

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Ա. Թ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղդասյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Թառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մատնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Պետրոսյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадамян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բաբեկամոսյան, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

Հեղիանուր և ֆիզիկական Բիմիա

Սիմոնյան Տ. Ռ., Մանրաշյան Ա. Հ. — Ռադիկալների կուտակման օրինաչափությունները բուսականների սառը բույսերում	757
Գրիգորյան Ս. Վ. — Կուսուրի հեղուկաբույսի + ամինոսպիրտների + Me^{2+} առկայությունը միջանկյալ կոմպլեքսների առաջացման և քայքայման հաստատունների հաշվարկներ	763
Ավոյան Ռ. Ս., Դադիկյան Ա. Կ., Մուշեղյան Ա. Վ. — Սուլֆանիլամիդների ինդիքներից կոդիֆիկացիայի պոլիմերիզացիայի մատրիցայում	769

Անօրգանական և անօրգանական Բիմիա

Գասպարյան Գ. Հ., Օվչյան Վ. Ն. — Պոզայատի անոդային վարքագիծը ուսկիցին հատկություն ունեցող հրաբուխային ապոններ պարունակող ցեմենտային քարում	773
Մանուկյան Ռ. Վ., Գաբրիելյան Ջ. Ց. — Հումքային, փրփրեցված պեռլիտի և Վերագծած ֆլուորոգ փոշու բուսականացումը	778
Ասլանյան Կ. Գ., Նաջարյան Ա. Կ., Նիկողոսյան Ռ. Բ., Գրիգորյան Կ. Գ. — Հաղվաղյուղ հոգեների սիրիկատներին ստացման ուսուսման օրինակներ	783

Օրգանական Բիմիա

Գրիգորյան Ջ. Վ., Գևորգյան Ա. Ժ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետադարձությունների ամինների և ամինիումային միացությունների բնագավառում CXLIX. Ալիլային ալդոնեամինների սինթեզը պոտենցիալ ենամինիումային ազերի ճեղքման-վերախմբավորման առկայությամբ	789
Գրիգորյան Է. Ա., Ղազարյան Հ. Ց., Միսարյան Ս. Օ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Գիպերգիդրի ածանցյալների ստացման նոր եղանակ	793
Խաչատրյան Լ. Ա., Հակոբյան Ս. Կ., Մալխասյան Ա. Ց., Միրաբյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Տարբեր հավելումների ազդեցությունը բուսականների ցածրջերմաստիճանային ջրաջման վրա	797
Կուստյան Ռ. Հ., Մարկոսյան Ա. Ի., Վարդանյան Ս. Հ. — 4-Արեթիլատերանիդրոպիրանների և 4-արեթիլատերանիդրոպիրանի սինթեզի մեթոդ	801
Կուստյան Ռ. Հ., Հարությունյան Ն. Ս., Վարդանյան Ս. Հ. — Տերանիդրոպիրանի օդակ պարունակող ֆունկցիոնալ առկայությամբ և շտեղակալությամբ պրոպիոնաթթվաների էսթերների սինթեզը և մի քանի դիտարկումները	806
Ավետիսյան Ա. Ս., Մարգարյան Է. Ա. — Իզոքսիլոնի ածանցյալներ, XVII. Որոշ 2-(N,N-դիալիլամինոալիլիլ) - 6,7-դիմեթիլ-4,4-դիմեթիլ-1,2,3,4-տետրահիդրոիզոքսիլոններ	823

Կարճ հաղորդումներ

Կազիմ Ի. Վ., Կիսկին Վ. Ի., Գեղիմին Վ. Վ., Կազանյուկ Գ. Ս. — Ալիլային մետաղների իոնները և մի քանի կրաուն-էթերների հետ կոմպլեքսների կառուցումը մասին	817
Բադիրբեան Ն. Ա., Ջուրին Վ. Վ., Իմաշև Ռ. Բ., Ջուրադի Ս. Ս., Կարախանով Ռ. Ա., Ռախմանկով Գ. Լ. — Արեթիլատերանիդի ալիլիլ ռադիկալներով ջրածնի պոկման առկայություն	823
Սահակյան Ա. Մ., Սահարյան Ա. Ա., Հակոբյան Ա. Մ. — 2-Գլուտամիթիլ-3,4,5-տրի-ջլուտինիլ սինթեզը ամինի բաղադրի վրա	826

СОДЕРЖАНИЕ

Стр—

Общая и физическая химия

<i>Симонян Т. Р., Манташян А. А.</i> — Закономерности накопления радикалов в холодных пламенах бутанов	757
<i>Григорян С. К.</i> — Определение константы равновесия и константы скорости распада промежуточного комплекса в реакциях гидроперекисикумола + аминспирты + Me^{2+}	763
<i>Авоян Р. С., Дадиванян А. К., Мушегян А. В.</i> — Линейный инфракрасный дихроизм некоторых сульфаниламидов в ориентированной поливинилацетатной матрице	769

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Гаспарян Г. А., Овчян В. Н.</i> — Анодное поведение стали в цементном камне, содержащем реакционноспособные вулканические породы . .	773
<i>Манукян Р. В., Габриелян Д. Ц.</i> — Физико-химические исследования природного, вспученного перлита и фильтр-порошка „Арагац“	778
<i>Асланян Г. К., Наджарян А. К., Никогосян Р. Б., Григорян К. Г.</i> — Синтез силикатов редкоземельных элементов	783

Органическая химия

<i>Григорин Дж. В., Геворкян А. Ж., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXLIX. Синтез аллиловых альдоенаминов реакцией перегруппировки-расщепления потенциальных енаммониевых солей	789
<i>Григорян Э. А., Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Мартиросян Г. Т.</i> — Новый путь синтеза производных пиперидина	793
<i>Хачатрян Л. А., Акопян С. К., Малхасян А. Ц., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Влияние различных добавок на низкотемпературное хлорирование бутадиена	797
<i>Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартамян С. А.</i> — Метод синтеза и некоторые превращения 4-ацетилтетрагидропиранов и тетрагидротииопирана	801
<i>Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А.</i> — Синтез и некоторые превращения функционально замещенных и незамещенных эфиров пропионовых кислот тетрагидропиранового ряда	806
<i>Аветисян А. С., Маркарян Э. А.</i> — Производные изохинолина. XVII. Некоторые 2-(N,N-диалкиламиноалкил)-6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолины	813

Краткие сообщения

<i>Казин И. В., Кыскин В. И., Гедымин В. В., Казанюк Д. С.</i> — Об устойчивости комплексов ионов щелочных металлов с некоторыми краун-эфирами	817
<i>Батырбаев Н. А., Зорин В. В., Имашев У. Б., Злотский С. С., Караханов Р. А., Рахманкулов Д. Л.</i> — Активность ацеталей в реакции отрыва водорода алкильными радикалами	822
<i>Саакян А. М., Сафарян А. А., Акопян А. Н.</i> — Синтез аминов на базе 2-хлорметил-3,4,5-трихлортофена	826

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Simonian T. R., Mantashian A. H.</i> — Free Radical Accumulation Behaviour in the Cool Flames of Butanes	757
<i>Grigorian S. K.</i> — Determination of Formation and Decomposition Constants of the Intermediate Complexes in the Cumene Hydroperoxide + Aminoalcohols + Me^{2+} Reaction System	763
<i>Avoyan R. S., Dadivanian A. K., Musheghian A. V.</i> — Infrared Dichroism of Sulphanilamides in Oriented Polyvinylacetate Samples	769

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Gasparian G. H., Ouchian V. N.</i> — The Anodic Behaviour of Steel in the Cement Stone Containing Reactive Volcanic Rocks	773
<i>Manukian R. V., Gabriellian D. Ts.</i> — Investigation of the Raw Swallen Perlite and of the Filtering Powder "Aragats"	778
<i>Aslanian K. G., Najarian A. K., Nkoghossian R. B., Grigorian K. G.</i> — Synthesis of Silicates of Rare-Earth Elements	783

Organic Chemistry

<i>Grigorian J. V., Guevorkian A. Zh., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXLIX. Synthesis of Allylic Enamines by the Rearrangement-Cleavage Reaction of Potential Enammonium Salts	789
<i>Grigorian E. A., Kazarian H. Ts., Missarian S. O., Martirosian G. T.</i> — A New Route to the Synthesis of Piperidine Derivatives	793
<i>Khachatryan L. A., Hakopian S. K., Malkhassian A. Ts., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — The Effect of Various Additions on the Low-Temperature Chlorination of Butadiene	797
<i>Kuroyan R. H., Markossian A. I., Vartanian S. H.</i> — Synthesis of 4-Acetyl-tetrahydropyrans and 4-Acetyltetrahydrothiopyran	801
<i>Kuroyan R. H., Haroutyunian N. S., Vartanian S. H.</i> — Synthesis and Some Transformations of Functionally Substituted and Non-Substituted Propionic Acid Esters Containing a Tetrahydropyran Ring	806
<i>Avetissian A. S., Markarian E. A.</i> — Isoquinoline Derivatives. XVII. Some 2-(N,N-Dialkylaminoalkyl)-6,7-dimethoxy-4,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines	813

Short Communications

<i>Kazin I. V., Kiskin V. I., Guedim V. V., Kaganyuk D. S.</i> — On the Stability of Complexes of Alkaline Metal Ions with Some Crown-Ethers	817
<i>Batirbayev N. A., Zorin V. V., Imashev U. B., Zlotsky S. S., Karakhanov R. A., Rakhmankulov D. L.</i> — The Activity of Acetals in the Hydrogen Elimination Reaction by Alkyl Radicals	822
<i>Sahakian A. M., Safarian A. A., Hakopian A. H.</i> — Synthesis of Amines on the Basis of 3-Chlormethyl-3,4,5-trichlorothiophene	826

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7+547.214

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ
 В ХОЛОДНЫХ ПЛАМЕНАХ БУТАНОВ

Т. Р. СИМОНЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 IV 1979

Изучены стабилизированные холодные пламена нормального и изобутанов. Установлено, что в этих условиях возникают высокие концентрации радикалов ($>10^{14}$ см $^{-3}$), намного превышающие концентрацию в медленной реакции. С изменением температуры концентрация радикалов в холодном пламени проходит через максимум (350—360°). Основные зависимости совпадают с данными, ранее полученными в стабилизированных пламенах пропана, и позволяют делать общие заключения о причинах, приводящих к возникновению и затуханию холодных пламен в углеводородах.

Рис. 2, библиограф. ссылки 7.

Недавно в стабилизированном холодном пламени пропана были обнаружены высокие концентрации перекисных радикалов ($>10^{14}$ см $^{-3}$) типа RO $_2$. Измерения показали, что в медленной реакции непосредственно перед возникновением холодного пламени концентрация радикалов в десятки раз ниже, чем в самом пламени [1—3]. Установлено также, что с повышением температуры пламени концентрация радикалов проходит через максимум и затем падает [2]. Полученные данные о поведении радикалов показывают, что возникновение холодного пламени имеет цепную природу и что затухание его связано с переходом реакции в область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции в результате повышения температуры пламени [2, 3].

Установление общих и отличительных черт закономерностей накопления радикалов в процессах холоднотемпературного окисления углеводородов различного строения, очевидно, поможет полнее понять природу этого интересного явления.

Объектом исследования в настоящей работе были выбраны следующие после пропана углеводороды—бутаны нормального и изо-строения, окисление которых сопровождается большими тепловыделениями, чем окисление пропана. Как было показано в [4], в стабилизированных пла-

менах бутанов в результате саморазогревов возникают сложные температурные профили. Кроме того, области давлений и температур, при которых возникают холодные пламена у этих углеводородов, несколько отличаются [5].

Для изучения поведения радикалов в режиме холоднотемпературного окисления использовалась подробно описанная в работах [1, 2] методика стабилизации холодного пламени в двухсекционном реакторе с применением кинетического метода вымораживания радикалов [6]. Экспериментальная установка позволяла независимо регулировать температуру обеих частей реактора, выполненного из молибденового стекла ($d_1=d_2=6$ см, $l_1=31$ см, $l_2=8$ см), путем осуществления отдельного подогрева [2]. В результате саморазогревов в ячейке стабилизированного холодного пламени устанавливаются асимметричные температурные профили с максимальным градиентом температуры до $60-70^\circ$ в случае нормального и до 35° в случае изобутана [4]. По этой причине при изучении температурной зависимости накопления радикалов температура среды измерялась в точке отбора радикалов, непосредственно у кончика зонда, с помощью которого небольшая доля газов отбиралась на вымораживание. Хромель-алюмелевая термопара ($d=0,2$ мм) была помещена в тонкостенный стеклянный чехол. В экспериментах использовались углеводороды высокой чистоты промышленного производства. Реагирующая смесь во всех случаях содержала углеводород и кислород в соотношении 1 : 1.

Для установления природы радикалов, образующихся при окислении бутана, регистрация спектров ЭПР проводилась на радиоспектрометре РЭ-1306. Опыты в этих целях проводились в статических условиях в области холоднотемпературного окисления при начальной температуре 315° и давлении 280 тор для *изо*- C_4H_{10} и 290° и 220 тор—для *н*- C_4H_{10} . Эти условия были выбраны исходя из наилучшего режима вымораживания и регистрации радикалов. При этом в процессе окисления изобутана возникали три холоднотемпературные вспышки, а нормального бутана—одна.

Спектры ЭПР вымороженных радикалов (рис. 1) показывают, что значительную долю в смеси образующихся перекисных радикалов в обоих случаях составляют метилперекисные (рис. 1а и б). Для сравнения на рис. 1 в приводится спектр ЭПР перекисных радикалов, вымороженных из реакции окисления метана ($T_{исх.}=433^\circ$, $P_{исх.}=420$ тор) и зарегистрированных на том же радиоспектрометре.

На рис. 2 приведены результаты по температурной зависимости радикалов в стабилизированных холодных пламенах нормального и изобутанов. Опыты проводились в описанном выше реакторе, причем температура в первой ячейке реактора поддерживалась постоянной. В случае изобутана она составляла 309° , а нормального 282° . Времена контакта в первой ячейке равнялись 21 и 26 сек., а давление 280 и 216 тор, соответственно. Скорости газового потока в реакторе во всех случаях лежали в пределах $1,2-1,7$ см/сек.

Данные по концентрации радикалов в холодном пламени бутанов (рис. 2) приводятся начиная с температур, несколько превышающих температуру в предпламенной зоне. В стабилизированном холодном пламени пропана при применении той же методики удалось получить данные по радикалам при температуре, равной температуре в предпламенной зоне [2]. Это было возможно благодаря относительно небольшим разогревам, не приводящим в случае пропана к резким температурным градиентам. В нашем же случае для отвода значительно большего количества тепла, выделяемого в холодных пламенах бутана, приходится существенно снизить подогрев зоны пламени. В результате значительного снижения температуры стенок второй ячейки реактора пламя гаснет. По этой причине наименьшая температура пламени, достигнутая в точке отбора радикалов, фиксированной во всех опытах, все же превышала температуру в предпламенной зоне на 20—30°.

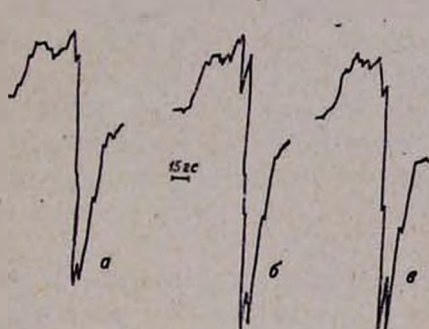


Рис. 1. Спектры радикалов, вымороженных из реакции окисления углеводородов в статических условиях: а — нормальный бутан, б — изобутан, в — метан.

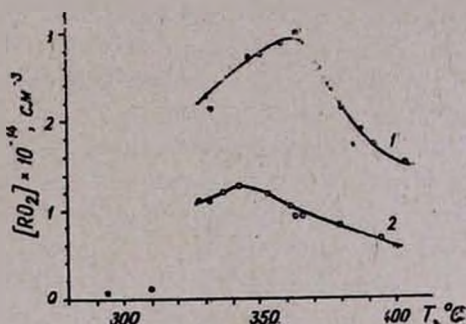


Рис. 2. Зависимость концентрации радикалов от температуры в стабилизированном холодном пламени: 1 — нормальный бутан, 2 — изобутан.

Данные, представленные на рис. 2, тем не менее, показывают наличие большого скачка концентрации радикалов при переходе от предпламенной области в зону холодного пламени, как это было установлено и при изучении холодного пламени пропана [2, 3]. Как и в случае пропана, концентрация радикалов в пламени с повышением температуры возрастает и затем проходит через максимум. Увеличение концентрации радикалов при переходе от медленной реакции к пламени в точке максимума для $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ достигает 48 раз, а $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$ —11 раз. В случае пропана это отношение составляло 40 [2]. Следует отметить, что при изменении температуры пламени концентрация радикалов и яркость свечения меняются симбатно, как это наблюдалось и в случае пропана.

В холодном пламени пропана при тех же условиях проведения реакции, что и в наших экспериментах, максимальная концентрация радикалов достигалась при температуре пламени 350°. Из данных, представленных на рис. 2, следует, что и в холодных пламенах бутанов макси-

мальная концентрация радикалов достигается при тех же температурах (350—360°). Эти результаты, очевидно, свидетельствуют об общности причин, приводящих к появлению и затуханию холодных пламен во всех изученных случаях и подтверждают сделанный вывод [2, 3] о том, что возникновение пламени имеет цепную природу, а затухание его связано с переходом реакции в область отрицательного температурного коэффициента (ОТК) по мере возрастания температуры пламени. Последний вывод основан на том факте, что температурные зависимости концентрации радикалов в холодном пламени в обоих изученных случаях, как и данные по холодным пламенам пропана, совпадают с температурной зависимостью максимальной концентрации радикалов в медленной реакции окисления пропана в области ОТК [7]. Скачкообразное изменение концентрации радикалов при переходе от медленной реакции к холодному пламени в условиях малых степеней выгорания исходных веществ свидетельствует о цепной природе явления холодных пламен. Выгорание углеводорода в холодном пламени пропана не превышало 3—5% [3], здесь же достигает 10% в случае изобутана и 23% в случае нормального бутана. Увеличение выгорания исходных веществ при переходе от пропана к бутанам является следствием отличий в реакционной способности этих углеводородов. Действительно, согласно экспериментальным данным, с ростом температурных градиентов при переходе от одного углеводорода к другому растет и степень выгорания в пламени.

Величина температурного градиента, устанавливающегося в зоне холодного пламени, естественно, зависит также от теплоотвода в окружающую среду. С целью измерения потока тепла, рассеиваемого через стенки реактора, измерялась разность температур на внутренней и внешней поверхностях в одной точке реактора в условиях стабилизированного холодного пламени. Разность температур в случае нормального бутана оказалась равной 10,7°, в случае изобутана—2,5°, при максимальной температуре стабилизированного холодного пламени $\approx 382^\circ$ в обоих случаях. Оценка показывает, что количество тепла, отводимого через стенку реактора, на порядок превышает тепло, расходуемое на дополнительный подогрев смеси во второй ячейке реактора. Поэтому тепловой эффект можно в первом приближении приравнять к теплу, отводимому через стенки реактора.

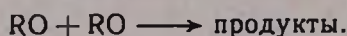
Поскольку измерение ΔT производилось в одних и тех же точках на внешней и внутренней поверхностях реакционной ячейки, то отношение тепловых потоков для двух случаев оказывается равным отношению разностей температур на стенке ΔT_1 и ΔT_2 :

$$\frac{Q_{\text{н-с,Н}_{10}}}{Q_{\text{н-с,Н}_{10}}} = \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2} = 4,3$$

Отношение суммарных концентраций перекисных радикалов в тех же условиях, по данным рис. 2, составляет

$$\frac{\sum [\text{RO}_2]_{\text{н-С}_4\text{H}_{10}}}{\sum [\text{RO}_2]_{\text{изо-С}_4\text{H}_{10}}} = 2,4$$

Полученные величины лучше согласуются, если считать, что тепловой эффект реакции пропорционален квадрату концентрации радикалов, а не ее первой степени. Это может свидетельствовать в пользу предположения [2, 3] о том, что основные тепловыделения в холодных пламенах обусловлены нелинейными реакциями радикалов, такими как



ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՐՈՒՏԱՆՆԵՐԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԵՐՈՒՄ

Տ. Ռ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ Ե Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված են նորմալ և իզոբուտանների ստաբիլացված սառը բոցերը, որտեղ հայտնաբերված են ռադիկալների բարձր կոնցենտրացիաներ ($>10^{14}$ սմ $^{-3}$), շատ ավելի գերազանցող դանդաղ օքսիդացման ժամանակ եղած կոնցենտրացիային: Ցույց է տրված, որ ռադիկալների կոնցենտրացիան հասնում է իր մաքսիմալ արժեքին՝ 350—360°-ին: Ստացված հիմնական օրինաչափությունները համընկնում են պրոպանի ստաբիլացված սառը բոցին վերաբերվող տվյալների հետ: Այդ թույլ է տալիս անել ընդհանուր եզրակացություններ ածխաջրածիններում սառը բոցերի առաջացման և մարման սպառնալիքների մասին:

FREE RADICAL ACCUMULATION BEHAVIOUR IN THE COOL FLAMES OF BUTANES

T. R. SIMONIAN and A. H. MANTASHIAN

The stabilized cool flames of normal and isobutanes have been studied. It has been established that under these conditions a very high concentration ($>10^{14}$ cm $^{-3}$) of free radicals arises which is significantly higher than that observed in the slow oxidation reaction.

