

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Основан в 1947 г.
Выходит 12 раз в год

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Ռադանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Իճեհյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Կ. Պիրենյան,
Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Գեորգիան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24ր, հեռ. 56-08-31

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

Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմբա

Արսեմեա Ա. Դ., Մանրաշյան Ա. Հ. — Ահաբիզ կենսաբանները էթիլենի գազաֆոզ օքսիդացման սեպիցիայում 643

Սարուխանյան Է. Ռ., Բեյլիբյան Ն. Մ. — ԵՊՌ եղանակով բենզոիլպերօքսիդ-դի-մեթիլանիլին սեպիցիայի ուսումնասիրությունը բենզոլ-պիրիդին և բեն-զոլ-հեքսան բինար խառնուրդներում 648

Բեյլյակովա Լ. Դ., Կալպախյան Ա. Մ. — Քսենոնի ցածրջերմաստիճանային ազ-տորրցիայի միջոցով կորալի քլորիդների մակերեսի սնկամասնությունը 653

Օրգանական բիմբա

Ղափլյանյան Է. Ս., Այվազյան Է. Մ., Մկրյան Գ. Գ., Թաղևոսյան Ն. Յ., Մկրյան Գ. Մ. — Հեազոտություններ չհազեցած միացությունների բնագավա-ռում IV. 1,4-Դիքլոր-2-մեթիլ-2-բուտենի ցածրջերմաստիճանային ջու-րացման արդյունքները և նրանց հիման վրա իզոպրենի ածանցյալների ստացումը 660

Ավետիսյան Ա. Ա., Նազարյան Ռ. Հ., Դանդյան Մ. Ց. — Ուսումնասիրություններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում XXXVII. Տեղակալված շ-լակտոն-ների սինթեզը երբորգային α -կետոսպիրանների և աղակալված ացետազո-ցախաթթվի էթիլէսթրների կոնզինսմադ 665

Թորգոմյան Ա. Մ., Հովակիմյան Մ. Ժ., Իճեհյան Մ. Հ. — 1-Ալիլօքսի-2-բրոմէթիլ կամ 1-ալիլօքսիէթիլ խումբ պարունակող ֆոսֆոնիլումային աղերի և ջրի փոխազդեցությունը 669

Ոսկանյան Մ. Գ., Խուրդյան Գ. Գ., Չոբանյան Ժ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Ձհազե-ցած միացությունների սեպիցիաներ: LIII. Պրոպարգիլային և ալինային սիպի հալոգենիդների կառավարիկ վերականգնումը միարժեք պղնձի աղե-րով և նրա առանձնահատկությունները 675

Խրիմյան Ա. Պ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ձհազեցած միացությունների սեպիցիաներ: LVI. Մի քանի մանո- և դիքլորացետալինային ածխաջրածինների վերա-կանգնումը ցինկ-պղնձ զուլյով 682

Աղեկյան Ա. Ա., Պիրջանով Լ. Շ., Մարգարյան Է. Ա. — Աբելյակիլումինների ածան-ցյալներ: XIV. Մի քանի արիլիկիլումինների սինթեզ 689

Պետրոսյան Վ. Ա., Գաբրիելյան Հ. Ա., Ռոզովից Զ. Ա. — Ալքիլոնիթրիլի և իզո-պրենի մանրաթել առաջացնող համապոլիմերների ստացումը 694

Կարճ հաղորդումներ

Արսեմեա Ս Դ., Մանրաշյան Ա. Հ. — Պերօքսիդային ազդիակների հայտնաբե-րումը օլեֆինների թերմիկ օքսիդացման սեպիցիաներում 700

Խանամիրյան Լ. Ա., Շահինյան Ա. Ա. — Էլեկտրոլիտի ազդեցությունը անիոնային ՄԱՆ-ից և ջրալույծ պոլիմերից բազկացած խառը ազդեցատների կա-ռույցի վրա 703

Շահնազարյան Գ. Մ., Նազարյան Մ. Վ. — Դիքլորբրոմմեթանի կոնզինսումը աջտանի հետ 708

Ղուկասյան Ա. Հ., Շահնազարյան Գ. Մ. — Դիֆենիլարեֆատրմեթիլպերբինոլի ցիկլոզեհիդրատացումը θ -արեֆատրմեթիլֆուլուրենի 711

Վարդանյան Ռ. Ս., Իսրայելյան Ռ. Գ. — α -Ֆենիլ- β , β -տեղակալված ալքիլոնիա-րիլների սինթեզի նոր եղանակ 713

Կոզորովիցկի Ա. Յա., Մանցենիկով Բ. Պ. — Կաթնաթթվի ստացման նոր եղանակ 715

Կոմեմյայենկո Լ. Բ., Գևորգյան Ս. Ս., Գևորգյան Մ. Ա. — Պոլիստերթանային կաու-չուկ CKV-8A-ի հիման վրա սուինձների ամբուլթյան հետազոտումը 717

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр,

Общая и физическая химия

<i>Арсентьев С. Д., Манташян А. А.</i> — Ведущие активные центры в реакции газофазного окисления этилена	643
<i>Саруханян Э. Р., Бейлерян Н. М.</i> — Реакции перекись бензоила-диметиланилин в бинарных растворителях бензол-пиридин и бензол-гексан методом ЭПР	648
<i>Белякова Л. Д., Каллакан А. М.</i> — Исследование степени неоднородности поверхности хлоридов кобальта по низкотемпературной адсорбции ксенона	653

Органическая химия

<i>Капланян Э. Е., Айвазян Э. М., Мкрян Г. Г., Татевосян Н. Ц., Мкрян Г. М.</i> — Исследования в области ненасыщенных соединений. IV. Продукты низкотемпературного хлорирования 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена и получение производных изопрена на их основе	660
<i>Аветисян А. А., Назарян Р. Г., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. XXXVII. Синтез замещенных γ -лактонов конденсацией третичных α -кетоспиртов с замещенными ацетоуксусными эфирами	665
<i>Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие фосфониевых солей с 1-алкокси-2-бромэтильной или 1-алкоксиэтильной группой с водой	669
<i>Восканян М. Г., Худоян Г. Г., Чобанян Ж. А., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LIII. О каталитическом восстановлении галогенидов пропаргильного и алденильного типов солями одновалентной меди	675
<i>Хримян А. П., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LVI. Восстановление некоторых моно- и дихлорпроизводных диацетиленового ряда цинк-медной парой	682
<i>Агекян А. А., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А.</i> — Производные арилалкиламинов. XIV. Синтез некоторых циклоалканзамещенных арилалкиламинов	689
<i>Петросян В. А., Габриелян Г. А., Роговик Э. А.</i> — Получение волокнообразующих сополимеров акрилонитрила и изопрена	694

Краткие сообщения

<i>Арсентьев С. Д., Манташян А. А.</i> — Обнаружение перекисных радикалов в реакциях термического окисления олефинов	700
<i>Ханамирян Л. А., Шагинян А. А.</i> — Влияние электролита на структуру смешанных агрегатов, состоящих из аминоактивного ПАВ и водорастворимого полимера	703
<i>Шахназарян Г. М., Назарян М. В.</i> — Конденсация дихлорбромметана с ацетоном	708
<i>Гукасян А. О., Шахназарян Г. М.</i> — Циклодегидратация дифенилтрифторметилкарбинола в 9-трифторметилфлуорен	711
<i>Вартанян Р. С., Израелян Р. Г.</i> — Новый способ синтеза α -фенил- β , β -замещенных акридонитрилов	713
<i>Козоровицкий А. Я., Мананников Б. П.</i> — Новый способ получения молочной кислоты	715
<i>Кожемяченко Л. И., Геворкян С. С., Геворкян М. А.</i> — К вопросу исследования адгезивов на основе уретанового каучука СКУ-8А	717

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Arsentyev S. D., Mantashlan A. H.</i> — Leading Active Centres in the Reaction of Gasphase Oxidation of Ethylene	643
<i>Saroukhanian E. R., Beylerian N. M.</i> — Investigation of the Benzoyl Peroxide-Dimethylaniline Reaction in Benzene-Pyridine and Benzene-Hexane Binary Mixtures by the ESR Method	648
<i>Belyakova L. D., Kalpakian A. M.</i> — Investigation of the Non-Uniformity of the CoCl_2 Surface by Low-temperature Adsorption of Xenon	653

Organic Chemistry

<i>Kaplanian E. Ye., Ayvazian A. M., Mkrtian G. G., Tatevosian N. Ts., Mkrtian G. M.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Compounds. IV. Low-temperature Chlorination Products of 1,4-Dichloro-2-methylbutene-2 and Preparation of Isoprene Derivatives on Their Basis	660
<i>Avetisyan A. A., Nazarian R. H., Danghlan M. T.</i> — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. XXXVII. Synthesis of Substituted γ -Lactones by Condensation of α -Keto Alcohols with Substituted Acetoacetic Esters	665
<i>Torgomian A. M., Hovakimian M. Zh., Injikian M. H.</i> — Interaction of Phosphonium Salts Containing 1-Alkoxy-2-bromoethyl and 1-Alkoxyethyl groups with Water	669
<i>Voskanyan M. G., Khudoyan G. G., Chobanian Zh. A., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LIII. The Catalytic Reduction of Propargylic and Allenic Halides with Cuprous Salts and Its Specificities	675
<i>Khrimian A. P., Badanian Sh. H.</i> — Reaction of Unsaturated Compounds. LVI. Reduction of Some Diacetylenic Mono and Dichlorides with a Zinc-Copper Couple	682
<i>Aghekian A. A., Pirjanov L. Sh., Markarian E. A.</i> — Arylalkylamine Derivatives. XIV. Synthesis of Some Arylalkylamines	689
<i>Petrosian V. A., Gabrielian H. A., Rogovin Z. A.</i> — Synthesis of Fibre-Forming Copolymers of Acrylonitrile and Isoprene	694

Short Communications

<i>Arsentyev S. D., Mantashlan A. H.</i> — Detection of Peroxide Radicals in the Thermal Oxidation Reactions of Olefins	700
<i>Khanamirian L. A., Shahinian A. A.</i> — The Influence of Electrolytes on the Structure of Mixed Aggregates Consisting of Anionic Sacs and Water Soluble Polymers	703
<i>Shahnazarian G. M., Nazarian M. V.</i> — Condensation of Mixed Haloforms with Acetone	708
<i>Ghukasian A. H., Shahnazarian G. M.</i> — Cyclodehydration of Diphenyltrifluoromethylcarbinol to 9-Trifluoromethylfluorene	711
<i>Vartanian R. S., Israellian R. G.</i> — A New Method of Synthesis of α -Phenyl- β,β -substituted Acrylonitriles	713
<i>Kozorovitsky A. Ya., Manannikov B. P.</i> — A New Method of Synthesis of Lactic Acid	715
<i>Kozhemyachenko L. I., Guevorkian S. S., Guevorkian M. A.</i> — Investigation of Adhesives Based on Urethane Rubber CKU-8A	717



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+542.943+547.313.2

ВЕДУЩИЕ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ В РЕАКЦИИ
ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1978

На примере термического окисления эквимольной этиленкислородной смеси изучено влияние параметров реакции на ведущие активные центры. Показано, что с повышением давления и температуры наряду с радикалами RO_2 возникают HO_2 , а также изменяется природа RO_2 .

Рис. 5, библиографические ссылки 6.

В реакции термического окисления двух простейших олефинов— этилена и пропилена, были обнаружены перекисные радикалы типа RO_2 [1]. Показано также, что изменение условий реакции приводит к изменению спектров ЭПР радикалов, вымороженных из реакции.

В настоящей работе была поставлена задача изучить природу активных центров в реакции окисления этилена при различных давлениях и температурах реагирующей смеси.

Реакция проводилась в цилиндрическом кварцевом реакторе ($d=7$ см, $l=20$ см), обработанном реакцией. Для обнаружения активных центров применялся метод вымораживания радикалов [2]. Отбор газов на вымораживание осуществлялся через узкую диафрагму. Для улучшения условий стабилизации радикалов к газовому потоку, поступающему на вымораживание, в качестве матрицы добавлялась CO_2 [2]. Во всех случаях изучалась одна и та же реакционная смесь состава $C_2H_4 : O_2 = 1 : 1$.

Прежде всего специальными опытами была выбрана диафрагма, не пропускающая радикалы HO_2 . Было также показано, что такая диафрагма начинает пропускать HO_2 лишь после обработки пересыщенным спиртовым раствором борной кислоты. Источником HO_2 в этих опытах служила реакция окисления водорода.

Спектры ЭПР радикалов, стабилизированных из реакции окисления этилена при различных температурах в реакторе с использованием диафрагмы, пропускающей радикалы HO_2 , представлены на рис. 1 (нижний ряд). Для сравнения на рис. 2 приводятся спектры радикалов

RO_2 , зарегистрированные в реакции окисления этана (по данным [3]), а также известные в литературе спектры радикалов CH_3O_2 [4] и HO_2 , воспроизведенные на нашем радиоспектрометре РЭ-1306. Сравнение этих спектров показывает, что радикалы, зафиксированные в реакции окисления этилена при 337° (рис. 1), представляют собой скорее всего смесь радикалов $C_2H_5O_2$ и CH_3O_2 . При этом нижнее расщепление спектра шириной примерно в 5 э, очевидно, вызвано радикалом CH_3O_2 , т. к. оно совпадает с шириной расщепления в спектре CH_3O_2 (рис. 26).

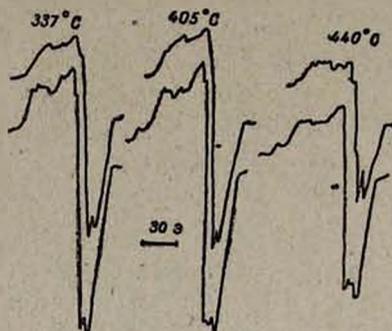


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления этилена при различных температурах и $P=250$ тор. Верхний ряд — спектры, полученные с диафрагмой, не пропускающей HO_2 ; нижний ряд — с диафрагмой, пропускающей HO_2 .

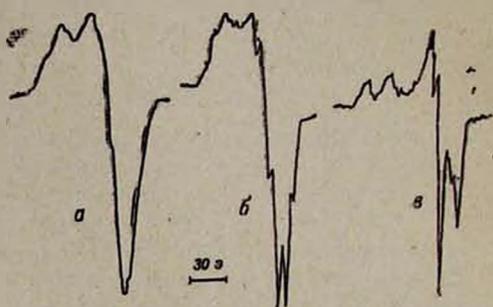


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов: а — вымороженных из реакции окисления этана (по данным [3]). б — CH_3O_2 ; в — HO_2 .

С повышением температуры в реакторе спектры радикалов изменяются. В частности происходит уширение нижнего расщепления и изменение структуры верхней части спектра. Это может быть связано с тем, что с повышением температуры в реакторе возникают радикалы HO_2 . Действительно, опыты с диафрагмой, не пропускающей радикалы HO_2 , показали, что вид спектров ЭПР радикалов, вымороженных при тех же условиях из реакции окисления этилена, иной (рис. 1, верхний ряд). Лишь спектр радикалов, зарегистрированный при 337° , остался прежним. Это, несомненно, говорит о том, что при 337° и 250 тор в реакции окисления этилена радикалы HO_2 не образуются. Наши измерения показали, что концентрация радикалов RO_2 в зоне реакции достигает 10^{12} *част/см³*. Кроме того, можно видеть, что с ростом температуры меняется также природа радикалов RO_2 (рис. 1, верхний ряд). Например, при 440° зарегистрированный спектр ЭПР радикалов, отобранных из зоны реакции с помощью диафрагмы, не пропускающей HO_2 , больше всего похож на спектр радикалов CH_3O_2 .

Таким образом, в исследованном интервале температур с повышением температуры наряду с радикалами RO_2 образуются и радикалы HO_2 . Повышение температуры приводит также к изменению природы радикалов RO_2 .

В качестве иллюстрации того, как происходит уширение расщеплений спектра ЭПР перекисных радикалов RO_2 , если наряду с ними образуются радикалы HO_2 , приведем результаты следующих опытов. Из реакции окисления этилена при $P=55 \text{ тор}$ и $T=530^\circ$ были выморожены радикалы, спектр которых идентичен спектру ЭПР радикала CH_3O_2 (рис. 26). Затем на замороженные радикалы CH_3O_2 из реакции медленного окисления водорода намораживались радикалы HO_2 . Последовательность изменения спектров при увеличении доли HO_2 в сумме радикалов приведена на рис. 3. Как видим, полученные спектры похожи на спектры, представленные на рис. 1.



Рис. 3. Влияние доли радикалов HO_2 на вид суммарного спектра ЭПР.

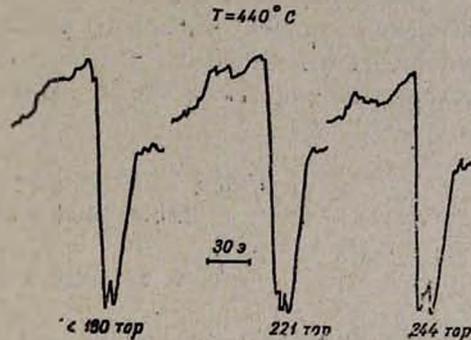
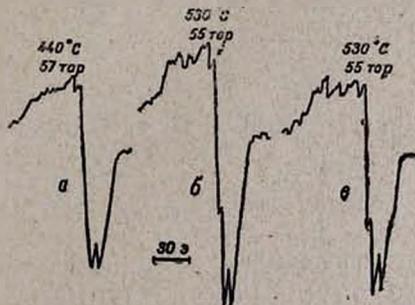


Рис. 4. Влияние общего давления исходной смеси на природу активного центра.

Влияние общего давления смеси изучалось при 337 и 440° . В этих опытах использовалась диафрагма, пропускающая радикалы HO_2 . Результаты, полученные при 440° , представлены на рис. 4. При давлениях 180 тор и ниже записывается один и тот же спектр RO_2 . При повышении давления (221 и 244 тор) наблюдается изменение спектра. Как было показано ранее (рис. 3), такое изменение связано с появлением радикалов HO_2 . Проводить опыты при более высоких давлениях, к сожалению, невозможно из-за того, что реакция переходит в область самовоспламенения. Однако полученные результаты прямо показывают, что чем выше давление смеси, тем больше доля радикалов HO_2 в смеси вымороженных активных центров.

Рис. 5. Влияние температуры реактора на природу радикалов RO_2 при низких давлениях (57 тор): а, б — диафрагма пропускает HO_2 ; в — диафрагма не пропускает HO_2 .



Аналогичные данные были получены при 337° . Давление, при котором появлялись радикалы HO_2 в этом случае, составляло 375 тор .

На рис. 5 приведены спектры радикалов, вымороженных из реакции при 440 и 530°, когда давление в реакторе не превышало 57 тор. Опыты проводились с диафрагмой, пропускающей и не пропускающей радикалы HO₂. Можно видеть, что при давлениях ниже 57 тор повышение температуры не приводит к появлению радикалов HO₂ (рис. 5), как это было при P=250 тор (рис. 1). Вместе с тем хорошо видно изменение природы радикалов RO₂ с повышением температуры. При достижении температуры 530° спектры вымороженных радикалов идентичны спектру радикалов CH₃O₂ (рис. 26).

Таким образом, при низких давлениях (менее 57 тор) в реакции окисления этилена основными ведущими центрами являются перекисные радикалы типа RO₂, а с повышением давления в заметных количествах накапливаются также радикалы HO₂.

ԱԿՏԻՎ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԸ ԷԹԻԼԵՆԻ ԳԱԶԱՑԱԶ ՕՔՍԻՒԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ

Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՅԵՎ և Ա. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ստատիկ պայմաններում ($C_2H_4O_2=1:1$; $P=տոր$) էթիլենի թերմիկ օքսիդացման ռեակցիան $337^\circ-450^\circ C$ շերմաստիճանային տիրույթում:

Ցույց է տրվել, որ $T < 400^\circ$ -ում հիմնական կրող ակտիվ կենտրոններ են հանդիսանում RO_2 ռադիկալները:

Երբ $T > 400^\circ C$, ռեակցիայում ի հայտ են գալիս նաև HO_2 ռադիկալներ: Հատուկ փորձերով ցույց է տրվել, որ համեմատաբար ցածր շերմաստիճաններում RO_2 պերօքսիդային ռադիկալները հանդիսանում են $C_2H_5O_2$ և CH_3O_2 ռադիկալների խառնուրդ, իսկ ավելի բարձր շերմաստիճաններում ($450^\circ C$ -ից բարձր)՝ հիմնականում CH_3O_2 ռադիկալներ:

$T=400^\circ C$ -ում ուսումնասիրվել է ճնշման ազդեցությունը պերօքսիդային ռադիկալների բնույթի վրա:

Ցույց է տրվել, որ ցածր ճնշումների տակ (< 200 տոր) հիմնական ակտիվ կենտրոններ են հանդիսանում RO_2 տիպի ռադիկալները, այն դեպքում, երբ ավելի բարձր ճնշումների տակ հայտնաբերվում է RO_2 և HO_2 ռադիկալների խառնուրդ:

LEADING ACTIVE CENTRES IN THE REACTION OF GASPHASE OXIDATION OF ETHYLENE

S. D. ARSENYEV and A. H. MANTASHIAN

The thermal oxidation reaction of ethylene under static conditions ($C_2H_4:O_2=1:1$, $P_{in}=250$ torr) at a temperature interval of $337-450^\circ C$ has been studied. It has been shown that at $T < 400^\circ C$ the main leading centres are alkyl peroxide radicals (RO_2). At $T > 400^\circ C$ HO_2 radicals also appear in the reaction.

It has been established by special experiments that at comparatively low temperatures the RO_2 peroxide radicals are a mixture of $C_2H_5O_2$ and CH_3O_2 , while at higher temperatures (450°C and higher) they are mainly CH_3O_2 radicals. The pressure influence on the nature of peroxide radicals was studied at 440°C. It has been shown that at low pressures (<200 torr) the leading active centres are RO_2 radicals, while at pressures above 200 torr a mixture of RO_2 and HO_2 radicals is obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Д. Арсентьев, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 31, 700 (1978).
2. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975, стр. 36.
3. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 31, 49 (1978).
4. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ, 41, 341 (1977).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСЬ БЕНЗОИЛА-ДИМЕТИЛ-
 АНИЛИН В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ БЕНЗОЛ-
 ПИРИДИН И БЕНЗОЛ-ГЕКСАН МЕТОДОМ ЭПР

Э. Р. САРУХАНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 VII 1977

Показано, что скорость иницирования цепей при взаимодействии перекиси бензоила (ПБ) с диметиланилином (ДМА) возрастает с ростом мольной концентрации пиридина в смеси.

Скорость иницирования описывается уравнением аддитивности

$$K_{ин} = K_{бенз} [бенз] + K_{пир} [пир]$$

С увеличением концентрации бензола в смеси бензол-гексан скорость иницирования увеличивается, а константа скорости описывается уравнением

$$K_{ин} = K_{гек} [гек] + K_{бенз} [бенз]^2.$$

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 12.

Предметом нашего исследования является реакция ДМА-ПБ, носящая радикально-цепной характер. Относительно этой реакции в литературе имеется немало сведений [1,2].

В бензольной среде реакция протекает быстро. При этом первой стадией является образование эквимольного комплекса между перекисью и амином, способного к распаду как по радикальному, так и по нерадикальному механизму [3—7].

В присутствии кислорода скорость этой реакции в бензоле, стироле, ацетоне—величина одного порядка, в пиридине же протекает в 50 раз быстрее. Скорость в смеси хлороформ-бензойная кислота очень мала. Относительно такого поведения растворителей нет никаких объяснений.

Методом ЭПР показано [7], что первичной стадией является переход электрона от восстановителя к окислителю с образованием ионной пары $[Am^+ \cdot H, RO^-, RO\cdot]$ в «клетке» растворителя. Дальнейшее течение реакции обусловлено выходом радикалов из клетки.

Естественно полагать, что растворитель может оказать влияние на все элементарные акты этой реакции. В данном сообщении приведены данные, относящиеся к влиянию пиридина, бензола и гексана только на скорость иницирования.

Экспериментальная часть

Исследования проведены в интервале 15—25°. Концентрации ПБ и ДМА сохранялись постоянными и равными соответственно $2 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10^{-1}$ м/л. Концентрация пиридина варьировалась в интервале 0—6, а гексана—0—3,8 м/л.

Предварительно в реакционную смесь вносился стабильный имин-окисильный радикал и по скорости его расхода определялась скорость иницирования. В течение опыта искажения или наложения не наблюдалось. В смеси бензол-пиридин концентрация радикала была равной $6,2 \cdot 10^{-4}$, а в смеси бензол-гексан — $1,25 \cdot 10^{-4}$ м/л.

В смеси бензол-пиридин стабильный радикал расходуется с начала реакции, в смеси бензол-гексан — спустя ≈ 40 мин. (τ_0) (этот промежуток времени зависит от концентрации гексана).

