических ссылок 13.

Ранее показано, что терминальные 1,6-диацетилены под влиянием хлористого палладия в среде пиридина или ДМФА подвергаются циклополимеризации с образованием циклических полисопряженных полимеров [1].

Настоящее сообщение посвящается изучению возможности циклополимеризации 1,8-диацетиленовых систем, в качестве которых выбраны дипропаргилацетали (ДПА). Как показали наши исследования, последнее в условиях полимеризации 1,6-диацетиленов образуют исключительно растворимые полимеры, причем характерно, что соответствующее моноацетиленовое соединение—смешанный формаль пропаргилового и метилового спиртов, не полимеризуется в принятых условиях.

В ИК спектрах полученных полимеров полностью отсутствуют поглощения, характерные для $\text{—C}\equiv\text{CH}$ групп, а также бензольных систем. Получение растворимых полимеров при полном израсходовании $\text{—C}\equiv\text{CH}$ групп в процессе полимеризации, существенная взаимная активация двух ацетиленовых групп при их сочетании в одной молекуле [2] и данные ИК спектров говорят в пользу циклического механизма полимеризации.



В случае циклополимеризации 1,8-диацетиленов возможно образование 7-, 8- или 9-членных циклов. Предпочтение, по-видимому, можно отдать 8-членным циклам, при образовании которых тройные связи обоих фрагментов имеют одинаковое направление раскрытия.

При более жестких условиях полимеризации ДПА образуют структурированные полимеры. Для протекания полимеризации по циклическому механизму важное значение имеет взаимное расположение полимеризующихся групп. При повышении температуры молекулы ДПА могут участвовать в росте цепи частично в трансoidной форме, что приведет к структурированию полимера. Как и следовало ожидать, в случае формаль пропаргилового спирта ($I, X=Y=R=H$), когда нет пространственных затруднений для трансoidной формы, структурирование происходит легче, чем в случае бутирала ($I, X=Y=H, R=C_3H_7$) или бензала ($I, X=Y=H, R=C_6H_5$).

Аналогично ведет себя ранее изученный дивинилформаль при катионной циклополимеризации [3]. Интересно также сравнение ДПА как 1,8-бифункциональных систем с диаллилацетатами. Последние в отличие от 1,6-дивиниловых аналогов дают полимеры с небольшим выходом, в которых доля циклических единиц не превышает 70% [4]. ДПА под действием $PdCl_2$ подвергаются циклополимеризации так же легко, как и 1,6-диацетилены [1]. Надо полагать, что полимеризации 1,8-диацетиленов по циклическому механизму способствует предпочтительная координация двух ацетиленовых групп одной молекулы, которая фактически является первой стадией полимеризации ацетиленов на комплексах переходных металлов. Найдено, что разница между 1,8- и 1,6-диацетиленовыми системами проявляется при полимеризации мономеров, имеющих заместители у конечного ацетиленового углерода. Если таковые не влияют на полимеризацию 1,6-систем, [5], то на 1,8-системы такое замещение влияет ощутимо; так, смешанный формаль пропаргилового спирта и винилэтинилкарбинола ($I, X=R=H, Y=CH=CH_2$), в принятых условиях не полимеризуется.

К растворимому полимеру циклического строения приводит также полимеризация формаль β -бромэтинилкарбинола ($I, X=Y=Br, R=H$). Смешанный формаль пропаргилового спирта и β -бромэтинилкарбинола ($I, X=R=H, Y=Br$) в тех же условиях структурируется аналогично пропаргиловому эфиру β -бромэтинилкарбинола [5].

Полипропаргиловый спирт, полученный кислотным гидролизом полиДПА, в отличие от исходных полиацеталей не растворяется в органических растворителях, что не является неожиданностью, поскольку полипропаргиловый спирт, полученный полимеризацией самого пропаргилового спирта в присутствии $PdCl_2$, также нерастворим [6]. Полиацетали же своей растворимостью обязаны наличию циклов, препятствующих плотной упаковке макромолекул и тем самым затрудняющих структурирование путем межмолекулярной делокализации π -электронов.

Формаль и бензаль пропаргилового спирта были заполимеризованы также в присутствии классического катализатора циклотримеризации ацетиленовых соединений—системы $\text{NiCl}_2\text{—P(Ph)}_3\text{—NaBH}_4$ [7]. В отличие от циклополимеров продукты полициклотримеризации ДПА нерастворимы в органических растворителях, что говорит об их трехмерной структуре, не имеют характерной для полисопряженных систем темной окраски и непарамагнитны. Продукты кислотного гидролиза структурированных полициклотримеров представляют собой темно-коричневые массы, в ИК спектрах которых имеются поглощения, характерные для трехзамещенного бензольного кольца (3030, 1605, 1500, 1450 и 700 см^{-1}). Это дополнительно подтверждает, что продукты полимеризации ДПА в присутствии PdCl_2 являются циклополимерами, а не полициклотримерами, что и следовало ожидать, поскольку под влиянием PdCl_2 пропаргиловые соединения подвергаются только линейной полимеризации. В присутствии же других металлокомплексных катализаторов наряду с линейной полимеризацией ацетиленовых соединений имеет место и циклоолигомеризация. В этом отношении неслучайны различные представления у разных авторов о структуре полимера 1,6-гептадина, полученного в присутствии одного и того же катализатора [8, 9].

Полученные в присутствии PdCl_2 полимеры дипропаргилацеталей представляют собой порошки от темно-коричневого до черного цвета, в ИК спектрах которых имеется четкое поглощение в области 1660—1640 см^{-1} , которое следует приписать двойным связям полисопряженной системы; сдвиг в сторону высоких частот можно объяснить напряжением, вносимым циклами, из-за чего частично нарушается копланарность полисопряженной системы. Они парамагнитны и дают узкий сигнал ЭПР с $g \approx 2$ (интенсивность ЭПР поглощения I и ширина сигнала ΔH приведены в табл.). Их электропроводности (σ_{22}) лежат в области высокоомных полупроводников.

По данным ДТА, потеря веса полимеров составляет 5—8% при 200° и до 30% при 300°.

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов в виде таблеток с КВг снимали на спектрометре UR-20, спектры ЭПР—на спектрометре ИХФ-2; эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

Электропроводность полимеров измеряли под давлением 500 кг/см^2 с помощью прибора МОМ-3М.

Кривые динамического термогравиметрического анализа получены на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей, при скорости нагрева 5°/мин.

Формаль и бензаль пропаргилового спирта [10], формаль β -бромэтинилкарбинола и смешанный формаль пропаргилового спирта и β -бромэтинилкарбинола [11] синтезировали по известной методике.

Бутираль пропаргилового спирта синтезировали обычным методом [11]. Выход 48,2%, т. кип. 98°/18 тор, n_D^{20} 1,4465, d_4^{20} 0,9421, M_R^D

47,03, выч. 47,46: Найдено %: С 72,28; Н 8,31, $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 72,30; Н 8,43.

Смешанный формаль метилового и пропаргилового спиртов синтезировали с 50% выходом из хлорметилпропаргилового эфира и метанола [12]. Т. кип. 111—112°/680 тор, n_D^{20} 1,4120, d_4^{20} 0,9408, MR_D 26,48, выч. 26,57. Найдено %: С 59,73, Н 8,27. $C_8H_8O_2$. Вычислено %: С 59,98; Н 8,05.

Смешанный формаль диметилвинилэтинилкарбинола и пропаргилового спирта получили с выходом 36,5% из диметилвинилэтинилкарбинола и хлорметилпропаргилового эфира обычным методом [12]. Т. кип. 55—57°/1 тор, n_D^{20} 1,4710, d_4^{20} 0,9367, MR_D 53,11, выч. 51,56. Найдено %: С 74,06; Н 8,09. $C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 74,15; Н 7,86.

Циклополимеризация. Раствор 0,03 моля ДПА и 0,0009 моля $PdCl_2$ (3 мол.%) в 20 мл пиридина или ДМФА нагревали 5 час.. Температура полимеризации приведена в таблице. Полимеры выделяли из реакционной смеси осаждением эфиром и сушили при 54° и 12 тор.

Таблица

Полидипропаргилацетали

X	Y	R	Условия полимеризации		Выход полимера, %	$[\eta]$ в ДМФА при 20°, дл/г	$\overline{M}_n$	τ_{30}^{20} , $ом^{-1} \cdot см^{-1}$	J , спин/г	ΔH , э
			среда	T , °C						
H	H	H	пиридин	80	60,8	0,125	3100	$8,0 \cdot 10^{-12}$	$5,2 \cdot 10^{17}$	5,2
H	H	H	.	125	94,1	—	—	$4,9 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{17}$	4,9
H	H	C_3H_7	.	125	44,6	0,126	3100	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$8,2 \cdot 10^{17}$	5,6
H	H	C_6H_5	.	130	55,7	0,095	1750	$3,1 \cdot 10^{-13}$	$3,7 \cdot 10^{17}$	4,3
H	H	C_6H_5	ДМФА	150	93,3	—	—	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{18}$	3,2
Br	Br	H	.	80	80,0	0,118	2730	$9,3 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{17}$	4,4
H	Br	H	.	80	78,1	—	—	$6,9 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{18}$	4,5

Гидролиз полидипропаргилбутирала проводили по обычной методике [13]. Из 1,44 г циклополимера получено 0,936 г (96,3%) полипропаргилового спирта. Найдено %: С 66,07; Н 6,82 (C_3H_4O)_n. Вычислено: %: С 64,27; Н 7,19.