The concentration of radicals in the cool flames of these hydrocarbons was shown to increase continuously with the temperature, reaching a maximum at 350—360°, and then to decrease again. These results coincide with those concerning the stabilized propane cool flames. Consequently a conclusion was made as to the causes of cool flame formation and fading in hydrocarbons.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. С. Гукасян, А. А. Манташян, Р. А. Саядян, Физика горения и взрыва, 12, 789 (1976).
2. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, ДАН СССР, 234, 379 (1977).
3. А. А. Манташян, П. С. Гукасян, Р. А. Саядян, II Всесоюзное совещание по газо-фазной кинетике, Тезисы докладов, Черногловка, 1978. A. A. Mantashyan, P. S. Gookasyan, R. H. Sayadyan, V-th International Symp. on Combust. processes, Poland, 1977. p. 24.
4. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 691 (1979).
5. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Физика горения и взрыва, 15, 165 (1979).
6. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
7. А. А. Манташян, Г. Л. Григорян, А. С. Саакян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 1392 (1972).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РАСПАДА ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОМПЛЕКСА В РЕАКЦИЯХ ГИДРОПЕРЕКИСЬ КУМОЛА + + АМИНОСПИРТЫ + Me^{2+}

С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 XI 1978

В водной среде в присутствии аминоспиртов и катионов металлов переменной валентности гидроперекиси кумола и трет.бутила распадаются каталитически. Гомогенный каталитический распад гидроперекисей при этом обусловлен действием кинетически активного комплекса $(\text{АМе})^{2+}$. Данные каталитического распада гидроперекисей в присутствии аминных комплексов удовлетворяют выведенному нами кинетическому уравнению типа Михаэлиса—Ментен. Рассчитаны константы равновесия и распада промежуточного соединения между гидроперекисью и $(\text{АМе})^{2+}$. Из полученных данных следует, что эти комплексные соединения ведут себя как простой аналог ферментных катализаторов, приводящих к распаду гидроперекиси.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 8.

Гипотеза образования промежуточного кинетически активного комплексного соединения состава $\text{ГПК} + \text{А} + \text{Me}^{2+}$ может быть применена для объяснения кинетических закономерностей гомогенного каталитического распада гидроперекисей кумола и трет.бутила (ГПК и ГПТБ) в присутствии амина (А) и Cu^{2+} (или Co^{2+}) в водной среде. По нашим данным, в водных растворах моноэтаноламин (МЭолА) и Cu^{2+} (или Co^{2+}) в отдельности не вызывают распада ГПК или ГПТБ, которые распадаются только в присутствии аминоспирта и Me^{2+} , причем в данном случае МЭолА не расходуется. Надо отметить, что, кроме МЭолА, способность к комплексообразованию проявляют также другие амины и аминоспирты как диэтаноламин (ДЭолА), триэтаноламин (ТЭолА) и др. [1—4].

Комплексный катализатор (Е), состоящий из Me^{2+} и А, можно считать простейшим аналогом фермента, разлагающего гидроперекиси.

Известно, что термодинамически устойчивым аминатам и аминатам меди или кобальта соответствует состав $(\text{МеА})^{2+}$ [5]. Наши исследования показали (рис. 1), что распад ГПК подчиняется уравнению первого порядка по А, указывающего на то, что комплексом Е является

$(\text{MeA})^{2+}$. Образование промежуточного кинетического активного комплекса можно представить уравнением

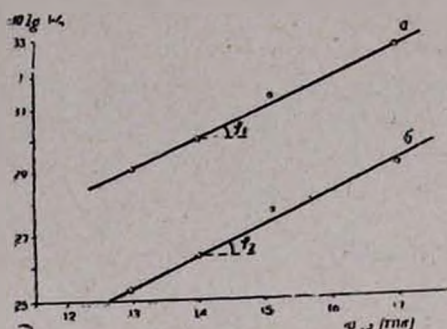
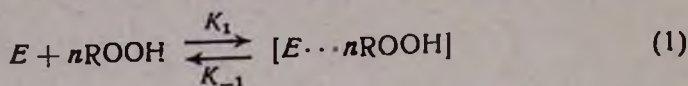
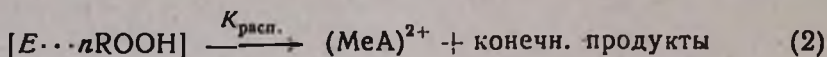


рис. 1. Порядок реакции по гидроперекиси: $a - [\text{ДЭОЛА}]_0 = 0,3$, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-4}$ моль/л, $t = 80^\circ$, $n = \lg \varphi_1 = 0,93$; $b - [\text{МЭОЛА}]_0 = 0,2$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $t = 78^\circ$, $n = \lg \varphi_2 = 0,96$.

Конечные продукты реакции образуются в результате распада этого комплекса



Для константы равновесия имеем

$$K = \frac{K_{-1}}{K_1} = \frac{[E \cdots n\text{ROOH}]}{[\text{ROOH}]^n \cdot [E]_p} \quad (3)$$

Если E_0 — начальная концентрация катализатора, то

$$[E] = [E]_0 - [E \cdots n\text{ROOH}]$$

Тогда

$$K = \frac{[E \cdots n\text{ROOH}]}{[\text{ROOH}]^n \cdot ([E]_0 - [E \cdots n\text{ROOH}])}$$

откуда

$$[E \cdots n\text{ROOH}] = \frac{K \cdot [\text{ROOH}]^n \cdot [E]_0}{1 + K \cdot [\text{ROOH}]^n} \quad (4)$$

Если суммарная скорость распада исходной гидроперекиси или образования продуктов реакции обусловлена окоростью акта (2), то

$$W = - \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = K_{\text{расп.}} \cdot [E \cdots n\text{ROOH}] \quad (5)$$

Из уравнения (4) и (5) получается

$$W = K_{\text{расп.}} \cdot \frac{K \cdot [\text{ROOH}]^n \cdot [E]_0}{1 + K \cdot [\text{ROOH}]^n} \quad (6)$$

* В дальнейшем индекс „p“ будет опущен.

Исходная концентрация комплексного катализатора $[E]_0$ не может быть больше, чем концентрация иона металла (Cu^{2+} или Co^{2+}). Следовательно, в уравнении (6) можно $[E]_0$ выразить через исходную концентрацию иона металла, т. е. $[\text{Me}^{2+}]$, имея в виду, что значения констант стойкости комплексов $(\text{AME})^{2+}$ значительно больше единицы [8]. Тогда получим уравнение типа Михаэлиса—Ментен [6, 7] в следующей форме:

$$W = \frac{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{ROOH}]^n \cdot [\text{Me}^{2+}]}{1 + K \cdot [\text{ROOH}]^n} \quad (7)$$

Преобразовав уравнение (7) и учтя, что, согласно нашим кинетическим данным, $n=1$ (рис. 1), получим

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{ROOH}] \cdot [\text{Me}^{2+}]} + \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot [\text{Me}^{2+}]} \quad (8)$$

Нами использовано уравнение (8) для графического расчета K и $K_{\text{расп.}}$ в координатах $1/W - 1/\text{ГПК}$ для реакций ГПК с комплексами МЭоЛА, ДЭоЛА, ТЭоЛА с Cu^{2+} или Co^{2+} . Во избежание осложнений нами взяты начальные скорости (W_0) реакций.

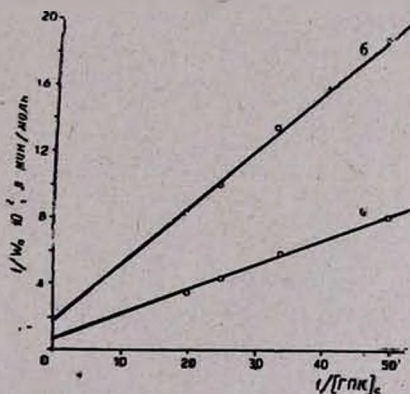


Рис. 2. Зависимость $1/W_0$ от $1/[\text{ГПК}]_0$ для систем: а — ГПК + МЭоЛА + Cu^{2+} , б — ГПК + ДЭоЛА + Cu^{2+} .

Расчет K и $K_{\text{расп.}}$ для реакций: а) ГПК + $(\text{МЭоЛА} \cdot \text{Cu})^{2+}$. Ввиду того, что в отсутствие Cu^{2+} нет непосредственной реакции между ГПК и моноэтаноламином, W_0 относится только к каталитическому распаду ГПК под действием $(\text{МЭоЛА} \cdot \text{Cu})^{2+}$. Данные по зависимости W_0 от $[\text{ГПК}]_0$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

$[\text{МЭоЛА}]_0 = 0,2$, $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $t = 78^\circ$				
$[\text{ГПК}]_0 \cdot 10^3$, моль/л	2	3	4	5
$W_0 \cdot 10^3$, моль/л · мин	1,25	1,7	2,40	2,9
$1/W_0$	800	599	439	341

Как видно из рис. 2, данные табл. 1 и 2 удовлетворяют уравнению (8). Одновременно из рис. 2 (кр. а) следует:

$$\frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 55 \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 15$$

откуда $K_{\text{расп.}} = 18,2 \text{ мин}^{-1}$, $K = 3,7 \text{ л/моль}$ (при 78°).

б) $\text{ГПК} + (\text{ДЭолАСи})^{2+}$. Данные относительно скоростей расходов ГПК в присутствии и в отсутствие купри-иона приведены в табл. 2, где

$$W_{\text{кат.}}^0 = W_{\text{некат.} + \text{кат.}}^0 - W_{\text{некат.}}^0$$

Таблица 2

$$[\text{ДЭолА}]_0 = 0,3, \quad [\text{Cu}^{2+}]_0 = 10^{-4} \text{ моль/л}, \quad t = 80^\circ$$

[ГПК] ₀ · 10 ³ , моль/л	ГПК + ДЭолА + Cu ²⁺	ГПК + ДЭолА	ГПК + (ДЭолАСи) ²⁺	
	W ⁰ _{некат. + кат.} · 10 ³ , моль/л · мин	W ⁰ _{некат.} · 10 ³ , моль/л · мин	W ⁰ _{кат.} · 10 ³ , моль/л · мин	1/W ⁰ _{кат.} · 10 ⁻²
2	72	18,3	54	18,6
3	103	28,3	75	13,4
4	138	35,0	103	9,7
5	175	52,0	123	8,2

На основании данных табл. 2 составлен рис. 2 (кр. б), из которого следует, что

$$\frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 160 \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 34$$

откуда $K_{\text{расп.}} = 62,5 \text{ мин}^{-1}$, $K = 4,7 \text{ л/моль}$ (при 80°)

в) $\text{ГПК} + (\text{ТЭолАМс})^{2+}$. ГПК распадается как в отсутствие, так и в присутствии триэаноламина. Скорость расхода ГПК по каталитической реакции ($W_{\text{кат.}}^0$) нами определена как разность суммарной ($W_{\text{некат.} + \text{кат.}}^0$) и некаталитической ($W_{\text{некат.}}^0$) реакций, как и в случае ДЭолА. Соответствующие данные приведены в табл. 3, на основании которых составлен рис. 3.

Таблица 3

Зависимость $W_{\text{кат.}}^0$ от исходной концентрации ГПК для реакций

ГПК + (ТЭолАСи)²⁺ и ГПК + (ТЭолАСо)²⁺

	[ТЭолА] ₀ = 0,2 моль/л, [Со ²⁺] ₀ = 10 ⁻⁴ моль/л, t = 60°				[ТЭолА] ₀ = 0,05 моль/л, [Cu ²⁺] ₀ = 10 ⁻³ моль/л, t = 80°			
	1	3	4	5	3	4,2	5	6,0
[ГПК] ₀ · 10 ³ , моль/л	1,8	3	4	5	3	4,2	5	6,0
[ГПК] ₀ · 10 ⁴ , моль/л · мин	2,9	4,4	6,4	8,2	2,45	3,20	4,0	4,7
1/W ⁰ _{кат.} · 10 ⁻²	34,5	22,7	15,6	12,5	40,8	31,2	25,0	21,2

Из графического анализа рис. 3 получаются:

а) для ГПК + ТЭола + Co^{2+}

$$\frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot [\text{Co}^{2+}]_0} = 150 \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{Co}^{2+}]_0} = 60$$

откуда $K_{\text{расп.}} = 66,7 \text{ мин}^{-1}$, $K = 2,5 \text{ л/моль}$ (при 60°).

б) Для ГПК + ТЭола + Cu^{2+}

$$\frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 250 \quad \text{и} \quad \frac{1}{K_{\text{расп.}} \cdot K \cdot [\text{Cu}^{2+}]_0} = 116,$$

откуда $K_{\text{расп.}} = 4 \text{ мин}^{-1}$, $K = 2,2 \text{ л/моль}$ (при 80°).

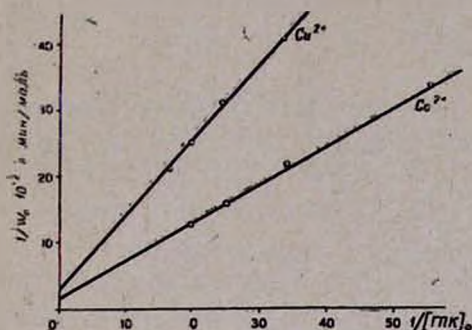


Рис. 3. Зависимость $1/W_0$ от $1/[\text{ГПК}]_0$ для систем: ГПК + ТЭола + Co^{2+} и ГПК + ТЭола + Cu^{2+} .

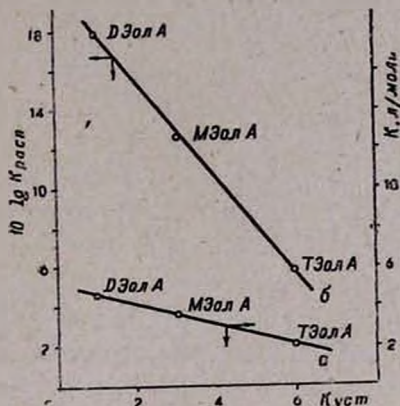


Рис. 4. Корреляционные зависимости между: а — константой равновесия и константой устойчивости, б — логарифмом константы распада и константой устойчивости.

Интересно отметить, что существует некоторая корреляция (рис. 4, кр. а) между K и $K_{\text{уст.}}$ (константой устойчивости комплексообразования между А и Me^{2+}); значения $K_{\text{уст.}}$ для комплексов Cu^{2+} с моно-, ди- и триэтаноламинами, соответственно, составляют [8]: $3 \cdot 10^{16}$, $1 \cdot 10^{16}$ и $6 \cdot 10^{16}$. Кроме того, имеется корреляция также между $K_{\text{уст.}}$ и $\lg K_{\text{расп.}}$ (рис. 4, кр. б).

ԿՈՒՄՈՒԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՈՔՍԻԴ + ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏԻՆԵՐ + Me^{2+}
 ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ՄԻՋԱՆԿՅԱԼ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ
 ԵՎ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՇՎԱՐԿՆԵՐ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ջրային միջավայրում ամինոպիրտների և փոփոխական վալենտական նուրբյան մետաղների կատիոնների համատեղ առկայության դեպքում կոմոլի

կամ երրորդային բուտիլ հիդրոպերօքսիդը քայքայվում է կատալիտիկորեն: Հիդրոպերօքսիդի հոմոգեն-կատալիտիկ քայքայումը այդ դեպքում պայմանավորված է կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքսի՝ $(MeA)^{2+}$ ազդեցությամբ: Որոշված են մի քանի ուսկցիաների միջանկյալ կոմպլեքսների հավասարակշռության (K) և քայքայման ($K_{расп.}$) հաստատունների արժեքները տարբեր ջերմաստիճաններում: Ստացված տվյալներից հետևում է, որ նշված կոմպլեքսները պահում են իրենց որպես հիդրոպերօքսիդները քայքայող ֆերմենտային կատալիզատորների պարզագույն անալոգներ:

DETERMINATION OF FORMATION AND DECOMPOSITION CONSTANTS OF THE INTERMEDIATE COMPLEXES IN THE CUMENE HYDROPEROXIDE + AMINOALCOHOLS + Me^{2+} REACTION SYSTEM

S. K. GRIGORIAN

Cumene or tert-butyl hydroperoxides decompose catalytically in an aqueous medium in the presence of aminoalcohols and cations of transition metals. The homogeneous catalytic decomposition of the hydroxides is conditioned by the action of the kinetically active complex $(MeA)^{2+}$. The values of the equilibrium and decomposition constant of the reactions of some intermediate complexes have been determined at various temperatures. It has been concluded that these complexes behave as enzymatic catalysts in the hydroperoxide decomposition.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Григорян, Р. П. Мхитарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 10 (1975).
2. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 29, 663 (1976).
3. С. К. Григорян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 30, 634 (1977).
4. С. К. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 357 (1978).
5. Я. Бьеррум, Образование аминов металлов в водном растворе, ИЛ, М., 1961, стр. 108, 206.
6. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, ИЛ, М., 1972, стр. 100, 105.
7. L. Michaelis, M. L. Menten, Biochem. Z., 49, 333 (1913).
8. R. Flannery, B. Ke, M. Grleb, Tr. vitich, J. Am. Chem. Soc., 77, 2996 (1955).

ЛИНЕЙНЫЙ ИНФРАКРАСНЫЙ ДИХРОИЗМ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФАНИЛАМИДОВ В ОРИЕНТИРОВАННОЙ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ МАТРИЦЕ

Р. С. АВОЯН, А. К. ДАДИВАНЯН и А. В. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 V 1979

Исследован инфракрасный дихроизм *п*-аминобензойной кислоты и некоторых сульфаниламидов. Установлено, что сульфаниламиды обладают существенным ИК дихроизмом, в у *п*-аминобензойной кислоты последний выражен слабее.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Биологическая активность систем обусловлена высокой реакционной способностью ряда ферментов. Согласно одной из гипотез, необходимым условием ферментативной активности является ориентация молекул субстрата относительно фермента [1, 2]. Для установления корреляции ориентации макромолекул и низкомолекулярных соединений следует ориентировать их относительно направления преимущественной ориентации макромолекул. Ферменты являются глобулярными белками с низкой степенью асимметрии формы, поэтому ориентация их в растворе практически невозможна, а высокоэластическое состояние у нативных белков не осуществляется. В связи с этим исследование корреляции полимерных цепей и молекул растворителя проводилось на модельных системах. При этом выбор полимеров не определялся жесткими условиями, т. к., во-первых, поверхность фермента (за исключением занимающего небольшую часть его поверхности активного центра), относительно которой ориентируются низкомолекулярные соединения, является достаточно гладкой; во-вторых, на основании исследований ближнего ориентационного порядка во многих системах полимер—растворитель было показано, что химическое строение полимеров влияет на корреляцию ориентации полимера и растворителя незначительно [3].

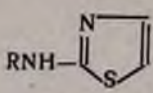
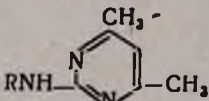
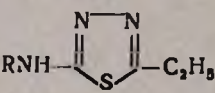
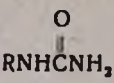
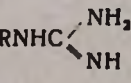
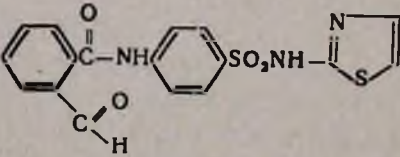
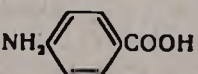
Сульфаниламидные препараты широко используются в медицинской практике как активные противомикробные средства. Они блокируют биохимические системы бактерий, связывающих *п*-аминобензойную кислоту. Тем самым эти препараты нарушают течение обменных процессов, в результате которых микроорганизмы не получают для своего роста фолиевую кислоту и другие вещества, что приводит к остановке роста и

размножения микроорганизмов. По своему химическому строению сульфаниламиды близки к *п*-аминобензойной кислоте [4]. Так как сульфаниламиды блокируют ферменты микроорганизмов, с которыми связывается *п*-аминобензойная кислота, то, по-видимому, молекулы их будут также связываться с этими ферментами и, следовательно, ориентироваться относительно них. В связи с этим представляет интерес исследовать ориентацию сульфаниламидных препаратов и *п*-аминобензойной кислоты относительно фермента.

Таблица

Частоты скелетных колебаний бензольного кольца и дихроичные отношения сульфаниламидов и *п*-аминобензой кислоты в ориентированной ПВА матрице



Соединение	Ф о р м у л а	Частоты скелетных колебаний бензольного кольца, см^{-1}			$R = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}$	$\left \frac{R-1}{R+2} \right $
		чистое вещество, в/м	образец растяннут в параллельном направлении	образец растяннут в перпендикулярном направлении		
I	RNH_2	1615	1610	1610	0,751	0,091
II		1612	1610	1610	0,772	0,082
III		1610	1600	1600	0,860	0,048
IV		1615	1610	1610	0,860	0,048
V		1610	1605	1605	0,874	0,044
VI		1615	1605	1605	0,681	0,119
VII		1610	1605	1605	0,853	0,052
VIII		1615	1610	1610	1,047	0,015

Как указано выше, такие исследования целесообразно проводить с использованием модельных соединений. В настоящей работе в качестве модельного полимера был использован поливинилацетат (ПВА). Исследована ориентация молекул сульфаниламидов—стрептоцида, норсульфазола, сульфадимезина, этазола, уросульфана, которые относительно легко всасываются и быстро накапливаются в крови и органах, но в значительном количестве выделяются из организма. Были исследованы трудно всасываемые препараты—сульгин и фталазол [4], а также *p*-аминобензойная кислота.

Образцы получали выпариванием из раствора, содержащего 95% диметилформамида, 4,375% ПВА и 0,625% исследуемого вещества. Пленки толщиной 20—40 мк получали на ртутной подложке. Образцы подвергали растяжению в 7,5 раза. Исследования проводили на ИК спектрофотометре UR-20, снабженном поляризатором, состоящим из селеновых пластинок.