Таблица 1

Кинетические параметры реакции ДМА-ПБ в смесях бензол-пиридин

Спир, моль/л	T, °K						E, ккал/моль	$-\Delta S_0^*$, эн.ед	ΔC_0^* , ккал/моль	ΔH_0^* , ккал/моль
	288		293		298					
	$W_i \cdot 10^6$, моль/л·мин	$K_i \cdot 10^3$, л/моль·мин	$W_i \cdot 10^6$, моль/л·мин	$K_i \cdot 10^3$, л/моль·мин	$W_i \cdot 10^6$, моль/л·мин	$K_i \cdot 10^3$, л/моль·мин				
1,2	16	4,0	27	6,8	42	10,5	17,0	21	22,5	16,5
2,4	27	6,8	37	9,3	57	14,3	14,0	31	22,3	13,4
3,6	43	10,0	54	13,5	74	16,0	9,2	47	22,1	8,6
4,8	57	14,3	68	17,0	92	24,0	8,5	48	21,8	8,0
6,0	67	16,0	78	18,8	104	25,0	8,5	48	21,8	8,0

Таблица 2

Кинетические параметры реакции ДМА-ПБ в смесях гексан-бензол

Спекс, моль/л	T, °K						E, ккал/моль	$-\Delta S_0^*$, эн.ед	ΔC_0^* , ккал/моль	ΔH_0^* , ккал/моль
	288		294		298					
	$W_i \cdot 10^6$, моль/л·мин	$K_i \cdot 10^3$, л/моль·мин	$W_i \cdot 10^6$, моль/л·мин	$K_i \cdot 10^3$, л/моль·мин	$W_i \cdot 10^6$, моль/л·мин	$K_i \cdot 10^3$, л/моль·мин				
0,80	11,3	2,82	16,6	4,15	31,6	7,90	13,3	34,8	22,8	12,7
1,32	8,2	2,05	14,0	3,50	25,0	6,25	13,3	35,4	22,9	12,7
2,28	7,2	1,80	11,9	3,00	20,8	5,20	13,3	35,7	23,0	12,7
3,04	6,2	1,55	10,7	2,20	25,0	4,15	13,3	36,0	23,1	12,7
3,80	5,4	1,35	9,4	2,35	31,6	3,70	13,2	36,3	23,2	12,7

Как видно из табл. 1, 2, с увеличением температуры и концентрации пиридина скорость реакции возрастает, а с ростом концентрации гексана—уменьшается.

Скорость инициирования в смеси бензол-пиридин рассчитывалась по уравнению

$$W_{\text{ин}} = f \frac{[R^{\cdot}]_0}{\tau} \quad (1)$$

а в смеси бензол-гексан —

$$W_{\text{ин}} = f \frac{[R^{\cdot}]}{\tau - \tau_0} \quad (2)$$

τ , ($\tau - \tau_0$) — время, в течение которого радикал расходуется, $[R^{\cdot}]_0$ — исходная концентрация стабильного радикала.

Константа скорости рассчитана по уравнению, известному из литературы:

$$W_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [\text{ДМА}] [\text{ПБ}] \quad (3)$$

в интервале 0—30° [8].

В обеих смесях выполняется уравнение Аррениуса. С увеличением концентрации пиридина энергия активации реакции растет, а энтропия активации уменьшается. При увеличении концентрации гексана энергия активации не меняется (13 ккал/моль), процесс при этом изоэнтальпийный.

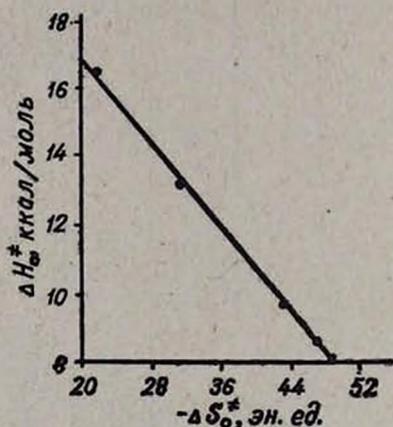


Рис. 1. Зависимость энthalпии активации реакции ДМА-ПБ от энтропии активации в смесях бензол-пиридин.

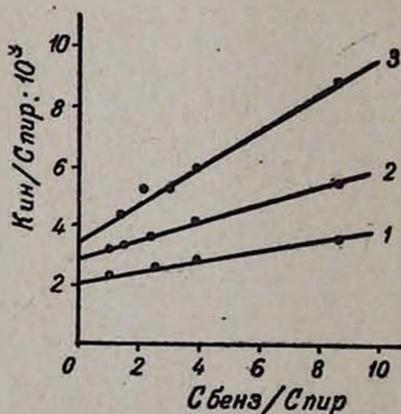


Рис. 2. Зависимость $K_{\text{эф}}/C_{\text{спир}}$ — $C_{\text{бенз}}/C_{\text{спир}}$ для реакции ДМА-ПБ при разных температурах (°К): 1 — 288, 2 — 293, 3 — 298.

В смеси пиридин-бензол соблюдается закон линейности свободных энергий, т. е. зависимость ΔH_0^* от ΔS_0^* прямолинейна (рис. 1). Из наклона этой прямой рассчитана изокинетическая температура [9], которая примерно равна или больше температуры опыта.

Применимо также уравнение аддитивности

$$K_{ин} = K_{бенз} [бенз] + K_{пир} [пир] \quad (4)$$

в смеси бензол-пиридин и

$$K_{ин} = K_{гек} [гек] + K_{близ} [близ]^2 \quad (5)$$

в смеси бензол-гексан (рис. 2 и 3).

Константа скорости иницирования в чистом бензоле, рассчитанная на основании обоих уравнений, совпадает в пределах ошибки опыта. Она соответствует константе K_0 , определенной Месробяном и Грахамом [10].

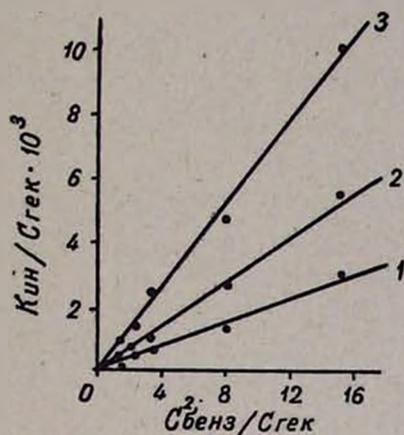


Рис. 3. Зависимость $K_{эф}/C_{гек}$ — $C_{бенз}^2/C_{гек}$ для реакции ДМА-ПБ при разных температурах ($^{\circ}K$): 1 — 288, 2 — 294, 3 — 298.

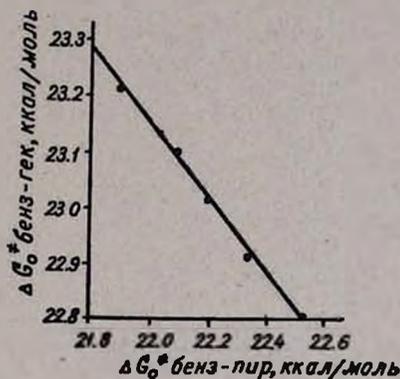


Рис. 4. Зависимость свободной энергии активации реакции ДМА-ПБ в смесях пиридин-бензол от свободной энергии активации той же реакции в смесях гексан-бензол.

Отсюда можно заключить, что несмотря на индукционный период, наблюдаемый в смеси бензол-гексан, в обеих смесях методом ЭПР фиксируется одна и та же элементарная реакция. В смеси бензол-гексан процесс этот, по-видимому, протекает очень медленно, поэтому расход R начинается с опозданием. В соответствии с этим находятся данные рис. 3, на котором свободная энергия активации, полученная для смеси бензол-пиридин $\Delta G_{оп-б}^*$, отложена против той же величины в смеси бензол-гексан $\Delta G_{от-б}^*$ (при одинаковом содержании бензола в обеих смесях). Из рис. 3 следует, что $\Delta G_{оп-б}^*$ обратно пропорциональна $\Delta G_{от-б}^*$, т. е. величины эти относятся к одному и тому же элементарному акту, только влияние пиридина и гексана на этот акт различно (рис. 4).

Известно, что в ряду пиридин-бензол-гексан уменьшается способность к образованию донорно-акцепторной связи или основность. Отсюда можно заключить, что основность растворителя способствует как образованию активного комплекса, так и распаду его на радикалы с выходом радикалов из клетки.

ԷՊՌ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԲԵՆԶՈՒՊԵՐՕՔՍԻԴ-ԴԻՄԵԹԻԼԱՆԻԼԻՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԵԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶՈՒ-ՊԻՐԻԴԻՆ
ԵՎ ԲԵՆԶՈՒ-ՀԵՔՍԱՆ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻՆԵՐՈՒՄ

Է. Ռ. ՍԱՐՈՒԽԱՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ բենզոիլպերօքսիդ-դիմեթիլանիլին ռեակցիայի հարուցման փուլի արագությունը բենզոլ-պիրիդին խառնուրդներում պիրիդինի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ մեծանում է և արագության հաստատունի կախումը լուծիչի բաղադրությունից նկարագրվում է

$$K_{ef} = K_{p_{pyr}} [p_{benz}] + K_{p_{pyr}} [p_{pyr}]$$

հավասարումով:

Հեքսան-բենզոլ խառնուրդներում բենզոլի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ արագությունը աճում է՝

$$K_{ef} = K_{p_{benz}} [h_{hex}] + K_{p_{benz}} [p_{benz}]^2$$

Ենթադրվում է, որ լուծիչի ազդեցությունը հարուցման փուլի արագության վրա առավել շահույթ պայմանավորված է լուծիչի հիմնայնությամբ:

INVESTIGATION OF THE BENZOYL PEROXIDE-DIMETHYLANILINE
REACTION IN BENZENE-PYRIDINE AND BENZENE-HEXANE
BINARY MIXTURES BY THE ESR METHOD

E. R. SAROUKHANIAN and N. M. BEYLERIAN

It has been shown that the initiation rate of the benzoyl peroxide-dimethylaniline reaction in benzene-pyridine mixtures increases with an increase in the pyridine concentration. The initiation rate constant and solvent concentration dependence is expressed by the equation

$$K_{ef} = K_b [C_6H_6] + K_{pyr} [C_5H_5N]$$

In hexane-benzene binary solutions an increase in the benzene concentration brings to an increase in the initiation rate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Чалтыкян, Сб. «Вопросы хим. кин. и реакционной способ.», М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 354.
2. L. Horner, C. Betzel, Liebigs Ann., 579, 175 (1953).
3. K. F. O'Driscoll, E. N. Richezza, J. Polymer Sci., 46, 211—216 (1960).
4. С. Д. Ставрова, Г. В. Перегудов, М. Е. Маргаритова, ДАН СССР, 157 (3), 636 (1964).
5. L. Horner, B. Anders, Ber., 95, 2470 (1962); [C. A., 55, 3500 (1963)].
6. Д. Победимский, А. Бучаченко, М. Нейман, ЖФХ, 43, 1436 (1968).
7. Ch. Walling, N. Indictor, J. Am. Chem. Soc., 80, 5814 (1958).
8. Th. H. Meltzer, A. V. Tobolsky, J. Am. Chem. Soc., 76, 5178 (1954).
9. Sh. Hasegawa, S. Kashino, J. Mukane, Bull. Chem. Soc., Japan, v. 44, (1971).
10. D. M. Graham, R. B. Mesrobian, Can. J. Chem., 41, 2945 (1963).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ
ХЛОРИДОВ КОВАЛЬТА ПО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
АДСОРБЦИИ КСЕНОНА

Л. Д. БЕЛЯКОВА и А. М. КАЛПАКЯН

Институт физической химии АН СССР, Москва
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 VII 1977

В работе получены достаточно однородные поверхности кристаллов CoCl_2 слоистой структуры для применения их в аналитической газовой хроматографии. По изотермам адсорбции ксенона с двухмерным фазовым переходом при температуре жидкого азота исследовано влияние температуры предварительной термообработки в вакууме на изменение неоднородности поверхности CoCl_2 . По мере повышения температуры и продолжительности прогрева соли в вакууме число вертикальных участков на изотерме адсорбции ксенона уменьшается до двух, что соответствует двум однородным граням кристаллов CoCl_2 .

Рис. 4, библиографические ссылки 15.

При адсорбции молекул благородных газов (Ar , Kr , Xe и т. п.) с сферически симметричным распределением электронной плотности, а также молекул других газов с электронной плотностью, локально сосредоточенной на периферии отдельных связей (NH_3 , CCl_4 , CHCl_3 , CFCl_3), на графитированной термической саже, а также на некоторых галогенидах металлов и самих металлах [1] получают ступенчатые изотермы адсорбции, сопровождающиеся вертикальными разрывами. Эти разрывы соответствуют двухмерной конденсации адсорбированного вещества и указывают на наличие однородных участков поверхности. Чем меньше число ступеней на изотерме адсорбции, тем более однородна поверхность. Ранее [2] нами изучена адсорбция ксенона при низких температурах на кристаллах NiCl_2 слоистой структуры и показано, что продолжительность термообработки NiCl_2 в вакууме при 250° сильно влияет на степень однородности поверхности.

Представляло интерес изучение влияния температуры термообработки на уменьшение неоднородности поверхности CoCl_2 , кристаллы которого имеют такую же структуру (тип решетки CdCl_2 [3]), и сравнение с данными для NiCl_2 .

Экспериментальная часть

Исследованы лабораторные и промышленные образцы CoCl_2 . Лабораторные образцы получены аэрозольным методом [4]. Возгонка

CoCl_2 проводилась при скорости газа-носителя (аргона) 1,5 м/сек. Как и в [2], о степени однородности поверхности судили по изотерме адсорбции ксенона при температуре жидкого азота.

Результаты и обсуждение

Хлорид кобальта существует в виде кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полное удаление кристаллогидратной воды из которого происходит при 140° [5]. Безводный CoCl_2 весьма гигроскопичен и на воздухе быстро поглощает воду. Кроме поверхностно связанной воды, в подобных решетках слоистой структуры существует еще межслоевая вода, удаление которой происходит при 350° [6—8]. Для выяснения влияния различных форм воды на неоднородность поверхности CoCl_2 исследована адсорбция Хе при температуре жидкого азота на образцах CoCl_2 , откачанных в интервале 110 — 350° .

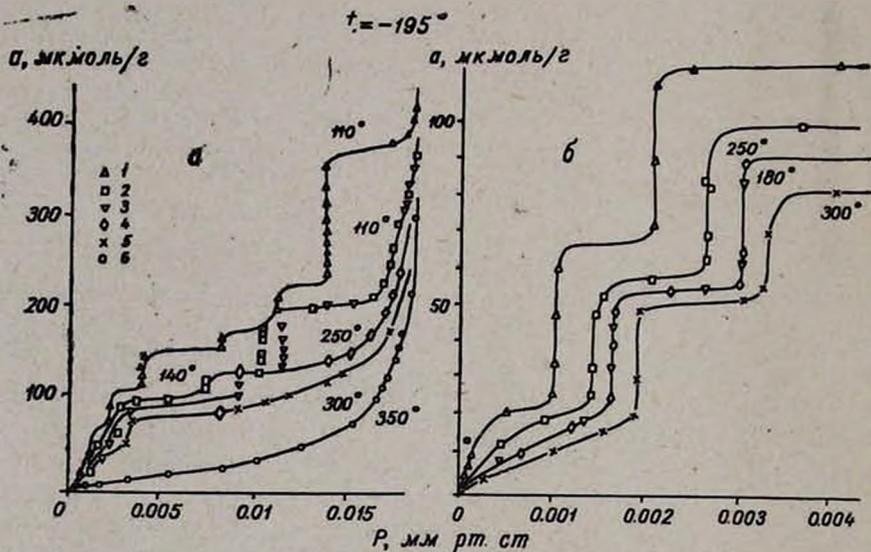


Рис. 1. а — Изотермы адсорбции пара Хе на образце CoCl_2 (полученном возгонкой), предварительно откачанном при 110° 8,5 час. (1), при 140° 9 час. (2), при 180° 19 час. (3), при 250° 12 час. (4), при 300° 10 час. (5), при 350° 12 час. (6). б — Начальные участки этих изотерм, соответствующие области заполнения монослоя $a_{m, \text{Xe}}$. Здесь и далее изотермы измерены при температуре жидкого азота (около 78°K).

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции Хе на возогнанном образце CoCl_2 , откачанном при разных температурах. На образце, откачанном при 110° (с уд. поверхностью по азоту, $S_{N_2} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$), изотерма имеет 7 вертикальных участков (из них 3 в области заполнения монослоя), что указывает на большую неоднородность поверхности. Эта неоднородность, вероятно, связана с наличием в этом образце CoCl_2 разных форм воды, не удаляющихся при откачке при 110° . Возможно, что

последний, более протяженный вертикальный подъем на изотерме адсорбции ($p=0,12$ мм рт. ст.) отвечает капиллярной конденсации ксенона в порах, образующихся в результате замерзания при температуре жидкого азота кристаллогидратной и адсорбированной на поверхности воды. При откачке этого образца при 140° изотерма адсорбции ксенона смещается в область больших давлений, причем число вертикальных участков уменьшается до пяти, в частности, исчезает большой вертикальный подъем при $p=0,12$ мм рт. ст. Далее из рис. 1 видно, что откачка образца при 180° ($S_N=8$ м²/г) сокращает число вертикальных участков на изотерме адсорбции пара ксенона до четырех, при 250° — до трех ($S_N=8$ м²/г), при 300° — до двух ($S_N=7,5$ м²/г). Откачка $CoCl_2$ при 350° приводит к спеканию образца (S_N уменьшается до $0,5$ м²/г) и вертикальные скачки обнаружить не удастся. Таким образом, изотерма адсорбции пара ксенона на образце $CoCl_2$, откачанном при 300° в течение 10 час., в области заполнения монослоя (что при $S_N=7,5$ м²/г и площади, занимаемой молекулой Хе в плотном монослое, $\omega_{m_{Хе}} = 18\text{\AA}^2$ [9] соответствует величине адсорбции—емкости монослоя $a_m = 72$ мкмоль/г), имеет два четко выраженных вертикальных участка, причем начальная часть изотермы выпукла к оси P . Очевидно, при этом режиме термообработки получается наиболее однородная поверхность кристаллов $CoCl_2$.

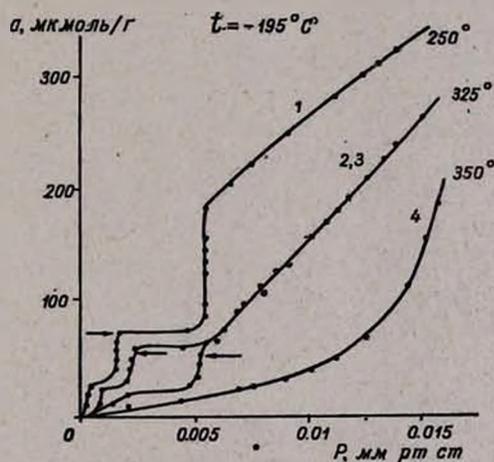


Рис. 2. Изотермы адсорбции пара Хе на промышленном образце $CoCl_2$, предварительно откачанном при 250° в течение 6 час. (1), при 300° 11 час. (2), при 325° 12 час. (3) и при 350° 12 час. (4).

Кроме образца $CoCl_2$, полученного возгонкой при высокой температуре, был исследован также промышленный образец. Как видно из рис. 2, для промышленного образца $CoCl_2$, откачанного при 250° ($S_N=7,5$ м²/г), на изотерме адсорбции ксенона имеются при 300° ($S_N=5,5$ м²/г) три и при 325° —два вертикальных участка, однако для $CoCl_2$ первая ступень (325°) выражена слабо. При 350° образец спе-

кается. Более детальное исследование прогрева CoCl_2 в интервале $300\text{--}350^\circ$ (рис. 3) показывает, что образец CoCl_2 начинает спекаться при 335° .

Таким образом, исследование изотерм адсорбции пара ксенона при температуре жидкого азота на образцах CoCl_2 , полученных разными методами, показывает, что наиболее однородная поверхность CoCl_2 достигается при откачке образцов с постепенным нагревом до $300\text{--}325^\circ$.

Как видно из рис. 1—3, во всех случаях при оптимальных условиях обработки CoCl_2 до заполнения монослоя на изотермах адсорбции ксенона имеются два вертикальных скачка, как в случае NiCl_2 [2].

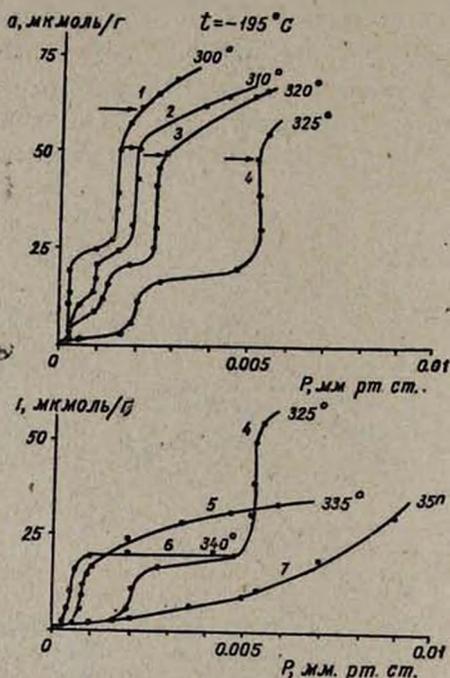


Рис. 3. Изотермы адсорбции пара Хе на промышленном образце CoCl_2 , предварительно откачанном в условиях: а — при 300° 14 час. (1), при 310° 16 час. (2), при 320° 16 час. (3) и при 325° (4). б — при 335° 11 час. (5), при 340° 11 час. (6) и при 350° 12 час. (7).

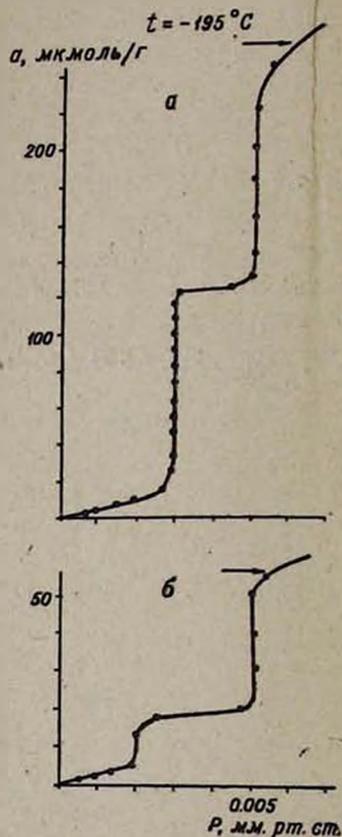


Рис. 4. Изотермы адсорбции пара Хе на образцах: а — NiCl_2 , полученном возгонкой и откачанном при 250° в течение 39 час. ($S_{N_2} = 28 \text{ м}^2/\text{г}$); б — CoCl_2 (промышленном), откачанном при 325° 16 час. ($S_{N_2} = 6 \text{ м}^2/\text{г}$).

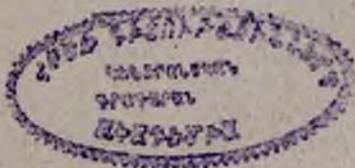
Для сравнения на рис. 4 приведены изотермы адсорбции ксенона на наиболее однородных поверхностях NiCl_2 и CoCl_2 , полученных откачкой при оптимальных условиях термообработки (250 и 325° , соответственно). На этих изотермах имеются только два вертикальных скачка,

причем они расположены при приблизительно одинаковых давлениях: первые скачки при 0,002—0,003, а вторые при 0,005 мм рт. ст. При исследовании адсорбции *n*-гептана на графите Гаркинсом и Джурой [10, 11] обнаружены вертикальные участки на изотерме адсорбции. Авторы считают, что первая ступень на изотерме адсорбции соответствует двумерной конденсации, вторая—двумерной кристаллизации. Далее происходит объемная кристаллизация адсорбата. Другие авторы [12, 13] появление вертикальных скачков на изотермах адсорбции объясняют кристаллографическими изменениями при низких температурах адсорбатов и адсорбентов (полиморфизм твердого адсорбата, полиморфизм [12] и анизотропия адсорбента [13]). Нам кажется более вероятным объяснение двух скачков на изотерме Хе при температуре ниже температуры его двумерной конденсации двумерной конденсацией адсорбата на двух разных гранях кристаллов. Это объяснение основано на том, что кристаллы NiCl_2 и CoCl_2 представляют плотнейшие упаковки трехслойных пакетов [3], а не двумерные бесконечные молекулы, боковой гранью которых можно пренебречь [14].

В работах Ларе [15], в которых также исследована адсорбция благородных газов на солях слоистой структуры, делается вывод о том, что первый слой адсорбата (которому, по мнению Ларе, соответствует первый вертикальный скачок на изотерме) является «твердым» и его структура определяется структурой адсорбента. Для окончательного выяснения механизма адсорбции газов при низких температурах на слоистых кристаллах необходимы измерения изотерм адсорбции при разных температурах, а также исследования теплот адсорбции и теплоемкостей адсорбата при низких температурах на однородных или близких к однородным адсорбентам разной природы.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать вывод, что при оптимальных условиях получения и обработки поверхности чистых хлоридов никеля и кобальта в целом физически неоднородны, но состоят всего из двух сортов физически однородных поверхностей.

Примененный метод адсорбции пара Хе при низких температурах очень удобен для выявления степени физической однородности поверхности адсорбентов, а также для исследования ее изменений в процессе разных обработок. Этот метод дает не только качественную, но и количественную оценку степени однородности поверхности кристаллов, т. к. по величине соответствующего вертикального скачка на изотерме адсорбции можно определить долю однородного участка поверхности в общей поверхности кристаллов.