Полициклотримеризацию формалья и бензалья пропаргилового спирта проводили в присутствии каталитической системы, описанной в [7] К раствору 0,01 моля ДПА в 20 мл абс. этанола, нагретому до 50°, добавляли 0,0013 трифенилфосфина, 0,00064 моля хлористого никеля и 0,0012 моля боргидрида натрия. Процесс экзотермичный и заканчивается за 15 мин. Полимеры фильтровали, промывали дважды ацетоном, водой, горячим этиловым спиртом и сушили при 54° и 12 тор.

Полициклотример формалья пропаргилового спирта получается с выходом 72,1% в виде губчатой массы, не растворимой в органических

растворителях. Найдено %: С 65,58; Н 6,14. ($C_7H_8O_2$)п. Вычислено %: С 67,64; Н 6,49.

Полициклотример бензаля пропаргилового спирта: выход 61,4%, нерастворим, гидролизуеться на холоду разбавленными минеральными кислотами. Найдено %: С 76,36; Н 6,42. ($C_{13}H_{12}O_2$)п. Вычислено %: С 77,58; Н 6,51.

1,8-ԴԻԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ
ՄԵՏԱՂԱԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Լ. Ա. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՇՈՒՄՅԱՆ, Է. Վ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ,
Ս. Բ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՏՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ α -ացետիլենային սպիրտների ացետալները $PdCl_2$ ազդեցությամբ հոմոգեն կատալիզի պայմաններում ենթարկվում են ցիկլապոլիմերացման, լուծելի բազմազուգորդված սխտեմների առաջացմամբ, իսկ $NiCl_2-P(Ph)_3-NaBH_4$ կատալիտիկ սխտեմի ներկայությամբ պոլիցիկլատրիմերանում են: Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների որոշ հատկությունները:

CONVERSION OF 1,8-DIACETYLENIC COMPOUNDS IN THE
PRESENCE OF METAL COMPLEX CATALYSTS

L. A. HAKOPIAN, G. V. HAMBARTSUMIAN, E. V. HOVAKIMIAN,
S. B. QUEVORKIAN and S. G. MATSOYAN

It has been shown that acetals of α -acetylenic alcohols undergo cyclopolymerization, forming polyconjugated systems under the influence of $PdCl_2$ in homogeneous conditions while in the presence of the catalytic system $NiCl_2-P(Ph)_3-NaBH_4$, they polycyclotrimerize. Some properties of the produced polymers have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., А19, 271 (1977).
2. G. B. Bytler, J. Polymer. Sci., 48, 279 (1960).
3. С. Г. Мацоян, М. Г. Восканян, А. А. Саакян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 455 (1963).
4. К. Султанов, И. А. Арбузова, Узб. хим. ж., 1963, № 4, 58.
5. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., А19, 1068 (1977).
6. Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., А17, 2517 (1975).
7. В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Л. И. Вдовина, Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, В. Г. Данилов, Высокомол. соед., Б17, 916 (1975).
8. J. K. Stille, D. A. Frey, J. Am. Chem. Soc., 83, 1697 (1961).
9. A. J. Hubert, J. Daly, J. Am. Chem. Soc., 1965, 3160.

10. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацюян, Высокомолекулярные соединения, **Б12**, 611 (1970).
11. Л. А. Акопян, Э. В. Овакимян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., **25**, 626 (1972).
12. Ю. В. Поконова, Галоидэфиры, Изд. «Химия», М., 1966.
13. А. М. Торопцева, К. В. Белогородская, В. М. Гондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», Л., 1972, стр. 134.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНО- И АМИДОКИСЛОТ — ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Л. В. ХАЖАКЯН, И. П. БАДАЛЯНЦ, А. П. МКРТЧЯН и А. С. НОРАВЯН

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

Поступило 18 V 1977

Исследованы структуры некоторых amino- и амидокислот — производных 5,5-диметилтетрагидропирано(3,4-b)тиофенов в области $1000\text{—}3700\text{ см}^{-1}$ в кристаллическом состоянии и в растворе хлороформа. Установлено, что изучаемые кислоты образуют внутри- и межмолекулярные водородные связи типа хелатов, в растворе же межмолекулярные связи рвутся.

Рис. 1., табл. 1, библиограф. ссылки 8.

Изучению строения природных аминокислот посвящено много работ. Подробно изучались их структуры методом рентгеноструктурного анализа [1], комбинационного рассеяния света [2], УФ и ИК спектроскопии [3] с определением почти всех параметров молекулы. Структуры синтетических аминокислот, получению которых в последнее время посвящено много работ, изучены сравнительно мало.

Настоящая статья посвящена исследованию строения amino- и амидокислот, являющихся производными тиофена, где кислотная и аминная группы находятся в 4 и 5 положениях тиофенового ядра. Такое расположение функциональных групп оправдано тем, что в этом случае становятся возможными внутримолекулярные взаимодействия, стабилизирующие подвижный водород карбоксильной группы.

Получение и способы очистки изучаемых соединений описаны в [4]. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в кристаллическом состоянии (таблетки с КВг, суспензия в вазелиновом масле) и в растворе хлороформа, очищенном по способу [5]. Минимальная концентрация растворов $0,005\text{ моль/л}$ при толщине слоя 10 мм . Исследование растворов проводилось с учетом концентрационной зависимости спектров (табл.).

В спектре аминокислоты I в кристаллическом состоянии поглощение ОН группы находится в области $2450\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ в виде широкой полосы, свойственной хелатным структурам. Эта полоса поглощения присутствует также в спектре амидокислоты (III) и отсутствует у эфиров кислот II и IV.

Поглощение группы NH_2 находится при 3475 ($\nu_{\text{NH}\dots\pi}$), 3465 ($\nu_{\text{NH}\dots\pi}$), 3350 ($\nu_{\text{NH}\text{связ.}}$) [6], полоса 1645 соответствует δ_{NH_2} , а 1635 см^{-1} — ν_{CO} .

В спектрах разбавленных растворов положение полосы ν_{OH} не меняется. Вместо трех полос ν_{NH} появляются две: 3510 и 3350 см^{-1} , указывающие на разрыв межмолекулярных связей. Полоса валентных колебаний CO в спектре раствора смещается до 1670 см^{-1} . Такое повышение частоты поглощения в разбавленных растворах объясняется, по-видимому, тем, что группа NH_2 , сопряженная с карбонилем кислоты, ведет себя подобно амиду, для которого при разбавлении характерно смещение полосы от 1635 до 1670 см^{-1} (рис.).

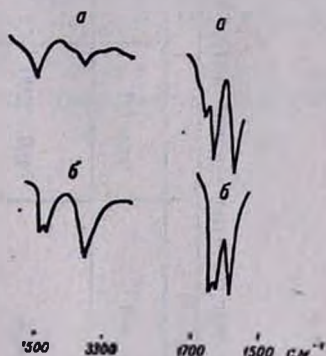
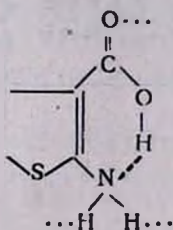


Рис. ИК спектр соед. I: а — раствор в хлороформе, б — суспензия в вазелиновом масле.

Из полученных данных можно предположить, что аминокислота I в кристаллическом состоянии представляет собой систему с внутри- и межмолекулярными водородными связями, где гидроксильная группа образует с азотом аминна внутримолекулярные ассоциаты по схеме



В разбавленных растворах межмолекулярные связи разрываются и остаются только хелатные структуры.

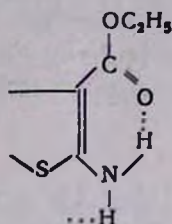
В спектре этилового эфира этой же кислоты II для кристаллического состояния полоса поглощения ν_{NH} имеет сложную структуру и состоит из следующих компонентов: 3420, 3300, 3280, 3180 см^{-1} . Полосы 1640 и 1725 см^{-1} относятся к δ_{NH_2} и δ_{CO} , соответственно. В спектрах разбавленных растворов появляется полоса 3510 см^{-1} , относящаяся к $\nu_{\text{NH}\text{связ.}}$, а полосы 3350, 3280, 3180 см^{-1} для $\nu_{\text{NH}\text{связ.}}$ не исчезают.

Эти данные указывают на то, что в эфире, как и в аминокислоте, в разбавленных растворах межмолекулярные связи раскрываются и остаются лишь внутримолекулярные взаимодействия.

Таблица

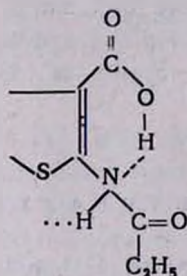
2N-Замещенные-3-карбоксы (карбэтокси)-5,5-диметилтетрагидропирано (3,4-в)тиофены

Соединение	R ₁	R ₂	Кристаллическое состояние			Раствор в CHCl ₃				
			$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{NH}, \sigma_{NH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{NH}, \sigma_{NH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$		
I	H	H	2450—3500	3475 3465 3350 1645	1635	2450—3500	3510 3350 1645	1670		
II	C ₂ H ₅	H	—	3420 3300 3280 3180 1640	1725	—	3510 3350 3280 3180 1700	1730		
III	H	COC ₂ H ₅	2430—3500	3480 3320 3180 1540	1670	1625	2450—3500	3505 3380 3205 1510	1670	1680
IV	OC ₂ H ₅	COCH ₃	—	3350 3280 1540	1705	1625	—	—	—	—



Гидроксильная группа амидокислоты III ведет себя аналогично OH группе аминокислот, образуя внутримолекулярную водородную связь, что на ИК спектр обнаруживается широкой полосой в области 2550—3500 см^{-1} , которая не исчезает и при сильном разбавлении. В кристаллическом состоянии ν_{NH} амида соответствуют полосы 3480, 3320 3180, $\nu_{\text{NH}} - 1540$, $\nu_{\text{CO}_{\text{кисл.}}} - 1670$, $\nu_{\text{CO}_{\text{амид.}}} - 1625 \text{ см}^{-1}$.