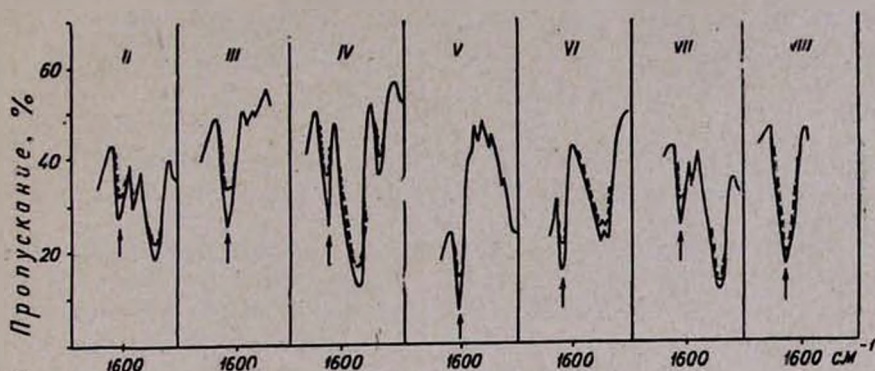


Рис. Спектры поглощения поляризованного излучения систем: II — норсульфазол, III — сульфадимезин, IV — этазол, V — уросульфан, VI — сульгин, VII — фталазол, VIII — *p*-аминобензойная кислота в ПВА (табл.). Электрический вектор излучения параллелен (----) и перпендикулярен (—) направлению растяжения образца.

Для исследования ориентации сульфаниламидов и *p*-аминобензойной кислоты относительно ПВА были выбраны полосы, соответствующие скелетным колебаниям бензольного кольца 1605—1615 см^{-1} . Частоты скелетных колебаний бензольного кольца и дихроичные отношения

$$R = \frac{D_{\parallel}}{D_{\perp}}, \text{ где } D_{\parallel} \text{ и } D_{\perp} \text{ — оптическая плотность, в случаях, когда на-}$$

правление электрического вектора излучения соответственно параллельно и перпендикулярно направлению растяжения образца, приведены в таблице. ИК спектры поглощения норсульфазола (II), сульфадимезина (III), этазола (IV), уросульфана (V), сульгина (VI), фталазола (VII) и *p*-аминобензойной кислоты (VIII) (табл.) представлены на рисунке, из которого видно, что все сульфаниамиды (вещества V—VII) обладают существенным инфракрасным дихроизмом, свидетельствующим об

ориентации исследуемых соединений относительно макромолекулярных цепей, а у *п*-аминобензойной кислоты (VIII) ИК дихронизм выражен слабее. Этот результат не является неожиданным. Действительно, чтобы блокировать активные центры, на которых происходит биохимическая реакция с *п*-аминобензойной кислотой, молекулы ингибиторов должны взаимодействовать с активными центрами достаточно сильно, что должно привести к существенной ориентации этих молекул относительно фермента и соответственно в модельных полимерах.

ՍՈՒԼՖԱՆԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻ ԻԿ ԴԻՔՐՈԻԶՄԸ ԿՈՂՄԵՈՐՈՇՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՑԻՆ ՄԱՏՐԻՑԱՅՈՒՄ

Ռ. Ս. ԱՎՈՅԱՆ, Ա. Կ. ԴԱԴԻՎԱՆԻԱՆ Լ Ա. Վ. ՄՈՇԵՂՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մի շարք սուլֆանիլամիդների իկ դիքրոիզմը: Ցույց է տրված, որ վերջիններս կողմնորոշված են պոլիվինիլացետատային շղթաների նկատմամբ:

INFRARED DICHOISM OF SULPHANILAMIDES IN ORIENTED POLYVINYLACETATE SAMPLES

R. S. AVOYAN, A. K. DADIVANIAN and A. V. MUSHEGHIAN

By the method of Infrared dichroism it has been shown that sulphanilamides are oriented with respect to polyvinylacetate chains.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Блюменфельд, Проблемы биологической физики, Изд. «Наука», 1977.
2. A. Dafforn, D. E. Koshland, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 68, 2463 (1971).
3. А. К. Дадиванян, Г. А. Айрапетян, Высокомолекул. соедин., 20Б, 51 (1978).
4. М. Д. Машковский, Лекарственные средства, Изд. «Медицина», М., 1967.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.973.2.017:620.197

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ,
 СОДЕРЖАЩЕМ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ
 ВУЛКАНИЧЕСКИЕ ПОРОДЫ

Г. А. ГАСПАРЯН и В. Н. ОВЧИЯН

Армянский НИИ строительства и архитектуры,
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 IV 1979

Путем снятия поляризационных кривых на арматурной стали исследовано влияние реакционноспособных вулканических пород на пассивирующую способность цементного камня. При прочих равных условиях с увеличением содержания в цементном камне реакционноспособной породы наблюдалось увеличение скорости коррозии при анодной поляризации. Получены данные о пассивирующей способности легкого и тяжелого бетонов с малым расходом цемента на образцах 12-летнего возраста.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 3.

Анодное поведение арматурной стали в легких бетонах на пористых заполнителях месторождений Армянской ССР не изучалось. Между тем, взаимодействие реакционноспособного заполнителя, особенно его пылевидной фракции, со свободной известью бетона в отдельных случаях может приводить к деаппассивации стали. Поэтому изучение поведения стали в бетонах с реакционноспособным заполнителем имеет практическое и теоретическое значение.

Пассивность стали в плотном бетоне обеспечивается контактом ее с поровым электролитом, имеющим высокую щелочность. Как показали исследования [1], в такой среде контролирующим электродным процессом является анодный. Поэтому практически выгодным путем предотвращения коррозии стали в цементных бетонах считается применение способов, обеспечивающих поровому электролиту $pH \geq 11,8$.

Щелочность электролита может быть нарушена, в частности, реакционноспособным заполнителем при тепловой обработке бетона.

Особенностью природных заполнителей вулканического происхождения месторождений Армянской ССР является содержание в них реакционноспособных SiO_2 и Al_2O_3 . При изучении взаимодействия заполнителей с $Ca(OH)_2$ нами было установлено, что после тепловой обработ-

ки pH водных вытяжек некоторых цементных растворов характеризовалась величиной $11,7 \div 11,8$. Следовательно, некоторые виды легких бетонов могут не обеспечивать пассивности стальной арматуры уже в исходном состоянии.

Поэтому представляется важным выявить поведение стали в цементном камне, содержащем пылевидную фракцию ($0-0,14$ мм) реакционно-способных заполнителей на образцах, прошедших тепловую обработку. В качестве вяжущего применялся клинкерный цемент Арагатского завода. Заполнитель пылевидной фракции получали просеиванием природных песков из литой пемзы и кармрашенского шлака. Сухая смесь содержала 10, 20, 30, 40% заполнителя от объема вяжущего. Тесто затворялось водопроводной водой при $B/C=0,3$.

Анодные поляризационные кривые стали снимали на специально изготовленных образцах диаметром 30 мм и высотой 120 мм. По продольной оси образца располагался электрод из арматурной стали диаметром 4 мм таким образом, чтобы толщина защитного слоя до торца электрода была не менее толщины слоя до боковой поверхности. Поверхность электрода перед формованием образца тщательно зачищалась и обезжиривалась. После суточной выдержки производили тепловую обработку образцов по режиму: подъем температуры—2 часа, прогрев при 85° —6 час.

Перед проведением электрохимических измерений в соответствии с методикой [2] образцы насыщались водой в вакууме для обеспечения постоянства площади рабочего электрода.

Подготовленный образец устанавливали в электрохимическую ячейку, электролитический ключ подводился к наружной поверхности образца, затем с помощью потенциостата П—5827 анодно поляризовали образец в автоматическом режиме со скоростью 1,2 в/час, измеряя при этом величину тока. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод.

Результаты представлены в виде графиков, на которых кривые построены по усредненным данным измерений, проведенных на шести параллельных образцах. Состояние стали оценивали по плотности тока (j) при потенциале $+300$ мв, руководствуясь следующими критериями [2]: бетон хорошо защищает сталь при j , не превышающей 10 мкА/см², недостаточно защищает сталь при j в пределах $10-25$ мкА/см² и не защищает ее при j выше 25 мкА/см².

Поляризационные кривые на рис. 1 показывают, что пылевидная фракция заполнителя исследуемых вулканических пород может существенно нарушить пассивирующую способность цементного камня по отношению к стали. Несмотря на некоторое различие в реакционной способности двух исследуемых пород, обнаруживаемое химическим анализом, оно, по-видимому, не имеет определяющего значения при электрохимических измерениях. Анализируя ход поляризационных кривых, приходим к выводу, что для обеспечения пассивности стали цементный камень должен содержать не более 20% пылевидной фракции.

Поскольку некоторые виды цементов содержат гидравлические добавки, связывающие гидроксид кальция, необходимо, чтобы в результате суммарного взаимодействия добавки и пылевидной фракции мелкого заполнителя с вяжущим щелочность среды не понижалась до критической.

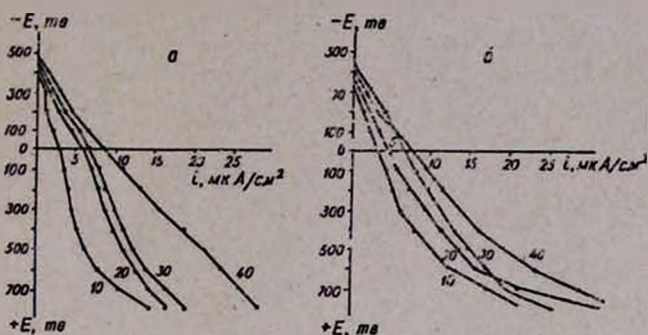


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые стали в пропаренном цементном камне, содержащем реакционноспособную вулканическую породу в виде пыли фракции 0–0,14 мм: а — литонная пемза, б — карырашенский шлак (цифрами указано содержание в процентах по объему).

При работе железобетона в газовой влажной среде понижение рН жидкой фазы бетонов происходит также из-за взаимодействия гидрата окиси кальция цементного камня с кислыми газами, в частности с двуокисью углерода. Такие условия в атмосфере реализуются практически постоянно, и, следовательно, бетоны, содержащие малое количество свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, быстрее нейтрализуются. В связи с этим представляют интерес результаты комплексных определений свойств двух видов бетонов, хранившихся 12 лет в комнатных условиях. Были исследованы образцы $4 \times 4 \times 12$ см с электродами. Результаты испытаний представлены на рис. 2 и в таблице.

За указанный период оба бетона нейтрализовались на толщину защитного слоя, что обнаруживалось по взаимодействию фенолфталеина со свежим сколом бетона. Это же подтверждено определением рН водных вытяжек и количества свободной $\text{Ca}(\text{OH})_2$, оставшейся в бетонах.

Области расположения анодных поляризационных кривых указывают на то, что в тяжелом бетоне плотность тока может превышать 10 мкА/см^2 при потенциале +300 мВ, и, по принятому критерию [2], сталь в этом бетоне недостаточно защищена от коррозии, а в образцах из легкого бетона плотность тока превышает 25 мкА/см^2 и, следовательно, бетон не защищает сталь от коррозии. Различие в степени защиты стали в исследуемых бетонах объясняется, во-первых, тем, что в легком бетоне в исходном состоянии было меньше свободного $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из-за его связывания реакционным заполнителем, и, во-вторых, тем, что электрическое сопротивление легкого бетона было существенно ниже.

Опыты показали, что анодное поведение стали зависит от содержания в цементном камне пылевидной фракции реакционноспособного заполнителя. При содержании в цементном камне более 20% пылевидной фракции заполнителя анодное торможение существенно понижается, что неблагоприятно для арматурной стали.

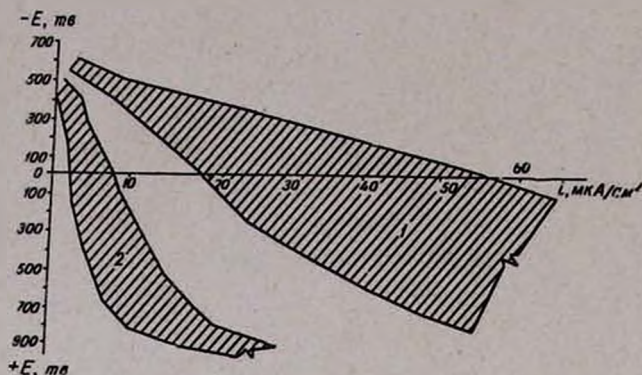


Рис. 2. Области расположения анодных поляризационных кривых стали в легком (1) и тяжелом (2) бетонах, хранившихся 12 лет в комнатных условиях.

Таблица

Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CO_2 , величина pH в бетонах, хранившихся 12 лет в комнатных условиях

Обознач. на рис. 2	Состав бетона				Объемная масса бетона, кг/м³	Водопоглощение по массе, % [3]	pH водной вытяжки	$\text{Ca}(\text{OH})_2$, % от Ц	CO_2 , % от Ц
	цемент : песок : щебень	Ц, кг/м³	В/Ц	расчетн. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, % от Ц					
1	1:2,42:4,26	175	1,4	9,5	1640	16,8	10,85	0,05	21,23
2	1:4,26:7,26	170	0,9	9,5	2345	6,2	11,30	0,26	30,55

В бетонах с малым расходом цемента, содержащих реакционноспособный заполнитель, процесс связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может предопределить худшие защитные свойства бетона по отношению к арматуре уже в исходном состоянии. В дальнейшем при работе во влажной воздушной атмосфере эти бетоны в результате нейтрализации быстро теряют защитные свойства и, следовательно, процесс коррозии арматуры будет протекать с большой скоростью. Влияние заполнителя пылевидной фракции необходимо учитывать с таким расчетом, чтобы оно не понижало защитных свойств бетона.

ՊՈՂՊԱՏԻ ԱՆՈԴԱՅԻՆ ՎԱՐՔԱԳԻԾԸ ՌԵԱԿՑԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆ ՈՒՆԵՑՈՂ
ՀՐԱՐԽԱՅԻՆ ԱՊԱՌՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՑԵՄԵՆՏԱՅԻՆ ՔԱՐՈՒՄ

Գ. Հ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Վ. Ն. ՕՎՋԻՅԱՆ

Պողպատյա ամրաններից բեռացման կորերի ստացման միջոցով հետազոտված է ռեակցիոն հատկություններով օժտված հրաբխային ապարների ազդեցությունը ցեմենտաքարի պասիվացնող ընդունակության վրա:

Միանման պայմաններում անոդային բեռացման ժամանակ ցեմենտաքարի մեջ ռեակցիոն հատկություն ունեցող ապարների քանակության միացման դեպքում նկատվում է կորոզիայի արագության աճ:

12-ամյա նմուշների ուսումնասիրության հիման վրա ստացված են տրվյալների ցեմենտի քիչ ծախս ունեցող թեթև և ծանր բետոնների պասիվացնող ընդունակության վերաբերյալ:

THE ANODIC BEHAVIOUR OF STEEL IN THE CEMENT
STONE CONTAINING REACTIVE VOLCANIC ROCKS

G. H. GASPARIAN and V. N. OVCHIAN

The influence of the vulcanic reactive rocks on the passivation properties of the cement stones has been studied by means of plotting polarization curves of steel reinforcement.

Under all other equal conditions an increase in the corrosion rate was observed during the anodic polarization when the reactive rock contents were increased in the cement stones. Data have been obtained concerning the passivation abilities of light and heavy concretes with little cement expenses on the basis of 12-year old models.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Бабушкин, Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона, Стройиздат, М., 1968.
2. Методика снятия анодных поляризационных кривых стали в бетоне, Госстрой СССР, НИИЖБ, М., 1977.
3. ГОСТ 12730—67 Бетон тяжелый, Методы определения объемной массы, плотности, пористости и водопоглощения.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНОГО, ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТА И ФИЛЬТР-ПОРОШКА «АРАГАЦ»

Р. В. МАНУКЯН и Д. Ц. ГАБРИЕЛЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 XII 1978

Методами дериватографии, кристаллооптическим, электронно-микроскопическим, а также химическим анализом исследованы перлит Арагацкого месторождения, вспученный продукт и фильтр-порошок типа «Арагац».

Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылок 4.

В литературе нет данных о химическом составе перлитовых пород с точки зрения их использования в качестве исходного сырья для получения вспомогательного фильтрующего порошка, применяемого для фильтрации различных химических растворов, пищевых продуктов и т. п. [1—3].

В промышленности к фильтрующим порошкам предъявляются следующие требования: химическая устойчивость в данной среде, незагрязняемость, неокрашиваемость данного раствора примесями порошка.

Для подробного изучения однородности арагацкого перлита нами взяты пробы из карьера (из отдельных мест и слоев). Для наглядности в табл. 1 приводится усредненный химический состав шести проб перлита Арагацкого месторождения.

Таблица 1

Химический состав перлита Арагацкого месторождения

Химический состав, вес %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O+Na ₂ O	влага при 110°	п. п. п.
72,31	13,32	0,15	0,73	1,71	0,20	0,028	7,34	0,20	4,45
72,14	13,34	0,16	0,73	1,42	0,20	0,031	7,34	0,50	4,25
73,52	13,78	0,15	0,72	1,47	0,17	0,024	7,39	0,39	3,26
73,52	13,39	0,16	0,73	0,75	следы	0,025	7,40	0,98	3,00
71,84	13,45	0,17	0,63	1,71	следы	0,047	7,34	0,16	4,22
72,31	13,13	0,17	0,75	1,75	следы	0,031	7,31	0,65	3,70

Основываясь на данных таблицы о количестве SiO_2 в породе, можно судить о кислотостойкости и пригодности его для производства фильтрующих материалов. Определены также химическая устойчивость природного, вспученного перлита и на его основе фильтр-порошка «Арагац» по ГОСТ 473—53, которая составляет 98—99,5%.

Важным фактором при выборе указанного перлита в качестве сырья для получения фильтрующего порошка является содержание окиси железа (0,63—0,75%). Такое малое ее содержание в исходном сырье обуславливает получение фильтр-порошков с небольшим содержанием окиси железа, растворимой в кислотах.

Высокое содержание щелочных окислов Na_2O , K_2O (до 8,0%) благоприятно влияет на процесс термической обработки: снижает температуру размягчения породы и поверхностное натяжение расплава, что положительно сказывается на температуре (850—1100°) и коэффициенте вспучивания (15—25 раз), маленькой объемной насыпной массе (табл. 2), плотности, водопоглощении, пористости (открытая, закрытая) вспученного перлита (табл. 3), что отражается в дальнейшем на свойствах фильтрующих порошков.

Характерной особенностью исследуемого перлита является высокое содержание стекловидной фазы (до 97%).

Минералогический состав перлита (%): вулканическое стекло — 95, плагиоклаз — 2,5, биотит — 0,2—0,4, кварц — 0,08, рудный минерал — 0,5.

Химический и спектральный анализы показали, что содержание окрашивающих окислов в перлите до и после вспучивания не меняется.

Методами дифференциально-термического и электронно-микроскопического анализов исследованы процессы, протекающие при вспучивании природного перлита.

В соответствии с данными дериватографического исследования на приборе системы Паулик, Паулик и Эрдей (рис. 1) на кривых нагревания сырого перлита отмечаются отчетливо выраженные эндотермические эффекты при 145, 340 и 715°, сопровождающиеся потерей веса,

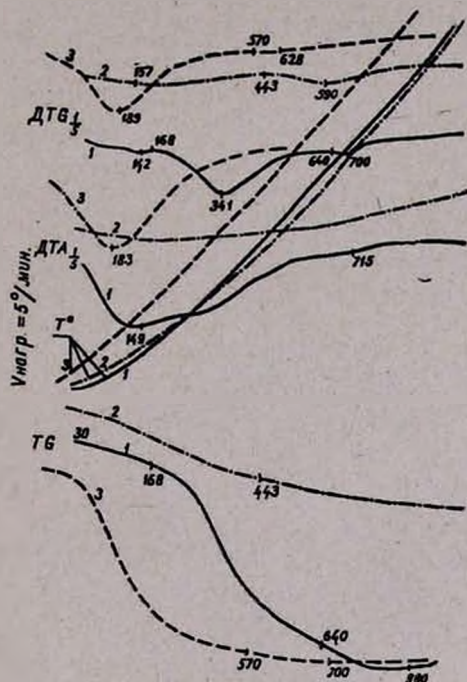


Рис. 1. Дериватограммы: 1 — перлита, 2 — вспученного перлита, 3 — фильтр-порошка типа «Арагац». ДТА — дифференциальная кривая нагревания, DTG — дифференциальная кривая потери веса, T° — температурная кривая нагревания, TG — простая кривая потери веса.

обусловленные, по-видимому, дегидратацией несвязанной и адсорбированной воды (145, 340°), декарбонизацией и разложением сульфидов (715°).

Весовые потери соответствуют процентному содержанию минералогических компонентов, составляя при этом в интервале температур 30—170° 0,36; 170—640° 3,9; 880—1000° 0,08.

Таблица 2

Физическая характеристика вспученного перлита в зависимости от температуры вспучивания

Физическая характеристика	Сырой перлит (фракция менее 1,5 мм) температура вспучивания, °С				
	900	1000	1050	1100	1200
Объемная насыпная масса, кг/м³	110,1	71,6	52,1	51,4	50,5
Коэффициент вспучивания	11,1	17,3	23,3	22,1	21,2

Кривые нагревания вспученного перлита показывают, что они не имеют ярко выраженных эффектов, что, по всей вероятности, обусловлено малой скоростью протекания процессов.

Весовые потери не превышают 1,5%. Кривая DTG позволяет выделить незначительные эффекты при 160 и 600°, т. е. в областях температур вышерассмотренных процессов, которые связаны с потерей поглощенной на поверхности пор влаги, а также выделением CO₂ и SO₃, обусловленным присутствием неполностью вспученных частиц сырого перлита.