ԲՍԵՆՈՆԻ ԶԱՄՐՋԻՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ
ՄԻՋՈՑՈՎ ԿՈՐԱԼՏԻ ՔՆՈՐԻՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻ
ԱՆՃԱՄԱՍԵՌՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Դ. ԲԵԼՅԱԿՈՎԱ Լ Ա. Մ. ԿԱԼՊԱԿՅԱՆ

Ստացված են շերտավոր բյուրեղային կառուցվածքով CoCl_2 -ի բավականաչափ համասեռ մակերեսներով ադսորբենտներ՝ դազային ըրոմատոգրաֆիայում կիրառելու համար, շեղուկ ազոտի շերմաստիճանում ստացված քսենոնի ադսորբցիայի իզոթերմերի միջոցով, որոնք ուղեկցվում են երկչափանի կոնդենսման անցումներով, հետազոտված է CoCl_2 -ի մակերեսի անհամասեռության փոփոխությունը՝ կախված նրա նախնական շերմամշակման պայմաններից, վակուումում աղի շերմամշակման տեղումթյան և շերմաստիճանի մեծացմամբ քսենոնի ադսորբցիայի իզոթերմի վրա ուղղահայաց տեղամասերի թիվը փոքրանում է մինչև երկու, որը վերագրվում է CoCl_2 -ի բյուրեղների երկու համասեռ նիստերին:

INVESTIGATION OF THE NON-UNIFORMITY OF THE CoCl_2 SURFACE BY LOW-TEMPERATURE ADSORPTION OF XENON

L. D. BELYAKOVA and A. M. KALPAKIAN

Crystalline CoCl_2 with a layer structure and a quite uniform surface has been obtained for use in gas chromatography. The change in surface non-uniformity of CoCl_2 depending on its preliminary thermal treating conditions has been studied by means of adsorption isotherms of xenon obtained at liquid nitrogen temperatures accompanied by two-dimensional phase transformations. It was found that as the temperature and treatment duration increase the number of vertical regions of xenon adsorption isotherms diminishes and becomes equal to two; this is prescribed to the two uniform crystalline surfaces of CoCl_2 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Адсорбция газов и паров на однородных адсорбентах, Изд. «Химия», М., 1975.
2. Л. Д. Белякова, А. М. Калпакян, А. В. Киселев, Колл. ж., 35, 906 (1973).
3. Г. Б. Бокид, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, М., 1954, стр. 362, 372; Кристаллохимия, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 148.
4. Н. А. Фукс, А. Г. Сутугин, Колл. ж., 26, 110, (1964).
5. A. Seyewetz, A. Britsaund, Bull. Soc. chim., 47, 690 (1930).
6. В. Т. Чалый, С. П. Роженко, Э. Я. Макарова, Укр. хим. ж., 28, 915 (1962).
7. В. Н. Макагун, Л. Д. Щегров, Усп. хим., 41, 1937 (1972).
8. Н. Г. Ключина, Г. М. Кудряшова, ЖПХ, 36, 495 (1963).
9. S. Ross, J. P. Oltvier, On Physical Adsorption, N.-Y., L., 1964.
10. A. Thomy, X. Duval, J. Chem. Phys., 67, 1011 (1970).
11. G. Jura, W. Harkins, J. Chem. Soc., 68, 1941 (1946).

12. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, М., Гос. изд.-во техн. теоретич. лит-ры, М., 1954.
13. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гостехиздат, М., 1957, стр. 80.
14. Р. Эванс, Введение в кристаллохимию, Госхимиздат, М.—Л., 1948, стр. 188.
15. Y. Larher, Y. Nardon, Ber. Bunsenges phys. chem., 76, 339 (1972), Surface Science, 42, 299 (1974).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.944.1+547.413+547.431.4

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

IV. ПРОДУКТЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ 1,4-ДИХЛОР-2-
МЕТИЛ-2-БУТЕНА И ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОПРЕНА
НА ИХ ОСНОВЕ

Э. Е. КАПЛАНЯН, Э. М. АЙВАЗЯН, Г. Г. МКРЯН,
Н. Ц. ТАТЕВОСЯН и Г. М. МКРЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных продуктов, Ереван

Поступило 6 VII 1977

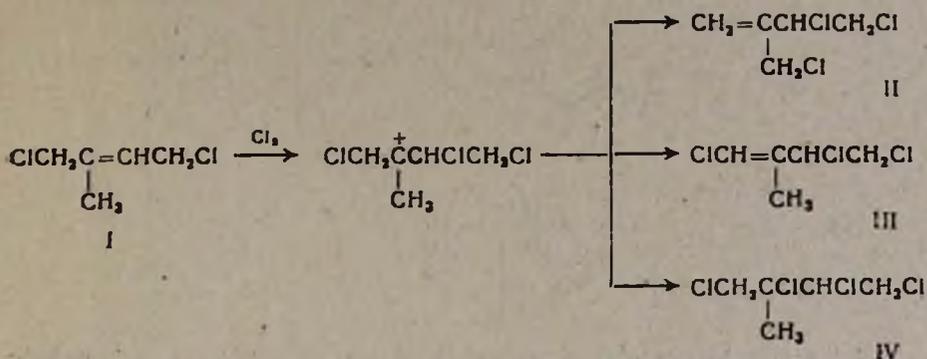
Показано, что при низкотемпературном хлорировании 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена наряду с нормальным продуктом присоединения—1,2,3,4-тетрахлор-2-метилбутаном (11,5%)—образуются два продукта аномального хлорирования—3,4-дихлор-2-хлорметил-1-бутен (47,5%) и 1,3,4-трихлор-2-метил-1-бутен (41%), дегидрохлорирование которых приводит к 3-хлор-2-хлорметил-1,3-бутадиену и 1,3-дихлор-2-метил-3-бутадиену, соответственно. Действием этилата натрия на 3-хлор-2-хлорметил-1,3-бутадиен получен 3-хлор-2-этоксиметил-1,3-бутадиен.

Библ. ссылок 5.

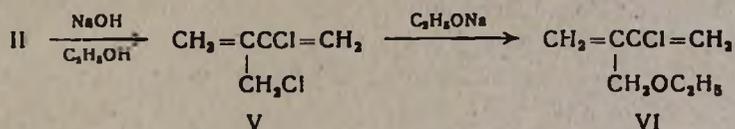
С целью расширения области применения реакции аномального хлорирования разветвленных алкенов [1] нами изучено поведение 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена (I) при низкотемпературном хлорировании.

Оказалось, что I при реакции с хлором образует два продукта аномального хлорирования — 3,4-дихлор-2-хлорметил-1-бутен (II) и 1,3,4-трихлор-2-метил-1-бутен (III) наряду с нормальным продуктом присоединения 1,2,3,4-тетрахлор-2-метилбутаном (IV)—согласно схеме [2]. Установлено, что при этом присоединение выделяющегося хлористого водорода как к исходному I, так и к полученным хлоридам II и III не имеет места.

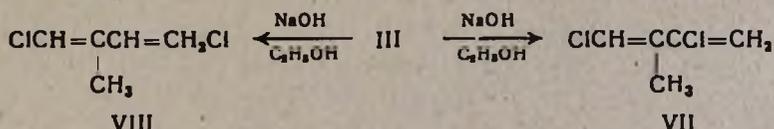
При проведении хлорирования в хлороформе с недостаточным количеством хлора (0,6 моля на 1 моль дихлорида I) при $-15 \div -20^\circ \text{C}$ II, III и IV образуются в примерном соотношении 5 : 4 : 1 (ГЖХ), соответственно.



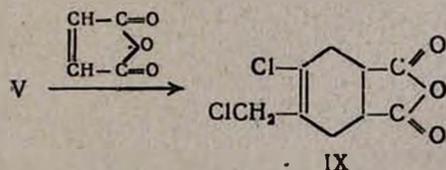
Действие спиртового едкого натра на трихлорид II при 20—22° приводит к образованию 3-хлор-2-хлорметил-1,3-бутадиена (V) (81%) наряду с некоторым количеством 3-хлор-2-этоксиметил-1,3-бутадиена (VI). Последний получается сравнительно с хорошим выходом при нагревании V с этилатом натрия при 55—60°.



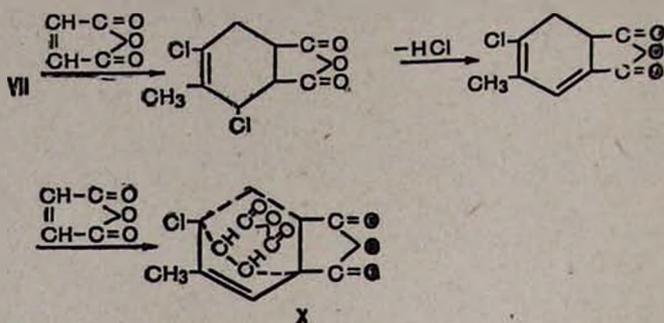
Действие спиртового едкого натра на III приводит в основном к образованию 1,3-дихлор-2-метил-1,3-бутадиена (VII) наряду с 1,4-дихлор-2-метил-1,3-бутадиеном (VIII).



Строение V и VII доказано данными ИК спектров, а также получением соответствующих аддуктов с малеиновым ангидридом.



Аналогично α -хлорзамещенным бутадиенам [3] при конденсации VII с малеиновым ангидридом идет отщепление хлористого водорода от первичного продукта конденсации с образованием новой конъюгированной системы двойных связей, которая реагирует со второй молекулой малеинового ангидрида с образованием диангидрида тетракарбоновой кислоты (X).



1,4-Дихлор-2-метил-1,3-бутадиен (VIII) не вступает в реакцию конденсации с малеиновым ангидридом при нагревании при 90° в течение 14 час.

Экспериментальная часть

Для оценки чистоты исходных и конечных продуктов и определения состава реакционных смесей применяли ГЖХ анализ. Хроматограф ЛХМ-8МД с катарометром. Разделительная колонка—стальной капилляр $4 \text{ мм} \times 3 \text{ м}$, ПЭГ — себациат (10%) на хроматоне Н, газ-носитель—гелий, 40 мл/мин , $130\text{--}140^\circ$.

Хлорирование 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена (I). В смесь $208,5 \text{ г}$ 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена [4] (т. кип. $56\text{--}62^\circ/10 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4932) и 1000 мл хлороформа при перемешивании и охлаждении ($-15\text{--}-20^\circ$) в течение 4 час. пропускали 75 г хлора, затем при той же температуре продували азотом и отгоняли хлороформ. Оставшееся масло (232 г), согласно ГЖХ анализу, содержит 14% исходного I, 41% II, 35% III, проявляющегося двумя близко расположенными пиками, и 10% IV. Фракционированием выделили $29,5 \text{ г}$ (14,1%) исходного I, $72,7 \text{ г}$ (32,7%) смеси *цис*- и *транс*-изомеров III (с чистотой 98% по ГЖХ) [т. кип. $65\text{--}67^\circ/10 \text{ мм}$, d_{40}^2 1,2781, n_D^{20} 1,5015. Найдено %: С 34,95; Н 3,83; Cl 61,34. $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3$. Вычислено %: С 34,5; Н 4,0; Cl 60,8. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1618 (C=C), 3020 (CH_2)], $77,5 \text{ г}$ (34,8%) II, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением [т. кип. $77\text{--}80^\circ/10 \text{ мм}$, d_4^{20} 1,3082, n_D^{20} 1,5064. Найдено %: С 34,09; Н 3,57; Cl 61,0. $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3$. Вычислено %: С 34,5; Н 4,0; Cl 60,80. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1636 (C=C), 3080 (асимм. CH_2), 2975 (симм. CH_2)], 31 г (11,5%) IV, т. кип. $96\text{--}100^\circ/10 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5060, идентичного по ГЖХ с эталонным образцом [5].

Аналогично из $208,5 \text{ г}$ дихлорида I и $106,5 \text{ г}$ хлора получили $92,2 \text{ г}$ (35,5%) трихлорида III, $92,6 \text{ г}$ (35,5%) дихлорида II, $43,5 \text{ г}$ (13,6%) тетрахлорида IV и 18 г близко не изученных пентахлоридов.

Дегидрохлорирование 1,3,4-трихлор-2-метил-1-бутена (III). Смесь $43,4 \text{ г}$ III, 20 г NaOH и 23 г этилового спирта нагревали при 80° 2 часа, в нее добавили воду. Отделенное масло, согласно ГЖХ, содержит 66% VII, проявляющегося двумя близко расположенными пиками, и 34% VIII. Фракционированием выделили $19,5 \text{ г}$ (60%) смеси *цис*- и *транс*-

изомеров VII [т. кип. $44-52^{\circ}/29$ мм, d_4^{20} 1,1622, n_D^{20} 1,4980. Найдено %: С 43,59; Н 3,90; Cl 51,38. $C_5H_6Cl_2$. Вычислено %: С 43,79; Н 4,36; Cl 51,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1597 ($-CH=C-C=C<$), 1372—1306 (CH_3)] и 8 г (23%) VIII, т. кип. $46^{\circ}/10$ мм, d_4^{20} 1,1392, n_D^{20} 1,5109. Найдено %: С 44,23; Н 4,85; Cl 51,91. $C_5H_6Cl_2$. Вычислено %: С 43,79; Н 4,37; Cl 51,82.

При проведении реакции при $20-26^{\circ}$ в течение 6 час. полученное масло, согласно ГЖХ, содержало 60% VII, 14% VIII и 25% исходного III. Фракционированием выделено 17,9 г (52,1%) VII, т. кип. $44-52^{\circ}/29$ мм, 4 г (11,5%) VIII, т. кип. $46^{\circ}/10$ мм и 12,5 г исходного III.

3-Хлор-2-хлорметил-1,3-бутадиен (V). В смесь 15 г NaOH, 17 г этилового спирта и 0,1 г *n*-нитрозодифениламина при $20-25^{\circ}$ прикапывали 21,7 г II. Перемешивание при этой температуре продолжали 4 часа. После обычной обработки фракционированием получили 14,8 г (81,0%) V, являющегося по ГЖХ индивидуальным соединением, т. кип. $45-46^{\circ}/14$ мм, d_4^{20} 1,1652, n_D^{20} 1,5030. Найдено %: Cl 51,62. $C_5H_6Cl_2$. Вычислено %: Cl 51,82. При стоянии в течение 6—7 час. полностью превращается в каучукоподобный полимер. В высших фракциях по ГЖХ обнаружено 4% VI.

3-Хлор-2-этоксиметил-1,3-бутадиен (VI). Смесь 0,104 моля этилата натрия в 80 мл абс. спирта и 9,6 г хлорида V в присутствии 0,1 г *n*-нитрозодифениламина нагревали при $55-60^{\circ}$ 3,5 часа. После обычной обработки и отгонки избытка этилового спирта из масла выделили 5,5 г (54%) VI, т. кип. $59-60^{\circ}/15,5$ мм, d_4^{20} 1,0098, n_D^{20} 1,4690. Найдено %: С 57,12; Н 7,71; Cl 24,86. $C_7H_{11}ClO$. Вычислено %: С 57,33; Н 7,50; Cl 24,30. При стоянии в течение 6 час. VI полностью превращается в каучукоподобный полимер.

4-Хлорметил-5-хлор-1,2,3,6-тетрагидрофталевый ангидрид (IX). Смесь 13,7 г хлордиена V и 9,8 г малеинового ангидрида перемешивали при 90° 2 часа. Образовавшиеся кристаллы многократно промывали бензолом. Получено 15,6 г (66%) IX, т. пл. 72° . Найдено %: Cl 28,20. $C_{11}H_8Cl_2O_3$. Вычислено %: Cl 28,56.

Конденсация 1,3-дихлор-2-метил-1,3-бутадиена с малеиновым ангидридом. Смесь 12,5 г VII и 9,8 г малеинового ангидрида перемешивали при 90° 4 часа. Наблюдалось выделение хлористого водорода. Реакционную смесь обработали бензолом, не растворимые в бензоле кристаллы (5,5 г) отфильтровали и многократно промыли бензолом. Полученные кристаллы, представляющие диангидрид тетракарбоновой кислоты (VIII), без плавления при 250° сублимируются. Найдено %: С 51,61; Н 3,03; Cl 12,00. $C_{13}H_9O_6Cl$. Вычислено %: С 51,39; Н 3,73; Cl 11,97. Остаток 6 г смолистого продукта.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IV. 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՄԵՔԻԼ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՑԱՄՐՋԵՐՄԱՍԻՃԱՆԱՑԻՆ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԻՋՈՊՐԵՆԻ ԱՇԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ, Է. Մ. ԱՑՎԱԶՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ,
Ն. Կ. ԹԱԴԵՎՈՍՅԱՆ և Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 1,4-դիքլոր-2-մեթիլ-2-բուտենի ցածրջերմաստիճանային քլորացման ժամանակ (-15° , -20°) նորմալ միացման արգասիքի՝ 1,2,3,4-տետրաքլոր-2-մեթիլբուտանի (11,5%) հետ, ստացվում են քլորացման 2 անոմալ արգասիքներ՝ 3,4-դիքլոր-2-մեթիլ-1-բուտեն (47,5%) և 1,3,4-տրիքլոր-2-մեթիլ-1-բուտեն (41%), որոնց դեհիդրոքլորացումները բերում են համապատասխանաբար 3-քլոր-2-քլորմեթիլ-1,3-բուտադիենի և 1,3-դիքլոր-2-մեթիլ-1,3-բուտադիենի: 3-Քլոր-2-քլորմեթիլ-1,3-բուտադիենի վրա նատրիումի էթիլատով ազդելով սինթեզվել է 3-քլոր-2-էթօքսիմեթիլ-1,3-բուտադիեն:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED
COMPOUNDS

IV. LOW-TEMPERATURE CHLORINATION PRODUCTS OF 1,4-DICHLORO-
2-METHYLBUTENE-2 AND PREPARATION OF ISOPRENE DERIVATIVES
ON THEIR BASIS

E. Ye. KAPLANIAN, E. M. AYVAZIAN, G. G. MKRIAN,
N. Ts. TATEVOSSIAN and G. M. MKRIAN

It has been shown that in low-temperature (-15° – -20°) chlorination of 1,4-dichloro-2-methylbutene-2 together with the usual addition product 1,2,3,4-tetrachloro-2-methylbutene two products of abnormal chlorination, namely 3,4-dichloro-2-chloromethylbutene-1 (47,5%) and 1,3,4-trichloro-2-methylbutene-1 (41%) are formed. Dehydrochlorination of the latter leads to 3-chloro-2-chloromethylbutadiene-1,3 and 1,3-dichloro-2-methylbutadiene-1,3 respectively. 3-Chloro-2-ethoxymethylbutadiene-1,3 has been synthesized by the action of sodium ethylate on 3-chloro-2-chloromethylbutadiene-1,3.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Д. Львов, ЖРФХО, 15, 129 (1883); М. Шешуков, ЖРФХО, 15, 355 (1883); М. Д. Львов, ЖРФХО, 16, 462, 469 (1884); 17, 300 (1885); Н. Кондаков, ЖРФХО, 17, 290 (1886).
2. Методы элементоорганической химии. Хлоралифатические соединения, под ред. А. Н. Несмеянова, Изд. «Наука», М., 1973, стр. 281.
3. А. Е. Favorsky, Т. А. Favorskaja, Cont. rend., 200, 840 (1935); Д. В. Тищенко, ЖОХ, 6, 1131 (1936).
4. G. Jones, Williams, J. Chem. Soc., 1934, 829.
5. A. J. Ultee, Rec. Trav. chim., 68, 131 (1949).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

XXXVII. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ γ -ЛАКТОНОВ КОНДЕНСАЦИЕЙ ТРЕТИЧНЫХ α -КЕТОСПИРТОВ С ЗАМЕЩЕННЫМИ АЦЕТОУКСУСНЫМИ ЭФИРАМИ

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

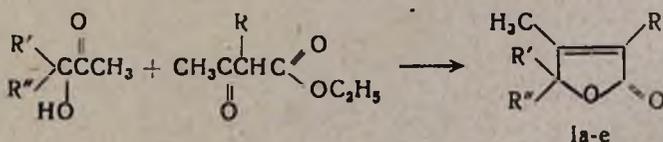
Ереванский государственный университет

Поступило 20 VI 1977

Изучено взаимодействие третичных α -кетоспиртов с замещенными ацетоуксусными 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 выходом 60—85%.

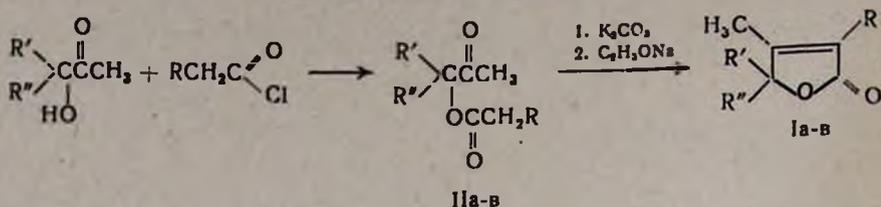
Табл. 2, библиографические ссылки 6.

В предыдущих работах описан синтез γ -лактонов конденсацией α -кетоспиртов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы—малоновым, ацетоуксусным, циануксусным эфирами и др. [1—5]. С целью дальнейшего расширения этой реакции в настоящей работе осуществлена конденсация третичных α -кетоспиртов с алкилзамещенными ацетоуксусными эфирами. Нагреванием третичных α -кетоспиртов с алкилзамещенными ацетоуксусными эфирами в присутствии основных агентов (поташ, этилат натрия, пиридин, триэтиламин) получены 2-алкил-2-бутен-4-олиды (I).



- | | |
|---|---|
| а. R' = R'' = CH ₃ , R = C ₂ H ₅ | г. R' = R'' = CH ₃ , R = C ₈ H ₁₁ |
| б. R' = R'' = CH ₃ , R = C ₃ H ₇ | д. R = R' = C ₂ H ₅ , R'' = CH ₃ |
| в. R' = R'' = CH ₃ , R = C ₄ H ₉ | е. R = C ₄ H ₉ , R' + R'' = (CH ₂) ₅ |

Наилучшим катализатором реакции является поташ, в присутствии которого выходы бутенолидов достигают 85%. Промежуточные в этой реакции кетоэфиры II были получены также взаимодействием хлорангидридов соответствующих алифатических карбоновых кислот с α -кетоспиртами. В присутствии этилата натрия или поташа они превращаются в I с выходами до 70%.



a. $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, б. $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$, в. $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$

В ИК спектрах I найдены частоты поглощения, характерные для $\text{C}=\text{O}$ группы ненасыщенного γ -лактонного кольца ($1750\text{--}1760 \text{ см}^{-1}$) и $\text{C}=\text{O}$ связи ($1680\text{--}1688 \text{ см}^{-1}$).

Некоторые из лактонов I были идентифицированы сравнением с полученными нами ранее образцами [6].

Экспериментальная часть

Чистота полученных I контролировалась ТСХ на окиси алюминия, эфир—гексан (2,5:1).

Конденсация третичных α -кетоспиртов с алкилзамещенными ацетоуксусными эфирами. А. Смесь 0,1 моля алкилацетоуксусного эфира, 0,1 моля диметилацетилкарбинола и 0,1 моля безводного поташа при перемешивании нагревают 10 час. при 200° . Реакционную смесь подкисляют соляной кислотой (1:1), экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя продукт перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица I

2-Алкил-2-бутен-4-олиды (I)

Соединение	Выход, %		Т. кип., °C/мм (т. пл., °C)	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
	метод А	метод Б			С	Н	С	Н
Ia	61,0	21,0	67—68,5/0,5	1,4610	70,25	9,10	70,13	9,09
Iб	65,5	33,3	84—85,5/1	1,4605	71,35	9,55	71,43	9,52
Iв	84,3	—	111—112,5/2	1,4615	72,40	10,30	72,53	9,90
Iг	70,6	30,6 34,8*	102—103/1,5	1,4580	73,35	9,90	73,47	10,20
Id	55,0	—	88—89/1	1,4620	71,27	9,40	71,42	9,52
Ie	61,2	—	(39—40, из гексана)	—	74,95	10,20	75,53	10,31

* Реакция проводилась в присутствии 2 г натрия в 50 мл абс. спирта.

Б. К раствору этилата натрия из 1 г натрия и 50 мл абс. этанола добавляют 0,1 моля диметилацетилкарбинола и 0,1 моля алкилацетоуксусного эфира. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 8—10 час. Спирт отгоняют, остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой

(1 : 1), экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Получение кетозфиров II. К смеси 0,1 моля α -кетоспирта и 0,1 моля хлорангидрида алифатической кислоты в 10 мл бензола при перемешивании добавляют смесь 7 мл пиридина и 5 мл бензола и нагревают при 45—50° 1 час. Реакционную смесь отфильтровывают и после удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 2

Сложные эфиры диметилацетилкарбинола и алифатических кислот II

Соединение	Выход, %	Т. кип., С/мм	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
IIa	70,0	47—48/1	1,4270	62,65	9,0	62,79	9,30
IIб	59,6	75—76/1,5	1,4280	64,25	9,55	64,51	9,67
IIв	51,6	90—91/1,5	1,4340	65,75	9,95	66,0	10,0

Внутримолекулярная циклизация II. А. К раствору этилата натрия из 0,2 г натрия и 5 мл. абс. спирта добавляют при перемешивании 5 г (0,029 моля) IIa. Смесь нагревают на водяной бане при 80—90° 15 час., после удаления спирта подкисляют соляной кислотой (1 : 1), экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,5 г (75,7%) Ia, т. кип. 79,5—80,5°/1 мм, n_D^{20} 1,4600.

Б. Смесь 3 г (0,017 моля) IIa и 1 г K_2CO_3 при перемешивании нагревают при 200—210° 15 час. После обработки получают 1,5 г (58%) Ia, т. кип. 115—116°/4 мм, n_D^{20} 1,4620.