Строение молекулы амидокислоты можно представить следующим образом:



Для эфира амидокислоты (соед. IV) исследовались спектры только в кристаллическом состоянии. Имеющиеся в спектрах полосы поглощения указывают на наличие сильных ассоциированных групп, но полученные данные недостаточны для определения характера образованных ассоциатов [7] из-за нерастворимости соединения в применяемых для исследования растворителях.

Кроме указанных соединений, были изучены и другие amino- и амидокислоты этого же типа, но из-за схожести результатов они не приводятся.

**ԹԻՈՖԵՆԻ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱ- ԵՎ ԱՄԻԴԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ԿԱՌՈՒՅՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐԱԼ
ԱՆԱԼԻԶԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ**

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ, Ի. Պ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Հ. Պ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱԿՅԱՆ

1000—3700 սմ^{-1} տիրույթում ուսումնասիրված է թիոֆենի մի քանի ամինա- և ամիդաթթուների կառույցը:

Ենթադրվում է, որ թթուները բյուրեղային վիճակում կազմում են ներ-և միջմոլեկուլյար ասոցիատներ, նոսր լուծույթներում, ներմոլեկուլյար խելատներ:

ենթադրվում է նաև, որ ամինախումբը, զուգորդված ԹԲՎԻ կարբոնիլ խմբի հետ ունի ամիդային հատկություն: Բյուրեղային վիճակում նրա տատանման շերտը 1635 է, իսկ լուծույթում՝ 1670 սմ⁻¹:

STUDY OF THE STRUCTURE OF SOME AMINO ACIDS AND ACID AMIDES OF THE THIOPHENE SERIES BY IR SPECTRAL ANALYSIS

L. V. KHAZHAKIAN, I. P. BADALIAN, II. P. MKRTCHIAN
and A. S. NORAVIAN

The structure of some amino acids and acid amides of the thiophene series has been studied in the region of 1000—3700 cm^{-1} . It was supposed that in the crystalline state the acids form intra- and intermolecular associates. In dilute solutions they form intramolecular chelates.

It was also assumed that the amino group, conjugated with the carbonyl group of the acid, displays amidic properties. In the crystalline state its vibration band was found at 1635 cm^{-1} while in solution, it appeared at 1670 cm^{-1} .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Гурская, Структура аминокислот, Изд. «Наука», М., 1966.
2. J. T. Edsall, J. W. Otvos, A. Rich, J. Am. Chem. Soc., 72, 474 (1950).
3. N. Fuson, M-L Joslen, R. L. Powell, J. Am. Chem. Soc., 74, 1 (1952).
4. А. С. Норабян, А. П. Мкртчян, И. А. Джагацпаян, И. М. Назарян, Н. Е. Акопян, С. А. Вартапян, Хим. фарм. ж., 11, 38 (1977).
5. P. M. Gross, S. H. Saylor, J. Am. Chem. Soc., 53, 1744 (1931).
6. Н. А. Кузнецов, А. А. Смоленский, ЖПС, 20, 672 (1974).
7. В. И. Шведов, В. К. Васильева, А. А. Гринев, ХГС, 12, 1602 (1970).

УДК 547.81.07+543.51

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРЫ ЭФИРОВ 2,2-ДИАЛКИЛ-4-АЛКИЛ- ТЕТРАГИДРОПИРАНИЛ-4-ЦИАНУКСУСНЫХ КИСЛОТ

С. А. ВАРТАНЯН, Р. М. ХАЧАТРЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН, С. А. КАРАМЯН и
 К. А. ТАТЕВОСЯН

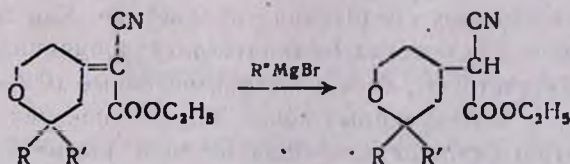
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VI 1977

Взаимодействием этилового эфира 2,2-диалкилтетрагидропиранилиден-4-циануксус-
 ной кислоты с алкилмагнийбромидами синтезированы этиловые эфиры 2,2-диалкил-4-
 алкилтетрагидропиранил-4-циануксусных кислот (I—XII).

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что синтезированные нами α -алкил- α -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусные эфиры являются смесью двух изомеров (3 : 1), отличающихся положением двойной связи в цикле. В настоящем сообщении описывается синтез эфиров 2,2-диалкил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусных кислот. Показано, что 2,2-диалкилпиранилиден-4-циануксусные эфиры на холоду легко присоединяют алкилмагнийбромиды по двойной связи. Образовавшиеся магнийорганические соединения подвергаются полному гидролизу, переходя в соответствующие эфиры 2,2-диалкил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусных кислот.



I—VII. $R=R'=CH_3$, $R''=C_3H_7$, *изо*- C_3H_7 , C_4H_9 , *изо*- C_4H_9 , C_5H_{11} , *изо*- C_5H_{11} .

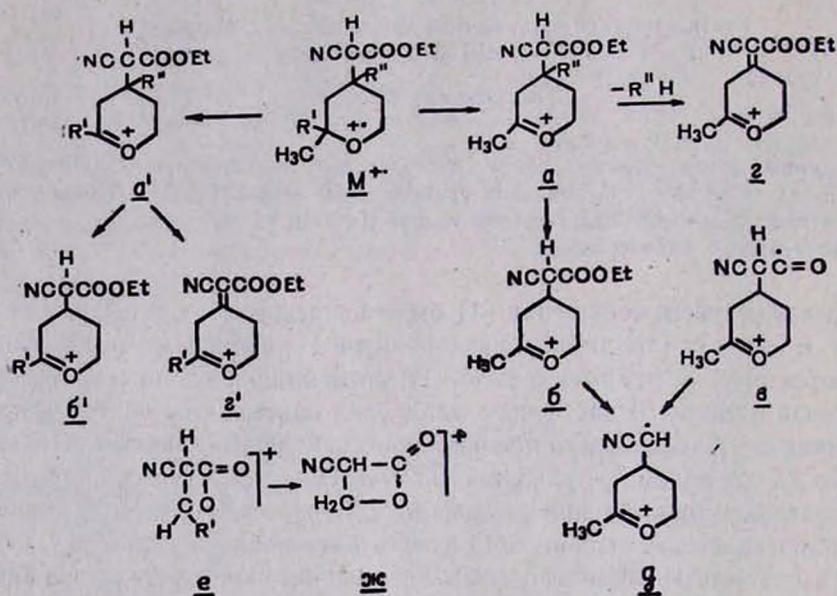
VIII—XII, $R=CH_3$, $R'=C_2H_5$, $R''=C_2H_5$, C_3H_7 , *изо*- C_3H_7 , C_4H_9 , *изо*- C_4H_9 .

Индивидуальность продуктов алкилирования установлена методом ГЖХ, а их строение — данными ИК спектроскопии (отсутствие поглощения двойной связи, наличие ν 1750 cm^{-1} ($—COOR$) и 2275 cm^{-1} ($—C\equiv N$), а также ЯМР и масс-спектрометрии).

ЯМР спектры (I—IV) сняты на приборе «Varian» T-60 с применением в качестве растворителя CCl_4 , а в качестве внутреннего стандарта — ТМС. I. δ 1,13 [6H, $(CH_3)_2$], 1,28 [5H, C_2H_5], 2,7 [4H, CH_2 в цикле],

3,85 [2H, CH₂O], 4,4 [1H, >CH]; II. δ 1,23 [6H, (CH₃)₂], 1,26 [3H, CH₃], 1,40 [5H, C₂H₅], 2,6 [4H, CH₂ в цикле], 3,5 [4H, *н*-C₃H₇], 3,7 [2H, CH₂O], 4,4 [1H, >CH]; III. δ 1,13 [6H, *изо*-C₃H₇], 1,28 [6H, (CH₃)₂], 1,43 [5H, C₂H₅], 2,6 [4H, CH₂ в цикле], 3,9 [2H, CH₂O], 4,3 [1H, *изо*-C₃H₇], 4,45 [1H, CH]; IV. δ 1,2 [6H, (CH₃)₂], 1,42 [3H, *н*-C₄H₉], 1,52 [5H, C₂H₅], 2,48 [6H, *н*-C₄H₉], 2,6 [4H, CH₂ в цикле], 3,45 [2H, CH₂O], 4,12 [1H, >CH].

Данные масс-спектров соединений I—XII, приведены на схеме.



а масс-спектры некоторых соединений—на рисунке. Как видно, в масс-спектрах эфиров 2,2-диметил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусной кислоты присутствуют, хотя и малоинтенсивные (0,2—1,5% от максимального), пики молекулярных ионов. В масс-спектрах же 2-метил-2-этил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусной кислоты пики ионов M^+ отсутствуют. Максимальными по массовым числам в этих спектрах являются ионы типа *a* и *a'*. Дальнейший распад всех соединений происходит одинаково. Независимо от значений R и R', кроме ионов *a*-*d*, возможные направления образования которых приведены на схеме, в масс-спектрах соединений с R''=C₂H₅, *н*-C₃H₇ (*изо*-C₃H₇), *н*-C₄H₉ (*изо*-C₄H₉), *н*-C₅H₁₁ (*изо*-C₅H₁₁) наблюдаются также пики ионов типа *e* с *m/e* 125, 139, 153 и 167, соответственно. Сдвиг значения *m/e* на 14 а. е. с увеличением R'' от Me до Am показывает, что ион *e* включает в себя радикал R''. Можно сказать, что ион *e* имеет единственно возможный элементный состав C₄H₂O₂NR''. Дальнейшей потерей соответствующей алкильной группы

из иона *e* образуется перегруппировочный ион *ж*, что подтверждается пиком соответствующего метастабильного иона. Образование иона *ж* именно этим путем подтверждает, что радикал R[•] находится при C₄ гетероцикла. Следует отметить также, что пики ионов *e* и *ж* являются наиболее интенсивными во всех масс-спектрах, а в отдельных случаях они имеют максимальную интенсивность (рис.).