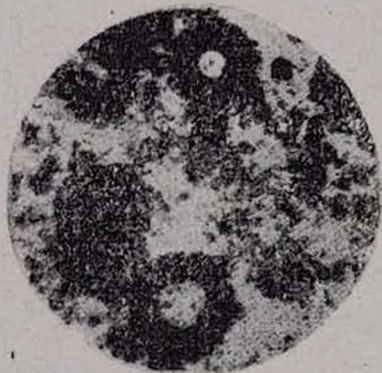


Рис. 2. Микроскопический снимок вспученного перлита Арагацкого месторождения $\times 200$.



Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок фильтр-порошка „Арагац“ $\times 8000$.

Результаты микроскопического исследования (микроскопом МИН-8) свидетельствуют о том, что вспученный перлит в иммерсионных препаратах представлен в виде овально-остроугольных частиц, не имеющих ярко выраженной морфологии, с поверхностью, напоминающей пчелиные соты с неравномерными и бесформенными ячейками (рис. 2).

С помощью дифференциально-термического анализа исследованы полученные фильтрующие порошки типа «Арагац». На кривых ДТА фиксируется один отчетливо выраженный эндотермический эффект при 183°, соответствующий процессу дегидратации фильтр-порошка в результате удаления остаточной влаги после сушки влажного порошка, подвергнутого мокрому помолу.

Таблица 3

Зависимость физико-механических свойств вспученного перлита от температуры вспучивания

Температура вспучивания, °C	Удельный вес, г/см ³	Объемная на- сыщенная масса, г/см ³	Плотность		Водопоглоще- ние, %		Пористость, %				
			а/о	относи- тельная	всосо- вое	объем- ное	открытая		закрытая		общая
							весо- вая	объем- ная	весо- ная	объем- ная	
1000	2,15	0,085	4,0	0,01	46,0	38,0	38,7	3,2	57,3	92,8	96,0
1050	2,14	0,075	3,0	0,03	50,0	37,0	37,1	2,7	58,9	93,3	96,0
1100	2,15	0,072	3,0	0,03	518,0	39,0	38,9	2,7	57,1	93,3	96,0

Таблица 4

Результаты спектрального анализа перлита Арагацкого месторождения, %

Al	Fe	Mg	Mn	Cu	Ti	Cd	Ba	Be	Co	Pb	Cr	Zr	Na
>3	0,7—1,0	0,1	0,01	0,0001—0,0003	0,1	<1	0,03	0,0003	0,03	<0,003	<0,001	<0,003	0,1—0,3

Электронно-микроскопическое исследование фильтр-порошка «Арагац» (рис. 3), проведенное с целью выявления изменений формы частиц, происходящих при измельчении вспученного перлита (время помола 10—150 мин., шаровая мельница типа ТМНР-19, при $T:Ж=1:6-7$), показало, что при кратковременном измельчении (10 мин.) большинство частиц сохраняет форму вспученного перлита с частицами остроугольной, иногда округлой формы. При длительном измельчении (100—150 мин.) фильтр-порошок представлен мелкими игольчатыми зернами длиной 2—8 мкм.

Таким образом, процесс вспучивания перлита приводит к образованию тонкодисперсной пористой силикатной составляющей (по микро-структуре), малой объемной массе, пригодной для изготовления на его основе фильтрующего порошка.

На основе вышеизложенного в ИОНХ АН Арм. ССР разработан способ получения фильтрующих порошков на основе перлита Арагацкого

месторождения [4], принципиальной особенностью которых является вспучивание, обеспечивающее 95—96% пористости и малую объемную массу (100—200 кг/м³).

Однородность, низкое содержание окрашивающих окислов, химическая устойчивость, высокий коэффициент вспучивания выдвигают перлиты, в частности перлиты Арагацкого месторождения, в ряд материалов, наиболее перспективных для производства фильтрующих порошков.

**ՀՈՒՄԲԱՅԻՆ, ՓՐՓՐԵՑՎԱԾ ՊԵՌԼԻՏԻ ԵՎ «ԱՐԱԳԱՏ»
ՖԻԼՏՐՈՂ ՓՈՇՈՒ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Բ. Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ Ե Զ. Յ. ԳԱԲՐԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված են Արագածի հանքավայրի պեռլիտը, փրփրեցված արտադրանքը և «Արագած» ֆիլտր-փոշին թերմոգրաֆիկ և թերմոգրավիմետրիկ հղանակներով:

**INVESTIGATION OF THE RAW SWALLEN PERLITE AND OF THE
FILTERING POWDER „ARAGATS“**

R. V. MANUKIAN and D. Ts. GABRIELIAN

Perlite from Aragats ores, the swollen product and the “Aragats” filtering powder have been investigated by thermogravimetical, thermographical, and electromicroscopic methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. П. Каменецкий, Перлиты. Свойства, технология и применение. Госстройиздат, М., 1963, стр. 34.
2. А. В. Жуков, Материалы и изделия на основе вспученного перлита, Стройиздат, М., 1972, стр. 44.
3. А. А. Крупа, Физико-химические основы получения пористых материалов из вулканических стекол, Изд. «Высшая школа», К., 1978, стр. 101.
4. Авт. свид. СССР № 594991, 1978, Бюлл. изобр. № 8, 1977.

СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

К. Г. АСЛАНЯН, А. К. НАДЖАРЯН, Р. Б. НИКОГОСЯН и
 К. Г. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 IX 1978

Разработан новый способ [1] получения силикатов редкоземельных элементов путем «сжигания» в токе кислорода расплавленных хлоридных соединений редкоземельных элементов в присутствии аморфного SiO_2 или жидкого SiCl_4 . При «сжигании» расплавов K_3LaCl_6 , K_3NdCl_6 и K_3GdCl_6 при $950\text{--}1100^\circ$ и исходном мольном отношении $\text{SiO}_2:\text{TR}_2\text{O}_3=1:2$ получены ортосиликаты лантана La_2SiO_5 , неодима Nd_2SiO_5 и гадолиния Gd_2SiO_5 .

Полученные соединения исследованы методами кристаллооптического, рентгенометрического и химического анализов.

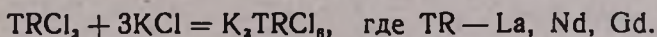
Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылки 9.

Силикаты редкоземельных элементов (РЗЭ) применяются в производстве новых керамических материалов и специальных стекол [2]. Материалы на основе редких земель представляются весьма перспективными для интенсивно развивающихся областей новой техники [3].

В имеющейся литературе приводятся данные о методах получения силикатов РЗЭ путем термической обработки исходных окислов при температуре выше $1500\text{--}1600^\circ$ [4—5] и гидротермальных способах их кристаллизации [6—8].

Нами разработан новый способ получения силикатов РЗЭ путем «сжигания» в токе кислорода хлоридных расплавов, содержащих безводные хлориды РЗЭ при $950\text{--}1100^\circ$. Полученные результаты приводятся в настоящей статье.

В опытах использовались LaCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 , KCl , аморфная SiO_2 и SiCl_4 . Для получения труднолетучих соединений указанные безводные хлориды РЗЭ расплавлялись с KCl с образованием их калиевых гексахлоридов по реакции



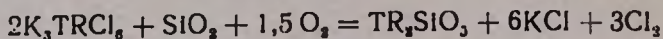
С целью повышения устойчивости K_3TRCl_6 полученные расплавы разбавлялись соответствующим количеством KCl до $10\text{--}20$ вес. % по TRCl_3 .

Для проведения опытов тонконизмельченные хлоридный плав и аморфная SiO_2 тщательно смешивались и загружались в кварцевый реактор, помещаемый в электропечь.

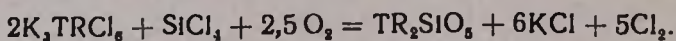
При использовании в качестве кремнийсодержащего соединения SiCl_4 тонконизмельченный плав «орошался» расчетным количеством жидкого четыреххлористого кремния и после выдерживания в течение 10—15 мин. смесь загружалась в реактор.

«Сжигание» хлоридного расплава в смеси с SiO_2 или SiCl_4 осуществлялось при $950\text{—}1100^\circ$ в токе газообразного кислорода, подаваемого из баллона со скоростью 10—16 л/час на 100 г смеси и барботируемого через расплав. Анализ кислорода показал содержание в нем 2,7% азота, что не влияет на процесс.

Образование силиката РЗЭ при «сжигании» расплава может быть представлено следующим образом:



или



После окончания опыта полученная смесь охлаждалась, образующийся силикат отмывался от KCl горячей дистиллированной водой и высушивался. Были использованы хлоридные расплавы, содержащие 10 и 20 вес. % TRCl_3 с получением в смеси мольных отношений $\text{SiO}_2 : \text{TRCl}_3 = 2$ и 1.

В табл. 1 приводятся экспериментальные данные, характеризующие кинетику процесса «сжигания» расплава K_3LaCl_6 с применением в качестве кремнийсодержащих соединений SiO_2 и SiCl_4 при мольном отношении в смеси $\text{SiO}_2 : \text{La}_2\text{O}_3 = 1$.

Как видно из таблицы, повышение температуры от 950 до 1100° , а также применение SiCl_4 взамен SiO_2 приводят к значительной интенсификации процесса образования силиката РЗЭ. Аналогично протекает процесс и при «сжигании» расплавов K_3NdCl_6 и K_3GdCl_6 , а также при увеличении мольного отношения $\text{SiO}_2 : \text{TR}_2\text{O}_3$ до 2.

Поскольку реакция «сжигания» хлорида осуществляется путем диффузии хлорида к поверхности газовых пузырьков с последующим химическим взаимодействием хлорида с кислородом, то для диффузионных процессов характерна прямая зависимость скорости «сжигания» от скорости газового потока, что и наблюдается в данном случае. С увеличением скорости газового потока с 10 до 16 л/час на 100 г смеси скорость реакции возрастает примерно в 1,5 раза.

Исследование полученных продуктов реакции методами рентгенографии, кристаллооптического и химического анализов показало следующее. При «сжигании» расплава K_3LaCl_6 в указанных в табл. 1 условиях образуется ортосиликат лантана (La_2SiO_5), представленный бесцветными и прозрачными игольчато-призматическими кристаллами размером от 3×5 до 10×100 мкм (рис., а). Кристаллы проявляют сильное двойное лучепреломление и имеют показатели светопреломления $n_o = 1,855$,

$n_e = 1,843$. Пикнометрическая плотность полученного La_2SiO_5 равна $5,73 \text{ г/см}^3$. Химический анализ показал содержание вес. %: $\text{La}_2\text{O}_3 = 84,48$, $\text{SiO}_2 = 15,51$.

Таблица 1

Изменение степени „сжигания“ расплава K_2LaCl_6
от температуры и продолжительности
при использовании SiO_2 и SiCl_4

Температура опыта, °C	Продолжительность опыта, мин	Степень „сжигания“ расплава, %	
		с применением SiO_2	с применением SiCl_4
950	10	12,6	18,7
950	30	22,4	37,6
950	50	44,0	70,5
950	70	65,4	83,4
1000	10	16,3	28,0
1000	30	32,0	51,5
1000	50	54,6	80,4
1000	70	79,4	95,9
1050	10	24,4	38,1
1050	30	40,7	71,8
1050	50	53,7	94,6
1050	70	86,4	—
1100	10	35,5	51,3
1100	30	55,0	96,1
1100	50	76,2	—
1100	70	93,2	—



Рис. Микрофотографии кристаллов ортосиликатов РЗЭ: а — La_2SiO_5 , б — Nd_2SiO_5 , в — Gd_2SiO_5 . Увеличено в 200 раз.

При «сжигании» в тех же условиях расплава K_3NdCl_6 образуется ортосиликат неодима (Nd_2SiO_5), представленный под микроскопом прозрачными и хорошо ограниченными крупными бипирамидально-призматическими кристаллами размером от 15×60 до 45×180 мкм (рис., б). Кристаллы имеют стеклянный блеск, проявляют сильный плеохроизм (от бледно-розового по n_e до красно-фиолетового по n_o). Двойное лучепреломление сильное. Показатели светопреломления: $n_o = 1,912$, $n_e = 1,894$. Пикнометрическая плотность кристаллов равна $5,962 \text{ г/см}^3$. Химический анализ показал содержание вес. %: $Nd_2O_3 = 84,87$, $SiO_2 = 15,14$.

При «сжигании» K_3GdCl_6 в тех же условиях образуется ортосиликат гадолиния (Gd_2SiO_5). Под микроскопом он представлен короткопризматическими, прозрачными кристаллами со стеклянным блеском и размером около 3×15 мкм (рис., в). Кристаллы имеют сильное двойное лучепреломление. Показатели светопреломления: $n_o = 1,998$, $n_e = 1,979$. Химический анализ показал содержание (вес. %): $Gd_2O_3 = 85,78$, $SiO_2 = 14,20$.

Таблица 2

Порошковые рентгенограммы ортосиликатов РЗЭ, Fe-антикатод, без фильтра

La_2SiO_5		Nd_2SiO_5		Gd_2SiO_5		La_2SiO_5		Nd_2SiO_5		Gd_2SiO_5	
<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>
4	3,799	5	3,351	4	3,322	1	1,867	2	1,690	6	1,601
1	3,649	4	3,212	7	3,285	3	1,832	1	1,638	3	1,539
1	3,495	2	3,074	10	2,977	2	1,737	5	1,578	4	1,500
2	3,344	7	3,018	5	2,792	1	1,627	6	1,555	6	1,383
2	3,211	6	2,809	4	2,696	1	1,588	1	1,508	5	1,347
5	3,030	10	2,567	3	2,308	2	1,421	1	1,483	6	1,302
6	2,957	2	2,346	5	2,197	2	1,391	1	1,456	3	1,249
1	2,889	5	2,245	2	2,145	2	1,254	2	1,353	4	1,234
2	2,716	3	2,160	6	2,101	—	—	1	1,296	4	1,214
5	2,599	2	2,095	3	1,926	—	—	1	1,273	3	1,191
10	2,363	7	1,997	2	1,849	—	—	4	1,230	5	1,164
2	2,209	4	1,975	8	1,818	—	—	—	—	4	1,155
4	2,073	2	1,855	5	1,774	—	—	—	—	6	1,146
2	2,012	1	1,800	3	1,715	—	—	—	—	3	1,120
6	1,945	1	1,778	3	1,687	—	—	—	—	6	1,107
2	1,889	1	1,762	4	1,630	—	—	—	—	5	1,092

В табл. 2 приводятся рентгеновские данные полученных ортосиликатов La, Nd и Gd, хорошо совпадающие с литературными. Высокие показатели светопреломления и большая плотность полученных кристаллов ортосиликатов РЗЭ обусловлены компактностью их кристаллических структур.

Изменение концентрации хлоридов РЗЭ в исходном расплаве и соответствующие изменения мольного отношения $\text{SiO}_2 : \text{TR}_2\text{O}_3$ от 1 до 2 в изученных условиях не приводят к изменению состава и структуры образующихся силикатов РЗЭ. Очевидно, это можно объяснить тем, что образование ортосиликатов с плотной структурой, содержащей изолированные кремнекислородные тетраэдры, в значительной мере обусловлено структурными особенностями составляющих компонентов хлоридного расплава изученных составов.

ՀԱՁՎԱԴՅՈՒՏ ՀՈՂԵՐԻ ՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Կ. Դ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱՋԱՐՅԱՆ, Ռ. Բ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ
և Կ. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Իթվածնի հոսքում քլորիդային հալոցքների «այրումով» ամորֆ SiO_2 -ի կամ հեղուկ SiCl_4 -ի առկայությամբ մշակված է հազվագյուտ հողերի սիլիկատների ստացման նոր եղանակ:

Քլորիդային հալոցքների K_3LaCl_6 , K_3NdCl_6 և K_3GdCl_6 -ի «այրման» ժամանակ $950-1100^\circ$ -ում և SiO_2 -ի և TR_2O_3 -ի 1:2 հարաբերության պայմաններում հալոցքում առաջանում են լանթանի, նեոդիմի և գադոլինիումի օրթոսիլիկատներ (La_2SiO_5 , Nd_2SiO_5 , Gd_2SiO_5):

Ստացված միացությունները ուսումնասիրված են բյուրեղաօպտիկական ու ռենտգենաչափական մեթոդներով և քիմիական անալիզով:

SYNTHESIS OF SILICATES OF RARE-EARTH ELEMENTS

K. G. ASLANIAN, A. K. NAJARIAN, R. B. NICOHOSSIAN
and K. G. GRIGORIAN

A new method for preparing silicates of rare-earth elements by "burning" the melted chloride compounds of the latter in an oxygen stream and in the presence of amorphous silica or liquid silicon tetrachloride has been proposed.

Lanthanum, neodymium, and gadolinium orthosilicates have been obtained during the "burning" process of K_3LaCl_6 , K_3NdCl_6 and K_3GdCl_6 at $950-1100^\circ\text{C}$, and at an initial molar ratio of $\text{SiO}_2 : \text{TR}_2\text{O}_3 = 1 : 2$.

The obtained compounds have been investigated by methods of crystalloptical, X-ray, and chemical analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Г. Асланян, А. К. Наджарян, И. И. Елфимов, Р. Б. Никогосян, Способ получения силикатов двухвалентных металлов, Авт. свид. СССР, № 604817, 1976, Бюлл. изобр. № 16, 1978.

2. Н. А. Торопов, И. А. Бондарь, Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги, Изд. «Наука», Л., 1971, стр. 189.
3. Н. А. Торопов, Химия силикатов и оксидов. «Изд. «Наука», Л., 1974, стр. 122.
4. Т. В. Пермякова, И. С. Лилеев, Получение силикатов лантана, ЖНХ, 9, 925 (1964).
5. Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов, С. Ф. Коновалова, Силикаты редкоземельных элементов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 539.
6. Э. К. Келер, А. К. Кузнецов, Образование оксиортосиликата иттрия, ЖПХ, 35, 250 (1962).
7. А. Б. Андреева, Э. К. Келер, Свойства силикатов лантана, ЖПХ, 36, 2605 (1963).
8. R. O. Miller, Jour. Amer. Ceram. Soc., 47, 653 (1964).
9. Керамический материал из силикатов РЗЭ. Пат. США, № 3798047, 1974.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.323+547.333+547.383

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СХLIX. СИНТЕЗ АЛЛИЛОВЫХ АЛЬДОЕНАМИНОВ РЕАКЦИЕЙ
 ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ
 ЕНАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Дж. В. ГРИГОРЯН, А. Ж. ГЕВОРКЯН и А. Т. БАБАЯН

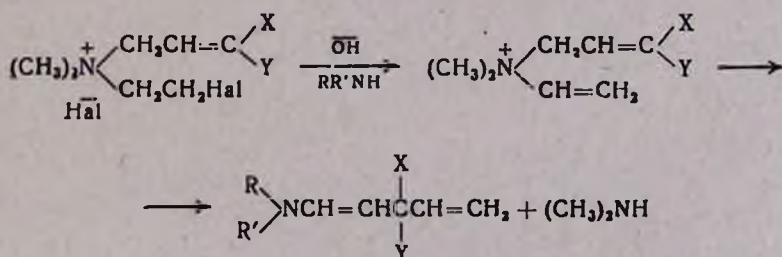
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 1979

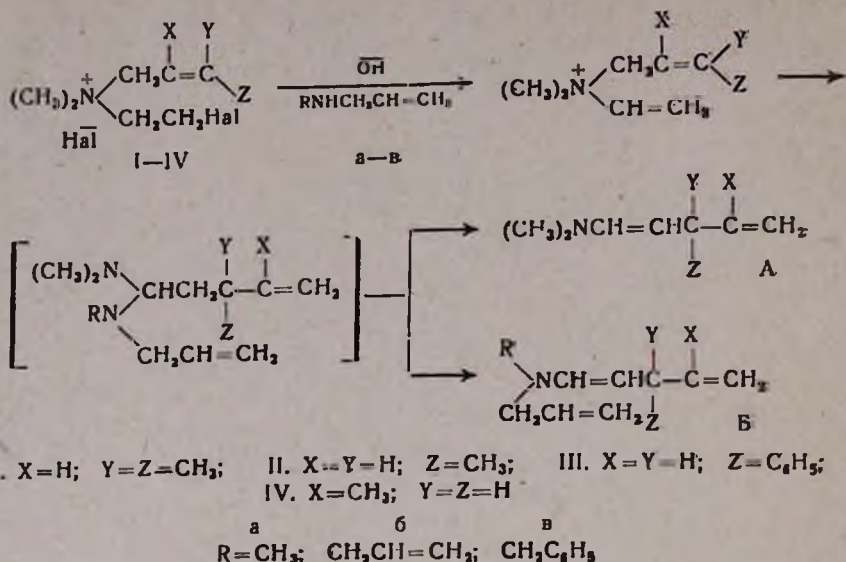
Показано, что соли диметил(2-галондэтил)аммония, содержащие 2,3-непредельную группу, в водно-щелочной среде в присутствии метилаллил- и диаллил-аминов в результате внутримолекулярного С-алкилирования образуют с хорошим выходом енамин, содержащий аллильную группу.

Табл. 2, библиограф. ссылки 3.

Ранее нами был разработан способ синтеза непредельных альдоенаминов внутримолекулярным С-алкилированием потенциальных енаммониевых солей в водно-щелочной среде в присутствии вторичных аминов [1, 2].



В продолжение этих работ с целью получения альдоенаминов, содержащих и β,γ-непредельную группу, изучалось взаимодействие солей I—IV с водной щелочью в присутствии метилаллил-(а), диаллил-(б) или аллилбензиламинов (в).



Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что во всех случаях суммарный выход енаминов А и Б высок. В случае метилаллил-(а) и диаллиламинов (б) выход енамина Б значительно выше выхода А. Обратная картина в случае бензилаллиламинов (в). Нам не удалось как при комнатной температуре, так и при нагревании получить аллилбензиловые енамины с высокими выходами. Данные о впервые описываемых енаминах приведены в табл. 2. Строение енаминов доказано данными ИКС, а чистота проверена ГЖХ.