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XXVII. ՅԵՂԱԿԱՎԱԾ Դ-ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ α -ԿԵՏՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ
ԵՎ ՅԵՂԱԿԱՎԱԾ ԱՑԵՏՈՔԱՑԱՆԱԹՔՎԻ ԷԹԻԼԵՍԹԵՐՆԵՐԻ ԿՈՆԻՆՍՄԱՐԻ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ռ. Հ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ Ե Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ուսումնասիրված է երրորդային α -կետոսպիրտների փոխազդեցութիւնը տեղակալված ացետոքացախաթթվի էթիլէսթերների հետ հիմնային ազննտների ներկայութեամբ: Յույց է տրված, որ նշված էսթերները պոտաշի ներկայութեամբ հեշտութեամբ կոնդենսվում են երրորդային α -կետոսպիրտների հետ՝ առաջացնելով համապատասխան 2-ակիլ-2-բուտեն-4-օլիդներ 60—85% ելքով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

XXXVII. SYNTHESIS OF SUBSTITUTED γ -LACTONES BY CONDENSATION OF α -KETO ALCOHOLS WITH SUBSTITUTED ACETOACETIC ESTERS

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

The interaction of tertiary α -keto alcohols with alkyl substituted acetoacetic esters has been studied in the presence of bases.

2-Alkyl-2-butene-4-olides have been obtained in a yield of 60–85% by condensation of tertiary α -keto alcohols with substituted acetoacetic esters in the presence of potassium carbonate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Аветисян, Г. Е. Татевосян, П. А. Мангасарян, С. Г. Мацолян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
2. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацолян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацолян, ЖОрХ, 7, 964 (1971).
4. А. А. Аветисян, С. Г. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацолян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацолян, М. Т. Дангян, Г. Е. Татевосян, ЖОрХ, 8, 876 (1972).
6. А. А. Аветисян, Р. Г. Назарян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 31, 506 (1978).

УДК 541.124+661.185.233+547.313.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С 1-АЛКОКСИ-2-
 БРОМЭТИЛЬНОЙ ИЛИ 1-АЛКОКСИЭТИЛЬНОЙ
 ГРУППОЙ С ВОДОЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 V 1978

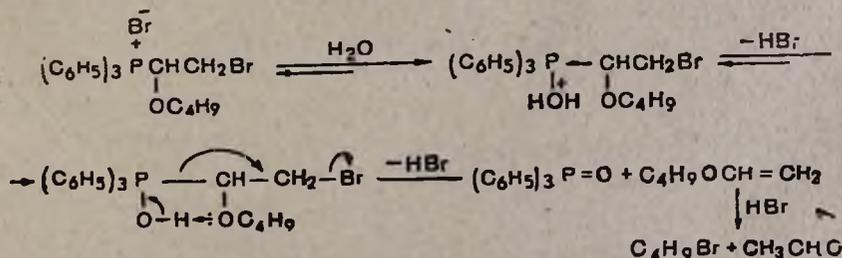
Найдено, что трифенил- и трибутилфосфониевые соли с 1-алкокси-2-бромэтильной группой легко расщепляются под действием воды или спирта с образованием в основном окиси третичного фосфина, алкилбромида и уксусного альдегида. Предложена схема реакции с участием неподеленной электронной пары кислорода 1-алкоксиэтильной группы. Установлено, что соли с 1-алкоксивинильной группой не изменяются под действием воды, соли же с 1-алкоксиэтильной группой образуют продукты нуклеофильного замещения—третичный фосфин, соответствующий спирт и уксусный альдегид.

Библ. ссылок 5.

Недавно нами было сообщено о том, что бромистый трифенил-(1-этокси-2-бромэтил)фосфоний (I) легко расщепляется под действием воды с образованием окиси трифенилфосфина, бромистого этила, этилового спирта и уксусного альдегида [1].

Дальнейшие исследования показали, что аналогичный ход реакции наблюдается и в случае бромистых солей трифенил(1-бутокси-2-бромэтил)фосфония (II), трибутил(1-этокси-2-бромэтил)фосфония (III) и трибутил(1-бутокси-2-бромэтил)фосфония (IV).

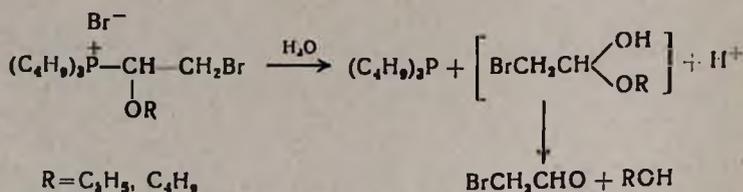
Водное расщепление соли II привело к образованию окиси трифенилфосфина с почти количественным выходом, бромистого бутила и уксусного альдегида с выходами 45 и 70%, соответственно. Реакция представляется нам протекающей согласно схеме



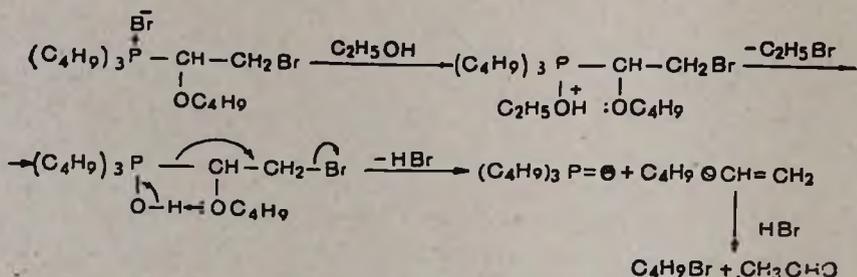
Как видно из схемы, образующаяся под действием воды фосфониевая гидроокись в своей недиссоциированной форме под действием не-

поделенной электронной пары кислорода алкоксильной группы претерпевает перескок протона, разрыв Р-С связи и минерализацию брома. Образующийся при этом бутилвиниловый эфир в условиях реакции переходит в бромистый бутил и уксусный альдегид. Последнее было подтверждено экспериментально.

В случае трибутилфосфониевых солей III и IV параллельно с описанной реакцией имеет место образование небольших количеств трибутилфосфина, получающегося в результате нуклеофильного замещения по схеме



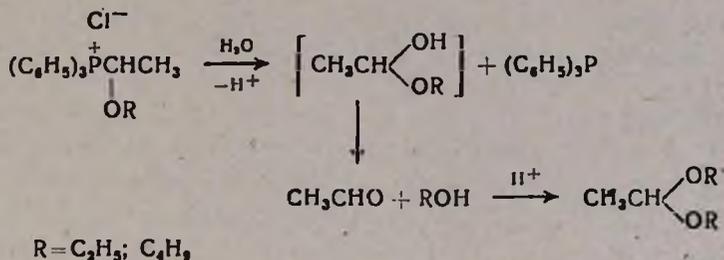
Аналогично водному расщеплению реагирует соль IV с этиловым спиртом, приводя к образованию в качестве фосфорных продуктов окиси трибутилфосфина (67%) и трибутилфосфина (9,2%). В качестве бесфосфорных продуктов при этом были получены бромистые бутил и этил, а также уксусный альдегид.



Найденная реакция водного или спиртового расщепления четвертичных фосфониевых солей с 1-алкокси-2-бромэтильной группой по своей схеме несколько напоминает имеющиеся в литературе примеры водно-щелочного расщепления дифосфониевых солей с этиленовым или бутиленовым общим радикалом [2] и описанный нами недавно пример расщепления бромистой соли трифенил-2-бромэтилфосфония под действием 2*n* раствора едкого натра [3]. Во всех этих примерах тримолекулярная реакция расщепления фосфониевой соли сопровождается анионизацией заместителя, находящегося в β-положении этильной или δ-положении β,γ-непредельной группы. В описываемых в настоящем сообщении примерах роль второго гидроксильного иона при расщеплении играет неподделенная электронная пара кислорода алкоксильной группы.

Нам казалось интересным выяснить, не может ли указанная *p*-электронная пара сыграть аналогичную роль в обычной реакции парафинового расщепления, т. е. нельзя ли осуществить парафиновое расщепле-

ние четвертичных фосфониевых солей с 1-алкоксиалкильной группой под действием воды. Для проверки были синтезированы и подвергнуты действию воды трифенилфосфониевые соли с α -этоксивинильной (V), α -бутоксивинильной (VI), α -этоксиэтильной (VII) и α -бутоксиэтильной группами (VIII). Первые две соли после 2-часового кипячения с водой без изменений вернулись обратно. В случае же солей VII и VIII имело место нуклеофильное замещение с образованием трифенилфосфина, соответствующего спирта, уксусного альдегида и небольших количеств диэтил- или дибутилацетата уксусного альдегида.



Отсутствие окиси трифенилфосфина в продуктах реакции свидетельствует, по-видимому, о том, что для протекания реакции с участием неподеленной пары кислорода алкоксильной группы необходимо наличие анионизирующегося заместителя в β -положении α -алкоксиалкильной группы.

Нуклеофильное замещение под действием воды имело место и в триметиламмониевых солях с α -бутоксиэтильной (IX) и α -бутокси- β -бромэтильной группами (X).

Экспериментальная часть

Получение четвертичных фосфониевых солей. Соли II—VI получены по прописям [4, 5], соли VII и VIII—смешением эквимольных количеств трифенилфосфина и этил- или бутил- α -хлорэтилового эфира в среде сухого бензола.

VII, выход 86,5%. Найдено %: $\overline{\text{Cl}}$ 9,00. C₂₂H₂₄POCl. Вычислено %: $\overline{\text{Cl}}$ 9,58. VIII, выход 91,4%. Найдено %: $\overline{\text{Cl}}$ 8,67. C₂₄H₂₈POCl. Вычислено %: $\overline{\text{Cl}}$ 8,90. Т. пл. VII и VIII определить не удалось из-за гигроскопичности.

Хлористый триметил-1-бутоксиэтиламмоний (IX) получен смешением эквимольных количеств триметилamina и бутил- α -хлорэтилового эфира в эфире. Выход 93,7%, т. пл. 168—170°. Найдено %: $\overline{\text{Cl}}$ 17,90. C₉H₂₂NOCl. Вычислено %: $\overline{\text{Cl}}$ 18,15.

Общее описание взаимодействия соли с водой (спиртом). Смесь соли и воды (спирта) нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным с приемником и змеевиковым приемником, охлаждаемым до —60—70°. Температура реакционной смеси доводилась до 110—120°.

После окончания расщепления верхний слой в приемнике отделялся, сушился и подвергался ГЖХ. Содержимое змеевика также подвергалось ГЖХ. Из реакционной колбы экстрагированием эфиром извлекались фосфорные продукты реакции. Трибутилфосфин и его окись разделялись перегонкой.

ГЖХ проводилась на хроматографе «Цвет-100» с катарометром, колонка длиной 2 м, носитель—хезасорб АW, пропитанный 15% ПЭГ—20M, температура 100°, газ-носитель—гелий, скорость 6 л/час.

Расщепление бромистого трифенил-1-бутоксид-2-бромэтилфосфония (II). Из 15,1 г (0,0289 моля) соли и 3 мл воды получено 1,8 г (45,4%) бромистого бутила и 0,9 г (70,7%) уксусного альдегида. Выделено 7,5 г (93,3%) окиси трифенилфосфина с т. пл. 154°, не дающей депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление бромистого трибутил-1-этоксид-2-бромэтилфосфония (III). Из 22 г (0,05 моля) соли и 4 мл воды получено 3,3 г (60%) бромистого этила, следы этанола и 1 г (45,4%) уксусного альдегида с т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона 146°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Выделено 1,8 г (17,8%) трибутилфосфина с т. кип. 127—133°/1 мм.

Расщепление бромистого трибутил-1-бутоксид-2-бромэтилфосфония (IV): а) под действием воды. Из 15,7 г (0,033 моля) соли и 3 мл воды получено 2,8 г (61,9%) бромистого бутила, 0,29 г (11,9%) бутилового спирта, 0,23 г (6%) бутилацетата. Выделено 1,1 г (16,5%) трибутилфосфина и 4 г (55,6%) окиси трибутилфосфина.

б) под действием этанола. Из 15 г (0,032 моля) соли и 4 г (0,087 моля) абс. этанола получено 2,07 г (47,1%) бромистого бутила, 2,7 г (77,4%) бромистого этила и 0,67 г (47,6%) уксусного альдегида. Обрато вернулось 2,15 г (0,0467 моля) этанола. Выделено 0,6 г (9,2%) трибутилфосфина, 4,7 г (67,3%) окиси трибутилфосфина.

Для выяснения поведения алкилвиниловых эфиров в условиях реакции в одном из опытов к смеси бесфосфорных продуктов реакции добавлялся этил- или бутилвиниловый эфир, и полученная смесь подвергалась ГЖХ.

Добавляемый алкилвиниловый эфир на колонке не проявлялся, а превращался в бромистый алкил и уксусный альдегид.

Расщепление хлористого трифенил-1-этоксидэтилфосфония (VII). Из 11,6 г (0,031 моля) соли и 2,6 мл воды получено 0,98 г (68,7%) этанола, 0,64 г (47,1%) уксусного альдегида и 0,5 г (27,3%) диэтилацетата уксусного альдегида. Выделено 7,1 г (87,3%) трифенилфосфина.

Расщепление хлористого трифенил-1-бутоксидэтилфосфония (VIII). Из 16,9 г (0,042 моля) соли и 2,5 мл воды получено 1,8 г (57,9%) бутилового спирта, 0,93 г (50,3%) уксусного альдегида, 0,59 г (16,2%) дибутилацетата уксусного альдегида и 0,17 г (4,3%) хлористого бутила. Выделено 8,9 г (80,8%) трифенилфосфина, 0,47 г (3,7%) гидрохлорида трифенилфосфина.

Расщепление хлористого триметил-1-бутоксизетиламмония (IX). Из 10,7 г (0,055 моля) соли и 5 мл воды получено 1,49 г (36,6%) бутилового спирта, 1 г (41,3%) уксусного альдегида и 1,94 г (40,6%) дибутилацетала уксусного альдегида. Подщелочением остатка в реакционной колбе выделено 0,0507 моля (92,1%) триметиламина с т. пл. пикрата 216°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Расщепление бромистого триметил-1-бутоксизетиламмония (X). Из 25 г (0,078 моля) соли и 7 мл воды получено 4,29 г (74,2%) бутилового спирта, 3,33 г (34,7%) бромуксусного альдегида с т. пл. семикарбазона 128°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Выделено 0,0625 моля (80,1%) триметиламина.

1-ԱԼԿՕՔՍԻՆ-2-ԲՐՈՄԵԹԻԼ ԿԱՄ 1-ԱԼԿՕՔՍԻՆԻ ԽՈՒՄԲ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԵՎ ԶՐԻ
ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 1-ալկոքսի-2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող տրիֆենիլ- և տրիբուտիլֆոսֆոնիումային աղերը ջրի կամ սպիրտի հետ փոխազդելիս հեշտութիւնամբ ճեղքվում են, առաջացնելով հիմնականում երրորդային ֆոսֆինօքսիդ, ալկիլբրոմիդ և քացախալդեհիդ:

Առաջարկված է ռեակցիայի սխեմա 1-ալկոքսի խմբի թթվածնի էլեկտրոնային զուգի մասնակցութիւնամբ:

Հաստատված է, որ 1-ալկոքսիլիինիլ խումբ պարունակող ֆոսֆոնիումային աղերը ջրի հետ չեն փոխազդում, իսկ 1-ալկոքսիէթիլ խումբ պարունակող աղերը առաջացնում են նուկլեոֆիլ տեղակալման արգասիքներ՝ երրորդային ֆոսֆին, համապատասխան սպիրտ և քացախալդեհիդ:

INTERACTION OF PHOSPHONIUM SALTS CONTAINING
1-ALKOXY-2-BROMOETHYL AND 1-ALKOXYETHYL
GROUPS WITH WATER

A. M. TORGOMIAN, M. Zh. HOVAKIMIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that triphenyl and tributylphosphonium salts containing 1-alkoxy-2-bromoethyl groups are readily splitted under the influence of water or alcohol forming tertiary phosphine oxide, alkyl bromide, and acetaldehyde. Apparently the unshared electron pair of the oxygen atom in the 1-alkoxy group participates in the reaction.

It has been established that the phosphonium salts containing 1-alkoxyethyl groups form nucleophilic substitution products, namely tertiary phosphines, the corresponding alcohol and acetaldehyde.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 1022 (1977).
2. J. J. Vroghy, M. J. Gallagher, Chem. Soc. Trans., 1967, 344.
3. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 1051 (1973).
4. Р. А. Хачатрян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 34 (1975).
5. А. М. Торгомян, Р. А. Хачатрян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 596 (1977).

1-АЛКОХОЛ-БРОМОЭТИЛ ИЛИ 1-АЛКОХОЛ-2-БРОМОЭТИЛ
 ГРУППЫ В ВОДНОЙ РАСТВОРНОЙ СРЕДЕ

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

В работе описаны методы определения констант скорости реакции гидролиза 1-алкохол-2-бромэтилов и 1-алкохол-бромэтилов в водной среде. Показано, что реакция гидролиза 1-алкохол-2-бромэтилов протекает по механизму S_N2, а реакция гидролиза 1-алкохол-бромэтилов протекает по механизму S_N1. Константы скорости реакции гидролиза 1-алкохол-2-бромэтилов зависят от природы алкохола и температуры. Константы скорости реакции гидролиза 1-алкохол-бромэтилов зависят от температуры.

REACTION OF ALKYL BROMOETHYL AND ALKYL BROMOETHYL
 GROUPS WITH WATER

A. M. TORGHOMYAN, M. J. OVAKIMYAN, M. G. INDJIKYAN

The work shows that whereas the hydrolysis reaction of 1-alkyl-2-bromoethyl groups in aqueous solution proceeds by the S_N2 mechanism, the hydrolysis reaction of 1-alkyl-bromoethyl groups in aqueous solution proceeds by the S_N1 mechanism. The rate constants of the hydrolysis reaction of 1-alkyl-2-bromoethyl groups depend on the nature of the alcohol and the temperature. The rate constants of the hydrolysis reaction of 1-alkyl-bromoethyl groups depend on the temperature.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ЛIII. О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ГАЛОГЕНИДОВ
 ПРОПАРГИЛЬНОГО И АЛЛЕНИЛЬНОГО ТИПОВ СОЛЯМИ
 ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

М. Г. ВОСКАНЯН, Г. Г. ХУДОЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

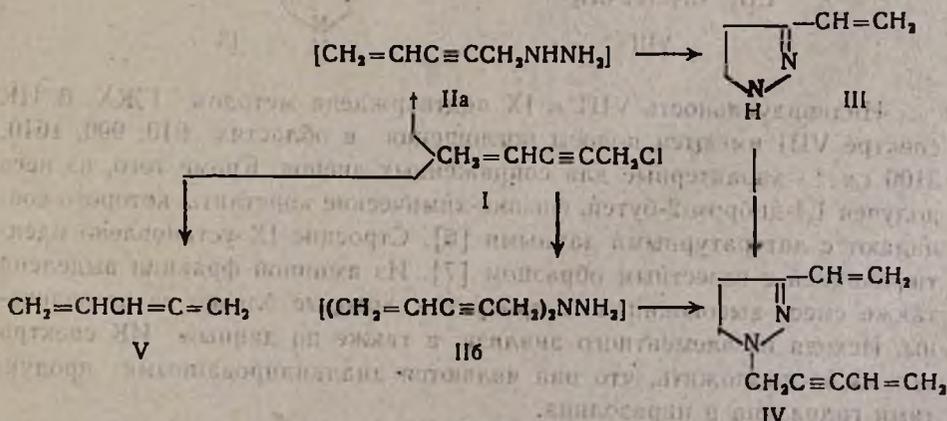
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 IV 1978

Установлена принципиальная возможность восстановления винилпропаргильных, пропаргильных и алленовых галогенидов в присутствии однохлористой меди. Процессы протекают с переносом реакционного центра.

Табл. 1, библиографических ссылок 14.

Ранее было показано, что взаимодействие винилпропаргильных третичных галогенидов с гидразином в присутствии смеси порошкообразной и однохлористой меди приводит к образованию продуктов нуклеофильного замещения—винилпиразолинов [1—4]. В продолжение этих исследований интересно было проследить за поведением в указанной реакции винилпропаргильных первичных и вторичных галогенидов. Оказалось, что при реакции между винилпропаргилхлоридом I и гидразином в присутствии однохлористой меди наряду с продуктами нуклеофильного замещения II (а,б), циклизующимися в пиразолины III, IV, получается также продукт восстановления—винилаллен V.



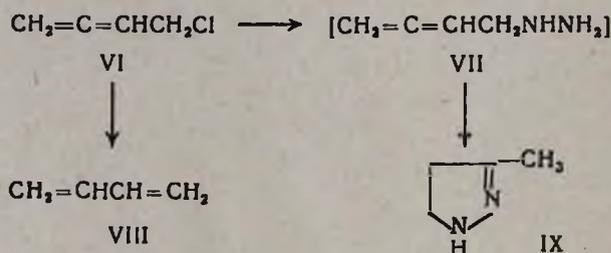
Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК спектров, а также идентификацией с известными об-

разцами. Так, в ИК спектре III наблюдаются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний терминальной винильной группы ($910, 970, 1605, 3090 \text{ см}^{-1}$), C=N связи (1625 см^{-1}) и N-H связи ($3280-3350 \text{ см}^{-1}$). В ИК спектре IV, см^{-1} : 1630 (C=N), $920, 985, 1610, 3110$ (сопряж. винильн. монозамещ. группа), 2240 (C≡), отсутствуют полосы поглощения N-H связи.

Следует отметить, что нам не удалось перегонкой выделить в чистом виде винилаллен V из эфирного раствора. В ИК спектре эфирного раствора углеводорода V наряду с частотами поглощения терминальной винильной группы ($930, 990, 1610, 3090 \text{ см}^{-1}$) содержатся также полосы поглощения в области 1970 см^{-1} , характерные для алленовой группировки. Полученный винилаллен идентифицирован (по ГЖХ) сравнением с известным образцом [5].

Применение винилпропаргильных вторичных галогенидов в исследуемой реакции не привело к желаемым результатам в аналогичных условиях: вследствие осмоления продуктов реакции нам не удалось их выделить.

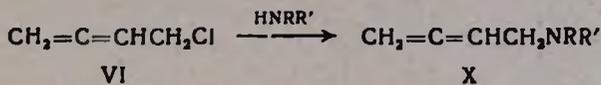
Неожиданный ход реакции винилпропаргильных первичных и вторичных галогенидов с гидразином в присутствии однохлористой меди послужил поводом для изучения поведения в аналогичных условиях галогенидов иного строения. В качестве объекта исследования был выбран 4-хлорбутадиен-1,2 (VI), который с гидразином в присутствии однохлористой меди дает как продукт восстановления—бутадиен VIII, так и нуклеофильного замещения-циклизации—метилпиразолин IX.



Индивидуальность VIII и IX подтверждена методом ГЖХ. В ИК спектре VIII имеются полосы поглощения в областях $910, 990, 1610, 3100 \text{ см}^{-1}$, характерные для сопряженных диенов. Кроме того, из него получен 1,4-дибром-2-бутен, физико-химические константы которого совпадают с литературными данными [6]. Строение IX установлено идентификацией с известным образцом [7]. Из аминной фракции выделена также смесь высококипящих продуктов, которые близко не исследованы. Исходя из элементного анализа, а также по данным ИК спектра можно предположить, что они являются диалкилированными продуктами гидразина и пиразолина.

Попытка заменить гидразин аминами не привела к желаемым результатам. Уже было известно, что в присутствии аминов в аналогичных условиях винилпропаргильные галогениды подвергаются восстанови-

тельной дегалодимеризации [8—10], однако при введении в реакцию 4-хлор-1,2-бутадиена единственными продуктами реакции являются непредельные амины—продукты нормального замещения X.

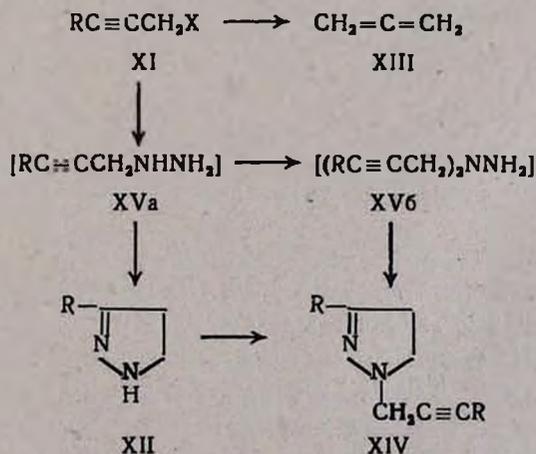


R=R'=C₂H₅, пентаметилен

X (R=R'=C₂H₅) был идентифицирован с известным образцом [11]. В ИК спектрах X имеются частоты, характерные для вицинального аллена (1970 см⁻¹). ПМР спектр X (R и R'=пентаметилен), δ, м. д.: 1,2—1,7 м [(CH₂)₃], 2,4—2,5 м (CH₂NCH₂), 2,85 д (CH₂N) (J_{-снсн₂} = =7,5 гц) триплетов (J_{н₂с-с-сн₂} = 3,2 гц, линии сигнала дополнительно расщеплены), 4,58 м (=CH₂), 5,05 т (=CH) (J_{-снсн₂} = 7,5 гц) триплетов (J_{н₂с-с=сн} = 8 гц).

Далее оказалось, что образование продуктов восстановления зависит от валентного состояния меди. Отдельными опытами показано, что, вопреки ожиданию, нульвалентная медь не катализирует реакцию восстановления, а наблюдается только нуклеофильное замещение. Наше предположение о том, что применение наряду с однохлористой медью нульвалентной меди приведет к увеличению выходов продуктов восстановления (из-за Cu²⁺ → Cu⁺ [12]), не оправдалось.