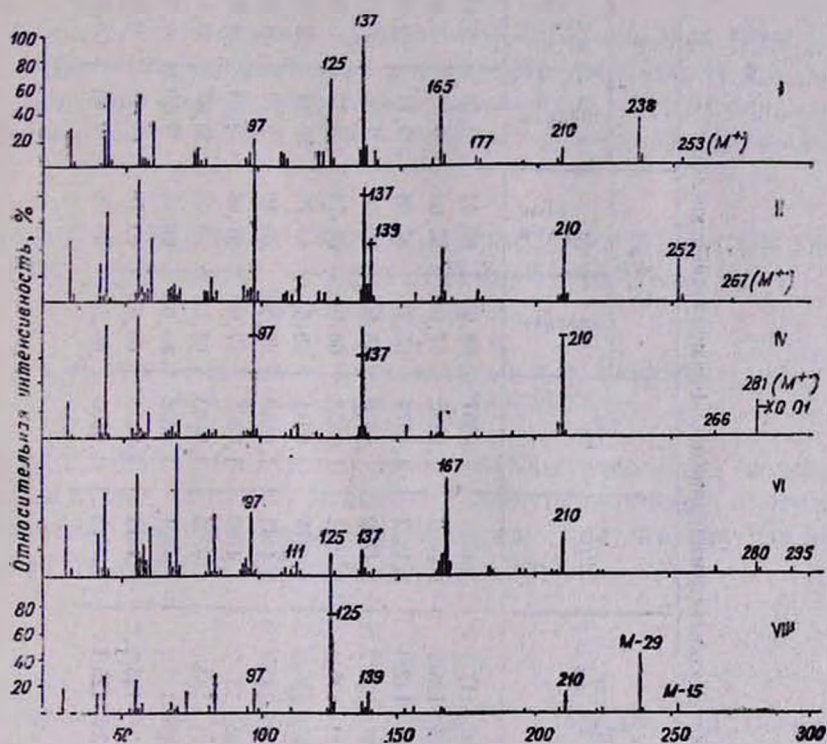


Рис. Масс-спектры соединений I, II, IV, VI и VIII.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца при температуре напуска 70—75° и энергии ионизации 40—45 эв.

Эфиры 2,2-диалкил-4-алкилтетрагидропиранил-4-циануксусных кислот (I—XII). К охлажденному до 7° раствору реактива Гриньяра, полученного из 0,06 моля соответствующего алкилбромиды и 1,5 г магния в 50 мл абс. эфира, добавляют раствор 0,04 моля 2,2-диалкилтетрагидропиранилиден-4-циануксусной кислоты в 100 мл абс. эфира. Смесь перемешивают при 0° в течение 1 часа, прибавляют 5 мл воды и 9,5 мл конц. соляной кислоты, нейтрализуют карбонатом калия. Экстрагированием эфиром и перегонкой получают I—XII (табл.).

Таблица

Эфиры 2,2-диалкил-4-алкилтетрагидропиранил-4-дианисусных кислот

Соединение	R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		H, %		N, %	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	70,0	116—117/1,2	1,4814	1,0651	65,98	66,41	9,24	9,15	5,59	5,52
II	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	66,5	123—125/1	1,4683	1,0382	67,01	67,61	9,53	9,46	5,31	5,26
III	CH ₃	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	55,8	141—142/3	1,4802	1,0674	68,25	67,64	9,74	9,46	5,09	5,26
IV	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	53,2	130—135/2,5	1,4742	1,0475	68,55	68,78	9,56	9,74	5,44	5,37
V	CH ₃	CH ₃	изо-C ₄ H ₉	48,5	123—125/1	1,4632	1,0553	68,96	68,78	9,91	9,74	5,13	5,37
VI	CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₁₁	40,5	136—139/2	1,4718	1,0341	69,54	69,79	10,21	9,99	5,01	4,78
VII	CH ₃	CH ₃	изо-C ₅ H ₁₁	42,7	133—135/1,2	1,4841	1,0618	69,98	69,79	9,75	9,99	4,96	4,78
VIII	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	63,4	135—137/2	1,4760	1,0468	67,95	67,64	9,54	9,46	5,34	5,26
IX	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	52,3	131—133/2	1,4765	1,0543	68,58	68,78	9,87	9,74	5,27	5,01
X	CH ₃	C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇	48,4	137—138/2	1,4821	1,0695	68,97	68,78	9,59	9,74	5,23	5,01
XI	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	49,9	140—145/2,5	1,4812	1,0473	69,85	69,79	10,21	9,99	4,96	4,78
XII	CH ₃	C ₂ H ₅	изо-C ₄ H ₉	41,7	123—125/1	1,4798	1,0595	69,56	69,79	9,85	9,99	4,58	4,78

**2,2-դիալկիլ-4-ալկիլՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻԼ-4-ՑԻԱՆՔԱՑԱ-
ԽԱԹՔՎԻ ԷթԻԼԷթԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Մ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Տ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ,
Ս. Ա. ՔԱՐԱՄՅԱՆ և Կ. Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

2,2-դիալկիլտետրահիդրոպիրանիլդեն-4-ցիանքացախաթթվի էթիլէսթեր-
ների և ալկիլմագնեզիումբրոմիդների փոխազդմամբ սինթեզվել են 2,2-դիալ-
կիլ-4-ալկիլտետրահիդրոպիրանիլ-4-ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերներ, որոնց
կառուցվածքը հաստատված է ՄՄՌ և մասս-սպեկտրոսկոպիկ մեթոդներով:

**SYNTHESIS AND MASS-SPECTROMETRIC INVESTIGATION OF
ETHYL 2,2-DIALKYL-4-ALKYLTETRAHYDROPYRANYL-4-
CYANOACETATES**

S. H. VARTANIAN, R. M. KHACHATRIAN, R. T. GRIGORIAN,
S. A. KARAMIAN and K. A. TATEVOSSIAN

Ethyl 2,2-dialkyl-4-alkyltetrahydropyranyl-4-cyanoacetates have been synthesized by the interaction of ethyl 2,2-dialkyltetrahydropyranyledene-4-cyanoacetates and ethyl magnesium bromides; their structure has been established by means of NMR and mass-spectroscopy.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Р. М. Хачатрян, Р. Т. Григорян, С. А. Карамян, К. А. Татевосян, Арм. хим. ж., 31, 526 (1978).
2. A. J. Birch, R. Robinson, J. Chem. Soc., 1943, 501.

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРЫ ЭФИРОВ α -АЛКИЛ- α -(2,2- ДИАЛКИЛДИГИДРОПИРЕН-1'-ИЛ)ЦИАНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

С. А. ВАРТАНЯН, Р. М. ХАЧАТРЯН, Р. Т. ГРИГОРЯН, С. А. КАРАМЯН и
 К. А. ТАТЕВОСЯН

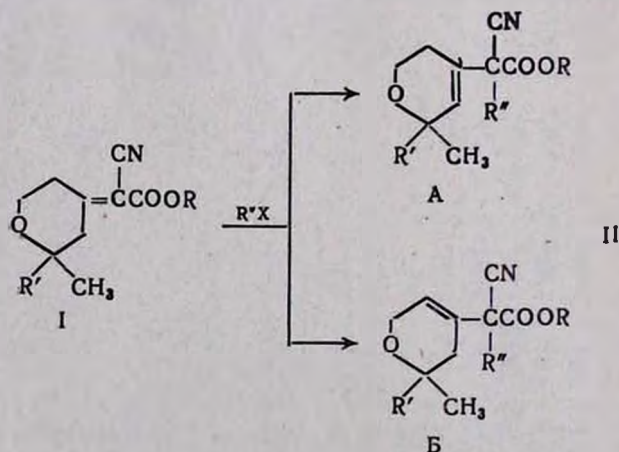
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 1977

Взаимодействием эфиров 2,2-диалкилтетрагидропиранилиден-4-циануксусной кислоты с алкилгалогенидами получены эфиры α -алкил- α -(2,2-диалкил- $\Delta^{3,4(4,5)}$ -дигидропирен-4)циануксусной кислоты. Сняты масс-спектры последних.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 5.