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей I—IV с 2,5-мольным количеством 25% водного раствора едкого кали и эквимольного количества вторичного аллиламина при комнатной температуре

Исходная соль $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Hal}^-$ R=	Вторичный амин $\text{R}'\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ R'=	Выходы продуктов реакции, %		
		е н а м и н ы		альдегид
		А*	Б	
I. CH ₂ CH=C(CH ₃) ₂	CH ₃ (а)	23,0	64,0	1,0
	CH ₂ CH=CH ₂ (б)	26,0	50,0	2,0
	CH ₂ C ₆ H ₅ (в)	51 (47)**	25,9 (27)**	4,8 (7)**
II. CH ₂ CH=CHCH ₃ ***	(а)	14,3	60,0	—
	(б)	16,0	56,0	—
III. CH ₂ CH=CHC ₆ H ₅	(а)	34,0	59,0	—
	(б)	2,6	66,0	—
	(в)	1,4	20,1	50,0
IV. CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂ ***	(а)	15,3	51,1	—

* Физические константы приведены в [3].

** При 60° за 5 час.

*** Образуются также продукты кротоновой конденсации с 2—6% выходом.

Таблица 2

Енамины, синтезированные впервые

Е н а м и н ы	Выход, %	Т. кип., °C/мм.м	n_D^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
				C	H	N	C	H	N	
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	64	82—83/21	1,4730	79,79	11,46	8,70	80,00	11,52	8,48	920, 1645, 1655, 3090
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	60	83—87/30	1,4722	79,60	11,25	9,11	79,47	11,26	9,27	920, 1647, 1660, 3090
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	59	115/4,5	1,5430	85,00	8,76	6,14	84,51	8,92	6,57	920, 1500, 1590, 1600, 1640, 1660, 3030, 3090
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{cases}$	51	58—60/6	1,4770	79,31	11,19	9,50	79,47	11,26	9,27	920, 1645, 1660, 3090
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{NCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	50	95—97/14	1,4798	81,41	10,56	7,55	81,68	10,99	7,33	920, 1643, 1655, 3090
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{NCH}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2$	59	120—122/4	1,5433	85,20	8,57	5,59	85,35	8,79	5,86	920, 1500, 1590, 1640, 1660, 3060, 3090
$(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2\text{NCH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$	56	92—95/16	1,4818	81,35	10,35	7,68	81,36	10,73	7,91	920, 1647, 1660, 3090
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	26	102—105/4	1,5228	84,60	9,55	5,84	84,65	9,54	5,81	920, 1590, 1645, 1660, 3060, 3090
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CHC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	20	108—109/4	1,5340	86,95	7,63	4,75	87,20	7,96	4,84	920, 1590, 1645, 1660, 3060, 3090

Для снятия спектров использовались ИК спектрометры UR-20 и UR-10. ГЖХ соединений проводилась на приборе «Хром-31» с катарометром (колонка—апиезон-L 5%, твин-40 10% на целите-545), скорость He 60—80 мл/мин, $l=1,2$ м $d=6$ мм, температура 150—180°.

Общее описание. К водному раствору испытуемой соли добавляются растворы едкого кали и вторичного амина. Реакционная смесь время от времени встряхивается, оставляется на 4—5 час. при комнатной температуре, затем экстрагируется эфиром. Эфирный экстракт сушится над сульфатом магния и перегоняется.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLIX. ԱԼԻԱՅԻՆ ԱԼԴՈՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՔՆՁԸ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ԵՆԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԴԵՐԻ ԶԵՂՄԱՆ-ՎԵՐԱԽՐԱՎՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ

Ջ. Վ. ԳՐԻԳՐԻԱՆ, Ա. Ժ. ԳԵՎՈՐԿԻԱՆ Ե Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 2,3-չհագեցած խումբ պարունակող դիմեթիլ(2-հալո-գենեթիլ)ամոնիումային աղերը ջրահիմնային միջավայրում մեթիլալիլ- և դիալիլամինի ներկայությամբ ներմուկեկուլյար C-ալկիլման արդյունքում լավ ձևով առաջացնում են ալիլային խումբ պարունակող ենամին:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLIX. SYNTHESIS OF ALLYLIC ENAMINES BY THE REARRANGEMENT-CLEAVAGE REACTION OF POTENTIAL ENAMMONIUM SALTS

J. A. GRIGORIAN, A. Zh. GUEVORKIAN and A. T. BABAYAN

The rearrangement-cleavage reaction of dialkyl(2-haloethyl)ammonium salts containing 2,3-unsaturated groups has been investigated in the presence of methylallyl- and diallylamines and in an aqueous alkaline medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, Авт. свид. СССР, № 602495 от 22.07.76, Бюлл. изобр., № 14, 1978.
2. А. Т. Бабалян, Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, П. С. Чобанян, Арм. хим. ж., 30, 987 (1977).
3. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, Н. М. Давтян, ЖОХ, 34, 416 (1964).

НОВЫЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА

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

Ереванский медицинский институт
 Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 25 VI 1979

Показано, что 2-(β-фенилэтил)изобутилиден-, 2-(β-фенилэтил)бутилиден-, 2,2-ди(β-фенилэтил)пропилиден и 2,2-ди-(β-фенилэтил)бутилиденбензиламины под действием каталитических количеств натрия подвергаются имин-иминной изомеризации, внутримолекулярному протонированию и циклизации с образованием соответствующих пиперидинов. В аналогичных условиях 2-(β-фенилэтил)изоамилиденбензиламин подвергается только имин-иминной изомеризации.

Библ. ссылок 3.

Недавно нами было показано, что 2-(β-фенилэтил)изобутилиденбензиламин (I) под действием каталитических количеств калия изомеризуется, образуя бензилиден-2,2-диметил-4-фенилбутиламин (II) с высоким выходом. При взаимодействии I с натрием реакция не останавливается на стадии II, а имеет место дальнейшая внутримолекулярная циклизация с образованием 3,3-диметил-5,6-дифенилпиперидина (III) [1].

Настоящее сообщение посвящено подробному изучению поведения N-бензилиминов под действием каталитических количеств натрия.

При нагревании бензольного раствора I в присутствии натрия в основном получается III (60%). Наряду с этим образуется и 5% II, гидролизом которого получен соответствующий амин.

При нагревании I с натрием без растворителя при 120—130° в течение 3—4 час. выход III достигает 70%, в аналогичных условиях при взаимодействии II с натрием образуется III с выходом 50%. Выход III увеличивается до 76% при нагревании II с натрием в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА) при 120—140°.

Строение III установлено данными ИК спектров, а также химическим путем. В ИК спектре отсутствуют полосы поглощения в области 1680 см⁻¹, характерные для N=C группы, и появляются полосы поглощения в области 3300 см⁻¹, присущие для N-H группы. Продукт не изменяется при обработке кислотой и дальнейшем подщелочении. При

Интересно, что при взаимодействии 2-(β-фенилэтил)изоамилиденбензиламина (XIV) с натрием имеет место только изомеризация в бензилиден-2-изобутил-4-фенилбутиламин (XV) с выходом 70%. При проведении опыта в ГМФА выход XV составляет 47%. Изученные превращения нами представляются следующей схемой:

Экспериментальная часть

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

Взаимодействие I с натрием. Смесь 18,55 г (0,07 моля) I, 30 мл бензола и 0,05 г натрия кипятилась 3—4 часа. После удаления бензола перегонкой получено 11,1 г (60%) III с т. кип. 163—166°/3 мм (т. пл. 69—71°). Найдено %: С 86,12; Н 8,47; N 5,13. $C_{19}H_{23}N$. Вычислено %: С 86,04; Н 8,68; N 5,29. ИК спектр, cm^{-1} : 3300 (NH). Обработкой 10% серной кислотой и подщелочением с 92% выходом обратно получен III. Получено также 0,93 г (5%) II с т. кип. 185—186°/44 мм, d_4^{20} 0,9927, n_D^{20} 1,5570. Найдено %: С 85,85; Н 8,28; N 5,00. $C_{19}H_{23}N$. Вычислено %: С 86,04; Н 8,68; N 5,29.

При нагревании I с натрием при 120—130° в течение 3—4 час. выход III достигает 70%. При взаимодействии II с натрием в аналогичных условиях выход III 50%, а при нагревании ГМФТА—до 76%.

Взаимодействие III со стиролом. Смесь 8,8 г (0,033 моля) III, 3,4 г (0,033 моля) стирола, 0,1 г неозона «Д» и 0,05 г натрия нагревалась при 110—120° 3 часа. Перегонкой получено 6,8 г (56%) IV с т. кип. 207—209°/2 мм, n_D^{20} 1,5670. Найдено %: С 87,75; Н 8,12; N 3,55. $C_{27}H_{31}N$. Вычислено %: С 87,80; Н 8,40; N 3,79, R_f 0,83 (эфир-бензол, 1:12).

Взаимодействие V с натрием. 13,3 г (0,058 моля) V и 0,05 г натрия нагревалось при 110—130° 3—4 часа. Продукт реакции обрабатывался 80 мл 10% серной кислоты и экстрагировался эфиром. После сушки над $CaCl_2$ перегонкой получено 0,63 г (0,12%) бензальдегида с т. кип. 176—178°/760 мм, n_D^{20} 1,5440 [2]

Подщелочением кислого слоя получено 1,6 г (18%) VII с т. кип. 107—108°/10 мм, n_D^{20} 1,5180 [3] и 2 г (15%) VI с т. кип. 163—165°/2 мм, n_D^{20} 1,5508. Найдено %: С 86,13; Н 8,54; N 5,52. $C_{19}H_{23}N$. Вычислено %: С 86,03; Н 8,68; N 5,28. ИК спектр, cm^{-1} : 3300 (NH).

Взаимодействие VIII с натрием. Аналогично из 17,75 г (0,05 моля) VIII и 0,05 г натрия получено 3 г (17%) IX с т. кип. 222—224°/2,5 мм, n_D^{20} 1,5770. Найдено %: С 87,65; Н 8,31; N 4,07. $C_{26}H_{29}N$. Вычислено %: С 87,88; Н 8,16; N 3,95, R_f 0,79 (эфир-бензол, 1:10). Получено также 6,7 г (46,3%) X с т. кип. 186—188°/3 мм, n_D^{20} 1,5520 [3] и 2 г (38%) бензальдегида.

Взаимодействие XI с натрием. Аналогично из 18,5 г (0,05 моля) XI и 0,05 г натрия получено 6,9 г (37,2%) XII с т. кип. 232—237°/2 мм, n_D^{20} 1,5762. Найдено %: С 87,57; Н 8,32; N 4,07. $C_{27}H_{31}N$. Вычислено %: С 87,80; Н 8,40; N 3,79, R_f 0,82 (эфир-бензол, 1:12). Получено также 1,7 г (12,2%) XIII с т. кип. 205—207°/4 мм, n_D^{20} 1,5588 [3] и 0,53 г (10%) бензальдегида.

Взаимодействие XIV с натрием. Аналогично из 13,9 г (0,05 моля) XIV и 0,05 г натрия получено 9,7 г (70%) XV с т. кип. 184—187°/2,5 мм, d_{20}^{20} 1,5528. Найдено %: С 86,21; Н 8,82; N 4,92. $C_{20}H_{25}N$. Вычислено %: С 86,02; Н 8,96; N 5,07.

При проведении опыта в ГМФТА выход XIV в аналогичных условиях 47%.

ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԻ ԱՇԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՆՈՐ ՆՂԱՆԱԿ

Է. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Ց. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Ս. Օ. ՄԻՍԱՐՅԱՆ
Լ. Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ջուլյո և տրված, որ կատալիտիկ քանակությամբ նատրիումի ազդեցությամբ 2-(β-ֆենիլէթիլ)իզոբուտիլիդեն-, 2-(β-ֆենիլէթիլ)բուտիլիդեն-, 2,2-դի-(β-ֆենիլէթիլ)պրոպիլիդեն և 2,2-դի-(β-ֆենիլէթիլ)բուտիլիդենբենզիլամինները ենթարկվում են իմին-իմինային իզոմերման, ներմոլիկուլային պրոտոնացման և ցիկլման՝ առաջացնելով համապատասխան պիպերիդիններ։ Նույնանման պայմաններում 2-(β-ֆենիլէթիլ)իզոամիլիդենբենզիլամինը ենթարկվում է միայն իմին-իմինային իզոմերման։

A NEW ROUTE TO THE SYNTHESIS OF PIPERIDINE DERIVATIVES

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

2-(β-Phenylethyl)isobutylidene-, 2-(β-phenylethyl)butylidene-, 2,2-di-(β-phenylethyl)propylidene-, and 2,2-di(β-phenylethyl)butylidenebenzylamines in the presence of catalytic amounts of sodium have been shown to undergo imine-imine isomerization, intramolecular protonation and cyclization to give the corresponding piperidines.

Under similar conditions 2-(β-phenylethyl)isoamylidenebenzylamine undergoes only imine-imine isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Դ. Մարտիրոսյան, Ա. Շ. Կազարյան, Ս. Օ. Միսարյան, ДАН Арм. ССР, 62, 112 (1976).
2. А. Е. Агранов, Ю. С. Шабаров, Лабораторные работы в органическом практикуме, Изд. «Химия», 1974, стр. 85.
3. А. Շ. Կազարյան, Ս. Օ. Միսարյան, Э. А. Григорян, Г. Դ. Մարտիրոսյան, Арм. хим. ж., 30, 674 (1977).

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА

Л. А. ХАЧАТРЯН, С. К. АКОПЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН,
 С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 4 IV 1979

Изучено влияние различных добавок на хлорирование бутадиена в четыреххлористом углеводе при -10° , в результате которого получают 1,4-дихлорбутен-2, 3,4-дихлорбутен-1 и 1,2,3,4-тетрахлорбутан. Найдено, что каталитические добавки ингибиторов радикальных реакций и полярных веществ увеличивают долю 3,4-дихлорбутена-1 по сравнению с 1,4-дихлорбутиеном-2. К идентичному результату приводят проведение реакции в атмосфере кислорода. На основании полученных результатов обсуждаются возможные механизмы реакций.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

Известно, что хлорирование олефинов в газовой фазе происходит по радикально-цепному механизму [1]. Низкотемпературное жидкофазное хлорирование олефинов и 1,3-диенов имеет более сложный механизм. Путсма показал [2], что хлорирование бутадиена в неполярных средах протекает одновременно по гетеролитическому и радикальному механизмам. По данным [2], при глубине конверсии до 10% и мольном соотношении бутадиена и хлора 3 : 1 (в темноте и в атмосфере радикального ингибитора—кислорода) соотношение 1,4-дихлорбутена-2 (I) и 3,4-дихлорбутена-1 (II) составляет 1:1,2, а в среде азота—1:0,3, т. е. радикальное хлорирование приводит преимущественно к I, а ионное—к II (табл.).

Учитывая практический интерес низкотемпературного хлорирования бутадиена и с целью повышения селективности процесса мы изучили влияние различных добавок на низкотемпературное хлорирование.

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что взаимодействие эквимольных количеств бутадиена и хлора в четыреххлористом углеводе (ЧХУ) при -10° в течение 30 мин. в атмосфере воздуха приводит к образованию I, II и 1,2,3,4-тетрахлорбутана (III). По данным ГЖХ, выход дихлорбутиенов составляет 74, а III—4% при мольном соотношении I и II 1 : 1,1. При использовании 3-кратного мольного избытка бутадиена, вопреки ожиданию, выход дихлорбутиенов снижается до 50%, а III повышается до 20%. В этом случае соотношение I и II составляет 1 : 1, т. е.

наблюдается небольшое увеличение доли I, что согласуется с данными [2]. Аналогично происходит реакция в атмосфере азота.

Таблица

Хлорирование бутадиена в четыреххлористом углероде (-10° , 30 мин.)

Мольное соотношение бутадиена и хлора	Атмосфера взаимодействия	Добавка, вес. % по бутадиену	Выход дихлорбутенов, %	Соотношение I и II	Выход III, %
1:1	Воздух	—	74	1:1,1	4
3:1	.	—	50	1:1	15
1:1	Азот	—	64	1:1,1	9
3:1	.	—	46	1:1	15
1:1	Кислород	—	55	1:1,3	4
3:1	.	—	47	1:1,2	14
1:1	Воздух	Тиодифениламин, 2	78	1:1,4	1
1:1	.	Неозон „Д“, 2	76	1:1,6	4
1:1*	.	—	74	1:0,9	16
1:1	.	Пиридин, 2	73	1:1,5	5
1:1	.	ДМФА, 2	83	1:1,5	4
1:1	.	ДМСО, 2	75	1:1,6	6
1:1	.	МП, 2	70	1:1,8	4
1:1	.	ТФУК, 2	80	1:1,8	9
1:1	.	ДМФА, 20	73	1:2	5
1:1	.	ДМФА**	59	1:1	8

* Опыт проводили при освещении электрической нагревательной лампой (150 вт).

** Опыт проводили в ДМФА.

Взаимодействие в среде радикального ингибитора—кислорода, уменьшает выход дихлорбутенов и увеличивает долю II. Последний результат подтверждает вывод Путсма о том, что I является продуктом радикального хлорирования. Еще более ингибирующее влияние на образование I оказывает применение 2 вес. % тиодифениламина и неозона «Д», при этом мольные соотношения I и II составляют 1:1,4 и 1:1,6, соответственно. Как и следовало ожидать, освещение процесса хлорирования электрической лампой увеличивает долю I.

Изучено также влияние полярных добавок на низкотемпературное хлорирование бутадиена [3—5]. Показано, что добавки 2 вес. % пиридина и диметилформамида (ДМФА) приводят к некоторому увеличению соотношения I и II (1:1,5). Еще большее влияние оказывают добавки диметилсульфоксида (ДМСО, 1:1,6), 1-метилпирролидона-2 (МП, 1:1,8) и трифторуксусной кислоты (ТФУК, 1:1,8). На примере ДМФА показано также, что увеличение количества добавки до 20 вес. % повышает мольное соотношение I и II до 1:2.

Таким образом, использование полярных добавок увеличивает долю ионного присоединения хлора к бутадиену. Однако следует отметить, что замена ЧХУ ДМФА оказывает уже обратное влияние на выход и соотношение дихлорбутенов.

В круглодонной колбе при -10° растворяли 0,1—0,3 моля бутадиена (высушенный над CaCl_2 и молекулярными ситами 4А) в 30 мл ЧХУ и в течение 30 мин. при перемешивании подавали 0,1 моля хлора (высушенный пропусканием через конц. раствор серной кислоты).

Анализ продуктов реакции проводили по данным ГЖХ. Метод внутренней нормализации на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 120° , наполнители—аппезон-Л 5% и твин-80 5% на целите-545).

Следует отметить, что наряду с I—III, являющимися основными продуктами реакции, в ряде опытов наблюдалось также образование небольших количеств β -хлоропрена, изомерных трихлорбутенов и высших хлоридов, из-за чего общий выход I—III в некоторой степени снижается. Однако суммарный выход указанных продуктов не превышает 5—10%, и поэтому количественный анализ этих продуктов нами не проводился.

ՏԱՐԲԵՐ ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՑԱԾՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ա. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱԿՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր հավելույթների ազդեցությունը -10° -ում տետրաքլորածխածնում բուտադիենի քլորացման վրա: Ցույց է տրված, որ արդյունքում ստացվում են 1,4-դիքլորբուտեն-2, 3,4-դիքլորբուտեն-1 և 1,2,3,4-տետրաքլորբուտան: Հայտնաբերված է, որ ռադիկալային հավելույթները մեծացնում են 3,4-դիքլորբուտեն-1-ի բաժինը 1,4-դիքլորբուտեն-2-ի համեմատությամբ: Նույն արդյունքին է բերում փոխազդեցության իրականացումը թթվածնի միջավայրում: Ստացված արդյունքների հիման վրա քննարկվում են ռեակցիաների հնարավոր մեխանիզմները:

THE EFFECT OF VARIOUS ADDITIONS ON THE LOW-TEMPERATURE CHLORINATION OF BUTADIENE

L. A. KHACHATRIAN, S. K. HAKOPIAN, A. Ts. MALKHASSIAN,
S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The effect of various additions on the chlorination of butadiene in CCl_4 at -10° has been studied. The resulting products were shown to be 1,4-dichlorobutene-2, 3,4-dichlorobutene-1, and 1,2,3,4-tetrachlorobutane.

Additions of polar compounds and radical reaction inhibitors in catalytic amounts have been found to increase the proportion of 3,4-dichlorobutene-1 as compared with that of 1,4-dichlorobutene-2. Identical

results have been obtained when the reaction was carried out in an atmosphere of oxygen.

The possible reaction mechanisms have been discussed on the basis of the obtained results.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 331.
2. M. L. Poutsma, J. Org. Chem., **31**, 4167 (1966).
3. Н. Г. Карапетян, Г. Т. Мартиросян, С. М. Миракян, Ю. А. Котикян, С. К. Акопян, Л. М. Григорян, Авт. свид. СССР № 5108887, 1975 г.
4. С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., **30**, 395 (1977).
5. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, В. Дж. Тоноян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., **30**, 734 (1977).

УДК 547.81.07+547.818.107

МЕТОД СИНТЕЗА И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
4-АЦЕТИЛТЕТРАГИДРОПИРАНОВ И ТЕТРАГИДРОТИОПИРАНА

Р. А. КУРОЯН, А. И. МАРКОСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 29 VI 1979

Разработан метод синтеза 2-алкил(диалкил)-4-ацетилтетрагидропиранов и 2,2-диметил-4-ацетилтетрагидротииопирана. Изучены их некоторые превращения.