С целью выяснения области приложения реакции восстановления в нее были вовлечены различные галогениды пропаргильного и аллильного типа. Выяснилось, что взаимодействие пропаргилхлорида XI (R=H) с гидразином в присутствии однохлористой меди приводит к образованию только продукта замещения XII. Интересно, что в тех же условиях из пропаргилбромида наряду с пиразолином XII получается также продукт восстановления—аллен XIII. Строение XIII и XII (R=H) установлено идентификацией (по ГЖХ) с известными образцами [13, 14].

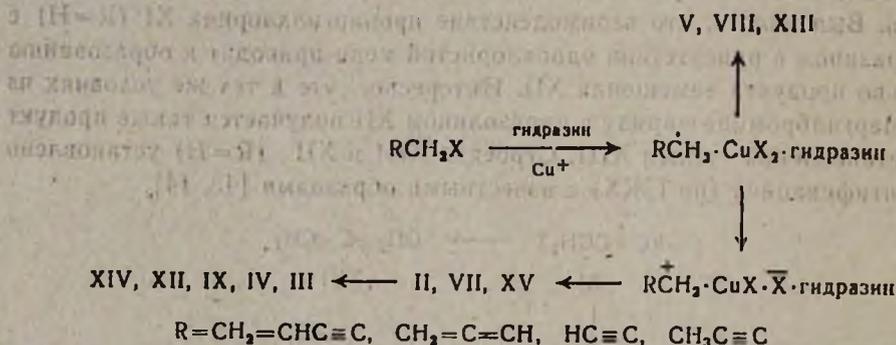


R=H, CH₃; X=Cl, Br.

Замена в пропаргилгалогениде ацетиленового водорода на метильную группу приводит к предотвращению реакции восстановления, и, наряду с пиразолином XII ($R=CH_3$), идентичным с IX, образуется его N-алкилированное производное XIV. ИК спектр XIV, cm^{-1} : 1620 ($C=N$), 2240 ($C\equiv C$), отсутствует полоса поглощения NH связи. ПМР спектр XIV ($R=CH_3$), δ , м. д.: 1,85 с ($CH_3C\equiv C$), 1,75 т ($CH_3C=N$) ($J=2,5$ гц), 2,35–3,05 м [$(CH_2)_2$], 3,65 к ($NCH_2C\equiv C$) ($J=2,5$ гц).

Наконец, установлено, что независимо от строения аллильных галогенидов и уходящей группы их реакция с гидразином не приводит к продуктам восстановления.

На основании полученных данных предполагается, что из возможных альтернатив механизма реакции предпочтительнее можно отдать механизму электронного переноса от гидразинмедного комплекса к непредельному галогениду. Вероятно, в начальном акте реакции образуется первичный радикал, который из-за своей нестабильности в присутствии донора водорода (гидразина) в отличие от первичных и вторичных аминов не успевает димеризоваться, а стабилизируется отрывом водорода от гидразина, превращаясь в диеновый углеводород (V, VIII, XIII). Аминные продукты получают или в результате ионного замещения, или же окислением образовавшегося радикала до карбкатиона при помощи двухвалентной меди, регенерируемой в процессе. Карбкатион реагирует с гидразином, образуя непредельный гидразин (II, VII, XV), который далее циклизуется в пиразолин (III, IV, IX, XII, XIV).



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром, колонка стальная $2\text{ м} \times 3\text{ мм}$ с 5% SE-30 на хроматоне N—AW—ДМС (0,20–0,25 мм, газ-носитель (He) 60 мл/мин. ИК спектры снимали на приборе UR-10, ИКС-14А, спектры ПМР на спектрометре «Perkin-Elmer-12В» (60 мгц) с ГМДС в качестве внешнего эталона.

Взаимодействие винилэтинилхлорметана с гидразином. К смеси 7,5 г (0,15 моля) гидразингидрата и 0,1 г однохлористой меди при перемешивании в течение 30 мин. так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20° , прикапывалось 5,02 г (0,015 моля) винилэти-

нилхлорметана. Перемешивание реакционной смеси продолжалось при комнатной температуре еще 3 часа. Реакционная смесь обрабатывалась соляной кислотой и экстрагировалась эфиром. В эфирном экстракте содержалось 2 г (60,6%) винилаллена (по данным ГЖХ). Солянокислый раствор высаливался поташом, экстрагировался эфиром, высушивался над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме, в токе азота. Получено 0,4 г (8,3%) 3-винил- Δ^2 -пиразолина, т. кип. 45—47°/2 мм, n_D^{20} 1,5010, d_4^{20} 0,9468. Найдено %: N 28,96. $C_5H_8N_2$. Вычислено %: N 29,16. II фр. 0,9 г (22,5%) 1-винилпропаргил-3-винил- Δ^2 -пиразолина, т. кип. 85—88°/2 мм, n_D^{20} 1,5475, d_4^{20} 0,9726. Найдено %: C 74,82; H 7,31; N 17,25. $C_{10}H_{12}N_2$. Вычислено %: C 75,00; H 7,50; N 17,50. Смолистый остаток 1 г.

Взаимодействие 4-хлорбутадиена-1,2 с гидразином. К смеси гидразингидрата и катализатора при перемешивании прикапывался 4-хлорбутадиен-1,2 так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50°. Реакционная смесь нагревалась при 70° 2 часа. Затем обрабатывалась вышеописанным способом. Бутадиен собирался в приемник, охлаждаемый до—80°. Получен 3-метил- Δ^2 -пиразолин с т. кип. 54°/15 мм, n_D^{20} 1,4750, d_4^{20} 0,9765, т. пл. пикрата 150°. Найдено %: C 57,28; H 9,47; N 32,85. $C_4H_8N_2$. Вычислено %: C 57,14; H 9,64; N 33,33; [7].

Условия реакции, количество исходных веществ и выходы продуктов приведены в таблице.

Таблица
Взаимодействие 4-хлорбутадиена-1,2 с гидразином

Количество исходных соединений, моли		Количество катализатора, г		Выход полученных соединений, %	
хлорид (VI)	гидразин	Cu	CuCl	бутадиен (VII)	пиразолин (IX)
0,1	0,4	0,2	0,2	21	20
0,1	0,4	0,2	—	—	30
0,1	0,3	—	0,2	20	32
0,1*	0,3	—	0,2	—	24
0,1	0,3	—	0,1 мол	20	33

* Реакция проводилась в ТГФ.

Выделены также с 10—24% выходом высококипящие продукты, которые нами недостаточно исследованы.

Взаимодействие 4-хлорбутадиена-1,2 с вторичными аминами. а) К смеси 25,5 г (0,3 моля) пиперидина и 0,2 г однохлористой меди при перемешивании прикапывалось 8,85 г (0,1 моля) 4-хлорбутадиена-1,2 так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 60°. Реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре на 2 дня. После обычной обработки выделено 7,1 г (52%) 4-пиперидинбутадиена-1,2 с т. кип. 66—68°/10 мм, n_D^{20} 1,4910, d_4^{20} 0,8884. Найдено %: C 79,00; H 11,00; N 11,20. $C_9H_{15}N$. Вычислено %: C 78,83; H 10,95; N 10,22. Смола 3,5 г.

б) Аналогично из 21,9 г (0,3 моля) диэтиламина, 0,2 г однохлористой меди, 8,85 г (0,1 моля) 4-хлорбутадиена-1,2 получено 7,4 г (59%) 4-диэтиламинобутадиена-1,2 с т. кип. 87—88°/75 мм, n_D^{20} 1,4515, т. пл. йодметилата 110°. Найдено %: N 11,05. $C_8H_{15}N$. Вычислено %: N 11,20 [11].

Взаимодействие пропаргилгалогенидов с гидразином. а) К смеси 15 г (0,3 моля) гидразингидрата, 0,2 г однобромистой меди при перемешивании прикапывалось 11,9 г (0,1 моля) пропаргилбромиды так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50°. Смесь нагревалась при 50—60° 3 часа. Из реакционной смеси выделен 1,0 г (25%) аллена. После обработки реакционной смеси из аминной фракции получено 2,1 г (30,0%) пиразолина с т. кип. 138—140°/680 мм, n_D^{20} 1,4795, d_4^{20} 1,021. Т. пл. пикрата 128—129° [14]. б) Аналогично из 15 г (0,3 моля) гидразингидрата, 0,2 г однохлористой меди, 7,45 г (0,1 моля) пропаргилхлорида получено 1,8 г (25,7%) пиразолина [14]. Аллен в продуктах реакции не обнаружен.

Взаимодействие 1-галоген-2-бутина с гидразином: а) К смеси 15 г (0,3 моля) гидразингидрата и 0,2 г однобромистой меди прикапывалось 13,3 г (0,1 моля) 1-бром-2-бутина так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50°. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 3 часа и при 50° 2 часа. После обычной обработки из аминной фракции получено 1,5 г (17,8%) 3-метил- Δ^2 -пиразолина с т. кип. 48—50°/12 мм, n_D^{20} 1,4735, d_4^{20} 0,9785, т. пл. пикрата 150°, не дает депрессии с заведомыми образцами [7], и 2,73 г (40%) 1-(бутин-2)-3-метил- Δ^2 -пиразолина с т. кип. 70—72°/2 мм, n_D^{20} 1,4975, d_4^{20} 0,9954. Найдено %: C 69,88; H 8,711; N 20,44. $C_8H_{12}N_2$. Вычислено %: C 70,59; H 8,90; N 20,59. Остаток 1 г.

б) Аналогично из 15 г (0,3 моля) гидразингидрата, 0,2 г однохлористой меди, 8,85 г (0,1 моля) 1-хлор-2-бутина получено 3,0 г (35,7%) 3-метил- Δ^2 -пиразолина [7] и 2,8 г (41,2%) 1-(бутин-2)-3-метил- Δ^2 -пиразолина с т. кип. 71—72°/2 мм, n_D^{20} 1,4980, d_4^{20} 0,9950. Остаток 1 г.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LIII. ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՑԻՆ ԵՎ ԱԼԵՆԱՑԻՆ ՏԻՊԻ ՀԱՆՈԳԵՆԻԿՆԵՐԻ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՄԻԱՐԺԵՔ ՊԴՆԶԻ ԱՂԵՐՈՎ
ԵՎ ՆՐԱ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ. Գ. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ԿՈՒԴՈՅԱՆ, Ժ. Ա. ԶՈՐԱՆՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ վինիլպրոպարգիլային, պրոպարգիլային և ալենային հալոգենիդները կատալիտիկ քանակի միարժեք պղնձի աղերի ներկայությամբ հիդրազինի հետ փոխազդելիս ենթարկվում են վերականգնման, Հաստատվել է, որ պրոցեսը ընթանում է ռեակցիոն կենտրոնի տեղափոխմամբ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LIII. THE CATALYTIC REDUCTION OF PROPARGYLIC AND ALLENIC HALIDES WITH CUPROUS SALTS AND ITS SPECIFICITIES

M. G. VOSKANIAN, G. G. KHUDOYAN, Zh. A. CHOBANIAN
and Sh. H. BADANIAN

It has been shown that vinylpropargylic, propargylic and allenic halides undergo reduction by hydrazine in the presence of catalytic amounts of cuprous chloride. The process has been proved to proceed through a reaction center transfer.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 1041 (1969).
2. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 25, 657 (1972).
3. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. СССР, 371227, Бюлл. изобр. 1973, № 12.
4. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, ХГС, 1974, 982.
5. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1960, 341.
6. Н. Г. Вьюнова, Изв. АН СССР, ХН, 1964, 567.
7. J. Elguero, R. Jacoulet, Bull. Soc. chim. France, 1965, 769, Э. Г. Дарбинян, А. А. Саакян, М. А. Элиазян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 23, 180 (1970).
8. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 26, 159 (1973).
9. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1974).
10. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 939 (1974).
11. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 231 (1962).
12. В. В. Литвак, С. М. Шейн, ЖОРХ, 11, 903 (1975).
13. Я. Н. Слободин, А. П. Хитров, ЖОХ, 31, 3945 (1961).
14. Auwers, Helmke, Ann., 458, 180 (1927).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LVІ. ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МОНО- И ДИХЛОРПРОИЗВОДНЫХ
 ДИАЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА ЦИНК-МЕДНОЙ ПАРОЙ

А. П. ХРИМЯН и Ш. О. БАДАНЯН

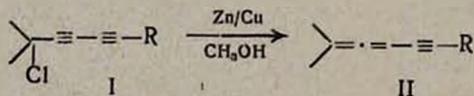
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1978

Показано, что этинилаллены являются основными продуктами восстановления третичных диацетиленовых монохлорпроизводных цинк-медной парой в метаноле, причем количество примесей зависит как от условий проведения реакции (t° , растворитель), так и от природы хлорида. Дитретичный и дивторичный диацетиленовые дихлориды в условиях реакции неожиданно приводят к дининам, в то время как дивторичный дихлорид в основном образует смесь продуктов восстановления.

Табл. 1, библиографических ссылок 14.

После того как нами было показано [1], что восстановление 5-хлор-5-метил-1-гексен-3-ина цинк-медной парой в значительной степени сопровождается сольволизом, было интересно изучить поведение третичных диацетиленовых хлоридов в условиях реакции. Известно [2], что 6-хлор-6-метил-2,4-гептадин (Iб) при взаимодействии с цинк-медной парой в этаноле при 60—70° приводит к 2-метил-2,3-гептадиен-5-ину (IIб) с выходом 52%. Нам удалось улучшить выход (80,8%) и чистоту (93% вместо 80%) этинилаллена IIб, заменив этанол на метанол и осуществив реакцию при 26—28°. При этом, а также при восстановлении других третичных диацетиленовых хлоридов I продукты сольволиза не были детектированы.

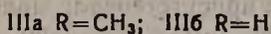
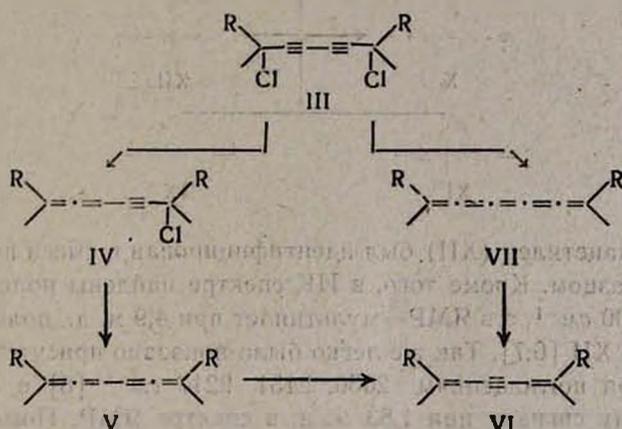


IIа. R=H; IIб. R=CH₃; IIв. R=CH₂OC₂H₅; IIг. R=CH=CH₂; IIд. R=C(CH₃)=CH₂

Чистота полученных этинилалленов II обусловлена природой заместителя в хлориде. Если в случае I б-д количество побочных продуктов не превышает 7—10%, то при восстановлении Ia цинк-медной парой при 30° образуется смесь четырех соединений с процентным соотношением 35 : 30 : 30 : 5 (по ГЖХ). О присутствии IIа в смеси можно судить лишь по ИК спектру, где найдены полосы 1960 (C=C=C), 2130, 3300 см⁻¹ (C≡CH).

Провести реакцию при более низкой температуре с целью сведения к минимуму побочных процессов аналогично [3] не удалось.

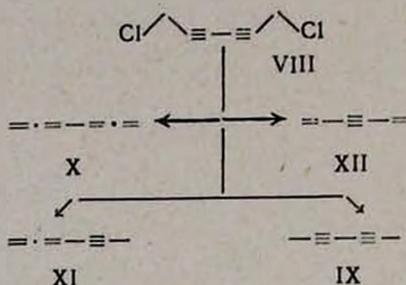
Вовлекая во взаимодействие с цинк-медной парой в метаноле 2,7-дихлор-2,7-диметил-3,5-октадиин (IIIa), мы, естественно, учитывали возможность протекания наряду с восстановлением также и дегалогенирования с образованием 2,7-диметил-2,3,4,5,6-октапентаена (VIIa). Однако оказалось, что в результате реакции вместо ожидаемых бисаллена Va и октапентаена VIIa образуется ранее не описанный 2,7-диметил-2,6-октадиен-4-ин (VIa) с выходом 82%. Аналогично из IIIб был получен диенин VIб.



В соответствии с имеющимися в литературе данными [4,5] о возможных направлениях реакции моно- и дигалогенидов пропаргильного типа с цинк-медной парой можно предложить два варианта образования диенинов VI. Первый из них включает восстановление III в V через продукт частичного восстановления IV и далее изомеризацию V в VI. Однако с помощью ГЖХ никаких интермедиатов при взаимодействии IIIa с цинк-медной парой обнаружить не удалось. Более того, было показано, что восстановление IVa, полученного независимым способом, приводит не к Va или VIa, а к сложной смеси, содержащей продукт сольволиза—7-метокси-2,7-диметил-2,3-гептадиен-5-ин (полосы 1080, 1160, 1180 см⁻¹ в ИК спектре и синглет при 3,22 м. д. в ЯМР). Наконец, бисаллен X, как будет показано далее, устойчив в условиях реакции и подвергается прототропной изомеризации лишь в присутствии *трет*-C₄H₉OK в ДМСО, приводя все же не к диенину, а к диметилдиацетилену (IX). Исходя из этого не остается никаких оснований для принятия IV и V в качестве промежуточных продуктов реакции и, следовательно, вариант, включающий восстановление III цинк-медной парой, исключается. Согласно второму возможному пути образования VI, III дегалогенируется в VII, который затем превращается в условиях реакции в VI. Этот вариант кажется вполне приемлемым, поскольку известно [2], что IIIa

может действительно превратиться в VIIa в присутствии цинка в абсолютном эфире.

В отличие от III дипервичный дихлорид VIII при взаимодействии с цинк-медной парой в метаноле при 42—47° приводит к смеси 1,5-гексадиен-3-ина (XII), неидентифицированного продукта, 1,2,4,5-гексатетраена (X), 1,2-гексадиен-4-ина (XI) и 2,4-гексадина (IX) в процентном соотношении 7 : 5 : 28 : 31 : 29.



Дивинилацетилен (XII) был идентифицирован в смеси по ГЖХ с известным образцом. Кроме того, в ИК спектре найдены полосы при 297, 975, 1617, 3100 $см^{-1}$, а в ЯМР—мультиплет при 4,9 м. д., полностью соответствующие XII [6,7]. Так же легко было показано присутствие в смеси IX благодаря поглощениям 2050, 2151, 2217 $см^{-1}$ [8] в ИК спектре и синглетному сигналу при 1,83 м. д. в спектре ЯМР. Помимо указанных данных, в ИК спектре присутствовали полосы 850, 1955, 2250 $см^{-1}$, а в ЯМР—характерные мультиплеты при 5,22 и 5,65 м. д., отнесенные на основании известных данных [9, 10] к X и XI. Для отнесения трех хроматографических пиков к IX, X и XI реакционная смесь была обработана основанием, в результате чего, как и ожидалось [10], X и XI прототропно изомеризовались в IX, который был выделен в чистом виде и идентифицирован при помощи ЯМР.

Таким образом, главным направлением взаимодействия цинк-медной пары в метаноле с дипервичным дихлоридом VIII является восстановление с образованием IX, X и XI, в то время как дегалоидирование протекает незначительно.

Экспериментальная часть

Анализ ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД (модель 1), колонка 2 м×3 мм, насадка 5% SE-30 на хроматоне N-AW DMCS (0,20—0,25 мм). Спектры ЯМР получены в CCl_4 на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B», рабочая частота 60 мгц, внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры снимались на приборе UR-10.

7-Этокси-2-метил-3,5-гептадиин-2-ол. К смеси 0,1 г $CuCl$, 7,15 г $NH_2OH \cdot HCl$ и 30 мл 25% водного метиламина добавили 8,4 г (0,1 моля) диметилэтинилкарбинола при 20°. Затем при той же температуре при-

бавили 16,3 г (0,1 моля) 1-бром-3-этокси-1-пропина, растворенного в 15 мл метанола за 2,5 часа. После этого смесь перемешивали еще 1 час при 22—25°. Далее добавили 50 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли разбавленной соляной кислотой, водой и высушили над $MgSO_4$. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Выделено 9,3 г (55,4%) 7-этокси-2-метил-3,5-гептадин-2-ола, т. кип. 111°/4 мм, n_D^{20} 1,4992. Найдено %: С 71,70; Н 8,42. $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 72,27; Н 8,43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2170, 2260, 3300, 1120, 1170, 3000. ЯМР спектр, δ , м. д.: 1,17 (НН) т. ($J=7$ гц), 1,45 (6Н) с, 3,55 (2Н) кв. ($J=7$ гц) 3,55, (1Н) с (ушир.), 4,17 (2Н) с.

Хлорид Iв. Смесь 8,3 г (0,05 моля) 7-этокси-2-метил-3,5-гептадин-2-ола, 28 г $CaCl_2$, 25 мл (0,25 моля) конц. HCl и 0,05 г гидрохинона перемешивали при 22° 3 часа. Далее к смеси прилили 50 мл воды и экстрагировали несколько раз эфиром. Эфирный экстракт промыли водой, разбавленным раствором Na_2CO_3 , снова водой и высушили над $CaCl_2$. Из эфирного экстракта после отгонки эфира выделено 7,6 г (82,6%) Iв, т. кип. 88°/2 мм, n_D^{20} 1,5032. Найдено %: С 65,34; Н 6,77; Cl 20,05. $C_{10}H_{13}OCl$. Вычислено %: С 65,04; Н 7,04; Cl 19,24. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1120, 1170, 2175, 2260, 3000. ЯМР спектр, δ , м. д.: 1,15(3Н) т ($J=7$ гц), 1,82(6Н) с, 3,55(2Н) кв. ($J=7$ гц), 4,17(2Н) с.

Восстановление хлоридов I. Несколько капель раствора 0,05 моля хлорида в 30 мл абс. метанола прибавили к 0,1 моля цинк-медной пары [11] в 20 мл абс. метанола. Смесь нагрели до 30—40°, после чего началась экзотермическая реакция. Остальную часть раствора хлорида прикапывали при 25—30°. После этого смесь перемешивали при этой температуре 1 час, отфильтровали, осадок промыли эфиром, фильтрат подкисляли разб. HCl и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт высушили над $CaCl_2$ и перегнали. Выделено в случае Ia 2 г смеси, перегнавшейся при 38°/50 мм, содержащей IIa. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630, 1700, 1940, 1960, 2120, 3300. Остальные этинилаллены II охарактеризованы в таблице.

Восстановление дихлоридов III. а) 0,04 моля хлорида III восстановливали аналогично I 0,16 моля цинк-медной пары при 42—45°. После обычной обработки выделили диенины IV (табл.). В случае IIIб, кроме VIб, выделили также 1 г (14,5%) непрореагировавшего дихлорида, т. кип. 72—73°/1 мм, n_D^{20} 1,5345 [12].

б). К раствору 2 г (0,01 моля) хлорида IIIa в 15 мл абс. метанола прибавили 0,32 г (0,005 моля) цинк-медной пары в 5 мл метанола. Смесь подогрели до 35° и сразу же после начала экзотермической реакции вылили в 20 мл воды. Согласно ГЖХ, выделившийся органический слой представлял собой смесь VIa и дихлорида IIIa в процентном соотношении 25 : 75.

7-Хлор-2,7-диметил-2,3-октадиен-5-ин (IVa). Через 16,8 г (0,1 моля) 2,7-диметил-5,6-октадиен-3-ин-2-ола [13] пропускали 4 г (0,11 моля) HCl при—5—(—10°). Далее к смеси прилили 50 мл ледяной воды и 50 мл эфира. Эфирный слой отделили, а водный экстрагировали несколько раз

Таблица

Этинилаллены II и диенины VI

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	Чистота по ГЖХ, %	С, %		Н, %		ИК, ν , см^{-1}	ЯМР, δ , м. д.
					найдено	вычислено	найдено	вычислено		
IIб	60,8*	54/22	1,5070	97	—	—	—	—	800, 1965, 2230	1,68 (6H) д ($J=2,8$ гц), 1,84 (3H) д ($J=2,4$ гц), 5,08 (1H) кв. кв. ** ($J=2,8$, 2,8 и 2,4 гц)
IIв	73,8	69—70/2	1,4970	93	79,75	80,00	9,59	9,33	820, 1120, 1170, 1950, 2240, 2980	1,13 (3H) т ($J=7$ гц), 1,69 (6H) д ($J=3$ гц), 3,55 (2H) кв ($J=7$ гц) 4,1 (2H) д ($J=2,5$ гц), 5,2 (1H) м***
IIг	70,1	42/2	1,5373	94	90,45	91,52	8,25	8,48	920, 980, 1600, 1960, 2200, 3100	1,7 (6H) д ($J=2,8$ гц), 5,2—6,2 (4H) сл. м.
VIа	82,8	43/1	1,5272	98	89,08	89,55	10,41	10,45	830, 980, 1640, 2180, 2230	1,74 (6H) с (ушир.), 1,80 (6H) с (ушир.), 5,3 (1H) м
IIд	56,7	48/2	1,5320	90	90,40	90,90	9,50	9,10	890, 1620, 1960, 2210, 3100	1,72 (6H) д ($J=2,8$ гц), 1,75 (3H) т ($J=1$ гц), 4,8 (2H) м, 5,2 (1H) м***
VIб	50,1	39—40/12	1,5225	96	89,75	90,55	9,75	9,44	930, 960, 1630, 1670, 2175	1,86 (6H) д ($J=6$ гц), 5,4—6,4 (4H) м****

* Аналитический образец получен повторной перегонкой.

** Мультиплетность показана методом двойного резонанса облучением на частотах $(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{C}$ и $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$.