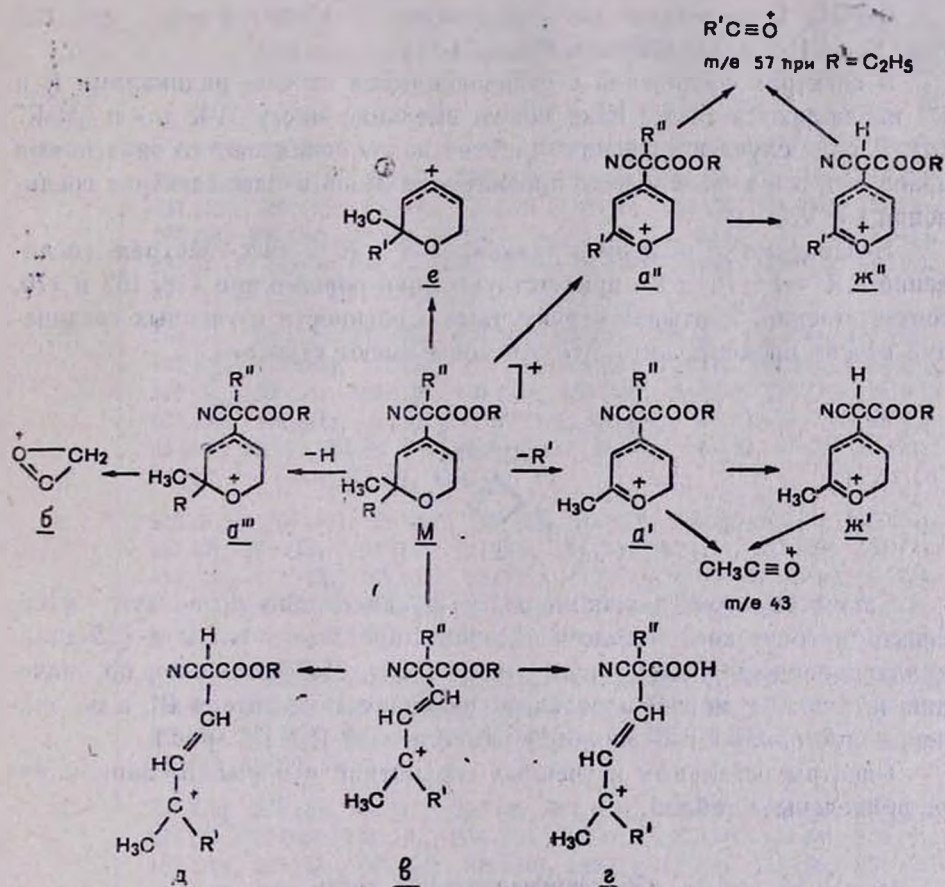
На основании литературных данных относительно алкилирования алкилиденмалоновых [1], ацетоуксусных [2] и циануксусных [3] эфиров можно было предположить, что алкилирование 2,2-диалкилтетрагидропиранилиден-4-циануксусных эфиров I приведет к образованию изомерных эфиров А и Б, отличающихся положением двойной связи. Это было подтверждено экспериментально. С помощью ГЖХ показано, что изомерные α -алкил- α -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусные эфиры II получают в соотношении 3 : 1.



В ИК спектрах обнаружены частоты поглощения, характерные для карбонила (1750) и связей $\text{—C}\equiv\text{N}$ (2250), —HC=C— (1640 см^{-1}).

Рассмотрение ЯМР спектров соединений II показало, что олефиновые протоны в $\Delta^{3,4(4,5)}$ находятся в слабом поле и из-за наличия в цикле геминальных и вицинальных протонов расщепление сигналов метиновых групп в слабом поле имеет характерный вид. Для всех соединений II прямое сравнение площадей двух сигналов ($-\text{CH}-$) при интегрировании спектра показывает, что один из двух изомеров составляет в смеси 25—30% при 5,92 и 6,18 м. д.

Для всех изученных соединений (I, III, V, VI, IX, X, XI и XIV) характерно отсутствие в масс-спектрах пика молекулярного иона. Аналогично тетрагидропирану [4] и некоторым его производным [5], одно из основных направлений распада молекулярного иона инициируется локализацией заряда на атоме кислорода гетероцикла (схема).



Далее элиминированием алкильного радикала или атома водорода из положений α и α' образуются оксониевые ионы типа a (a' , a'' , a'''), а разрывом связей $\text{O}-\text{C}_1$ и C_4-C_5 иона a''' возникает ион $б$ с $m/e \text{ 43}$, являющийся одним из наиболее характерных и интенсивных (70—100%) во всех масс-спектрах. Возможно также образование ионов с $m/e \text{ 43}$ и $m/e \text{ 57}$ из a' , $ж'$ и a'' , $ж''$ соответственно, имеющие строение $\text{R}'\text{C}\equiv\text{O}^+$.

В спектрах наблюдается также пик иона $[M-43]^+$ (ε), образование которого из молекулярного иона можно объяснить разрывом тех же связей с одновременной миграцией атома водорода от элиминирующегося радикала к C_4 . В случаях VI и IX пик иона $[M-43]^+$ является основным, а для X он имеет интенсивность 65% от максимального.

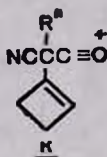
Для соединений с заместителями R и R'' большими, чем CH_3 группа, элиминирование соответствующего алкена из иона ε приводит к образованию перегруппировочных ионов типа ε и δ .

Аналогично иону δ из a' и a'' возможно образование перегруппировочных ионов типа $\varepsilon(\varepsilon', \varepsilon'')$, которые часто по массовому числу совпадают с другими ионами, а в спектре XIV, например, проявляются как индивидуальный ион с m/e 194.

Весьма характерным для определения R' является ион с m/e 111 (при $R' = CH_3$) и m/e 125 (при $R' = C_2H_5$).

В спектрах соединений с отличающимися от CH_3 радикалами R и R'' наблюдаются также пики ионов, имеющие массу $M-R$ (ε) и $M-R''$ (ε). В ряде случаев значения m/e этих ионов совпадают со значениями ионов a' и ε и в чистом виде проявляются лишь в масс-спектрах соединений I и V.

Независимо от величины радикалов R и R' в масс-спектрах соединений с $R'' = Et$, Pr и Bu присутствуют пики ионов с m/e 148, 162 и 176, соответственно. Учитывая структурные особенности изученных соединений можно предположить, что эти ионы имеют строение



Таким образом, закономерности фрагментации позволяют масс-спектрометрическим методом идентифицировать α -алкил- α -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусные эфиры. Действительно, по значению m/e иона ε можно определить величину заместителя R', а по значению m/e ионов ε и δ —природу заместителей R и R'' (рис.).

Спектры остальных изученных соединений в нормализованном виде приведены в табл. 1.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на хроматографе «Хром-2» с жидкой фазой—силиконом ХЕ-60 и ПЭГ-20000 при 100—120°. ИК спектры сняты на спектрометре UR-10, масс-спектры—на приборе МХ-1303 с прямым вводом вещества в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 40—45 эв и температуре напуска 60—65°.

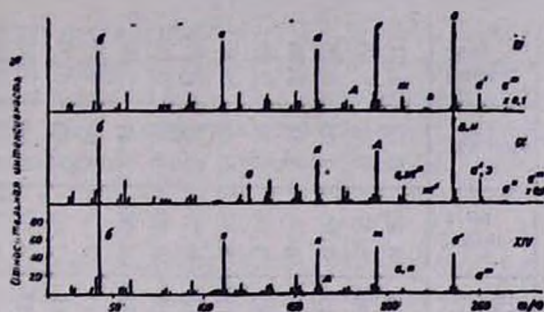


Рис.

Таблица 1

Таблица нормализованных масс-спектров

Соединения	М а с с - с п е к т р ы
I	236 (0,3), 222 (4), 210 (2), 208 (13), 194 (2), 166 (6), 165 (18), 164 (8), 151 (32), 150 (14), 149 (8), 137 (22), 136 (10), 120 (9), 111 (30), 108 (6), 107 (8), 106 (10), 95 (6), 93 (10), 91 (6), 81 (7), 80 (7), 79 (10), 77 (7), 68 (6), 67 (6), 66 (8), 59 (20), 56 (6), 55 (12), 53 (8), 43 (100), 41 (16), 39 (6), 29 (12), 28 (8), 27 (7)
III	264 (1), 250 (12), 237 (16), 236 (88), 222 (2), 208 (5), 194 (34), 193 (19), 192 (20), 178 (23), 177 (6), 176 (7), 174 (6), 164 (7), 162 (16), 152 (7), 151 (9), 150 (33), 148 (26), 136 (11), 135 (18), 134 (23), 133 (7), 121 (6), 120 (30), 112 (11), 111 (100), 107 (11), 106 (14), 97 (6), 95 (12), 94 (8), 93 (21), 92 (6), 91 (11), 83 (6), 81 (8), 67 (7), 59 (18), 57 (6), 55 (13), 44 (18), 43 (100), 42 (7), 41 (18)
V	278 (0,5), 264 (10), 251 (14), 250 (78), 236 (1), 222 (5), 209 (6), 208 (28), 207 (9), 206 (15), 192 (15), 176 (8), 164 (6), 162 (13), 152 (10), 151 (7), 150 (26), 149 (12), 148 (24), 120 (10), 112 (11), 111 (100), 97 (8), 95 (9), 93 (14), 83 (8), 81 (8), 79 (8), 71 (6), 69 (6), 67 (6), 59 (12), 57 (11), 56 (16), 44 (6), 43 (86), 42 (6), 41 (12)
VI	250 (0,7), 236 (3), 223 (6), 222 (15), 210 (9), 209 (14), 208 (100), 206 (9), 194 (6), 178 (8), 166 (12), 165 (10), 164 (8), 151 (12), 150 (10), 149 (9), 136 (6), 134 (6), 125 (16), 107 (6), 106 (8), 97 (8), 79 (6), 59 (8), 57 (34), 55 (11), 43 (72)
X	292 (10), 278 (3), 264 (17), 252 (6), 251 (12), 250 (66), 249 (6), 236 (2), 222 (3), 221 (8), 208 (13), 206 (12), 194 (4), 192 (14), 181 (6), 176 (6), 162 (10), 150 (13), 149 (14), 148 (16), 136 (5), 134 (8), 125 (20), 121 (5), 120 (10), 111 (6), 108 (6), 107 (15), 106 (8), 97 (10), 95 (7), 93 (8), 91 (6), 81 (7), 79 (10), 76 (8), 73 (15), 69 (6), 67 (7), 59 (9), 57 (44), 55 (20), 53 (7), 43 (100), 42 (22), 29 (14), 28 (9), 27 (9)

* В скобках за массовым числом приведены интенсивности в процентах.