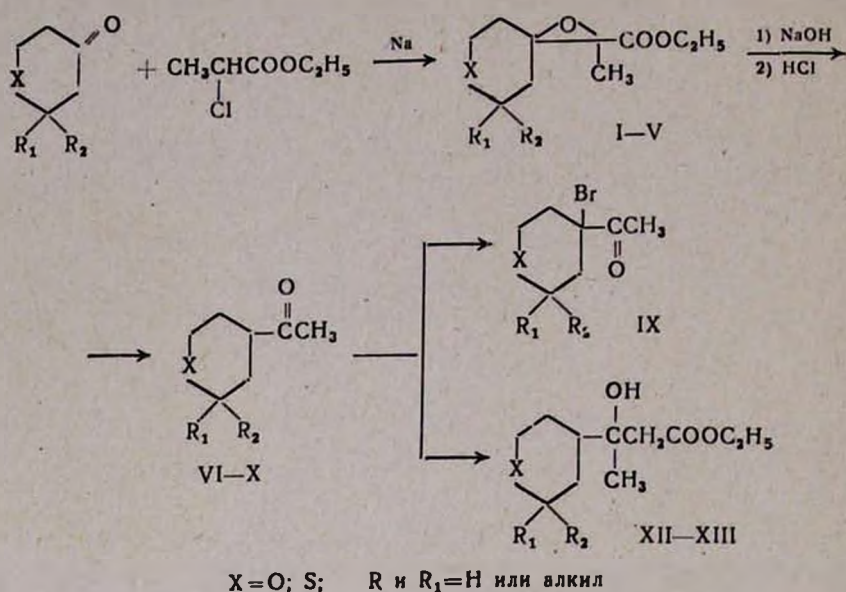
Табл. 2, библи. ссылки 8.

Синтез O,S,N-содержащих шестичленных гетероциклических 4-альдегидов [1—5] представляет интерес в синтезе новых биологически активных соединений. В продолжение этих исследований в настоящей работе приведены данные, полученные при разработке доступного метода синтеза 4-ацетилтетрагидропиранов и тетрагидротииопирана. Отметим, что в литературе описаны лишь несколько незамещенных в гетероциклическом кольце 4-ацетилтетрагидропиранов, синтезированных на основе тетрагидропиран-4-карбоновой кислоты [6] и соответствующего нитрила [7].

Взаимодействием 4-тетрагидропиранонов и 4-тетрагидротииопиранона с эфиром α -хлорпропионовой кислоты получены глицидные эфиры I—V, структуре которых соответствуют данные масс-спектров и элементного анализа. Так, в случае I масса молекулярного иона составляет 228, а в случае II—242. Чистота определена хроматографически. Доказательством структуры соединений I—V является их превращение в соответствующие метилкетоны VI—X при гидролизе и декарбоксилировании. В противоположность глицидным эфирам [3—5] вышеуказанные соединения декарбоксилируются с трудом и реакция может быть доведена до конца лишь сухой перегонкой.

Чистота кетонов VI—X определена хроматографически; время их удерживания приведено в табл. 2, а структура установлена данными ИК ($\nu_{\text{C=O}}$ 1720—1730 см^{-1}) и ПМР спектров, в которых протоны ацетильной группы проявляются в виде синглета при 2,05 м. д. Масса молекулярного иона 2,2-диметил-4-ацетилтетрагидропирана 156. Бромированием 2,2-диметил-4-ацетилтетрагидропирана получен 2,2-диметил-4-бром-4-ацетилтетрагидропиран XI, в ПМР спектре которого протоны

ацетильной группы резонируют при 2,35 м. д. В условиях реакции Реформатского кетоны VI—VII образуют соответствующие β-оксиэфиры XII, XIII, идентифицированные данными ИК спектров.



Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проведен по методу [8]. ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры—на ЯМР Т-60 (60 МГц), масс-спектры—на МХ-1303 с использованием системы прямого ввода образцов в ионный источник.

2,4,4-Триметил-2-карбэтокси-1,5-диоксаспиро(2,5)октан (I). К суспензии 12,5 г мелкоизмельченного натрия в 100 мл толуола прикапывают в течение 1,5 часа смесь 64 г 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она, 68,75 г этилового эфира α-хлорпропионовой кислоты и 50 мл толуола. Реакцию начинают при 20—25° и, охлаждая льдом, поддерживают температуру в пределах 10—15° до окончания прикапывания. После реагирования всего натрия добавляют 2—3 мл этанола и через 0,5 часа обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира и толуола перегоняют в вакууме. Выход 65,0 г (56,9%). Характеристики данного и остальных глицидных эфиров (I—V) приведены в табл. 1.

2,2-Диметил-4-ацетилтетрагидропиран (VI). К 67,0 г 30% раствора едкого натра при перемешивании в течение 15 мин. прибавляют 114,0 г глицидного эфира I. Продолжают перемешивание еще 0,5 часа при 30—35°. Полученную натриевую соль глицидной кислоты нагревают до 80—90° и в течение 2 час. прикапывают 0,5 моля 15—20% раствора

соляной кислоты. Образовавшийся кетон перегоняют с водяным паром до объема дистиллята 0,5 л. Дистиллят насыщают хлористым натрием, дважды экстрагируют эфиром по 80,0 мл. Эфирные экстракты сушат над сульфатом магния, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Выход 19 г (24,8%), т. кип. 95°/10 мм, n_D^{20} 1,4525. После экстрагирования недекарбоксилированной кислоты эфиром, сушки над сульфатом магния и сухой перегонки получают еще 9,9 г кетона VI. Общий выход составляет 28,9 г (37,0%).

Таблица 1

Глицидные эфиры I—V

Соединение	X	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		d_4^{20}
							С	Н	С	Н	
I	O	CH ₃	CH ₃	57	120—123/3	1,4550	63,00	9,31	63,14	8,82	1,0561
II	O	CH ₃	C ₂ H ₅	33	122—123/4	1,4580	65,05	9,50	64,44	9,15	1,0559
III	O	H	изо-C ₃ H ₇	23	112—114 2,5	1,4564	64,12	9,31	64,44	9,15	1,0419
IV	O	H	C ₃ H ₇	25	116—118/3	1,4553	63,92	9,01	64,44	9,15	1,0411
V	S	CH ₃	CH ₃	37	132—134/3	1,4931	59,06	8,80	59,00	8,25	1,0577

Характеристики данного и остальных кетонов (VI—X) приведены в табл. 2.

2,2-Диметил-4-бром-4-ацетилтетрагидропиран (XI). К 11 г (0,07 моля) 2,2-диметил-4-ацетилтетрагидропирана и 50 мл ледяной уксусной кислоты при охлаждении водой прикапывают 11,2 г (0,07 моля) брома с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10—15°. Перемешивают еще 1 час и при 5—10° нейтрализуют раствором поташа до основной реакции. Экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 10 г (60,8%) бромкетона XI, т. кип. 92—93°/4 мм, n_D^{20} 1,4950. Найдено %: С 45,56; Н 6,80; Вг 33,85. C₉H₁₅O₂Br. Вычислено %: С 45,93; Н 6,43; Вг 33,98.

Этиловый эфир β-метил-β-окси-β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-пропионовой кислоты (XII). К 6,1 г (0,1 г-ат) цинковых стружек при 60° добавляют 5 мл раствора, приготовленного из 15,6 г (0,1 моля) 2,2-диметил-4-ацетилтетрагидропирана, 16,7 г (0,1 моля) этилового эфира бромуксусной кислоты, 10 мл абс. эфира и 15 мл сухого бензола. Через 3—5 мин. начинается реакция, после чего при той же температуре прикапывают оставшийся раствор в течение 30 мин. и продолжают перемешивание до исчезновения цинка. Охлаждают льдом и разлагают комплекс 10% серной кислотой до кислой реакции. Экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления растворителей остаток перегоняют в вакууме. Получают 13,4 г (60,0%) β-оксифири XII, т. кип. 132—134°/3,5 мм, n_D^{20} 1,4626, d_4^{20} 1,0527. Найдено %: С 64,30; Н 9,80; C₁₃H₂₄O₄. Вычислено %: С 63,87; Н 9,90.

Соедине- ние	X	R ₁	R ₂	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰
VI	O	CH ₃	CH ₃	37	95/10	4,4525
VII	O	CH ₃	C ₂ H ₅	17	75—76/3	1,4560
VIII	O	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	36	92—93/5	1,4571
IX	O	H	C ₃ H ₇	52	94—95/4	1,4562
X	S	CH ₃	CH ₃	23	94—95/4	1,4920

Таблица_2

Кетоны VI—X

d_4^{20}	Время удержи- вания, мин/°C	Найдено, %		Вычислено, %		Т. пл. ДНФГ, °C	N, %	
		С	Н	С	Н		найде- но	вычис- лено
0,9898	2,3/157	69,50	10,60	69,13	10,30	115,5—116	17,08	16,60
0,9794	2,7/154	70,30	10,89	70,55	10,66	116—116,5	16,61	16,00
0,9662	2,6/154	70,21	11,10	70,55	10,66	108—109	15,83	16,00
1,0258	2,15/165	70,84	10,85	70,55	10,66	—	—	—
1,0019	—	63,02	9,00	63,15	8,77	131—132	15,81	15,89

Этиловый эфир β -метил- β -окси- β -(2-метил-2-этил-4-тетрагидропири-
нил)пропионовой кислоты (XIII). Аналогичным способом из 5,0 г 2-ме-
тил-2-этил-4-ацетилтетрагидропирана, 1,9 г цинковых стружек, 5 г
этилового эфира бромуксусной кислоты получают 3,5 г (52,3%) β -окси-
эфира (XIII), т. кип. 137—138/3 мм, n_D^{20} 1.4640, d_4^{20} 1.0374. Найдено %:
С 69,62; N 10,20. $C_{14}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 69,42; Н 10,79.

4-ԱՑԵՏԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ԵՎ 4-ԱՑԵՏԻԼՏԵՏՐԱ- ԶԻԴՐՈՔԻՈՊԻՐԱՆԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՄՆԹՈՂ

Բ. Հ. ԿՈՒՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Մշակված է 2,2-դիալկիլ-4-ացետիլտետրապիրանի դրոպիլանների և 2,2-դիմե-
թիլ-4-ացետիլտետրապիրանի սինթեզի մեթոդը և ուսումնասիրված են
նրանց մի քանի փոխարկումները:

SYNTHESIS OF 4-ACETYLTETRAHYDROPYRANS AND 4-ACETYLTETRAHYDROTHIOPYRAN

R. H. KUROYAN, A. I. MARKOSSIAN and S. H. VARTANIAN

A method for the synthesis of 2,2-dialkyl-4-acetyltetrahydropyrans
and 2,2-dimethyl-4-acetyltetrahydrothiopyran has been elaborated. Mo-
reover, a few conversions of the synthesized compounds have been
studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Куроян, А. Г. Паносян, Н. А. Куроян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 27, 945 (1974).
2. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, А. Г. Паносян, Н. А. Куроян, Авт. свид. СССР № 471361, Бюлл. изобр. № 19 (1975).
3. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).
4. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 516 (1977).
5. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Ф. В. Дангян, Н. С. Арутюнян, С. А. Вартамян, Авт. свид. СССР № 550389, Бюлл. изобр. № 10 (1977).
6. V. Prelog, E. Cerkounikov, M. S. Helmbach, Collect. Czech. Chem. Commun., 10, 399 (1938).
7. H. R. Heze, R. L. Meke, J. Am. Chem. Soc., 64, 1672 (1942).
8. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО
ЗАМЕЩЕННЫХ И НЕЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ
ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО РЯДА

Р. А. КУРОЯН, Н. С. АРУТЮНЯН и С. А. ВАРТАНЯН

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

Поступило 29 VI 1979

На основе алкилзамещенных 4-формилтетрагидропиранов разработаны методы получения эфиров β -оксипропионовых, акриловых, пропионовых кислот, их аминокэфиров, амидов и гидразидов, содержащих в β -положении тетрагидропирановое кольцо.

Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

Недавно нами сообщалось о синтезе функционально замещенных и незамещенных пропионовых кислот пиперидинового [1] и тетрагидропиранового [2] рядов. Для изучения изменения биологической активности этого ряда соединений при замене гетероатома гетероцикла на кислород нами разработаны методы синтеза некоторых ранее неизвестных пропионовых кислот тетрагидропиранового ряда. В качестве исходных веществ использованы 4-формилтетрагидропираны [3], взаимодействием которых с этилбромацетатом в присутствии цинка получены β -оксидиферы VII—XII, а с карбэтоксиметилентрифенилфосфораном [4] — эфир акриловой кислоты XIII. Гидрированием XIII и этилового эфира β -(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)акриловой кислоты в присутствии Pt катализатора получены соответственно XIV, XV (см. схему).

Для испытания биологических свойств нами получены аминоксиферы XVI—XXVI, XXVII—XXX и XXXI—XXXV.

Строение полученных β -оксидиферов VII—XIII, эфиров и их аминоксиферов подтверждено данными ИК спектров, где проявляются поглощения гидроксильной ($3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$), непредельной (1650 см^{-1}) и сложноксиферной групп ($1720\text{--}1730\text{ см}^{-1}$).

Синтезированы также амиды акриловой (XL) и β -оксипропионовой (XLI) кислот, m/e которых соответственно равны 197 и 215. Гидразиды XLII—XLV синтезированы взаимодействием соответствующих эфиров с гидразингидратом или фенилгидразином, строение которых также установлено ИК и масс-спектрами. Так, например, m/e гидразида XLIII 292, а XLII 216. Проведено изучение противосудорожных, психотропных, ко-

[illegible]

ИК спектры сняты на приборе UR-20, масс-спектры—на MX-1303. Этиловые эфиры β -окси- β -[2-алкил(диалкил)-4-тетрагидропиранил]-пропионовых кислот (VII—XII). К 12 г (0,18 г-ат) цинковых стружек при перемешивании добавляют 15—20 мл раствора, полученного из 28,4 г (0,17 моля) этилбромацетата, 0,16 моля одного из альдегидов I—VI в 25 мл сухого бензола, 10 мл абс. эфира. До начала реакции нагревают колбу. Смесь перемешивают и постепенно прибавляют оставшийся раствор так, чтобы смесь умеренно кипела, перемешивание продолжают еще 1,5 часа, охлаждают колбу в ледяной бане и обрабатывают 15% серной кислотой до кислой реакции. Экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы и константы полученных β -оксиэфиров VII—XII приведены в табл. 1.

Этиловый эфир β -(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)акриловой кислоты (XIII). К суспензии 34,8 г (0,1 моля) карбэтоксиметилентрифенилфосфорана в 50 мл бензола прибавляют при комнатной температуре

14,2 г (0,1 моля) альдегида I [3] и реакционную массу перемешивают 4,5 часа при 80°. Отгоняют растворитель, остаток промывают эфиром, эфир отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 18,6 г (88%) эфира XIII. Т. кип. 98—100°/2 мм, n_D^{20} 1,4690, d_4^{20} 1,0060. Найдено %: С 68,00; Н 9,40. $C_{12}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 67,89; Н 9,49.

Таблица 1

β -Оксиэфиры VII—XII

Соединение	R_1	R_2	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	С, %		Н, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
VII	CH_3	H	52	120—121/2	1,4640	1,0643	61,21	61,08	9,25	9,32
VIII	<i>изо</i> - C_3H_7	H	67	142—144,3	1,4665	1,0510	61,04	63,90	9,83	9,90
IX	<i>н</i> - C_3H_7	H	71	135—136/2	1,4630	1,0300	64,06	63,90	10,02	9,90
X	CH_3	CH_3	90	129—131/2	1,4650	1,0558	62,51	62,58	9,56	9,62
XI	C_2H_5	C_2H_5	82	148—151/2	1,4710	1,0310	65,14	65,08	10,21	10,14
XII	<i>н</i> - C_3H_7	CH_3	85	147—149/2	1,4670	1,0226	65,16	65,08	10,24	10,14

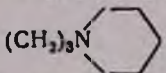
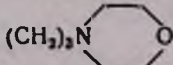
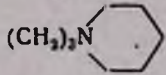
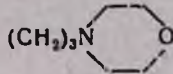
Этиловый эфир β -(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты (XIV). 10 г акрилового эфира XIII в 30 мл абс. этанола в присутствии платинового катализатора гидрируют в течение 30 час. После отгонки спирта остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,5 г (85,0%) эфира XIV. Т. кип. 100—102°/3 мм, n_D^{20} 1,4510, d_4^{20} 0,9720. Найдено %: С 67,20; Н 10,41. $C_{12}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 67,25; Н 10,34.

Этиловый эфир β -(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты (XV). Аналогично из 6 г этилового эфира β -(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)акриловой кислоты [5] получают 5,7 г (95,0%) эфира XV. Т. кип. 104°/2 мм, n_D^{20} 1,4520, d_4^{20} 0,9665. Найдено %: С 68,30; Н 10,64. $C_{13}H_{24}O_3$. Вычислено %: С 68,38; Н 10,59. Аминоэфиры XXVII—XXX и XXXI—XXXIII получены аналогично XVI—XXVI. Константы приведены в табл. 3 и 4.

β -(2,2-Диметил-4-тетрагидропиранил)акриловая кислота (XXXVI). К раствору 5,2 г (0,13 моля) едкого натра в 15 мл воды при перемешивании прикапывают 27,5 г (0,13 моля) эфира акриловой кислоты XIII. После экзотермической реакции перемешивают еще 1 час при 60—65°. Нейтрализуют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 16,5 г (69,3%) акриловой кислоты XXXVI. Т. пл. 102°. Найдено %: С 65,11; Н 8,81. $C_{10}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 65,19; Н 8,75.

β -(2-Метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)акриловая кислота (XXXVII). Аналогично из 22,6 г (0,1 моля) этилового эфира β -(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)акриловой кислоты [5] и 4 г едкого натра в 20 мл воды получают 17,4 г (87,8%) XXXVII. Т. пл. 68°. Найдено %: С 66,55; Н 9,21. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 66,64; Н 9,15.

Аминоэфиры XVI—XXVI

Соединение	R ₁	R ₂	R ₃	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	C, %		H, %		N, %		Т. пл. гидрохлорида или оксалата*, °C
							найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	
XVI	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	64	163—165/2	1,4715	61,58	61,51	9,90	9,95	5,19	5,12	78
XVII	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	60	173—175/2	1,4730	62,76	62,68	10,24	10,17	4,78	4,87	81
XVIII	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	55	178—180/2	1,4760	64,80	64,72	10,61	10,54	4,38	4,44	52
XIX	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ N 	59	175—177/1	1,4830	65,95	66,02	10,22	10,15	4,21	4,27	88
XX	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ N 	57	208/3	1,4895	62,06	61,98	9,41	9,48	4,31	4,25	70
XXI	H	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	70	174/2	1,4740	63,68	63,75	10,28	10,36	4,71	4,64	гир.
XXII	H	C ₃ H ₇	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	50	183—185/2	1,4660	63,79	63,75	10,39	10,36	4,59	4,64	61*
XXIII	H	изо-C ₃ H ₇	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	49	200—202/2	1,4740	63,83	63,75	10,43	10,36	4,57	4,64	74*
XXIV	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	84	175—177/1	1,4760	65,68	65,61	10,62	10,70	4,31	4,25	59
XXV	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ N 	81	210—211/2	1,4900	66,75	66,82	10,41	10,33	4,18	4,10	108,93*
XXVI	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ N 	85	231—234/4	1,4910	63,02	62,94	9,73	9,68	4,13	4,07	59*

Соединение	R ₁	R ₂	Выход, %
XXVII	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	61
XXVIII	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	83
XXIX	CH ₃	(CH ₂) ₃ N 	58
XXX	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	62
XXXI	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	53
XXXII	CH ₃	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	69
XXXIII	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	70
XXXIV	C ₃ H ₇	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	76
XXXV	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	76

Таблица 3

Аминоэфиры XXVII—XXX

Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	C, %		H, %		N, %		Т. пл. гидро- хлорида или окса- лата*, °C
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
147—149/2	1,4705	66,94	66,88	9,98	10,10	5,28	5,20	74
157—159/2	1,4712	68,58	68,64	10,60	10,50	4,62	4,70	69*
170—173/2	1,4900	69,78	69,86	10,13	10,09	4,46	4,52	88*
153—156/2	1,4760	67,72	67,80	10,25	10,31	4,86	4,94	135

Таблица 4

Аминоэфиры XXXI—XXXV

149/2	1,4535	66,33	66,38	10,72	10,66	5,18	5,11	78
160—161/2	1,4630	68,22	68,18	11,03	11,10	4,58	4,67	65*
153—155/2	1,4595	67,22	67,32	11,00	10,94	4,94	4,90	82
160—163/1	1,4650	69,00	68,96	11,28	11,25	4,50	4,46	73*
145—147/2	1,4620	66,41	66,38	10,71	10,77	5,10	5,16	116*

Хлорангидрид β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)акриловой кислоты (XXXVIII). Смесь 15,5 г (0,084 моля) кислоты XXXVI, 11,9 г (0,1 моля) хлористого тионила и 30—35 мл сухого бензола, перемешивая, нагревают 1,5 часа при 55—60°. Отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 14,0 г (82,3%) хлорангидрида кислоты XXXVIII, p_D^{20} 1,4975. Найдено %: С 59,18; Н 7,40; Cl 17,54. $C_{10}H_{15}ClO_2$. Вычислено %: С 59,26; Н 7,46; Cl 17,49.

Хлорангидрид β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)акриловой кислоты (XXXIX). Аналогично из 8 г (0,04 моля) кислоты XXXVII, 6,5 г (0,055 моля) хлористого тионила и 15—20 мл сухого бензола получают 5,6 г (64,3%) хлорангидрида XXXIX. Т. кип. 108—110°/2 мм, p_D^{20} 1,4990. Найдено %: С 61,02; Н 7,84; Cl 16,29. $C_{11}H_{17}ClO_2$. Вычислено %: 60,96; Н 7,84; Cl 16,29.