*** В спектрах имеются посторонние сигналы при 0,7, 1,3, 3,4, 4,7 и 5,3 м. д.

**** Смесь *цис*- и *транс*-изомеров.

эфиром. Объединенный эфирный экстракт промыли ледяной водой, разб. раствором Na_2CO_3 , водой и высушили над CaCl_2 (все операции проводили при 0°). После удаления эфира из остатка выделили 10,1 г (60,1%) хлорида IVa, т. кип. $51-52^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5185. Найдено %: С 71,50, Н 7,63, Cl 20,70. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$. Вычислено %: С 71,21, Н 7,71, Cl 21,07. ИК спектр, ν , см^{-1} : 910, 1960, 2230. ЯМР, δ , м. д.: 1,75 (6H) д ($J=2,8$ гц), 1,82 (6H) с, 5,18 (1H) кв.кв. ($J_1=J_2=2,8$ гц).

Восстановление IVa цинк-медной парой. 4,2 г (0,025 моля) хлорида IVa восстанавливали аналогично III с помощью 3,5 г цинк-медной пары в 15 мл метанола при 45° . После обычной обработки выделено 2,7 г смеси, перегнавшейся при $33-41^\circ/1$ мм. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1080, 1160, 1180 (OCH_3), 960, 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1950 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 2230 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$). ЯМР спектр, δ , м. д.: 1,24 с, 1,38 м, 1,72 [$(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$] д ($J=2,8$ гц), 1,75 с, 1,8 м, 3,1 с, 3,2 (OCH_3) с, 4,93 м, 5,15 ($\text{C}=\text{C}=\text{CH}$) кв. кв. ($J_1=J_2=2,8$ гц), 5,4-6,4 м.

Восстановление 1,6-дихлор-2,4-гексадиена (VIII). 14,7 г (0,1 моля) дихлорида VIII восстанавливали аналогично III 26,4 г (0,4 моля) цинк-медной пары при $45-47^\circ$. После обычной обработки выделили 5 г смеси XII, неидентифицированного соединения, X, XI и IX в процентом соотношении 7 : 5 : 28 : 31 : 29. ИК спектр, ν , см^{-1} : 850, 925, 975, 1620, 1955, 2160, 2215, 2250, 2040, 3100. ЯМР спектр, δ , м. д.: 1,85 ($\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}$) м, 1,83 ($\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$) с, 4,75-4,98 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}$) м, 4,93 ($\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$) м, 4,95 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}=\text{C}=\text{CH}_2$) м, 5,22 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2$) д. д. кв. ($J_1=8$, $J_2=5,6$, $J_3=2,4$ гц), 5,65 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}=\text{C}=\text{CH}_2$) м.

2,4-Гексадиин (IX). 4 г смеси, полученной восстановлением VIII, перемешали с 3,5 мл раствора, приготовленного из 10 г трет. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OK}$, 10 г трет. $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и 150 мл ДМСО. Наблюдала саморазогревание до 45° . Смесь выдержали при 22° 18 час., затем вылили в 20 мл воды и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли водой, высушили над CaCl_2 и перегнали. Выделено 0,7 г смеси, содержащей IX, перегнавшейся при $30-40^\circ/100$ мм, и 2,3 г IX, т. кип. $45^\circ/15$ мм, т. пл. 64° [14]. ЯМР спектр 1,83 м. д. (CH_2) с.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LVI. ՄԻ ՔԱՆԻ ՄՈՆՈ- ԵՎ ԴԻՔՂՈՐԱՑԵՏԻԼԵՆԱՑԻԼ ԱԾԵԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՑԻԿ-ՊՂԻՆՁ ԶՈՒՅԳՈՎ

Ա. Գ. ԿՐԻՄՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ երրորդային դիացետիլենային մոնոքլորածանցյալները ցինկ-պղինձ զույգով մեթանոլում վերականգնելիս հիմնականում ստացվում են էթինիլալեններ: Ռեակցիայի պայմաններում դիերրորդային և դիերրորդային դիացետիլենային դիքլորիդները անսպասելիորեն բերում են

դիենինները, այն դեպքում, երբ դիառաչնային դիքլորիդը հիմնականում գոյացնում է վերականգնման խառնուրդ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LVI. REDUCTION OF SOME DIACETYLENIC MONO AND DICHLORIDES WITH A ZINC-COPPER COUPLE

A. P. KHRIMIAN and Sh. H. BADANIAN

Ethynyl allenes have been shown to be the main products obtained by the reduction of tertiary diacetylenic monochloroderivatives with a zinc-copper couple in methanol.

Under reaction conditions dienynes were unexpectedly formed during the reduction of ditertiary and disecundary diacetylenic dichlorides, whilst a mixture of reduction products was obtained from the diprimary dichloride.

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. L. Skattebøl, *Tetrah.*, 21, 1357 (1965).
3. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1960, 341.
4. W. Krestinsky, *Ber.*, 59, 1930 (1926); Ю. С. Залкинд, Б. Рубин, А. Круглов *ЖРФХО*, 58, 1044 (1926).
5. Я. И. Гинзбург, *ЖОХ*, 10, 513 (1940).
6. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, *ЖОХ*, 30, 1818 (1960).
7. А. А. Петров, В. Б. Лебедев, Ю. И. Порфирьева, *ЖОХ*, 33, 416 (1963).
8. Ю. И. Порфирьева, Е. С. Турбанова, А. А. Петров, *ЖОХ*, 34, 396 (1964).
9. H. Hopf, *Angew. Chem.*, 82, 703 (1970).
10. H. Hopf, *Chem. Ber.*, 104, 3087 (1971).
11. G. F. Hennion, J. J. Sheehan, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1964 (1949).
12. C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2873.
13. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadot, *Bull. Soc. Chim. France*, 1974, 913.
14. А. Е. Фаворский, *ЖРФХО*, 23, 283 (1891).

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

XIV*. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ЦИКЛОАЛКАНЗАМЕЩЕННЫХ
 АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

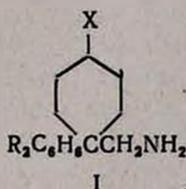
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна,
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 III 1978

Исследована реакция восстановления нитрила 1-(3',4'-диметоксифенил)циклогексанон-4-1-карбоновой кислоты гидразингидратом в присутствии Ni/Re, алюмогидридом лития и боргидридом натрия.

Библ. ссылок 6.

В синтезе ряда производных изохинолина со спироциклоалканильными заместителями [1] в качестве исходных обычно применяются амины структуры I (X=H).



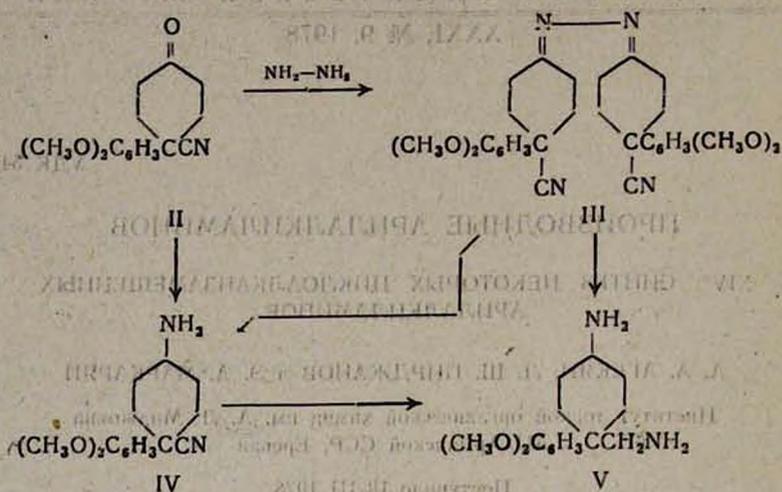
X=H, X=OH а. R=OCH₃ б. R=H

Для синтеза структур, содержащих гидроксильную функцию в спироциклоалкановом кольце, необходим амин строения I (X=OH). Так же, как и в предыдущих работах [2], в качестве исходного компонента нами использован соответствующий нитрил—нитрил 1-(3',4'-диметоксифенил)циклогексанон-4-1-карбоновой кислоты (II) [3].

С целью одновременного восстановления кето- и нитрильной групп II использован гидразингидрат в присутствии скелетного никеля [4].

Однако наши исследования показали, что вместо ожидаемого аминоспирта I получаются аминонитрил IV и диамин V.

* Сообщение XIII см. Э. А. Маркарян, Г. К. Айрапетян, О. М. Авакян, А. С. Цатилян, Х.-фарм. ж. (1977), в печати.



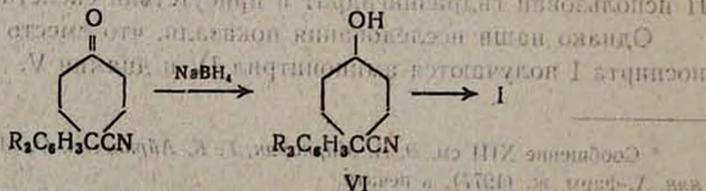
Установлено, что эта реакция идет через образование азина III, который выделен при восстановлении II гидразингидратом в присутствии Ni/Re при 30—40°. Последний получен также нагреванием кетонитрила II с гидразингидратом без катализатора. В ИК спектре III наблюдаются полосы поглощения, соответствующие C=N и C≡N связям

При восстановлении III гидразингидратом в присутствии Ni/Re при 50° происходит расщепление N-N связи [5] и образование аминонитрила IV, в ИК спектре которого наблюдаются полосы поглощения при 2240, 3300 и 3900 cm^{-1} , соответствующие C≡N и NH₂ группам. Дальнейшее восстановление при 60—65° приводит к диамину V, в ИК спектре которого уже отсутствует поглощение при 2240 cm^{-1} . Дيامин V получен также восстановлением IV алюмогидридом лития. Восстановление III АГЛ не приводит к изменению исходного продукта.

Аналогичные результаты получены при проведении реакции в присутствии никеля на окиси хрома.

Попытка восстановить исходный кетонитрил одностадийно алюмогидридом лития также не дала желаемых результатов. Она приводит к трудноразделимой смеси продуктов [6].

Получить аминоспирт I нам удалось лишь восстановлением кетогруппы в II до спиртовой боргидридом натрия с последующим восстановлением цианогруппы в аминогруппу как алюмогидридом лития, так и гидразингидратом.



а. R=OCH₃, б. R=H

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на UR-20 в вазелиновом масле. Хроматография осуществлена на силуфол, подвижная фаза—бутанол—уксусная кислота—вода, 5 : 3 : 3, проявитель—пары йода.

Азин 4-циан(3',4'-диметоксифенил)циклогексанола (III). Смесь 5 г (0,019 моля) II, 20 мл гидразингидрата в 50 мл этанола кипятят 10 час. После отгонки спирта остаток растворяют в 50 мл бензола, промывают 15 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1), 30 мл воды, сушат над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Выход 4,2 г (82,4%), т. пл. 184° (из бензола), R_f 0,40. Найдено %: С 70,05; Н 6,80; N 10,95. $C_{30}H_{34}O_4N_4$. Вычислено %: С 70,10; Н 6,65; N 10,98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2240 (C \equiv N); 1665 (C=N).

Нитрил 4-амино-1-(3',4'-диметоксифенил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (IV). К смеси 10 г (0,038 моля) II в 100 мл этанола и 2 г скелетного никеля при энергичном перемешивании прибавляют 250 мл гидразингидрата, поддерживая температуру смеси 50°. После прибавления гидразингидрата продолжают перемешивать 2 часа при 50°. Отфильтровывают катализатор, отгоняют спирт, остаток растворяют в бензоле, промывают 50 мл воды, сушат над сернокислым натрием и отгоняют бензол. Выход 7 г (70%), т. пл. 105—106° (из бензола), R_f 0,60. Найдено %: С 69,30; Н 7,45; N 10,60 $C_{15}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: С 69,31; Н 7,72; N 10,75. ИК спектр, cm^{-1} : 2240 (C \equiv N); 3310, 3390 (NH₂). Т. пл. гидрохлорида 249—250° (из спирта).

4-Амино-1-(3',4'-диметоксифенил)-1-аминометилциклогексан (V). А. К 2,4 г (0,06 моля) АГЛ в 100 мл абс. эфира прикапывают 2 г (0,007 моля) IV в 50 мл бензола. Реакционную смесь кипятят 12 час. Разлагают 10—15 мл 5% раствора гидроокиси натрия, фильтруют и отгоняют растворитель. Выход 1,8 г (77,0%), т. пл. 90—92°, R_f 0,50. Найдено %: С 68,25; Н 9,23; N 10,65. $C_{15}H_{24}N_2O_2$. Вычислено %: С 68,15; Н 9,15; N 10,59. ИК спектр, cm^{-1} : 3360, 3410 (NH₂). Т. пл. гидрохлорида 290° (из спирта).

Б. К смеси 5 г (0,019 моля) IV в 100 мл этанола и 2 г скелетного никеля прибавляют 250 мл гидразингидрата при 60—65° и кипятят 5 час. Отфильтровывают катализатор, отгоняют спирт, остаток растворяют в 100 мл эфира, промывают 30 мл воды, сушат над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Выход 3,8 г (75%), т. пл. 90—92°. Константы совпадают с константами V, описанного в А.

Нитрил 4-гидрокси-1-(3',4'-диметоксифенил)циклогексан-1-карбоновой кислоты (VIa). К 10,4 г (0,04 моля) II в 200 мл тетрагидрофурана прибавляют 1,7 г (0,0044 моля) боргидрида натрия в 100 мл этанола, поддерживая температуру смеси 20—25°. После отгонки растворителей к остатку добавляют 50 мл воды и экстрагируют бензолом 3 раза по 50 мл. Промывают водой, сушат над сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Выход 8,5 г (81,8%), т. пл. 105—106° (из бензола), R_f 0,66 (силуфол, бензол-ацетон, 1 : 1). Найдено %: С 68,66; Н 7,41; N 5,52.

$C_{15}H_{19}NO_3$. Вычислено %: С 68,94; Н 7,32; N 5,31, ИК спектр, cm^{-1} : 2240 ($C\equiv N$) и 3300—3320 (ОН).

Нитрил 4-гидрокси-1-фенилциклогексан-1-карбоновой кислоты (VI6).
Получают аналогично VIa из IIб. Выход 78,4%, т. пл. 86—88° (из эфира), R_f 0,52 (силуфол, бензол-ацетон, 1:2). Найдено %: С 77,19; Н 7,50; N 6,87. $C_{13}H_{15}NO$. Вычислено %: С 77,57; Н 7,41; N 6,96. ИК спектр, cm^{-1} : 2245 ($C\equiv N$), 3290—3300 (ОН).

4-(3',4'-Диметоксифенил)-4-аминометилциклогексано́л (Ia). К 2,7 г (0,072 моля) АГЛ в 100 мл тетрагидрофурана прикапывают 4 г (0,015 моля) оксинитрила VIa в 40 мл тетрагидрофурана и кипятят 18—20 час. Разлагают 15—20 мл 5% раствора едкого натра, отфильтровывают осадок, отгоняют растворитель и перегоняют. Выход 3,1 г (77,5%), т. кип. 170—171°/1 мм, R_f 0,45. Найдено %: С 67,50; Н 9,03; N 5,76. $C_{15}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 67,89; Н 8,73; N 5,27. ИК спектр, cm^{-1} : 3150, 3180 (NH_2) и 3420—3430 (ОН). Т. пл. гидрохлорида 245—246° (из спирта).

Б. К смеси 4 г (0,015 моля) VIa и 2 г скелетного никеля в 100 мл спирта прибавляют 200 мл гидразингидрата при 60° и кипятят 5 час. Отфильтровывают катализатор, отгоняют спирт, остаток растворяют в 50 мл бензола, промывают 20 мл воды, сушат над серноокислым натрием, отгоняют растворитель и перегоняют. Выход 2,9 г (72,5%), т. кип. 170—171°/1 мм. Константы совпадают с константами Ia, описанного в А.

4-Фенил-4-аминометилциклогексано́л (I6). Получают аналогично Ia из VIб. Выход 76%, т. кип. 155—156°/1 мм, R_f 0,58. Найдено %: С 76,11; Н 9,32; N 6,81. $C_{13}H_{19}NO$. Вычислено %: С 76,04; Н 9,33; N 6,82. ИК спектр, cm^{-1} : 3600—3620 (ОН) и 3320, 3380 (NH_2). Т. пл. гидрохлорида 727—275°.

ԱՐԻԼԱԼԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XIV. ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՐԶՅԱՆՈՎ և Է. Ա. ՄԱՐԿՅԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-ցիան (3',4'-դիմեթօքսիֆենիլ) ցիկլոհեքսանոնի վերականգնումը հիդրազինհիդրատով, լիթիումալյումահիդրիդով և նատրիումի բորհիդրիդով:

ARYLALKYLAMINE DERIVATIVES

XIV. SYNTHESIS OF SOME ARYLALKYLAMINES

A. A. AGHEKIAN, L. Sh. PIRJANOV and E. A. MARKARIAN

The reduction of 4-cyano(3',4'-dimethoxyphenyl)cyclohexanone with hydrazine hydrate, lithium aluminum hydride, and sodium borohydride has been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Арм. хим. ж., 27, 779 (1974).
2. А. Л. Миджоян, Э. А. Маркарян, Ж. С. Арустамян, Э. С. Марашян, ХГС, 1971, 637.
3. E. Horning, M. Horning, M. Fish, M. Rutenberg, J. Am. Chem. Soc., 74, 773 (1952).
4. A. Furst, R. Berlo, Sh. Hooton, Chem. Rev., 65, 51 (1965).
5. V. Euvdokimoff, Gazz chim. Ital., 81, 725 (1951).
6. H. Shirai, T. Yashiro, T. Aoyama, Nagoya, Shiritsu Daigaku Yakugakubu Kenku Nempo, 1969, 33; [C. A., 73:98566u (1970)].

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И ИЗОПРЕНА

В. А. ПЕТРОСЯН, Г. А. ГАБРИЕЛЯН и З. А. РОГОВИН

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

Поступило 24 II 1975

Изучен процесс синтеза волокнообразующего сополимера акрилонитрила и изопрена в среде диметилсульфоксида. Уточнены их константы сополимеризации в указанной среде и рассчитаны интегральный и дифференциальный составы волокнообразующих сополимеров.

Рис. 5, табл. 2, библиографических ссылок 10.

Процесс сополимеризации акрилонитрила с бутадиеном и изопреном достаточно подробно изучен в связи с получением нитрильных каучуков [1]. Основные закономерности реакции исследовались преимущественно при проведении сополимеризации в эмульсии, в блоке или растворе ароматических соединений.

Сополимеры акрилонитрила (АН), содержащие небольшие количества (до 20 мол. %) диена, представляют практический интерес для производства синтетических волокон и пленок. Однако до последнего времени ограничены публикации, посвященные синтезу волокнообразующих сополимеров [2], возможности получения волокон на их основе [3] и изучению процесса модификации (сшивки, полимер—аналогичные превращения) [4] таких волокон.

Повышенный интерес к данному вопросу обусловлен тем, что исследование основных закономерностей сополимеризации АН с диенами в средах, растворяющих полиакрилонитрил и его сополимеры (диметилформамид, диметилсульфоксид и др.), должно привести к разработке методов получения концентрированных растворов волокнообразующих сополимеров АН, пригодных для непосредственного формирования волокон.

Сополимеризация проводилась в присутствии персульфата аммония. Растворимость последнего в диметилсульфоксиде повышалась добавлением небольшого количества (2,5%) воды.

Для некоторых пар мономеров в ряде случаев значения констант сополимеризации, рассчитанные из данных, полученных при сополимеризации в эмульсии и блоке, значительно отличаются от их значений в

растворе. В связи с этим, хотя относительные активности АН и ИЗП в эмульсии определены [5], представлялось интересным их определение в диметилсульфоксиде (рис. 1).

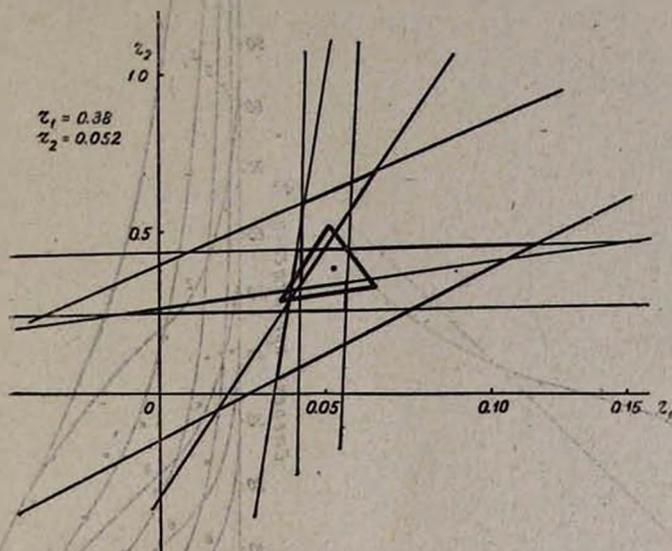


Рис. 1. Нахождение констант сополимеризации по методу Майо—Льюиса [6].

Из сравнения значений констант сополимеризации, полученных нами и известных из литературы данных, следует, что активность мономеров не зависит от среды проведения реакции.

На основании найденных констант сополимеризации с использованием полуколичественного уравнения Алфрея—Прайса [7] были рассчитаны удельная активность и фактор полярности ($Q=1,07$; $e=-0,78$) изопрена. При расчете пользовались известными значениями этих величин для акрилонитрила ($Q=0,60$ и $e=1,20$) [8].

Большая разница в значениях полярностей АН и ИЗП указывает на ярко выраженный эффект чередования при сополимеризации этих мономеров. О склонности к чередованию звеньев АН и ИЗП в макромолекуле сополимера свидетельствуют также значения произведения полученных констант сополимеризации ($r_{АН} \cdot r_{ИЗП} = 0,02 < 1$) и S-образный характер кривой состава (рис. 2) [9].

Чередование мономерных звеньев АН и ИЗП при малых содержаниях последнего в исходной смеси приводит к тому, что ИЗП в процессе сополимеризации расходуется быстрее, чем АН, и состав мономерной смеси меняется. Следовательно, состав сополимера становится функцией степени превращения мономеров (рис. 3). Как видно, рассчитанный интегральный состав сополимера в зависимости от глубины превращения мономеров изменяется и при 100% превращении тождественен исходному составу мономерной смеси. Экспериментально определенный интегральный состав сополимера удовлетворительно согласуется с рас-

четными данными, что подтверждает достоверность определенных нами констант сополимеризации.

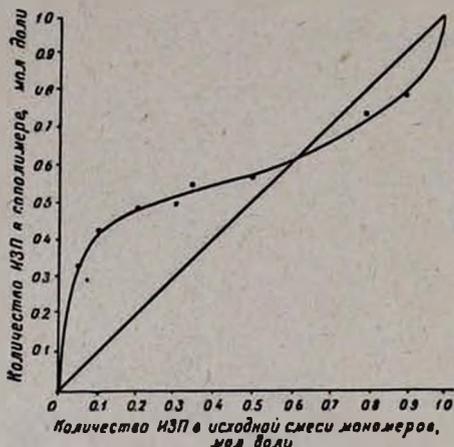


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров.

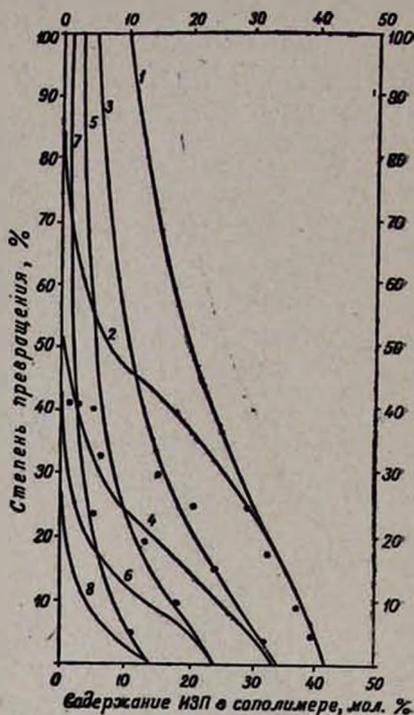


Рис. 3. Зависимость интегральных (1, 3, 5, 7) и дифференциальных (2, 4, 6, 8) составов сополимера от степени превращения. Состав исходной смеси мономеров АН:ИЗП: 1, 2 — 90:10, 3, 4 — 95:5, 5, 6 — 97,5:2,5, 7, 8 — 99:1 мол. %.

Сравнение изменений дифференциального и интегрального составов от степени превращения показывает, что чем ближе по составу исходная смесь мономеров к азеотропной (содержание ИЗП 62 мол. %, рис. 2), тем меньше дифференциальный состав сополимеров отличается от интегрального. При соотношении исходной смеси мономеров 90:10 изменение интегрального и дифференциального составов* остается практически одинаковым до степени превращения мономеров 20%, что позволяет сделать вывод о сравнительно высокой однородности полученного сополимера по составу.

Предел сополимеризации, определенный графическим способом (рис. 3), возрастает при приближении состава исходной смеси мономеров

* Зависимость $M_1=f(M_2)$, на основе которой рассчитаны интегральные и дифференциальные составы сополимеров, определена по приближенному уравнению Абкина—Гвидина [10].

ров к азеотропному от 42,24% для состава АН—ИЗП=99:1 до 85,55% для состава мономерной смеси 90:10. Знание этих величин разрешает остановить реакцию прежде, чем начинается гомополимеризация акрилонитрила.

Выяснилось, что проведение сополимеризации до конверсии более чем 40—50% в результате протекания побочной реакции сшивания приводит к гелеобразованию. Поэтому для получения сополимеров, пригодных для формования волокон, сополимеризация проводилась до указанных выходов.