Эфиры α -метил- α -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусной кислоты (I, VI, XI). К смеси 0,01 моля эфира 2,2-диалкилтетрагидропи-

Таблица 2

Эфиры α -алкил- α -(2,2-диалкил- $\Delta^{3,4(4,5)}$ -дигидропирен-4)циануксусной кислоты

Соединение	R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		C, %		N, %	
								найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	68	135—140/6	1,4699	1,0573	65,36	65,83	7,96	8,02	5,78	5,91
II	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	66	154—158/8	1,4721	1,0429	67,04	66,93	8,96	8,37	6,37	5,56
III	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₃ H ₇	66	129—130/3	1,4702	1,0210	69,00	67,92	8,89	8,66	5,90	5,28
IV	C ₂ H ₅	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	66	118—120/2	1,4722	1,0191	68,88	67,92	8,75	8,66	5,81	5,28
V	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₄ H ₉	67	136—137/3	1,4718	1,0389	68,61	68,81	8,85	8,96	5,73	5,02
VI	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	67	142—143/4	1,4741	1,0802	66,21	66,93	8,19	8,37	5,45	5,56
VII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	68	140—142/4	1,4750	1,0462	68,04	67,92	9,15	8,66	5,48	5,28
VIII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	67	150—152/5	1,4758	1,0234	68,40	68,81	8,50	8,96	5,42	5,02
IX	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	изо-C ₃ H ₇	65	125—129/2,5	1,4751	1,0399	69,47	68,81	9,20	8,96	5,41	5,02
X	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	65	133—135/2,5	1,4732	1,0094	71,40	69,62	8,95	9,21	4,07	4,77
XI	CH ₃	CH ₃	CH ₃	68	114—116/2,5	1,4688	1,0635	65,48	64,57	8,01	7,62	6,60	6,26
XII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	68	119—120/3,5	1,4598	1,0449	65,77	65,83	8,02	8,02	6,00	5,91
XIII	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	67	130—132/3	1,4725	1,0422	66,48	66,93	9,81	8,37	6,01	5,56
XIV	CH ₃	CH ₃	изо-C ₃ H ₇	67	115—118/2	1,4719	1,0353	66,19	66,93	8,21	8,37	5,47	5,56
XV	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	67	118—120/2,5	1,4738	0,9809	68,56	67,92	8,75	8,66	5,01	5,28

ранилиден-4-циануксусной кислоты и 1,3 г (0,01 моля) диметилсульфата при -3° прибавляют в течение 10 мин. метилат натрия, приготовленный из 0,25 г натрия и 3,5 мл абс. метилового спирта. Смесь нагревают при $60-65^\circ$ 15 час., отгоняют метанол, остаток обрабатывают ледяной водой, маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. После сушки и отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Эфиры α -алкил- α -(2,2-диалкилдигидропирен-1'-ил)циануксусной кислоты (II—V, VII—X и XII—XV). Смесь 0,01 моля эфира I и 0,015 моля алкилгалогенида нагревают до 30° и при этой температуре приливают в течение 10 мин. метилат натрия, приготовленный из 0,25 г натрия и 3 мл абс. метилового спирта. Смесь нагревают при $55-60^\circ$ 5 час. Метанол отгоняют, к остатку прибавляют 5 мл воды и 0,01 моля серной кислоты, перемешивают 30 мин. и экстрагируют бензолом. Бензольный слой промывают 5% водным раствором серной кислоты, затем 20% раствором бисульфита натрия и вновь водой. Бензол отгоняют, остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

α -ԱԼԿԻԼ- α -(2,2-ԴԻԱԼԿԻԼԴԻԴՐՈՊԻՐԵՆ-1'-ԻԼ) ՑԻԱՆՔԱՑԱԽԱԹՔՎԻ
ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ռ. Մ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Ս. Ա. ԲԱՐԱՄՅԱՆ և Կ. Ա. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

2,2-Դիալկիլտետրահիդրոպիրանիլիդեն-4-ցիանքացախաթթվի էսթերների ալկիլմաժր սինթեզվել են α -ալկիլ- α -(2,2-դիալկիլդիդրոպիրեն-1'-իլ) ցիանքացախաթթվի էսթերները: Կատարված է այդ էսթերների մասս-սպեկտրոսկոպիական ուսումնասիրությունը:

SYNTHESIS AND MASS-SPECTROMETRIC STUDIES OF α -ALKYL- α -(2,2-DIALKYLDIHYDROPYREN-1'-YL)CYANOACETATES

S. H. VARTANIAN, R. M. KHACHATRIAN, R. T. GRIGORIAN,
S. A. KARAMIAN and K. A. TATEVOSSIAN

α -Alkyl- α -(2,2-dialkyldihydropyren-1'-yl)cyanoacetates have been obtained by the alkylation of (2,2-dialkyltetrahydropyranylidene-4) cyanoacetates.

The structure of the alkylation products has been confirmed by mass-spectrometric analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. C. Cope, E. M. Hancock, J. Am. Chem. Soc., 60, 2644 (1938); G. A. R. Ron, E. A. Speight, J. Am. Chem. Soc., 48, 2727 (1926); L. Seeliger, F. Massel, Ber., 48, 248 (1915); A. C. Cope, W. H. Hartung, E. M. Hancock, F. S. Grossly, J. Am. Chem. Soc., 62, 314 (1940).
2. L. G. Lupp, G. A. R. Ron, E. H. Jockton, J. Chem. Soc., 1928, 1642.
3. W. H. Wallingford, D. M. Lones, A. H. Homeyer, J. Am. Chem. Soc., 64, 576 (1942); E. C. Horning, A. F. Finelly, J. Am. Chem. Soc., 71, 3204 (1949).
4. R. Smakman, Th. J. De Voss, Org. Mass. Spectra, 1, 403 (1968).
5. R. Blemann, Mass Spectrometry McGraw-Hill, New York, 1962, p. 16.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК. 678.029.5 : 675

ОБРАЗОВАНИЕ ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРОВ КОЖИ

Р. Г. ГРИГОРЯН

Научно-производственное объединение
Министерства местной промышленности, Ереван

Поступило 28 V 1975

С целью получения привитых полимеров кожи полуфабрикатную кожу или голевой порошок после хромирования помещали в 2,5% водную эмульсию 2,3-дихлорбутадиена (ДХБ) или хлоропрена, содержащую 0,05% ронгалита (% от общего раствора) [1].

Для выяснения механизма привитой полимеризации определяли реакционную способность функциональных групп коллагена (Кг), а также качественное и количественное участие их в образовании привитых цепей.

За ходом реакции следили по данным ИК спектра. В спектре этих продуктов наблюдается широкая полоса в области 1727 см^{-1} , относящаяся к сложноэфирной связи.

Отсутствие этой частоты в спектре непривитой кожи служит доказательством образования сложноэфирной связи (прививки) между карбоксильными группами коллагена и синтетического полимера. Однако частота в области 1700 см^{-1} (карбоксильная группа), по-видимому, перекрывается частотой 1727 см^{-1} , которая проявляется в виде широкой полосы, следовательно, не все карбоксильные группы участвуют в образовании привитого полимера. Некоторые изменения наблюдаются в области $3200\text{—}3250\text{ см}^{-1}$, относящейся к NH_2 группе, что свидетельствует о частичном участии аминных групп в реакции привитой полимеризации.

Для количественной характеристики участия аминных групп в привитой полимеризации проводили ацилирование свободных аминных групп уксусным ангидридом при комнатной температуре [2].

С целью установления количества привитого полимера (ДХБ), образовавшегося с участием NH_2 групп в параллельных опытах, сначала ацетилировали аминные группы, затем проводили привитую полимеризацию.

зацию. Количество NH_2 групп, участвующих в привитой полимеризации, определяли калориметрическим методом [3].

Как видно из полученных данных (рис.), с увеличением температуры до 35° и продолжительности прививки количество аминных групп, участвующих в реакции привитой полимеризации, увеличивается. Однако максимальное количество реакционноспособных аминных групп не превышает 10—12%. Дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному изменению активности аминных групп.

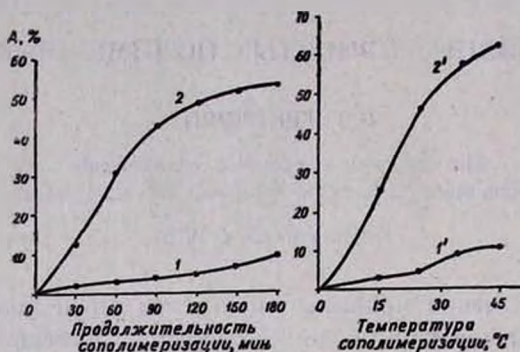


Рис. Количество привитого полимера, связанного с аминами и карбоксильными группами. А — количество привитого ДХБ, связанного с активными группами Кг, %/. 1, 1' — количество привитого ДХБ, связанного с аминными группами Кг; 2, 2' — количество привитого ДХБ, связанного с карбоксильными группами Кг.

В принятых нами оптимальных условиях прививки (продолжительность 60 мин, температура 20°) количество привитого ДХБ, связанного с аминными группами Кг, составляет 3—3,5%.

Содержание карбоксильных групп определяли измерением электропроводности привитого и непривитого Кг, растворенного в 10% NaOH [4].

С целью определения количества привитого ДХБ, связанного с карбоксильными группами Кг, проводили также гидролиз в условиях, исключающих деструкцию макромолекул Кг (6 н HCl , 24 час., 110°) [5]. После полного гидролиза привитую цепь выделяли, нейтрализовали водой и сушили до постоянного веса.

Данные, полученные путем определения электропроводности растворов и гидролиза коллагена, приводятся на рисунке (кр. 2,2'), из которого видно, что в оптимальных условиях прививки количество привитого ДХБ или хлоропрена, связанных с карбоксильными группами Кг, составляет 32%, а с аминными—3—3,5%, следовательно остальное количество (64,5—65%) привитого ДХБ связано с основной цепью коллагена.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Григорян, А. А. Степанян, Арм. хим. ж., 28, 576 (1975).
2. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса, Изд. «Мир», т. 1, М., 1967, стр. 338.
3. A. W. Thomas, S. Forster, J. Am. Chem. Soc., 48, 489 (1926).
4. А. Я. Шаталов, И. К. Маршаков, Практикум по физической химии, Изд. «Высшая школа», М. 1968, стр. 10.
5. Г. Райх, Коллаген, Изд. «Легкая индустрия», М., 1969, стр. 43.