Амид β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)акриловой кислоты (XL). 50 мл абс. эфира при охлаждении льдом насыщают 1,7 г (0,1 моля) сухого аммиака, постепенно добавляют 9,2 г (0,05 моля) хлорангидрида XXXVIII. Через день обрабатывают раствором поташа, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,4 г (93,1%) амида XL. Т. пл. 115° (этил-ацетат). Найдено %: С 65,39; Н 9,42; N 7,58. $C_{10}H_{17}NO_2$. Вычислено %: 65,54; Н 9,35; N 7,64.

Амид β-окси-β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты (XLI). В стеклянную ампулу помещают 5 г (0,02 моля) этилового эфира β-окси-β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты [5] и 0,03 моля 25% водного аммиака. Ампулу запаивают и оставляют до образования гомогенной массы (около 60 час.). После удаления воды остаток перегоняют в вакууме. Получают 3 г (68,1%) амида XLI. Т. кип. 175—178°/2 мм, p_D^{20} 1,4980. Найдено %: С 61,30; Н 9,90; N 6,42. $C_{12}H_{21}NO_3$. Вычислено %: С 61,36; Н 9,83; N 6,50.

Гидразид β-окси-β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты (XLII). Смесь 3 г (0,013 моля) эфира кислоты VII и 0,6 г (0,013 моля) гидразингидрата нагревают с обратным холодильником при 100—110° 1 час. После удаления легких фракций оставшая масса кристаллизуется. Получают 2,6 г (94,0%) гидразида XLII. Т. пл. 139° (петр. эфир). Найдено %: С 55,61; Н 9,26; N 13,04. $C_{10}H_{20}N_2O_3$. Вычислено %: С 55,53; Н 9,32; N 12,95.

Фенилгидразид β-окси-β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты (XLIII). Аналогично из 8 г (0,034 моля) β-окси-β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты [5] и 3,7 г (0,035 моля) фенилгидразина получают 4 г (39,6%) гидразида XLIII. Т. пл. 163° (петр. эфир). Найдено %: С 65,77; Н 8,32; N 9,63. $C_{16}H_{24}N_2O_3$. Вычислено %: С 65,72; Н 8,27; N 9,58.

Гидразид β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)акриловой кислоты (XLIV). Аналогичным способом из 3 г (0,013 моля) этилового эфира β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)акриловой кислоты [5] и 0,6 г (0,013 моля) гидразингидрата получают 2,2 г (81,2%) гидразида

XLIV. Т. пл. 52° (спирт). Найдено %: С 62,27; Н 9,56; N 13,26. $C_{11}H_{20}N_2O_2$. Вычислено %: С 62,23; Н 9,49; N 13,19.

Гидразид β-(2-метил-2-этил-4-тетрагидрапиранил)пропионовой кислоты (XLV). Аналогично из 4 г (0,017 моля) эфира [5] и 1,7 г (0,035 моля) гидразингидрата получают 3,4 г (92,3%) гидразида XLV. Т. кип. 154—157°/4 мм, n_D^{20} 1,4843. Найдено %: С 61,57; Н 10,40; N 13,18. $C_{11}H_{22}N_2O_2$. Вычислено %: С 61,64; Н 10,34; N 13,07.

ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ՕՂԱԿ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ
ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԵՎ ԶՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊՐՈՊԻՈՆԱԹՈՆՆԵՐԻ
ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ն. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Կենսաբանական հատկությունները ստուգելու համար սինթեզվել են տետրահիդրոպիրանային շարքի ֆունկցիոնալ տեղակալված և չտեղակալված պրոպիոնատթուներ և նրանց ամինոէսթերները, մի շարք ամիդներ և հիդրազիդներ, Փորձարկումներից պարզվել է, որ այդ շարքի միացությունները ցուցաբերում են կորոնար անոթները լայնացնելու հատկություն:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED AND NON-SUBSTITUTED PROPIONIC ACID ESTERS CONTAINING A TETRAHYDROPYRAN RING

R. H. KUROYAN, N. S. HAROUTYUNIAN and S. H. VARTANIAN

Functionally substituted and non-substituted propionic acids and their aminoesters, a number of amides and hydrazides have been synthesized with the aim of investigating their biological properties.

It was established that these compounds display coronaro-dilating properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 32, 555 (1979).
2. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 32, 546 (1979).
3. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 516 (1977).
4. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rügge, G. Ryser, P. Zeller, Helv. Chim. Acta, 40, 1242 (1957).

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОХИНОЛИНА

А. С. АВЕТИСЯН и Э. А. МАРКАРЯН

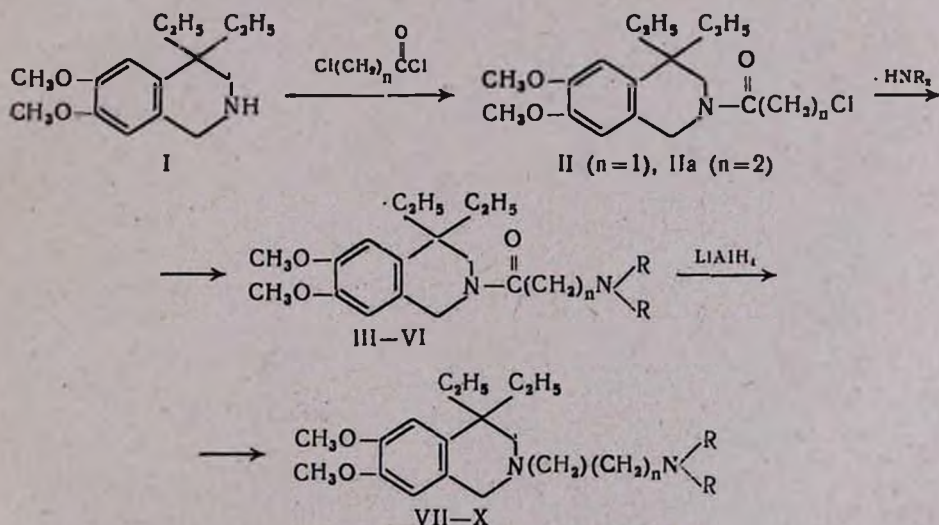
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1979

Табл. 1, библи. ссылок 6.

В предыдущем сообщении было показано, что 2,4,6,7-замещенные 1,2,3,4-тетрагидроизохинолины с арилалкильными заместителями во втором положении обладают умеренно выраженной симпатолитической активностью [1]. С этой точки зрения было интересно проследить, как изменится активность этих соединений, если вместо арилалкильных заместителей ввести диалкиламиноалкильные по аналогии с [2—4].

Синтез был осуществлен по схеме



813

Конденсация 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (I) с хлорангхидами хлоруксусной и β -хлорпропионовой кислот привела к соответствующим амидохлоридам II, IIa [2, 5]. Показано, что для хлорангхида хлоруксусной кислоты выход II независимо от температуры условий реакции около 90%. В случае же хлорангхида β -хлорпропионовой кислоты в интервале 0—28° выход амидохлорида IIa составлял 45,2—48,1%; нагревание реакционной смеси привело к повышению выхода целевого продукта до 81,9—82,2%. Взаимодействием амидохлоридов II, IIa при нагревании с диметил(или диэтил)аминами получены соответствующие аминокамиды III—VI (табл.), охарактеризованные в виде тартратов, т. е. гидрохлориды, цитраты, малеаты, а также оксалаты III—VI в кристаллическом виде выделить не удалось. Дальнейшее восстановление III—VI АГЛ привело к диаминам VII—X (табл.), охарактеризованным в виде дигидрохлоридов. Антиаритмическое действие соединений III—X было проверено в лаборатории коронарного кровообращения Василяном по методике [6], одновременно было проверено гипотензивное действие. Показано, что они не обладают противоритмическим, а также гипотензивным действием, за исключением IX ($n=2$, $R=CH_3$), который обладал слабо выраженным гипотензивным свойством (10 мм рт. ст. в течение 5—6 мин). Адренолитическое и психофармакологическое свойства соединений III—X не представляют интереса.

Экспериментальная часть

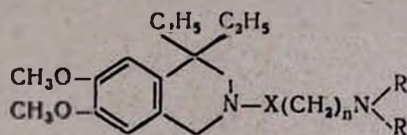
ИК спектры сняты в вазелиновом масле на приборе UR-20. ТСХ проведена на незакрепленном слое окиси алюминия I степени активности, подвижная фаза: бензол—ацетон (1 : 1). БХ проведена на бумаге марки «С», подвижная фаза: бутанол—уксусная кислота—вода (10 : 3 : 1). Проявитель—пары йода.

6,7-Диметокси-4,4-диэтил-2-хлорацетил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (II). К 2,24 г (0,02 моля) хлорангхида хлоруксусной кислоты в 150 мл бензола при перемешивании прикапывают смесь 4,58 г (0,02 моля) 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (I) и 1,58 г (0,02 моля) пиридина в 50 мл бензола. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 6 час. Отфильтровывают, фильтрат промывают 10% раствором соляной кислоты (2×30 мл), затем водным раствором карбоната калия (2×30 мл) и сушат над сульфатом магния. Растворитель отгоняют. Остаток переосаждают из смеси бензол-эфир. Получают 5,80 г (89,2%) коричневого маслообразного продукта. Найдено %: С 62,71; Н 7,51; N 4,31; Cl 10,92. $C_{17}H_{24}NO_3Cl$. Вычислено %: С 62,66; Н 7,42; N 4,29; Cl 10,88. ИК спектр, cm^{-1} : 1590, 1525 ($C=C$ аром.), 1645 ($C=O$). R_f 0,72.

6,7-Диметокси-4,4-диэтил-2-хлорпропионил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин (IIa). К 2,52 г (0,02 моля) хлорангхида β -хлорпропионовой кислоты в 150 мл бензола при перемешивании прикапывают смесь 4,58 г

(0,02 моля) 6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина и 1,58 г (0,02 моля) пиридина в 25 мл бензола. Реакционную смесь нагревают при кипении 6—8 час. Обработка аналогична II. Получают 5,58 г (82,05%) коричневого маслообразного продукта. Найдено %: С 63,81; Н 7,82; N 4,08; Cl 10,79. $C_{18}H_{26}NO_3Cl$. Вычислено %: С 63,61; Н 7,71; N 4,12; Cl 10,43. ИК спектр, cm^{-1} : 1590, 1525 ($C=C$ аром.), 1640 ($C=O$), R_f 0,68.

Таблица



Тартраты аминокислот III—VI и гидрохлориды диаминов VII—X

Соедине- ние	X	n	R	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		Cl, %		
						найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
III	C=O	1	CH ₃	72	79—80	5,61	5,78	—	—	0,48 ^a
IV	.	1	C ₂ H ₅	73	70—71	5,45	5,47	—	—	0,78 ^a
V	.	2	CH ₃	70	63—64	5,70	5,62	—	—	0,73 ^a
VI	.	2	C ₂ H ₅	72	57—58	5,63	5,32	—	—	0,53 ^a
VII	CH ₃	1	CH ₃	78	189—190	7,26 ^d	7,12	18,09	18,02	0,52
VIII	.	1	C ₂ H ₅	76	190—191	6,28	6,64	16,39	16,82	0,61
IX	.	2	CH ₃	77	215—216	6,87	6,87	17,12	17,40	0,53
X	.	2	C ₂ H ₅	77	179—180	6,77	6,43	15,94	16,21	0,59

а. ТСХ основания, бензол—ацетон (1:3).

б. Элементный анализ. Вычислено %: С 67,68; Н 8,79; $C_{23}H_{38}N_2O_2 \cdot 2HCl$.

Найдено %: С 60,71; Н 8,92.

Тартраты 2-*N,N*-диалкиламиноацил-6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (III—VI, табл.). Смесь 0,02 моля II (или IIa) и 0,04 моля диметил(или диэтил)амина в 200 мл толуола в присутствии 20 мг йодистого калия в запаянной ампуле нагревают 10 час. при 110—120°. Растворитель отгоняют. К остатку добавляют 30 мл эфира, отфильтровывают. К фильтрату по каплям добавляют ацетоновый раствор винной кислоты до слабо-кислой реакции по лакмусу, полученный тартрат пересаживают из смеси ацетон-эфир. ИК спектр, cm^{-1} : 1525, 1590 ($C=C$ аром.), 1640 ($C=O$).

Дигидрохлориды 2-*N,N*-диалкиламиноалкил-6,7-диметокси-4,4-диэтил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (VII—X, табл.). Раствор 0,01 моля аминокислоты III—VI в 30 мл абс. эфира прибавляют по каплям при интенсивном перемешивании к раствору 1,17 г (0,03 моля) АГЛ в 50 мл абс. эфира. Реакционную смесь кипятят 12 час., затем прикапывают 5 мл 10% раствора гидроксида натрия, охлаждают ледяной водой, фильтруют и фильтрат высушивают над сернокислым натрием. Растворитель отго-

няют, остаток растворяют в 50 мл абс. эфира и действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид, который перекристаллизовывают из смеси спирт-эфир (4:1). ИК спектр, см^{-1} : 1590, 1525 ($\text{C}=\text{C}$ аром.).

ԻՋՈՔԻՆՈՒՆԻ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

XVII. ՈՐՈՇ 2-(N,N-ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆՈԱԿԻԼ)-6,7-ԴԻՄԵԹՕՔՍԻ-4,4-ԴԻԷԹԻԼ-1,2,3,4-ՏԵՏՐԱԶԻԴՈՒԶՈՔԻՆՈՒՆՆԵՐ

Ա. Ս. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Լ Է. Ա. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ

6, 7-Դիմեթօքսի-4, 4-դիէթիլ-1, 2, 3, 4-տետրահիդրօքինոլինի կոնդենսմամբ քլորքացախաթթվի և β -քլորպրոպիոնաթթվի քլորանհիդրիդների հետ ստացված են ամիդոքլորիդներ, Վերջիններս դիմեթիլ- և դիէթիլամինների հետ փոխարկված են համապատասխան ամինոամիդների, որոնք հետագայում լիթիումալյումինիումհիդրիդի օգնությամբ վերականգնված են համապատասխան դիամինների:

Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների հակաարիթմիկ հատկությունները:

ISOQUINOLINE DERIVATIVES

XVII. SOME 2-(N,N-DIALKYLAMINOALKYL)-6,7-DIMETHOXY-4,4-DIETHYL-1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINES

A. S. AVETISSIAN and E. A. MARKARIAN

Condensation of 6,7-dimethoxy-4,4-diethyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline with chloroacetic and β -chloropropionic acid chlorides has produced the corresponding amidochlorides. The latter, by interaction with dimethyl and diethylamines, were converted into the aminoamides which were subsequently reduced with lithium aluminum hydride to the corresponding diamines.

The antitarrhythmic activity of the obtained compounds has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Аветисян, О. М. Авакян, А. В. Погосян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 304 (1979).
2. Л. Ш. Пирджанов, А. А. Азекян, Л. С. Папаян, Э. А. Миркарян, Арм. хим. ж., 31, 667 (1973).
3. В. М. Тихо ненко, Фармакол и токсикол., 25, 6, 698 (1962).
4. G. A. Stone, J. Pharmacol. Exp. Ther., 117, 169 (1956).
5. Zenichi Horii, Toshio Watanabe, Yukuugaku Zasshi, 81, 636 (1961); C. A. 55, 23560 (1961).
6. Г. Берн, Функции химических передатчиков вегетативной нервной системы, ИЛ, М., 1961, стр. 45.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ
 МЕТАЛЛОВ С НЕКОТОРЫМИ КРАУН-ЭФИРАМИ

И. В. КАЗИН, В. И. КЫСКИН, В. В. ГЕДЫМИН и Д. С. КАГАНЮК

Научно-производственное объединение «Энергия», Москва

Поступило 15 III 1978

Большое значение при разработке новых топливных композиций имеет вопрос о совмещении присадок, содержащих соли щелочных металлов с основными энергетическими компонентами. Растворимость присадок и устойчивость композиций в значительной мере определяются энергетикой взаимодействия ионов щелочных металлов с атомами ближайшего окружения. Важно найти вещества, способные давать достаточно прочные комплексы с указанными катионами. Применение квантовохимических методов может позволить существенно сузить круг рассматриваемых объектов.

В этом плане представляют интерес работы по изучению процессов комплексообразования с помощью полуэмпирических расчетных методов. В данной работе рассмотрены комплексы ионов щелочных металлов с краун-эфирами общей формулы $(CH_2)_{2n}O_n$. Кроме оценки прочности связи, в этих комплексах представлялось интересным выяснить, почему 12-краун-4 образует наиболее прочный комплекс с Li^+ , 18-краун-6 с Na^+ , а 24-краун-8 — с K^+ . [1].

Учитывая сложность объектов, а также то, что в существующих полуэмпирических методах, таких как ППДП, РМХ и т. п., как правило, получаются существенно завышенные значения энергий разрыва связей, для расчета распределения электронной плотности и прочности связей нами был использован простой метод [2], который сводится к выравниванию электроотрицательностей в виде

$$\varepsilon O_i = Aq_i^2 + Bq_i + C + КЭМ$$

где A , B и C — параметры атома i , q_i — его эффективный заряд, КЭМ — поправка на электростатический потенциал, создаваемый всеми зарядами системы в точке атома i . В работах [3, 4], в частности, показано,

что с его помощью можно оценить распределение электронной плотности в количественном совпадении с данными, полученными в рамках вариантов метода *ab initio*.

Приведем еще несколько примеров:

$$\text{POF}_3: \quad q_P = +1,080, \quad q_F = -0,309, \quad q_O = -0,148 \\ +1,11 \quad -0,32 \quad -0,15 \text{ [5] (ab initio)}$$

$$\text{HCP:} \quad q_H = +0,220, \quad q_C = -0,368, \quad q_P = +0,148 \\ +0,226 \quad -0,307 \quad +0,081 \text{ [6] (ab initio)}$$

$$\text{Fe(C}_3\text{H}_3)_2: \quad q_{Fe} = +0,932, \quad q_C = -0,201, \quad q_H = +0,103 \\ +1,230 \quad -0,310 \quad +0,190 \text{ [7] (ab initio)} \\ +1,020 \quad -0,130 \quad +0,030 \text{ [8] (ab initio)} \\ +0,89 \text{ (из спектров Мёссбауэра [9])}$$

$$\text{C}_3\text{H}_3: \quad q_H = +0,143, \quad +0,14 \text{ [10] (ab initio)}$$

$$\text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}: \quad q_O = -0,248, \quad q_C = +0,572, \quad q_O = -0,162 \\ -0,278 \quad +0,601 \quad -0,162 \text{ [11] (ab initio)}$$

$$\text{Ti(ONO}_2)_4: \quad q_{Ti} = +2,07; \quad +2,10 \text{ [12] (ab initio) и т. д.}$$

Для построения зависимости ЭО были взяты данные из [13] в предположении, что основная и возбужденные конфигурации вносят в результирующий уровень вклад, пропорциональный максимальной мультиплетности их основных термов, откуда

$$\text{ЭО}_H = 109,8q_H^2 + 219,2q_H + 109,7 \text{ (1s)}$$

$$\text{ЭО}_O = 27,85q_O^2 + 147,5q_O + 126,9 \text{ (2p)}$$

$$\text{ЭО}_C = 28,00q_C^2 + 119,2q_C + 105,7 \text{ (2s, 2p)}$$

Поскольку данные о геометрии комплексов в растворах в литературе отсутствуют, возьмем для расчетов стандартные значения структурных параметров: $R_{CC} = 1,54$, $R_{CH} = 1,09$, $R_{CO} = 1,43$ А, $\angle HCH = \angle CCH = 109^\circ 30'$, а C_3O_4 — скелет плоским. $\angle CCO = 109^\circ$ (по аналогии с геометрией $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [14]). Это предположение находится в соответствии с результатами, полученными из ИК и КР спектров солей К с 18-краун-6 [15]. Дальнейшие рассуждения будут находиться в полном соответствии с выводом, что «комплексы катионов щелочных металлов с краун-эфирами образуются за счет электростатического взаимодействия катиона и отрицательного конца СО-диполя» [16].

Так как в молекуле три вида атомов, отличающихся друг от друга по симметрии, то для расчета значений q_i необходимо решить систему всего трех уравнений

$$\begin{cases} \text{ЭO}_\text{O} - \text{ЭO}_\text{C} = 0 \\ \text{ЭO}_\text{C} - \text{ЭO}_\text{H} = 0 \\ 4q_\text{O} + 8q_\text{C} + 16q_\text{H} = 0 \end{cases}$$

откуда находим: $q_\text{O} = -0,603$, $q_\text{C} = +0,334$, $q_\text{H} = -0,016$. Энергия кулоновского притяжения M^+ , расположенного в центре молекулы, с q_i атомов С, О и Н составит 146,9, что даже без учета вклада со стороны по крайней мере еще двух молекул H_2O , координированных к M^+ на перпендикуляре к плоскости молекулы, существенно превышает значение энергии сольватации Li^+ в водном растворе, равное 127,1 ккал/моль [17]. Энергия притяжения Li^+ к каждой из четырех вершин квадрата составит 36,7, а это больше, чем 34 ккал/моль, что соответствует $R_{\text{LiO}} = 1,85 \text{ \AA}$ для $\text{Li}^+ \cdots \text{OH}_2$ [18]. В комплексе $R_{\text{LiO}} = 1,78 \text{ \AA}$. Но, $q_\text{O} = -0,603$ (это меньше по абсолютной величине, чем $q_\text{O} = -0,654$ для $\text{Li}^+ \cdots \text{OH}_2$), так что меньшим в первом случае будет размер электронной оболочки атома кислорода. Оба фактора способствуют вхождению Li^+ в плоскость молекулы. Большие по размеру катионы других щелочных металлов не могут войти в плоскость молекулы. Предположим, что Na^+ может приблизиться к каждому из атомов О на $R = 2,25 \text{ \AA}$ [18] (для 24,0 ккал/моль в $\text{Na}^+ \cdots \text{OH}_2$). Проведя расчет, получим: $q_\text{O} = -0,467$, $q_\text{C} = +0,276$, $q_\text{H} = -0,022$, $E_{\text{кул}} = 64,1$ (по 16,0 на каждый контакт $\text{Na}^+ \cdots \text{O}$), то есть R в таком комплексе должно быть большим, чем 2,25 $\text{\AA}$, а $E_{\text{кул}}$ — меньшим.