Таблица 1

Влияние соотношения мономеров в исходной смеси на выход, состав и удельную вязкость ($[\eta]$ 0,5% раствора) полученных сополимеров. Концентрация мономеров 20%, инициатора 2%, температура реакции 30°

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Время проведения реакции, часы	Выход, %	Состав сополимеров, мол. %		$[\eta]$ при 20°C
АН	ИЗП			АН	ИЗП	
99,0	1,0	2	6	87,61	12,39	1,50
		4	24	94,11	5,89	1,75
		6	34	95,88	4,12	1,80
		8	41	96,03	3,97	1,90
97,5	2,5	4	10	71,38	18,62	1,32
		8	19	87,03	12,97	1,46
		12	32	93,65	6,35	1,54
		14	40	94,32	5,63	1,65
95,0	5,0	4	4	68,00	32,00	1,00
		10	16	75,71	24,29	1,13
		14	25	79,34	20,66	1,22
		16	30	84,60	15,40	1,30

Увеличение удельной вязкости растворов полученных сополимеров (табл. 1) в зависимости от продолжительности реакции независимо от соотношения АН и ИЗП в исходной смеси обусловлено постепенным обогащением интегральных составов сополимера более жесткими звеньями АН (рис. 3).

Повышение концентрации ИЗП в исходной смеси мономеров значительно увеличивает время, необходимое для достижения одного и того же выхода сополимера (табл. 1).

Такое резкое снижение скорости реакции сополимеризации при введении даже небольших количеств ИЗП (1—2 мол.%) объясняется увеличением вероятности образования на конце растущей цепи аллильных радикалов, обладающих очень малой активностью к обоим мономерам.

Повышение концентрации инициатора приводит к увеличению общей скорости полимеризации (рис. 4) и закономерному снижению удельных вязкостей растворов полученных сополимеров (рис. 5).

Порядок реакций сополимеризации по инициатору, определенный в пределах зависимости скорости реакции от концентрации инициато-

ра, вычисленный для двух разных составов исходной смеси мономеров, равен 0,5 (рис. 4). Это указывает на квадратичный обрыв макрорадикалов.

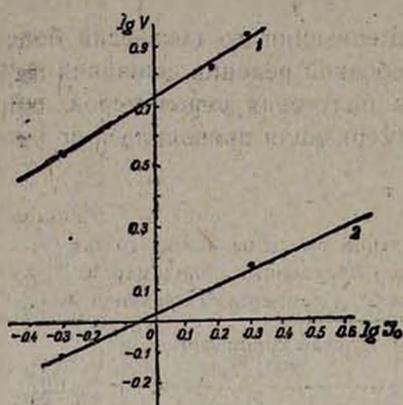


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости сополимеризации от логарифма начальной концентрации инициатора. Концентрация мономеров 20%, температура реакции 30°C. Состав исходной смеси АН:ИЗП: 1 — 99:1, 2 — 90:10 мол. %.

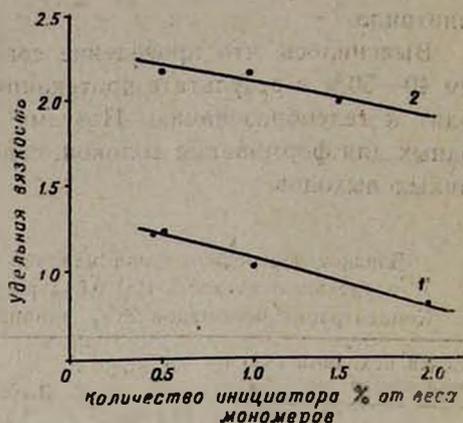


Рис. 5. Влияние количества инициатора на удельную вязкость сополимера. Содержание мономеров 20%, температура реакции 30°C. Состав исходной смеси АН:ИЗП: 1 — 90:10, 2 — 99:1 мол. %.

Таблица 2

Зависимость выхода и удельной вязкости $[\eta]$ 0,5% растворов сополимеров в ДМФ от температуры сополимеризации. Концентрация мономеров 20 и инициатора 2%. Состав АН:ИЗП=95:5 мол. %

Время проведения сополимеризации, часы	Температура, °С					
	30		40		50	
	выход, %	$[\eta]$	выход, %	$[\eta]$	выход, %	$[\eta]$
2	—	—	6,00	0,9	10,5	0,75
4	4,25	1,00	15,15	не растворяется	25,34	не растворяется
6	7,5	1,00	23,43	.	39,95	.
8	—	—	32,62	.	54,75	.
10	16,00	1,13	41,50	.	67,65	.
12	—	—	50,84	.	.	.
14	25,05	1,22
16	30,08	1,30

Повышение температуры реакции хотя и резко увеличивает выход сополимера и сокращает время проведения реакции, однако благоприятствует образованию межмолекулярных связей, вследствие чего происходит гелеобразование (табл. 2). Следовательно, волокнообразующие сополимеры АН и ИЗП можно получить при температуре не выше 30°C.

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ԻՋՈՊՐԵՆԻ ՄԱՆՐԱԹԵԼ ԱՌԱՋԱՑՆՈՂ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Շ. Ա. ԳԱՐԻԵԼԻԱՆ և Զ. Ա. ՌՈԳՈՎԻՆ

Ուսումնասիրված են ակրիլոնիտրիլի և իզոպրենի մանրաթել առաջացնող համապոլիմերների ստացման օրինաչափությունները դիմեթիլսուլֆօքսիդում, շշտված են նշված մոնոմերների համատեղ պոլիմերման հաստատունները տվյալ միջավայրում, Թեթագոյացման տիրույթի համար որոշված են համապոլիմերների ինտեգրալ և դիֆերենցիալ բաղադրությունները, գտնված են համապոլիմերման սահմանները:

Ցույց է տրված, որ Թեթագոյացումից խուսափելու համար համապոլիմերումն անհրաժեշտ է իրականացնել 30° -ից ցածր շերմաստիճանում և մինչև 40—50% խորություն:

SYNTHESIS OF FIBRE-FORMING COPOLYMERS OF
ACRYLONITRILE AND ISOPRENE

V. A. PETROSSIAN, H. A. GABRIELIAN and Z. A. ROGOVIN

A process for the synthesis of fibre-forming acrylonitrile copolymers containing a small amount of isoprene in a homogeneous medium of dimethylsulfoxide solution has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. И. Смирнов, Синтетические каучуки, Изд. «Химия», М., 1954.
2. Авт. свид. 351860, Бюлл. изобр. № 28, 21.09, 1972.
3. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, Хим. волокна, 1972, 68.
4. Авт. свид. 359311, Бюлл. изобр. № 36, 21.11, 1972.
5. H. Logan, R. Nichols, J. Ress, Nat. Bur. Stand., 41, 521 (1948).
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
7. T. Alfrey, C. C. Price, Polymer Sci., 1947, 101.
8. L. Young, J. Polymer Sci., 54, 44 (1961).
9. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953, стр. 81.
10. Л. Гиндин, А. Абкин, С. Медведев, ДАН СССР, 1947, 177.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.1+542.943+547.313.2

ОБНАРУЖЕНИЕ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В РЕАКЦИЯХ
ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VI 1978

Согласно данным Бенсона [1], в условиях термического окисления углеводородов обратимая реакция $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$ должна протекать преимущественно с образованием перекисных радикалов RO_2 в случае, если R —алкильный радикал. Этот вывод находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, показывающими, что в реакциях термического окисления парафиновых углеводородов—метана [2], этана [3], пропана [4] и других, возникают высокие концентрации алкилперекисных радикалов, являющихся ведущими центрами в этих условиях.

В случае, когда R —аллильный радикал ($CH_2CH=CH_2$), равновесие должно быть сдвинуто в область значительно более низких температур [1], чем температуры, при которых начинает с заметной скоростью протекать окисление олефинов. К сожалению, нет данных по равновесию этой реакции для случая, когда R —винильный радикал ($CH=CH_2$). Однако, вероятнее всего, и в этом случае равновесие будет достигнуто при сравнительно низких температурах. Между тем, часто в обсуждаемых в литературе схемах окисления пропилена и этилена [5] ведущую роль приписывают перекисным радикалам $\dot{O}-O-CH_2-CH=CH_2$ и $\dot{O}-O-CH=CH_2$, соответственно. Поэтому установление природы активных центров в реакциях окисления олефинов представляется очень важным для понимания истинного механизма окисления углеводородов этого класса. В единственной опубликованной в этой области работе [6] авторы при окислении этилен-воздушной смеси при высоких температурах ($636^\circ C$) обнаружили радикал HO_2 .

Наши исследования проводились на примере окисления этилена и пропилена в статических условиях в кварцевом реакторе ($d=7$ см, $V=890$ см³), предварительно промытом HF, а затем обработанном реакцией. Для обнаружения активных центров применялся метод вымораживания радикалов [7].

В реакции окисления этилена ($C_2H_4 : O_2 = 1 : 1$) при $T = 337^\circ C$ и $P_{нач} = 250 \text{ тор}$ обнаружены перекисные радикалы типа RO_2 . Спектр ЭПР радикалов, вымороженных при температуре жидкого азота, представлен на рис. 1а. Регистрация сигнала ЭПР производилась на радиоспектрометре РЭ-1306, обладающем повышенной чувствительностью и разрешающей способностью. Для сравнения на рис. 1б приводится спектр ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления этана [3]. Изменение условий реакции приводит к некоторому изменению спектра ЭПР радикалов (рис. 1в). Уширения расщеплений в нижней части спектра и изменения в верхней части могут быть связаны с возникновением в этих условиях наряду с радикалами RO_2 радикалов HO_2 . При 513° во избежание воспламенений реакция изучалась в условиях сравнительно низких давлений ($P_{нач} = 51 \text{ тор}$). Зарегистрированный спектр ЭПР радикалов в этом случае (рис. 1г) похож на спектр радикалов CN_3O_2 [2].

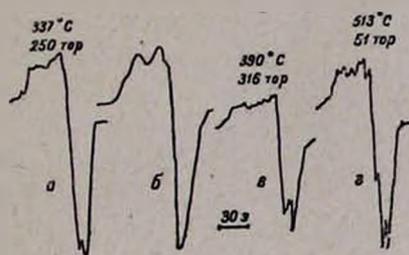


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления этилена ($C_2H_4 : O_2 = 1 : 1$): а, в, г — влияние условий реакции на природу ведущего радикала в реакции окисления этилен-кислородной смеси состава $C_2H_4 : O_2 = 1 : 1$; б — спектр ЭПР радикалов, вымороженных из реакции окисления этана (по данным [3]).

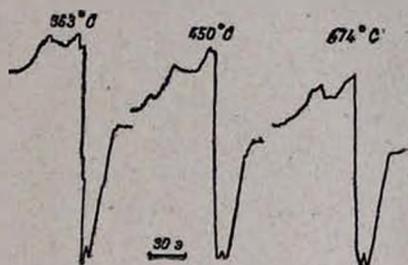


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции термического окисления пропилена при различных температурах. $P_{нач} = 250 \text{ тор}$, $C_3H_6 : O_2 : CO_2 = 1 : 6,7 : 6,5$.

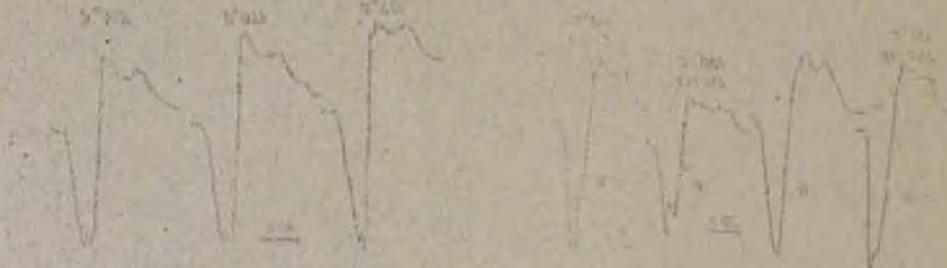
В реакции окисления пропилена ($C_3H_6 : O_2 : CO_2 = 1 : 6,7 : 6,5$) также обнаруживаются радикалы типа RO_2 . Опыты проводились при начальном давлении 250 тор и температурах 363—474°. Полученные спектры приводятся на рис. 2. Можно видеть, что с повышением температуры реакции происходит изменение спектров. Например, при 450° совершенно четко видны изменения в верхней части спектра, а также искажение в нижнем расщеплении. Кроме того, при 474° в верхней части спектра появляется не наблюдавшееся ранее расщепление. По всей видимости, при 450° изменение спектра является следствием появления в реакции радикалов HO_2 .

Таким образом, в реакциях окисления олефинов—этилена и пропилена, при умеренных температурах ведущими центрами являются пере-

кисные радикалы RO_2 , природа которых, судя по полученным нами данным, меняется с изменением температуры и давления реакции. Подробное изучение влияния этих факторов на природу радикалов является предметом наших дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc., **87**, 972 (1965).
2. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, ЖФХ. **41**, 341 (1977).
3. А. А. Манташян, Л. А. Хачатрян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., **31**, 49 (1978).
4. Е. А. Поладян, Г. Л. Григорян, Л. А. Хачатрян, А. А. Манташян, Кнн. и кат., **17**, 304 (1976).
5. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 369.
6. Э. Г. Саркисян, И. А. Вардинян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., **30**, 3 (1977).
7. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975, стр. 36.



В работе описаны процессы окисления углеводородов в газовой фазе при различных температурах и давлениях. Исследования проводились с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В работе описаны процессы окисления углеводородов в газовой фазе при различных температурах и давлениях. Исследования проводились с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В работе описаны процессы окисления углеводородов в газовой фазе при различных температурах и давлениях. Исследования проводились с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СТРУКТУРУ СМЕШАННЫХ
АГРЕГАТОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ АНИОНОАКТИВНОГО
ПАВ И ВОДОРАСТВОРИМОГО ПОЛИМЕРА

Л. А. ХАНАМИРЯН и А. А. ШАГИНЯН

Институт экспериментальной биологии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 V 1977

Ранее было установлено [1], что структура смешанных агрегатов, состоящих из молекул анионоактивного ПАВ и водорастворимого полимера (неполиэлектролит), в воде определяется как свойствами макромолекулы, так и ПАВ. При этом поливинилпирролидон (ПВП) вызывает компактизацию, а поливиниловый спирт (ПВС)—декомпактизацию агрегатов. Такие смешанные агрегаты могут моделировать некоторые свойства клеточных мембран, включая их каталитическую активность (в комплексе с ферментными белками).

На примере додецилсульфата натрия и поливинилацетата показано [2], что вблизи критической концентрации мицеллообразования (ККМ) с увеличением ионной силы раствора увеличивается число молекул ПАВ, адсорбированных на молекулах поливинилацетата в воде, т. е. по мере гидрофобизации мицелл увеличивается взаимодействие ПАВ с макромолекулами. Однако при этом неизвестно, как влияет ионная сила раствора на такие основные структурные параметры смешанных агрегатов, как их компактность и форма.

С целью выяснения возможности регулирования структуры смешанных агрегатов нами было изучено влияние ионной силы на плотность водных растворов и характеристическую вязкость смешанных агрегатов.

В качестве ПАВ был использован пентадецилсульфонат натрия ($C_{15}H_{31}SO_3Na$)—ПДС, в качестве полимеров—N-поливинилпирролидон и поливиниловый спирт. Исследования проводились пикнометрическим и вискозиметрическим методами. В качестве электролита был использован NaCl марки «х.ч.». Подробное описание характеристик веществ и методик эксперимента приведено в [1]. Ввиду наличия в системе достаточного количества электролита полиэлектролитный эффект подавлен и зависимость $\eta_{уд}/C-C$ во всех случаях описывается прямыми линиями. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые $\eta_{уд}/C-C$ для системы ПДС+ПВП, полученные при разных значениях концентрации NaCl и при соотношении $[ПВП]/[ПВП] + [ПДС] = 15\%$.

На основании кривых $\eta_{уд}/C-C$ для разных значений $[NaCl]$ и соотношений $[ПВП]/([ПВП]+[ПДС])$ и $[ПВС]/([ПВС]+[ПДС])$ получены характеристические вязкости, приведенные на рис. 2 и 3. Как видно из рисунков, плато на кривых $[\eta]-[NaCl]$, обусловленное существованием смешанных агрегатов, максимально насыщенных молекулами ПДС, резко меняется с увеличением ионной силы раствора. При этом с увеличением $[NaCl]$ излом на кривых $[\eta]-C$ становится менее выраженным, перемещается в сторону малых концентраций полимера и, наконец, исчезает в случае ПВП при $[NaCl]=0,1$ н, а в случае ПВС—при $[NaCl]=0,02$ н.

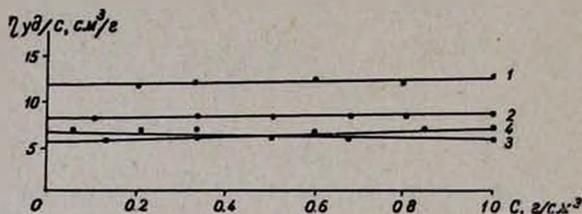


Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}/C$ водного раствора ПДС + ПВП от суммарной концентрации ПАВ + полимер при разных значениях $[NaCl]$: 1 — 0, 2 — 0,01 н, 3 — 0,04 н, 4 — 0,1 н.

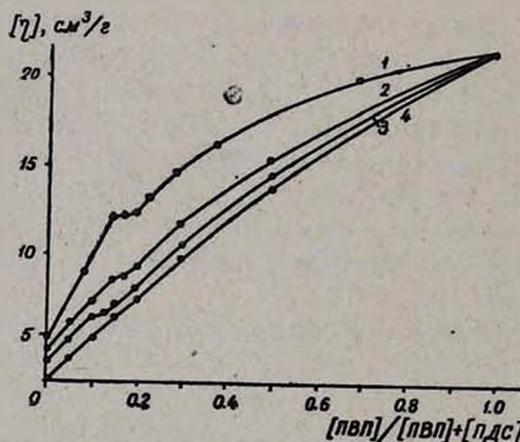


Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости от соотношения $[ПВП]/([ПВП]+[ПДС])$ при разных значениях $[NaCl]$: 1 — 0, 2 — 0,01 н, 3 — 0,04 н, 4 — 0,1 н.

Ранее было предположено [1], что при низких концентрациях полимера в растворе имеются максимально насыщенные молекулами ПДС смешанные агрегаты и свободные мицеллы ПДС. Если учесть, что в присутствии электролита число адсорбированных на полимер молекул ПДС увеличивается, то перемещение излома на кривых $[\eta]-C$, вероятно, обусловлено тем, что с увеличением $[NaCl]$ образование только максимально насыщенных молекулами ПДС агрегатов за счет имеющихся

в растворе свободных молекул ПДС достигается уже при низких концентрациях полимера.

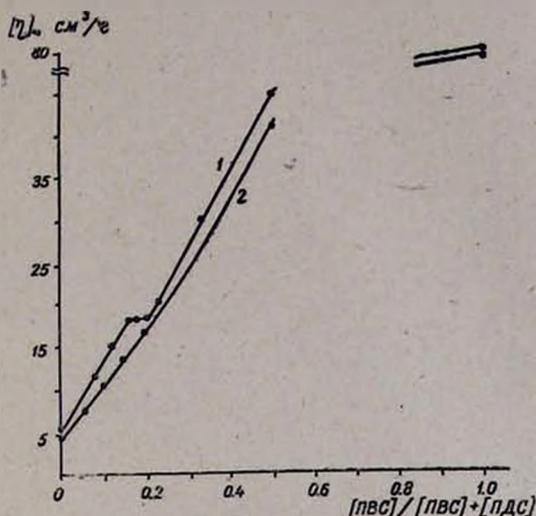


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от соотношения $[ПВС]/([ПВС]+[ПДС])$ при разных значениях $[NaCl]$: 1—0, 2—0,02 н.

На рис. 4 и 5 приведено изменение плотности растворов ПДС+полимер от соотношения $[\text{полимер}]/([ПДС]+[\text{полимер}])$ при постоянной суммарной концентрации $[\text{полимер}+ПДС]=1$ вес. % и разных значениях $[NaCl]$.

Как видно из рис. 4 и 5, влияние электролита на плотность растворов ПВП+ПДС выражается в перемещении максимума кривой $\rho-[ПВП]/([ПВП]+[ПДС])$ в сторону малых концентраций полимера и его уменьшении до полного исчезновения. В случае ПВС+ПДС уже при $[NaCl]=0,02$ н и минимума на кривой $\rho-[ПВС]/([ПВС]+[ПДС])$ не наблюдается. Таким образом, гидрофобизация мицелл под влиянием $NaCl$ приводит к тому, что роль ПВП и ПВС в структурах смешанных агрегатов постепенно уменьшается и исчезает. Последнее может быть обусловлено тем, что структурные изменения самих мицелл ПДС, происходящие под влиянием электролита (компактизация и асимметризация) [3], при больших значениях $[NaCl]$ превалируют над структурными изменениями смешанных агрегатов, вызванными присутствием макромолекул.

Таким образом, можно полагать, что при больших ионных силах раствора структура смешанных агрегатов, состоящих из пентадецилсульфоната натрия и N-поливинилпирролидона и поливинилового спирта, почти полностью обусловлена свойствами мицелл ПДС.

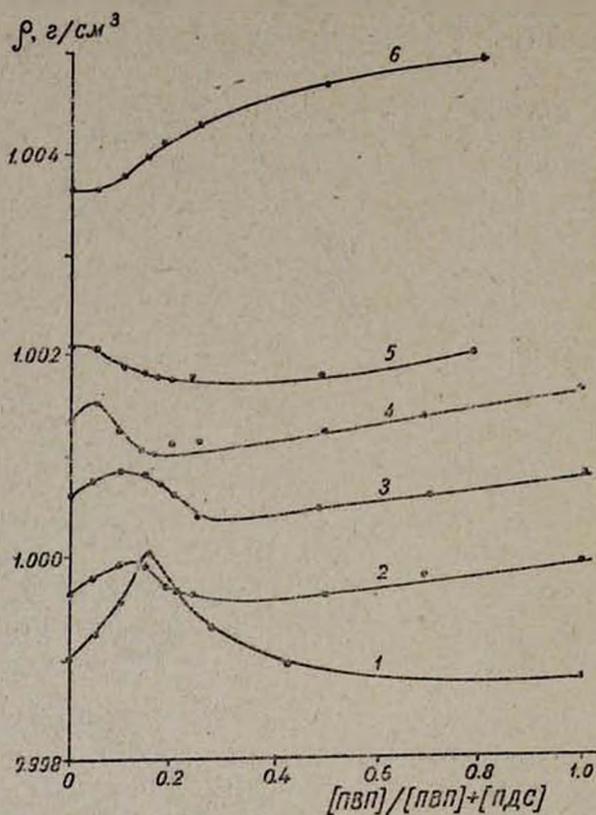


Рис. 4. Зависимость плотности раствора от соотношения $[PVP]/([PVP] + [PDS])$ при разных значениях $[NaCl]$: 1 — 0, 2 — 0,02 н, 3 — 0,04 н, 4 — 0,06 н, 5 — 0,1 н, 6 — 0,12 н. $[PDS] + [PVP] = 1$ вес. %.

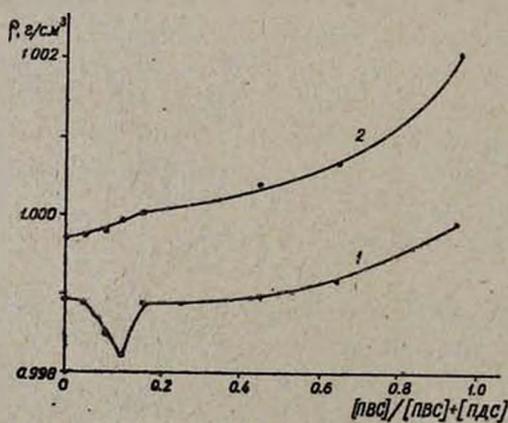


Рис. 5. Зависимость плотности раствора от соотношения $[PVS]/([PVS] + [PDS])$ при разных значениях $[NaCl]$: 1 — 0, 2 — 0,02 н. $[PDS] + [PVS] = 1$ вес. %.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Шагинян, Л. А. Ханамирян, О. М. Айвазян, ДАН Арм. ССР, 63, 113, 1976.
2. S. Horin, H. Arat, J. Coll. Sci., 32, 1970.
3. А. А. Шагинян, А. О. Айвазян, Ю. Е. Налбандян, Л. Г. Мелконян, Ш. А. Маркарян, Колл. ж., 2, 400 (1977).

КОНДЕНСАЦИЯ ДИХЛОРБРОММЕТАНА С АЦЕТОНОМ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и М. В. НАЗАРЯН

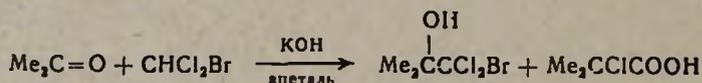
Ереванский государственный университет
 Ленинаканский филиал Ереванского политехнического института им. К. Маркса

. Поступило 19 XII 1977

В литературе имеется много работ, посвященных конденсации хлороформа с карбонильными соединениями и изучению возможности применения продуктов реакции [1—3]. Установлено, что хорошие выходы продуктов конденсации (65—85%) получаются при применении растворителей типа ацеталей в присутствии эквимольного количества порошкообразного КОН при $-1 \div -5^\circ$ [1], под действием амида натрия в эфире [4] и в условиях фазового катализа аммониевым ионом в водно-щелочной среде [6].