ЦИКЛИЗАЦИЯ ЭФИРОВ АЛЛИЛКАРБИНОЛОВ И СПИРТОВ АЦЕТОНИТРИЛОМ В 5,6-ДИГИДРО-1,3-ОКСАЗИНЫ

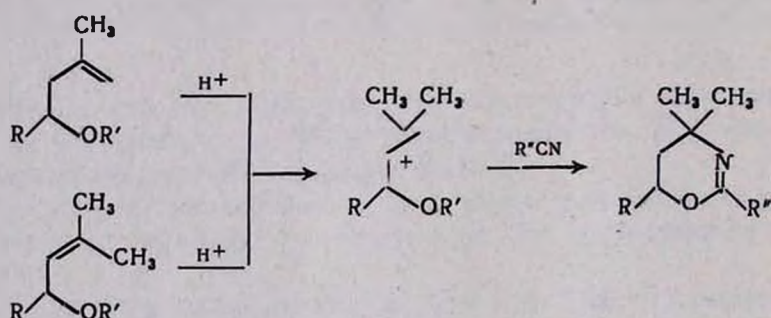
А. А. ГЕВОРКЯН и Г. Г. ТОКМАДЖЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XI 1977

Рециклизация 1,3-диоксанов и родственные ей реакции получения 1,3-оксазинов из диолов и метилликарбинолов [1] представляются идущими через третичные карбокатионы, содержащие в γ -положении различные кислородные функции.

Исходя из этого можно было ожидать, что эфиры аллилкарбинолов и спиртов, образующие при протонировании третичные γ -алкоксикарбокатионы, также должны приводить к 1,3-оксазилам.



Нами установлено, что, действительно, указанные эфиры легко реагируют с ацетонитрилом с образованием 5,6-дигидро-1,3-оксазинов. Строение полученных продуктов доказано данными ИК спектроскопии и сравнением их физико-химических констант с известными образцами. Кроме того, показано, что по ГЖХ они идентичны с соединениями, полученными встречно, исходя из соответствующих спиртов, гликолей или диоксанов и ацетонитрила [1].

Описываемая схема получения производных 1,3-оксазинов выгодно отличается от всех известных: многие из эфиров аллиловых спиртов и эфиров аллилкарбинолов легко синтезируются на основе доступных соединений— α -хлорэфиров, изопрена и изобутилена [2].

Экспериментальная часть

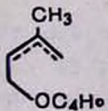
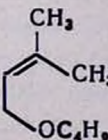
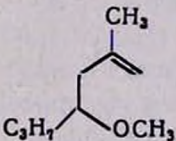
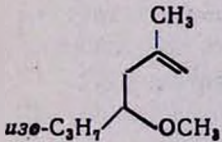
Идентичность и индивидуальность полученных продуктов определяли на хроматографе «Хром-4» с катарометром. Колонка 2 м с 5—7% апиезона-Л или -М на хроматоне при 120—150°, скорость газа-носителя (гелий) 60 мл/мин. ИК спектры сняты на приборе UR-20.

Производные 2,4,4-триметил-5,6-дигидро-1,3-оксазина. К 10 мл 96% серной кислоты при перемешивании и 4—6° прикапывали 0,1 моля ацетонитрила. Затем при 7—9° прикапывали 0,1 моля эфира аллилового спирта (или эфира аллилкарбинола, или их смеси). Реакционную смесь выливали на 100 г измельченного льда, обрабатывали 40% раствором едкого натра до щелочной реакции. Выделившееся органическое масло отделяли, экстрагировали эфиром и сушили над поташом. После отгонки эфира остаток разгоняли в вакууме.

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

Таблица

2,2,4-Триметил-5,6-дигидро-1,3-оксазины, получаемые из эфиров аллилкарбинолов и аллиловых спиртов и ацетонитрила

Исходный эфир	Выход оксазина, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %		N, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
	36	44—46/20	1,4440	1,0105	66,00	66,14	10,25	10,23	11,05	11,02
	40	40—42/17	1,4450	1,0111	66,20	66,14	10,25	10,23	11,00	11,02
	31	76—78/10	1,4415	0,8633	70,80	71,00	11,24	11,24	8,05	8,28
	32	67—69/10	1,4420	0,8923	71,25	71,00	11,20	11,24	8,25	8,28

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, Л. А. Саакян, Арм. хим. ж., 30, 748 (1977).
2. Ш. Мамедов, ЖОХ, 27, 1499 (1957); Б. А. Арбузов, О. Н. Нуретдинова, Изв. АН СССР, 1963, 2137; А. Н. Пудовик, Н. Алтунина, ЖОХ, 26, 1635 (1956); С. А. Вартанян, А. А. Геворкян, Изв. АН Арм. ССР, сер. хим. 14, 133 (1961).

УДК 541.486+546.97+547.7/8

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ (III) С БУТЕНОЛИДАМИ

С. Н. САРКИСЯН, А. А. АВЕТИСЯН и Л. И. САГРАДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 15 VII 1977

Способность родия (III) к комплексообразованию широко известна [1—3]. В ряде работ отмечена возможность координации Rh (III) с лигандами через атомы фосфора [4], серы, азота и кислорода [5]. Интересно было проследить за способностью родия образовывать комплексы с бутенолидами.

При выборе оптимальных условий получения комплексных соединений родия (III) с бутенолидами было установлено, что реакции $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ с бутенолидами I и II с заметной скоростью протекают лишь при нагревании и в присутствии хлорида калия.

Экспериментальная часть

Исходные вещества: α -карбэтокси- β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -(I) и α -циано- β,γ,γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -(II) бутенолиды получались по методу [6] и [7]: хлористый родий—реактивный с содержанием родия 35,91%.

Синтез. $[Rh(C_{11}H_{16}O_4)_6]Cl_3 \cdot H_2O$ (III). К 0,31 г (0,001 моля) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ в 30 мл воды добавляли 0,17 г KCl и 0,20 г (0,001 моля) бутенолида (I). Смесь нагревали до полного растворения лиганда, а затем кипятили 2,5 часа с обратным холодильником. Раствор упаривали на водяной бане до небольшого объема, оставляли на воздухе для кристаллизации, через несколько часов выпадали серые игольчатые кристаллы, которые отфильтровывали, промывали последовательно водой, спиртом и эфиром и сушили сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 125° до постоянного веса. Выход 45%, т. пл. 195—197°.

Вещество не растворяется в воде, спирте, бензоле, ацетоне, гексане, гептане, четыреххлористом углероде, не разлагается под действием минеральных кислот.

Из фильтрата спиртом высажено вещество бордового цвета, хорошо растворимое в воде, не растворимое в органических растворителях. По данным химического анализа, соединение отвечает составу K_3RhCl_6 .

Синтез $[Rh(C_8H_9O_2N)_6]Cl_3 \cdot H_2O$ (IV). К 0,75 г (0,0028 моля) $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ в 60 мл воды прибавляли 0,35 г KCl и 0,45 г (0,003 моля) бутенолида (II). Смесь нагревали. После нескольких минут кипения темно-бордовый раствор приобрел оранжевый оттенок. Раствор упаривали на водяной бане до небольшого объема, оставляли на воздухе для кристаллизации. Через несколько часов из раствора выпадали кремовые кристаллы. Выход 52% в пересчете на взятый бутенолид. Вещество не растворяется в воде и органических растворителях.

Из фильтрата вышеописанным способом высажены и идентифицированы кристаллы K_3RhCl_6 (табл. 1).

Обсуждение результатов

Полученные комплексы (III) и (IV) устойчивы к нагреванию до 250—280°. При температуре выше 160° оба комплекса теряют кристаллизационную воду.

Таблица 1

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %					Вычислено, %				
		H	C	Cl	H ₂ O	N	H	C	Cl	H ₂ O	N
III	195—197	7,07 6,98	51,93 52,60	6,81 7,05	1,50 1,93		6,16	53,06	7,13	1,20	
IV	114—115	5,21 5,08	51,60 49,92	9,02 9,00	2,16 1,88	7,08 7,85	4,94	50,81	9,30	1,68	7,41

Таблица 2

Соединение	Поглощение, ν , см ⁻¹				
	C=O лактона	C=O сложного эфира	двойная связь	C≡N	прочие частоты
I	1760	1640			
III	1745	1620			590, 625 1190, 1100, 1270
II	1790		1670—1650	2235—2240	
IV	1735		1670	2120	560, 600, 680 1060, 1290, 1610

В табл. 2 приведены волновые числа основных максимумов полос поглощения полученных соединений и исходных лигандов. ИК спектры поглощения получены на спектрофотометре UR-20.

Как видно из табл. 2 в результате комплексообразования имеются определенные изменения в области валентных колебаний обеих карбонильных групп бутенолида. Они понижены по сравнению с частотой поглощения карбонильных групп некоординированного бутенолида, последнее указывает на координацию центрального атома с лигандом че-

рез атомы кислорода [8,9]. Полосы поглощения в области 590 и 625 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям связи родий—кислород.