Аналогично в случае комплекса с K^+ . При $R_{\text{KO}} = 2,65 \text{ \AA}$ [18] $q_\text{O} = -0,409$, $q_\text{C} = +0,259$, $q_\text{H} = -0,027$, $E_{\text{кул}} = 35,4$; $35,4/4 = 8,8 < 17,9$ ккал/моль (в случае $\text{K}^+ \cdots \text{OH}_2$). В соответствии с этим в комплексе должно быть большим R_{KO} и меньшей $E_{\text{кул}}$.

Получается, что при приближении M^+ к плоскости молекулы краун-эфира и последующем прохождении через нее зависимость $E_{\text{кул}} - R$ проходит через резко выраженный максимум. Очевидно, что для 12-краун-4 наиболее прочным будет комплекс с Li^+ .

Перейдем теперь к комплексам Li^+ , Na^+ и K^+ с 18-краун-6. Для тех же значений структурных параметров, что и в случае 12-краун-4, и плоского скелета кольца C_{12}O_6 получим расстояние от центра молекулы до каждого из атомов О, равное 2,50 $\text{\AA}$. При этом значении R в плоскость молекулы могут войти только Li^+ и Na^+ , а K^+ не может. Для первых двух комплексов: $q_\text{O} = -0,404$, $q_\text{C} = +0,242$, $q_\text{H} = -0,020$, $E_{\text{кул}} = 91,2$; $91,2/6 = 15,2$, что существенно меньше 24 ккал/моль, но имеется большой запас в значении R . Для K^+ при

$R_{\text{ко}} = 2,65 \text{ \AA}$, $q_{\text{O}} = -0,385$, $q_{\text{C}} = +0,235$, $q_{\text{H}} = -0,022$, $E_{\text{кул}} = 75,2$; $75,2/6 = 12,5 < 17,9 \text{ ккал/моль}$, поэтому должно быть большим $R_{\text{ко}}$ и меньшей $E_{\text{кул}}$.

Следует отметить, что для комплекса Li^+ с 18-краун-6 увеличивается конкуренция с точки зрения энергии комплексообразования между молекулой краун-эфира, с одной стороны, и молекулами H_2O , с другой. В случае комплекса Na^+ сумма $E_{\text{кул}}$ и энергии притяжения двух молекул воды, расположенных на перпендикуляре к центру молекулы краун-эфира превышает энергию сольватации (101 ккал/моль) в водном растворе. Для комплексов Li^+ и Na^+ величины $E_{\text{кул}}$ совпадают, однако вследствие различия в объемах ионов вероятность внедрения молекул воды между M^+ и атомами кислорода молекулы 18-краун-6 будет, очевидно, существенно большей в случае комплекса с Li^+ , который будет более лабильным, что найдет отражение в значении соответствующей константы устойчивости.

Очевидно также, что для комплексов с 24-краун-8 в плоскость молекулы смогут войти все три катиона, а в случае комплексов Li^+ и Na^+ наряду с уменьшением $E_{\text{кул}}$ будет большей лабильность.

Проведенные расчеты являются модельными, т. к. кольца C_{2n}O_n -скелетов молекул краун-эфиров при принятых структурных параметрах не могут быть совершенно плоскими. Это обусловлено тем, что для соседних атомов кислорода $R_{\text{ОО}} = 2,60$, которое несколько меньше рекомендованного в литературе «критического» значения, равного $2,76 \text{ \AA}$ [19]. В подобных системах барьеры межконформационных переходов не превышают, как правило, $10\text{--}15 \text{ ккал/моль}$, поэтому при приближении M^+ по направлению к центру молекулы будут реализоваться те конформации, при которых $\sum R_{\text{МО}}$ будет минимальной. В этом случае максимальной будет величина $E_{\text{кул}}$. Для комплексов M^+ с краун-эфирами вклад энергии межконформационных переходов в общую энергию комплексообразования будет небольшим, т. к. в случае молекулы диоксана, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$, которая является начальной в гомологическом ряду указанных краун-эфиров, величина барьера перехода „кресловая“ составляет $4\text{--}5 \text{ ккал/моль}$.

Исходя из значения $R = 2,76$ в комплексе Li^+ с 12-краун-4 можно ожидать, что два атома кислорода, расположенные по диагонали квадрата, сместятся под плоскость молекулы, а два других будут находиться над плоскостью. Решив систему уравнений для этого случая, получим: $q_{\text{O}} = -0,630$, $q_{\text{C}} = +0,355$, $q_{\text{H}} = -0,020$, $E_{\text{кул}} = 127,9 \text{ ккал/моль}$ (по сравнению со $146,9$ для плоской формы). С этой точки зрения комплекс в растворе будет стремиться к плоской форме. При этом максимальным будет вклад в общую энергию взаимодействия со стороны дополнительно координирующихся молекул, а возможности для координации будут наиболее благоприятными. Что касается соотношения плоской и неплоской форм, то следует помнить об ориентировочном характере «критического» значения $R_{\text{ОО}}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Овчинников, В. Т. Иванов, А. М. Шкроб, В сб. «Мембраноактивные комплексоны», Изд. «Наука», 1974.
2. Д. С. Каганюк, Рукопись депониров. в СНИИТЭХИМ, г. Черкассы, 1975, № 455/75 деп.
3. Д. С. Каганюк, ЖНХ, 23, 2003 (1978).
4. Д. С. Даганюк, ЖНХ, 23, 2852 (1978).
5. L. H. Hillier, V. R. Saunders, J. Chem. Soc., A, 641 (1971).
6. J.-B. Robert, H. Marsmann, L. Absar, J. R. Van Vazer, J. A. C. S., 93, № 14, 3320 (1971).
7. M. M. Coutlera, J. Damnynck, A. Vellard, Theoret. chim. Acta, 27, № 4, 281 (1972).
8. L. H. Hillier, M. R. M. Canadine, Disc. Faraday Soc., № 47, 27 (1969).
9. L. Y. Johansson, J. Blomquist, Chem. Phys. Lett., 34, № 1, 115 (1975).
10. P. Polltzer, P. H. Reggio, J. A. C. S., 94, № 24, 8308 (1972).
11. J. R. Sabin, H. Kim, Chem. Phys. Lett., 11, № 2, 224 (1971).
12. C. D. Garner, L. H. Hillier, M. F. Guest, J. Chem. Soc. Dalton Trans., № 19, 1934 (1975).
13. H. Basch, A. Viste, H. B. Gray, Theoret. chim. Acta, 3, 458 (1965).
14. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, Л.—М., 1962.
15. M. Fouassier, J. C. Lasseques, J. chim. phys. et phys. chim. biol., 75, № 9, 865 (1978).
16. К. Д. Педерсен, Х. К. Френсдорф, Усп. хим. 42, 492 (1975).
17. Л. Полинг, Общая химия, Изд. «Мир», М., 1974.
18. K. G. Spears, J. Chem. Phys., 57, № 5, 1842, 1850 (1972).
19. Физический энциклопедический словарь, т. 1—5, М., Изд. «Советская энциклопедия», 1960—1966.

АКТИВНОСТЬ АЦЕТАЛЕЙ В РЕАКЦИИ ОТРЫВА ВОДОРОДА АЛКИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ

Н. А. БАТЫРБАЕВ, В. В. ЗОРИН, У. Б. ИМАШЕВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ,
 Р. А. КАРАХАНОВ и Д. Л. РАХМАНКУЛОВ

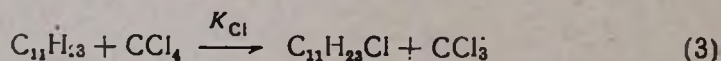
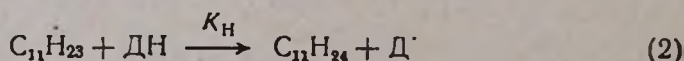
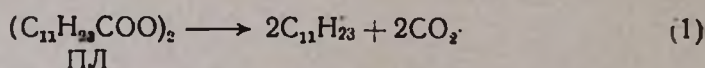
Поступило 8 II 1979

Уфимский нефтяной институт

В различных цепных гомолитических жидкофазных процессах с участием циклических ацеталей, например, в реакциях изомеризации [1, 2], теломеризации [3, 4], присоединения [5], приводящих к весьма ценным продуктам, труднодоступным другими способами, важную роль играют реакции алкильных радикалов с субстратом.

В настоящей работе впервые изучена реакционная способность ацеталей (I—VIII) в реакции отрыва атома водорода ундециальными радикалами.

Отношение констант скорости отрыва атома водорода от ацетала (ДН) и атома хлора от четыреххлористого углерода (K_H/K_{Cl}), являющееся мерой реакционной способности ацеталей по отношению к ундецильным радикалам, определяли методом конкурирующих реакций [6]. Ундецильные радикалы, генерируемые термическим (80°) распадом перекиси лауроила (ПЛ) в орде ДН и CCl_4 , расходуются по двум направлениям.

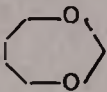
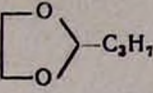
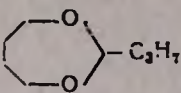
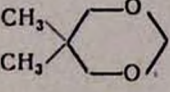
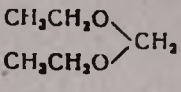
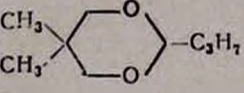
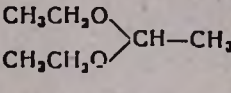


При условии $[ПЛ]_0 \ll [ДН]_0$ и $[ПЛ]_0 \ll [CCl_4]_0$ ($[ПЛ]_0 = 0,05$, $[ДН]_0 \geq 1,0$, $[CCl_4]_0 \geq 1,0$ моль/л) конверсия субстрата и CCl_4 не превышает 10% и в соответствии с (2) и (3) справедливо выражение (4)

$$\frac{K_H}{K_{Cl}} = \frac{[C_{11}H_{24}]}{[C_{11}H_{23}Cl]} \cdot \frac{[CCl_4]}{[ДН]} \quad (4)$$

Таблица

Значения относительных констант скорости отрыва атома водорода от ацеталей ундецильными радикалами. $[ПЛ]_0 = 0,05$ моль/л, температура 80° , время реакции 10 час.

Соединение	Ацеталь	K_H/K_{Cl}	Соединение	Ацеталь	K_H/K_{Cl}
I		0,70	V		0,35
II		0,98	VI		0,54
III		0,22	VII		0,17
IV		0,35	VIII		0,37

Значение параметра (K_H/K_{Cl}) (табл.) определяли из линейной зависимости (рис. 1) $[C_{11}H_{24}]/[C_{11}H_{23}Cl]$ от $[ДН]/[CCl_4]$. Экспериментальные результаты (табл.) показывают, что реакционная способность циклических ацеталей зависит от размера цикла. По возрастанию активности в зависимости от размера цикла 1,3-диоксацикланы располагаются в ряд: 1,3-диоксациклогексаны < 1,3-диоксациклопептаны < 1,3-диоксациклопентаны (рис. 2). Полученный результат соответствует данным по влиянию размера цикла на активность циклических ацеталей в реакции свободнорадикальной изомеризации, в лимитирующей стадии которой отрыв атома водорода от C^2 -углеродного атома субстрата осуществляется ацилоксоналковыми радикалами [7]. Подобная зависимость активности от размера цикла в гомолитических реакциях характерна для случая, когда переходное состояние близко к конечным продуктам [8]. Изменение sp^3 -гибридизации C^2 -углеродного атома кольца до sp^2 , происходящее в реакции отрыва атома водорода, наименее выгодно для шестичленного цикла, что находит свое отражение в падении параметра $(K_H/K_{Cl})^{80^\circ}$ для III по сравнению с I и V (рис. 2). Увеличение активности 1,3-диоксациклов при введении во второе положение алкильного заместителя является общим для пяти-, шести- и семичленных ацеталей. Однако введение алкильного заместителя во второе положение пятичленного цикла увеличивает его реакционную способность меньше, чем в случае шести- и семичленных 1,3-диоксациклов ($K_H/K_{Cl})_{II}/(K_H/K_{Cl})_I \simeq 1,4$; $(K_H/K_{Cl})_{IV}/(K_H/K_{Cl})_{III} \simeq 1,75$, $(K_H/K_{Cl})_{VI}/(K_H/K_{Cl})_V \simeq 1,7$. Последнее, очевидно, связано с тем, что образующиеся 2-алкил-1,3-диокса-2-циклопентильные радикалы являются менее плоскими по сравнению с 2-алкил-1,3-диокса-2-циклогексильными и 2-алкил-1,3-диокса-2-

циклогептильными радикалами [9, 10], и стабилизация их за счет алкильного заместителя осуществляется в меньшей степени.

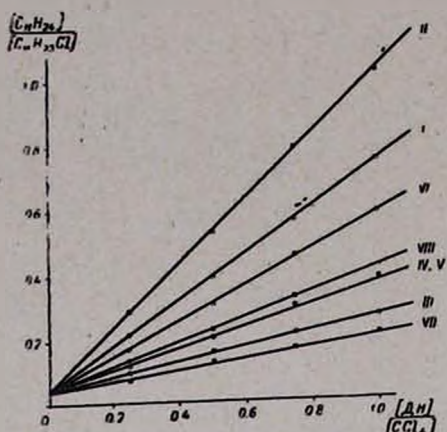


Рис. 1. Зависимость отношения $[C_{11}H_{24}]/[C_{11}H_{23}Cl]$ от $[ДН]/[CCl_4]$ при $80^\circ C$, $[ПЛ] = 0,05$ моль/л.

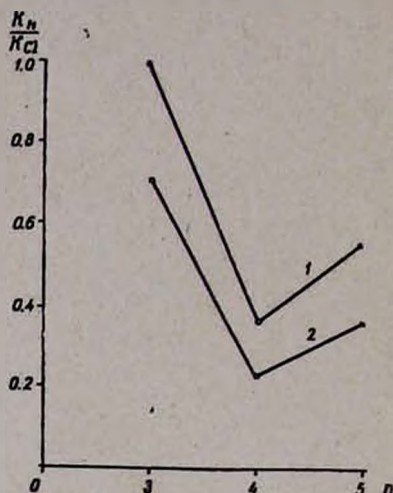


Рис. 2. Зависимость активности циклических ацеталей в реакции с радикалами $C_{11}H_{23}$ от числа атомов углерода в цикле (n). 1 — $R = C_3H_7$, 2 — $R = H$.

Реакционная способность линейных ацеталей (VII, VIII) сравнима с 1,3-диоксациклогексанами (III, IV). Замена атома водорода, смежного с двумя гетероатомами в 1,1-диэтоксиметане, на метильную группу увеличивает их активность больше, чем в случае 1,3-диоксацикланов. Последнее, очевидно, связано с более плоским характером образующегося 1,1-диэтоксиэтильного радикала по сравнению с 1,3-диокса-2-циклоалкильными [9].

Экспериментальная часть

Исходные 1,3-диоксацикланы I—VI получены ацетализацией диолов альдегидами по известной методике [11]. Полученные 1,3-диоксацикланы и четыреххлористый углерод очищали перегонкой над натрием и пятиокисью фосфора, соответственно. Чистоту реагентов контролировали хроматографически и спектрально (ИК, отсутствие полос поглощения групп $>C=O$, OH). Использовалась свежеприготовленная перекристаллизацией из хлороформа метанолом перекись лаурилола. Опыты по изучению направления распада перекиси лаурилола проводили в стеклянных ампулах, которые термостатировали в водяной бане при 80° . Температуру поддерживали при помощи лабораторного термостата. Точность поддерживаемой температуры $\pm 0,1^\circ$. Время реакции 10 час. (распад перекиси происходит более чем на 98%).

Анализ реакционной смеси осуществляли хроматографически на хроматографе ЛХМ-8МД при помощи заведомо построенной калибровочной зависимости. Режим анализа: неподвижная фаза ПМС-100 (10%) на хезосорбе AW GMDS, длина колонки 1 м, внутренний диаметр 3 мм, газ-носитель—гелий, расход газа 30 мл/мин, температура колонки 150°, температура испарителя 250°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. S. Huyser, Z. Garcla, J. Org. Chem., 27, 2716 (1962).
2. Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, ХГС, 1977, 1011.
3. В. П. Наянов, Д. Л. Рахманкулов, С. С. Злотский, А. Б. Терентьев, Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 594 (1975).
4. В. П. Наянов, В. В. Зорин, С. С. Злотский, А. Б. Терентьев, Д. Л. Рахманкулов, ЖПХ, 48, 2773 (1975).
5. D. Elad, J. Rosental, J. Chem. Comm., 19, 684 (1966).
6. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1971.
7. Э. Х. Кравец, С. С. Злотский, В. С. Мартеньянов, Д. Л. Рахманкулов, ЖПХ, 48, 2265 (1975).
8. Х. Рюхардт, Усп. хим., 47, 2014 (1978).
9. A. J. Dobbs, B. S. Gilbert, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., Ser. A., № 1, 124 (1971).
10. В. В. Зорин, С. С. Злотский, П. Ф. Шувалов, А. П. Моравский, Д. Л. Рахманкулов, Я. М. Паушкин, ДАН СССР, 236, 106 (1977).
11. И. Альок, М. Барток, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин, Усп. хим., 38, 72 (1969).

СИНТЕЗ АМИНОВ НА БАЗЕ 2-ХЛОРМЕТИЛ-3,4,5-ТРИХЛОРТИОФЕНА

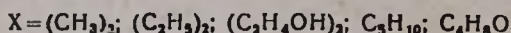
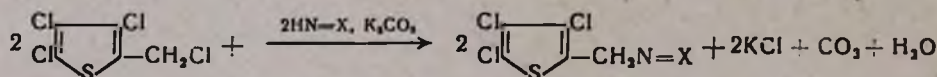
А. М. СААКЯН, А. А. САФАРЯН и А. Н. АКОПЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 V 1979

После создания нового метода синтеза 3,4,5-трихлортиофена на основе доступных продуктов с выходом более 80% [1, 2] и исходя из ароматического характера водородного атома в нем нами проведены синтезы различных его производных с разнообразными функциональными группами [3, 4], в частности продукта его хлорметилирования в 2-хлорметил-3,4,5-трихлортиофен.

Представляло интерес использовать полученное хлорметильное производное для синтеза аминьсоединений с концевой трихлортиенильной группой. В настоящем сообщении приведены результаты взаимодействия 2-хлорметил-3,4,5-трихлортиофена с некоторыми вторичными аминами (диметил-, диэтил-, диэаноламинами, пиперидином, морфолином) в присутствии поташа по схеме



Как и следовало ожидать, из-за низкой основности дифениламина в вышеприведенных условиях взаимодействий образование соответствующего амина не имело места. Компоненты реакции без изменений вернулись обратно.

Проведением сухого хлористого водорода через эфирный раствор синтезированных аминов были получены их гидрохлориды.

Результаты проведенных опытов приведены в таблице.

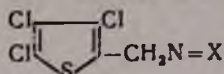
Экспериментальная часть

2-Аминометил-3,4,5-трихлортиофены. В постановке опытов с некоторым изменением была использована пропись [5]. К смеси 42 ммоль α-хлорметилтрихлортиофена и 31 ммоль поташа при охлаждении проточной водой (10—15°) и перемешивании быстро (20 мин.) прикапывают

252 ммоль соответствующего амина. При этом температура смеси повышается до $\sim 25^\circ$. По затухании экзотермической реакции перемешивание продолжают еще 6 час. при $50-60^\circ$, затем смесь вливают в воду и из органического слоя после обычной обработки перегонкой в вакууме выделяют ожидаемый амин.

Таблица

Выходы и физико-химические константы аминометилтрихлортиофенов



Соединение	X	Выход, %	Т. кпл., °C/мм	Т. пл., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено/вычислено, %					Т. пл. гидрохлорида, °C
							C	H	Cl	N	S	
I	$(\text{CH}_3)_2$	78	106/2	—	1,3786	1,5562	33,96	3,32	43,02	5,90	13,41	202—203
							34,35	3,27	43,55	5,72	13,08	
II	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	91	113/1	—	1,2901	1,5450	39,62	4,36	39,20	5,02	11,12	195—197
							39,60	4,40	39,08	5,13	11,70	
III	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	62	—	67—69	—	—	36,14	3,86	34,40	4,13	10,00	180—181
							35,46	3,94	34,97	4,57	10,50	
IV	C_5H_{10}	72	151/3	—	1,3376	1,5684	42,07	4,25	37,54	4,34	10,80	245—248
							42,17	4,20	37,40	4,22	11,24	
V	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	78	157/2	—	1,4212	1,5710	37,89	3,68	35,88	4,63	11,59	231—233
							37,69	3,48	37,17	4,78	11,16	

Для гомогенизации 33% водных растворов диметиламина и диэтиламина добавляют в первом случае некоторое количество ацетона, а во втором—немного воды и ацетона.

Гидрохлориды аминов. Через раствор 0,02 моля амина в 50 мл эфира в продолжении 2,5 час. пропускают сухой хлористый водород. Осевшие кристаллы гидрохлорида фильтруют, промывают эфиром и сушат на воздухе.

Гидрохлорид растворим в воде.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Конькова, С. А. Карамян, А. Н. Акопян. Авт. свид. 523095 (1975), Бюлл. изобр., № 28, 63 (1976).
2. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян, ЖОрХ, 14, 1978 (1978).
3. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян, ЖОрХ, 13, 2428 (1977).
4. С. Г. Конькова, А. А. Сафарян, А. Н. Акопян, ЖОрХ, 14, 2162 (1978).
5. И. Б. Карманова, Ю. Б. Волькенштейн, Л. И. Беленький, ХГС, 1973, 490.