В условиях конденсации хлороформа с карбонильными соединениями бромформ дает незначительные выходы продуктов реакции (4—13%) [1,5]. Конденсация же смешанных галоформов, в частности дихлорбромметана, не описана. Между тем, продукты этой реакции представляют интерес в синтезе α -галоидо-, α -окси-, α -аминокислот и других ценных веществ.

В данной работе нами установлено, что в условиях конденсации хлороформа с кетонами ($t \leq -5^\circ$) продукт конденсации дихлорбромметана образуется с очень низким выходом. При этом, кроме карбинола, получается α -хлоризомаляная кислота.



С целью повышения выхода целевого продукта изучено влияние температуры и растворителя на ход реакции. Результаты приведены в таблице.

Из таблицы видно, что с понижением температуры реакции выход карбинола увеличивается, а кислоты уменьшается. Однако влияние растворителя на выходы продуктов реакции носит сложный характер. Без растворителя выход карбинола резко падает.

Дихлорбромметан получен нами из бромистого этила и хлороформа.

Таблица

Продукты конденсации ацетона с дихлорбромметаном
в присутствии КОН при мольном соотношении 3,5:1:1,5

Растворитель	Температура реакции, °С	Продукты реакции, %	
		карбинол	кислота
Метилаль	— 5	5,1	5,8
"	—10	7,7	9,6
"	—50	21,0	—
"	—72	42,0	—
Эфир	— 5	4,8	13,2
"	—15	10,0	1,8
"	—50	19,7	4,0
Без р-рителя	—72	9,0	—
Метилаль	— 5	45,0*	—

* Данные конденсации с хлороформом для сравнения.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализы проводили на хроматографе ЛХМ-7А, детектор по теплопроводности, колонка (сталь) 200×0,3 см, температура колонки 70°, носитель ЕрЛАНС-С_NА_W 5% силиконовый Е-301, скорость газа-носителя (He) 40 мл/мин.

Хлороформ очищен по [7]. Бромистый этил марки «ч.».

Дихлорбромметан. Смесь 670 г (5,6 моля) хлороформа, 567 г (5,2 моля) бромистого этила, 10 г хлористого алюминия нагревают в колбе, снабженной 1,5 м обратным холодильником, на водяной бане, обеспечивая медленное кипение реакционной смеси до прекращения выделения хлористого этила, собираемого в охлаждаемый льдом приемник. Реакционную смесь трижды промывают водой, сушат над MgSO₄ и фракционируют со 110 см дефлегматором на масляной бане. Выход дихлорбромметана 725 г (85%), т. кип. 85—86°/680 мм, n_D^{20} 1,4970, d_4^{20} 1,9800 [8]. Получается также 65 г (12%) дибромхлорметана, т. кип. 114—115°/680 мм, n_D^{20} 1,5460, d_4^{20} 2,4450 [8]. Чистота по ГЖХ 99,8%.

Конденсация дихлорбромметана с ацетоном. Смесь 72 г (0,44 моля) дихлорбромметана, 87 г (1,5 моля) ацетона и 100 мл метилала охлаждают до —72°. При перемешивании, поддерживая эту температуру, порциями прибавляют 34 г (0,6 моля) КОН (при обратной последовательности прибавления реагентов выход продуктов реакции резко понижается). Перемешивают при той же температуре выше 30 мин. Затем реакционную смесь нейтрализуют 5% раствором H₂SO₄, маслянистый слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром, эфирные слои прибавляют к маслянистому, сушат над MgSO₄ и перегонкой выделяют 41,5 г (42%) 1,1,1-дихлорбромтретичнобутилового спирта; т. воз-

гонки 78—80°/16 мм, т. пл. 117° (вода). Найдено %: С 22,00, Н 3,5. $C_4H_7BrCl_2O$. Вычислено %: С 21,60, Н 3,25.

При проведении опыта при -5° , кроме 1,1,1-дихлорбромтретично-бутилового спирта (выход 5,1%), получают α -хлоризомаэляную кислоту (5,8%), т. кип. 86—88°/5 мм, n_D^{20} 1,4350, d_4^{20} 1,1785 [3]. Выходы и данные остальных опытов приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Weizmann, E. Bergmann, M. Sulzbacher, J. Am. Chem. Soc., 70, 1189 (1948).
2. D. G. Kundtger, H. Pledger, L. E. Ott, J. Am. Chem. Soc., 77, 6659 (1955).
3. D. G. Kundtger, H. Pledger, J. Am. Chem. Soc., 78, 6098 (1956).
4. Schwyzer, Fabrikation pharmazeutischer and chemischtechnischer Producte, Berlin, 1831, 112.
5. H. G. Vishe, E. Franchimont, R. Valange, Ber., 96, 426 (1963); N. C. Deno, W. Holland, Th. Schulze, J. Org. Chem., 32, 1496 (1967).
6. A. Marz, R. Tomahogh, Ber., 110, 96 (1977).
7. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, вып. I и II, Изд. МГУ, 1961, стр. 69.
8. M. S. Kharash, B. M. Kuderna, W. Urry, J. Org. Chem., 13, 896 (1948).

ЦИКЛОДЕГИДРАТАЦИЯ ДИФЕНИЛТРИФТОРМЕТИЛ-
 КАРБИНОЛА В 9-ТРИФТОРМЕТИЛФЛУОРЕН

А. О. ГУКАСЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

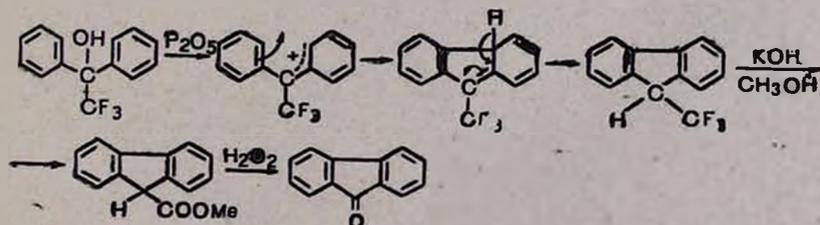
Поступило 21 III 1978

Ранее нами было показано, что бензгидрол и фенолвинилкарбинол под действием пятиоксида фосфора подвергаются дегидратации с переносом реакционного центра, образуя продукты циклизации—флуорен и инден, соответственно [1].

В настоящей работе этот метод распространен на дифенилтрифторметилкарбинол. Ранее были описаны попытки осуществить циклодегидратацию названного соединения концентрированной серной кислотой, однако структуры полученных продуктов не были установлены. Отмечалось, что 9-трифторметилфлуорен в этой реакции не образуется [2].

В данной работе в результате циклодегидратации дифенилтрифторметилкарбинола нами получен с хорошими выходами (78%) 9-трифторметилфлуорен, структура которого установлена спектроскопическими (ИК и УФ) и химическими методами. В ИК спектре отсутствует полоса поглощения при 3460 см^{-1} неассоциированной ОН группы исходного карбинола. В УФ спектре имеются максимумы при 225, 255, 263, 290 и 300 нм, хорошо согласующиеся со спектрами флуоренов аналогичного строения [2]. Наличие CF_3 группы показано положительной галоформной пробой по Фудживару [3].

Под действием метанольного раствора КОН 9-трифторметилфлуорен превращен в известный метиловый эфир флуорен-9-карбоновой кислоты, переведенный дальнейшим окислением перекисью водорода в флуоренон.



Экспериментальная часть

Исходный дифенилтрифторметилкарбинол получен по [4].

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-10 в вазелиновом масле, УФ спектры—на спектрофотометре СФ-16 в этаноле.

9-Трифторметилфлуорен. Смесь 5 г (0,02 моля) дифенилтрифторметилкарбинола и 0,5 г (0,003 моля) фосфорного ангидрида в 60 мл циклогексана кипятили 25 час., затем вылили на лед, экстрагировали эфиром, высушили над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовали из метанола и выделили 3,6 г (78,5%) 9-трифторметилфлуорена. Т. пл. 68°. Найдено %: С 71,78; Н 3,85. $C_{14}H_9F_3$. Вычислено %: С 71,80; Н 3,84. Дает положительную галоформную пробу.

Метиловый эфир флуорен-9-карбоновой кислоты. Смесь 1,2 г (0,005 моля) 9-трифторметилфлуорена и 25 мл 1 н раствора КОН в метаноле кипятили в течение 1 часа, затем при охлаждении добавили 1 н раствор HCl (30 мл). После экстрагирования эфиром, упаривания и перекристаллизации из метанола выделили 0,9 г (45%) метилового эфира флуорен-9-карбоновой кислоты. Т. пл. 64—65° [5]. Дает отрицательную галоформную пробу.

Флуоренон. К смеси 0,5 г (0,002 моля) метилового эфира флуорен-9-карбоновой кислоты и 5 мл 5 н раствора едкого натра при нагревании на водяной бане и перемешивании прикапано 2 мл 30% H_2O_2 . После 3 час. перемешивания добавили 15 мл воды и экстрагировали эфиром. Удалили растворитель, остаток перекристаллизовали из бензол-петролейного эфира. Выделили 0,2 г (66%) флуоренона с т. пл. 85—86° [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. О. Гукасян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 28, 505 (1975).
2. S. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 79, 1499 (1957).
3. Л. Физер, М. Физер, Реагенты для органического синтеза, т. 1, Изд. «Мир», М., 1970, стр. 187.
4. T. F. McGrath, R. Levine, J. Am. Chem. Soc., 77, 3656 (1955).
5. P. M. G. Bavin, Anal. Chem., 32, 554 (1960).
6. Словарь орг. соед., т. II, ИЛ, М., 1949, стр. 67.

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА α -ФЕНИЛ- β,β -ЗАМЕЩЕННЫХ АКРИЛОНИТРИЛОВ

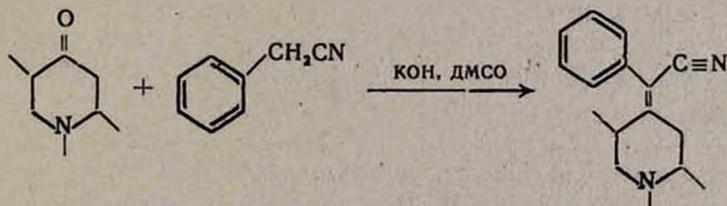
Р. С. ВАРТАНЯН и Р. Г. ИСРАЕЛЯН

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

Поступило 17 I 1978

Ранее нами было показано, что конденсация бензилцианида с рядом кетонов и альдегидов в двухфазной системе бензол—50% водный раствор гидроокиси натрия в присутствии катализатора фазового переноса—триэтилбензиламмоний хлорида, приводит к образованию α -фенил- β,β -замещенных акрилонитрилов [1]. Однако в ряду 1-метил-1,2-диметил- и 1,2,5-триметилпиперидонов-4 выходы продуктов конденсации с бензилцианидом составляли соответственно 60, 66 и 14,6%. Не удалось получить продукт конденсации 1,2,5-триметилпиперидон-4 с бензилцианидом и известным методом [2] с удовлетворительным выходом. То же относилось к 2,2,5,5-тетраметилфуранону-3.

Нами был разработан новый способ получения α -фенил- β,β -замещенных акрилонитрилов конденсацией бензилцианида с затрудненными кетонами с использованием в качестве конденсирующего агента сухой порошкообразной гидроокиси калия в диметилсульфоксиде (ДМСО) с хорошими выходами.



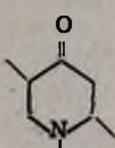
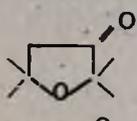
Аналогично протекает конденсация 2,2,5,5-тетраметилфуранона-3, циклогексанона и циклопентанона с бензилцианидом (табл.). Однако 2,2-диметилтетрагидропиранон-4 и 2,2-диметилтетрагидротиопиранон-4 в этих условиях осмоляются, в то время как предложенным нами ранее способом [1] для указанных соединений получены высокие выходы продуктов конденсации.

Экспериментальная часть

α -Фенил- β,β -(1,2,5-триметил-4-пипериден)акрилонитрил. К смеси 5,85 г (0,05 моля) бензилцианида, 2,8 г порошкообразной гидроокиси калия и 20 мл ДМСО при перемешивании по каплям добавляют 7 г (0,05 моля) 1,2,5-триметилпиперидона-4 в 50 мл ДМСО. Затем реакционную смесь перемешивают 5—6 час. при 75—80° и оставляют на ночь. Добавляют 60—70 мл воды и экстрагируют эфиром. Экстракт сушат над сульфатом магния. Эфир отгоняют и остаток перегоняют. Получают 7,5 г продукта (68%) с т. кип. 160—161°/2 мм, n_D^{20} 1,5482, d_4^{20} 1,0263. Найдено %: С 80,34; Н 8,56. Вычислено %: С 80,00; Н 8,33.

Таблица

 α -Фенил- β,β -замещенные акрилонитрилы

Исходный кетон	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	N	С	Н	N
	68	159—161/2	1,5482	1,0263	80,34	8,56	11,69	80,00	8,33	11,67
	68	157—159/4	1,5481	1,0221	85,70	7,85	7,16	85,29	7,61	7,10
	34	140—142/1	—	—	79,92	7,95	6,01	79,67	7,88	5,81
	42	160—163/5	1,5588	1,0222	85,57	7,58	7,73	85,25	7,10	7,65

Все остальные соединения, указанные в таблице, получены аналогично. Спектральные характеристики полученных соединений полностью идентичны с таковыми, полученными в [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Варганян, Р. Г. Израелян, С. А. Варганян, Арм. хим. ж., 30, 245 (1977).
2. С. М. Lee, А. Н. Becket, J. K. Sugden, Tetrah., 22, 2721 (1966).

УДК 547.472.2+661.733.2

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

А. Я. КОЗОРОВИЦКИЙ и В. П. МАНАННИКОВ

Ереванский отдел органического синтеза ВНИИ «ИРЕА»

Поступило 14 IX 1977

В настоящее время единственным синтетическим методом получения молочной кислоты и внедрения в производство в СССР является щелочной гидролиз α -монохлорпропионовой кислоты. В сыром продукте, получаемом по этому методу, содержится 6—8% ионного хлора, в то время как для одного из основных потребителей молочной кислоты—производства полиэтилена—недопустимо содержание в ней Cl^- в количествах, превышающих $(5-10) \cdot 10^{-4}$ %. Это приводит либо к большому расходу ионообменных смол при очистке сырого продукта, либо к необходимости введения трех дополнительных стадий—этерификации молочной кислоты метанолом, отгонки образуемого эфира и его гидролиза. В последнем случае выход молочной кислоты составляет 55% [1].

В литературе описано несколько методов синтеза молочной кислоты [2—5], однако все они по тем или иным причинам (низкий выход, необходимость работы с сильнотоксичными веществами, отсутствие сырьевой базы) являются малопримемлемыми для промышленности. В связи с этим нами был разработан новый метод получения молочной кислоты. Суть метода заключается в том, что при поликонденсации расплава хлорпропионата натрия получается полимолочная кислота, в которой хлористый натрий растворим очень мало. После отделения полимера от соли и его гидролиза получается 40% водный раствор молочной кислоты (целевой продукт) с содержанием Cl^- 0,1—0,2%. Окончательная очистка производится активированным углем и на анионите. Выход молочной кислоты, отвечающей требованиям ТУ, составляет 72—76%. Кроме того, еще 7—9% кислоты находится в виде ≈ 10 % водного раствора, содержащего $\approx 0,003$ % Cl^- , который можно использовать на стадии гидролиза полимера.

Поскольку хлорпропионат натрия не является товарным продуктом, то исходными веществами для синтеза служат хлорпропионовая кислота и едкий натр. Из наиболее распространенных и дешевых растворителей—вода, этанол, ацетон—для реакции нейтрализации по технологическим соображениям (легкость перемешивания, спокойное и равномерное кипение) нами выбран этанол.

Экспериментальная часть

К смеси 44 г (1,1 моля) едкого натра и 100 мл этилового спирта медленно прикапывают при перемешивании 83 мл (1 моль) перегнанной α -хлорпропионовой кислоты. Растворитель отгоняют и реакционную смесь выдерживают 40 мин. при 185—195°. После охлаждения добавляют 250 мл ацетона, 8,7 мл (0,1 моля) 35% HCl и отфильтровывают выпавший хлористый натрий. Из маточника полностью удаляют ацетон, к смолообразному остатку добавляют 100 мл дистиллированной воды и выдерживают в запаянной стеклянной ампуле 3 часа при 130°, время от времени перемешивая содержимое. Получают 168—170 г 50% молочной кислоты (выход сырого продукта 93—95%).

Для очистки молочной кислоты к 100 г ее 50% водного раствора добавляют 5 г активированного угля, кипятят 5—10 мин., фильтруют, осадок промывают 10 мл воды и полученный раствор пропускают через колонку с 20 г (в расчете на сухой вес) анионита АН-1 в гидроксильной форме. Скорость пропускания 50 мл/час. Первую часть элюата, не содержащую кислоты, отбрасывают, остальное собирают. После пропускания всего объема колонку промывают 55 мл дистиллированной воды, присоединяя первые 10 мл к основному элюату, а остальное собирая отдельно. Получают 97—100 г 40% молочной кислоты (72—76%) с содержанием Cl^- $(2-3) \cdot 10^{-4}$ % и 45 г 9—11% молочной кислоты (7—9%) с содержанием Cl^- 0,003%.

Полученный продукт соответствовал всем параметрам, указанным в ТУ 6—09—3372—75. Методы анализа указаны там же.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Молочная кислота 40%-ная», технологический регламент ЕрЗХР, 1975 г.
2. Хасимото Итиро, Огава Масао, Китабана Митигоси, Яп. пат. № 13027 (1972); РЖХ 1973, 6Н97П.
3. Б. Ф. Уставщиков, В. А. Подгорнова, М. И. Фарберов, ДАН СССР, 168, 1335 (1966).
4. W. Müller, J. Schweighofer, F. Wolnrotter, Пат. ФРГ № 1257766 (1968); РЖХ 1969, 18Н84П.
5. Н. В. Charman, Англ. пат. № 1215012 (1970); РЖХ 1971, 13Н59П.

К ВОПРОСУ ИССЛЕДОВАНИЯ АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ
УРЕТАНОВОГО КАУЧУКА СКУ-8А.

Л. И. КОЖЕМЯЧЕНКО, С. С. ГЕВОРКЯН и М. А. ГЕВОРКЯН

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

Поступило 12 XII 1977

Благодаря ряду ценных свойств уретановые эластомеры нашли широкое применение в полимерных клеях в качестве компонентов, придающих основную прочность. В связи с разнообразными требованиями к уретановым клеям в каждом конкретном случае необходим отдельный эластомер, получаемый в процессе синтеза, что является весьма трудоемким и экономически неоправданным из-за сравнительной малотоннажности полимерных клеев.

Такие характеристики эластомеров как структура, содержание функциональных групп, молекулярно-массовое распределение, степень кристалличности влияют на прочностные свойства клеев. Эти показатели регулируются в процессах синтеза или химической модификации уретановых эластомеров [1—3].

Одним из способов модификации является направленная механическая пластикация каучука. Выбирая оптимальные условия процесса, можно получить эластомеры с заранее заданными свойствами, что дает возможность применять один и тот же полимер в различных клеевых композициях. Одновременно применение вальцевания интенсифицирует технологию получения клеев за счет ускорения процесса растворения. Несмотря на это влияние параметров вальцевания уретанового каучука на его адгезионные свойства в литературе мало освещено.

В данной статье разработан оптимальный режим механической пластикации каучука СКУ-8А, определено оптимальное соотношение отвердителя и каучука, обеспечивающие максимальную прочность клея ГИПК-311, предназначенного для склеивания фотополимерных печатных форм.

Клеевой композицией служил 13% раствор каучука СКУ-8А в ацетоне, отвержденный тринизоцианатом «ГТ-75». Пластикацию проводили на лабораторных вальцах ЛВС 160×320 при водяном охлаждении валков. Для нахождения оптимальных параметров процесса использовался метод планирования многофакторного экстремального эксперимента. За параметр оптимизации (у) выбрана прочность отслаивания фото-

полимеризующейся пленки от грунтованной металлической пластины через 24 часа после нанесения клея. Факторами служили: x_1 — время вальцевания, мин; x_2 — зазор между валками, мм; x_3 — количество вальцуемого каучука, г; x_4 — количество отвердителя на 100 г 13% раствора каучука, г.

На первой стадии работы проводился полный факторный эксперимент 2^4 , по реализации которого получено уравнение

$$y = 0,316 + 0,11x_1 - 0,0224x_2 + 0,0727x_4 + 0,0183x_3$$

$$S_{ад}^2 = 0,02198; \quad S_y^2 = 0,0184; \quad F_{\text{экс}} = \frac{0,02198}{0,0184} = 1,195$$

Табличное значение критерия Фишера $F_T = 2,9$; $F_{\text{экс}} < F_T$, уравнение адекватно описывает исследованную область.

Для достижения более высоких значений функции отклика предприняли крутое восхождение по его поверхности. Результаты крутого восхождения были использованы при планировании последующего эксперимента. Для описания области оптимума применялось центральное композиционное ротatable планирование второго порядка, которое позволило получить уравнение

$$y = 0,5 - 0,121x_1x_2 - 0,131x_3x_4 + 0,1336x_3^2 + 0,866x_4^2$$

$F_T = 2,975$; $F_{\text{экс}} = 2,68$; $F_{\text{экс}} < F_T$, уравнение адекватно.

В точке $x_1 = 31$ мин, $x_2 = 0,5$ мм, $x_3 = 146$ г, $x_4 = 9$ г экспериментально получено максимальное значение прочности на отслаивание—1,561 кг/см.

Вышеприведенный режим вальцевания не создает прилипания каучука к поверхности валков, которое снижает его адгезионные характеристики и является нежелательным. По всей вероятности, с повышением температуры каучука вследствие его разогрева при длительном вальцевании $\tau < \tau_{\text{огт}}$ в нем происходят необратимые процессы, связанные с дестабилизацией радикалов и образованием химических связей, приводящие к структурной перестройке пластика и снижению прочностных свойств его растворов.

Механическая пластика каучука, характеризующаяся изменением молекулярно-массового распределения, разрывом химических связей, оказывает влияние на реологию его растворов. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние времени пластикации каучука, вальцованного в оптимальном количестве (146 г) при оптимальном зазоре (0,5 мм) на вязкость его раствора. Определение вязкости 13% раствора СКУ-8А проводили на ротационном вискозиметре «Рео-тест-2» с коаксиальной системой цилиндров при скорости сдвига $364,5\text{с}^{-1}$ и температуре 25° . Из рис. 1 видно, что значительное изменение наблюдается в первые 10 мин. процесса вальцевания, а затем в оптимальной области характеризуется постоянством во времени. Таким образом, для

данного уретанового каучука увеличение продолжительности процесса механодеструкции более 10 мин. не оказывает влияния на реологические характеристики его растворов.

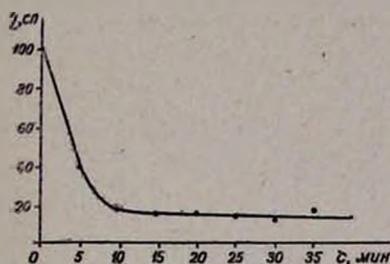


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости (η) 13% раствора СКУ-8А в ацетоне от времени вальцевания (τ).

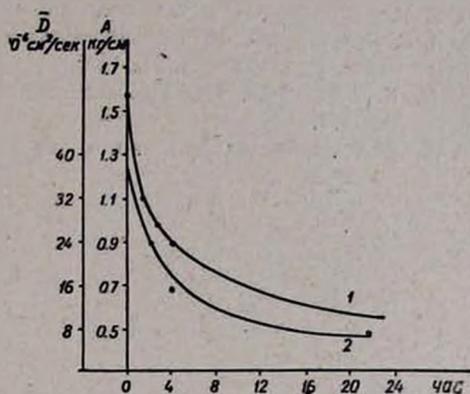


Рис. 2. Зависимости: 1 — прочности отслаивания А склеенных образцов от времени отдыха каучука, 2 — коэффициента диффузии \bar{D} от времени отдыха каучука.

Исходя из экспериментальных данных получено эмпирическое уравнение зависимости динамической вязкости η исследуемого раствора от времени вальцевания τ :

$$\eta = 8,66 \tau^{-0,5707}$$

Все, что благоприятствует накоплению макрорадикалов [5] и их временной стабилизации, способствует эффективности процесса. Чем быстрее используется каучук после пластикации, тем больше он будет содержать временно стабилизированные макрорадикалы, повышающие прочностные свойства клея на его основе.

На рис. 2 (кр. 1) представлена графическая зависимость прочности отслаивания склеенных образцов от времени отдыха пластика СКУ-8А, служившего основой клеевой композиции. Как видно, резкое снижение адгезионных свойств уретанового каучука наблюдается, в основном, в первые часы. По-видимому, этот момент характеризуется комбинацией макрорадикалов, увеличением жесткости сегментов полимерных цепей. Также наблюдается снижение эластичности и растворимости каучука в течение его отдыха. Кривая 2 (рис. 2) показывает изменение во времени растворяющей активности пластика СКУ-8А, которая оценивалась по интегральному коэффициенту диффузии ацетона в каучук в процессе его набухания [6].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Синтез и свойства уретановых эластомеров, под ред. Апухтиной, Изд. «Химия», Л., 1976.
2. Е. А. Хакимуллина, М. Х. Гиниятуллин, Каучук и резина, № 5, 35 (1976).
3. Т. М. Конопленко, Пласт. массы, № 6, 45 (1976).
4. А. С. Кузьминский, Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров, Изд. «Химия», М., 1976.
5. Н. К. Барамбойн, Механохимия высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», М., 1971.
6. Л. И. Кожемяченко, Арм. хим. ж., 20, 214 (1976).