В ИК спектре комплекса (IV) наблюдается изменение в области полос поглощения, относящихся к $\nu_{\text{C=O}}$ лактоного кольца. Одновременно понижение $\nu_{\text{C=N}}$ в исходном лиганде может служить указанием на координацию лиганда II в комплексе как через нитрильную группу, так и через карбонильную группу. Судя по спектральным данным, двойная связь бутенолида не участвует в комплексообразовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев, А. Г. Майорова, ЖНХ, 5, 1077 (1960).
2. F. P. Dwyer, P. S. Nyholm, J. Prac. Roy. Soc., 1948, 79.
3. С. Н. Саркисян, А. Д. Троицкая, Тр. КХТИ, 34, 53 (1965).
4. С. Н. Саркисян, А. Д. Троицкая, Р. Р. Шагидуллин, Тр. КХТИ, 34, 42 (1965).
5. И. Б. Барановский, М. А. Голубничая, Г. Я. Мазо, В. И. Нефедов, Я. В. Салынь, Р. Н. Щелоков, ЖНХ, 21, 1085 (1976).
6. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. Е. Татевосян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
7. А. А. Аветисян, Ц. М. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
8. Л. А. Казыцина, Н. Б. Куплетская, Применение УФ. ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии, Изд. МГУ, М., 1968.
9. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Изд. «Мир», М., 1965.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (II) С БУТЕНОЛИДАМИ

С. Н. САРКИСЯН, А. А. АВЕТИСЯН, Л. И. САГРАДЯН и А. Д. ТРОИЦКАЯ

Ереванский политехнический институт

Поступило 15 VII 1977

В литературе данные о комплексных соединениях с бутенолидами отсутствуют.

При взаимодействии водных растворов хлорида и сульфата марганца с α -ацето- β , γ , γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидом $C_9H_{12}O_3$ [1] и хлорида марганца с α -циано- β , γ , γ -триметил- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -бутенолидом $C_8H_9O_2N$ [2] нами выделены комплексы:

$Mn(C_9H_{12}O_3)_6Cl_2 \cdot 2H_2O$, $Mn(C_9H_{12}O_3)_6SO_4 \cdot H_2O$ и $Mn(C_8H_9O_2N)_6Cl_2 \cdot H_2O$

Экспериментальная часть

$Mn(C_9H_{12}O_3)_6Cl_2 \cdot 2H_2O$ (I). К раствору 0,5 г (0,0025 моля) $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 15 мл воды прибавляли 0,8 г (0,005 моля) бутенолида $C_9H_{12}O_3$. Смесь слегка нагревали до полного расплавления лиганда (т. пл. 52°), затем продолжали нагревать еще 4—5 мин. до помутнения раствора. Раствор фильтровали, переносили в кристаллизатор, охлаждаемый льдом. Охлажденный раствор превращался в густую белую массу, которую отфильтровывали, промывали несколько раз холодной водой и спиртом и сушили на воздухе.

$Mn(C_9H_{12}O_3)_6SO_4 \cdot H_2O$ (II) получен аналогично предыдущему.

$Mn(C_8H_9O_2N)_6Cl_2 \cdot H_2O$ (III)—розовые кристаллы, получены аналогично соединению I (табл. 1).

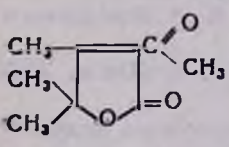
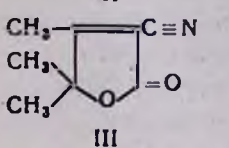
Таблица 1

Соединение	Т. пл., °С	Найденно, %							Вычислено, %						
		N	Mn	H	C	Cl	S	H ₂ O	N	Mn	H	C	Cl	S	H ₂ O
I	59		5,21	5,83	56,11	7,00		3,74		4,71	6,15	55,38	6,07		3,08
			5,03	6,38	55,97	6,81		3,84							
II	68		4,97	6,73	55,32		3,4	1,90		4,67	6,12	55,05		2,72	1,53
			5,23	6,85	55,83		3,27	1,78							
III	80	7,85	5,91		54,13	6,97		2,08		5,24		54,86	6,70		1,71
		7,45	6,15		55,22	7,33		2,30	8,0						

Все полученные комплексы хорошо растворяются в воде и органических растворителях.

Волновые числа максимумов полос поглощения лигандов и соединений получены на спектрофотометре UR-20 (табл. 2).

Таблица 2

Лиганды и полученные комплексы	П о г л о щ е н и е, ν , см^{-1}				
	C=O лактона	C=O кетона	C=C	C $\equiv$ N	прочие частоты
 I	1785—1790	1715	1650		
II	1745	1690	1620—1625		565, 1190, 1240 1290, 1330
 III	1745	1680	1620—1640		
	1790		1670 1615—1620	2235 2215	480, 530, 1050, 1075, 1210

Обсуждение результатов

Вопрос о способе координации лигандов мы попытались решить путем анализа спектров поглощения некоординированных бутенолидов и комплексных соединений, а также литературных данных [3—6] о ИК спектрах аналогичных соединений с учетом обычных интервалов характеристических частот. Действительно, частоты колебаний C=O лактона, C=O кетонной группировки и C=C двойной связи лактонного кольца, найденные в спектрах поглощения комплексов I, II понижены по сравнению с соответствующими частотами в некоординированных лигандах. Наибольшее смещение полос поглощения наблюдается у C=O лактонного кольца, ведущее к перераспределению электронной плотности в этой связи, что может служить указанием на комплексообразование и координацию бутенолида $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ в соединениях I, II через атомы кислорода карбонильной группы. Полосы поглощения в области 565 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям $\nu_{\text{Mn}-\text{O}}$.

Для соединения III наибольшее понижение частоты на 50 см^{-1} наблюдается в области двойной связи. Частота валентного колебания группы C $\equiv$ N понижена на 15 см^{-1} по сравнению с частотой некоординированного циано-бутенолида. Полосы поглощения с максимумом 480 и 530 см^{-1} можно отнести к $\nu_{\text{Mn}-\text{N}}$. Основной причиной понижения частот валентных колебаний $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ является перераспределение электронной плотности (оттягивание ее от атомов кислорода и азота)

в силу координации лигандов с центральным атомом. В комплексах марганца (I, II, III) бутенолиды α_1 и α_2 выступают в роли монодентантных лигандов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. Е. Татевосян, С. Г. Мацюян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Т. Мацюян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
3. Ю. Я. Харитонов, Р. И. Мачхошвили, П. В. Гогоришвили, М. В. Каркарашвили, ЖНХ, 17, 1059 (1972).
4. О. Х. Шамилишвили, Р. И. Мачхошвили, Ю. Я. Харитонов, Т. Г. Джигладзе, ЖНХ, 20, 3003 (1975).
5. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Изд. «Мир», М., 1964.
6. Л. А. Казичина, М. Б. Куплетская, Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии, Изд. МГУ, М., 1968.

Образование указанных продуктов в этом случае объясняется, по-видимому, повышением электрофильной активности лактонного карбонила в результате координации изопропилата алюминия с кетонной кар-

бонильной группой, приводящей к раскрытию цикла в результате сольволиза. Строение кетозефира IV установлено данными ИК спектров, щелочным гидролизом в янтарную кислоту и кислотным—в левулиновую кислоту



Экспериментальная часть

Исходные 2-алкил-2-(β-карбметоксиэтил)-3-оксобутанолиды получены по ранее разработанной методике [3]. 3-Ацетил-3-карбэтоксид-бутанолид получен по [4].

В ИК спектрах II найдены четкие полосы поглощения, ν , см^{-1} : C=O (пятичл. лактон) 1770, C=O (шестичл. лактон) 1735, C—O—C 1250. Кроме того, дилактон II титруется при нагревании 0,1 *н* раствором щелочи. В ИК спектрах IV найдены интенсивные полосы поглощения, ν , см^{-1} : C=O (кетон) 1710, C=O (эф.) 1740, C—O—C 1240, 1250.

Дилактон 2-бутил(α,β-диоксипропил)пентандикарбоновой кислоты получен восстановлением 2-бутил-2-(β-карбметоксиэтил)-3-оксобутанолида изопропилатом алюминия по [1] с выходом 61,3%, т. кип. 152—154°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4917, d_4^{20} 1,1900, M_{rD} 51,62, выч. 51,90. Найдено %: C 62,32; H 7,50. $C_{11}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 62,26; H 7,57.

Аналогично получен дилактон 2-изоамил-2-(α,β-диоксипропил)пентандикарбоновой кислоты с выходом 65,2%, т. кип. 168—169°/1 мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 1,1710, M_{rD} 56,17, выч. 56,52. Найдено %: C 63,67; H 8,00. $C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,71; H 7,99.

Изопропиловый эфир 3-карбэтокси-4-оксопентановой кислоты (IV) получен взаимодействием лактона III с изопропилатом алюминия в условиях восстановления I с применением 0,5 или 0,25М раствора. Выход 82,2%, т. кип. 96°/1 мм, n_D^{20} 1,4320, d_4^{20} 1,0630, M_{rD} 56,12, выч. 56,32. Найдено %: C 57,22; H 7,85. $C_{11}H_{18}O_5$. Вычислено %: C 57,39; H 7,82.

Щелочным гидролизом IV 50% водным раствором едкого кали получена янтарная кислота. Выход 62,6%, т. пл. 185°. Смешанная проба с заведомым образцом не дает депрессии температур плавления [5].

Кипячением 23 г (0,1 моля) IV и 100 мл соляной кислоты (1:1) в течение 4 час., удалением воды и кислоты в вакууме и перегонкой получена левулиновая кислота. Выход 10,5 г (90%), т. кип. 95—96°/2 мм, n_D^{20} 1,4430 [6].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. С. Арутюнян, О. А. Саркисян, Ш. А. Казарян, М. Г. Залинч, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 856 (1970).
2. М. Г. Залинч, Ш. А. Казарян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 1778 (1970).
3. М. Г. Залинч, В. С. Арутюнян, С. Б. Погосян, Р. К. Шахатуни, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 764 (1972).
4. В. Б. Писков, ЖОХ, 30, 1930 (1960).
5. Справочник химика, Изд. «Химия», М., т. 2, 1964, стр. 1150.
6. Там же, стр. 1061.