

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա և Կ Ո Ղ Ե Գ Ի Ա

Ա. Թ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ս. Մանուկյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Իսահանյան (պատ. ծրարագր)

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. Мантян, Э. А. Маргарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրությունը գտնվում էրևան-19, Բարեկամություն, 24, տ. 56-08-31

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+531.1

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДИМЕТИЛАМИНОЭТАНОЛА
 С ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ МЕТОДОМ ЭПР
 В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Р. П. МХИТАРЯН, Т. Т. ГУКАСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 VII 1979

Исследована реакция персульфата калия с диметиламиноэтанолом методом ЭПР. Установлено, что акт инициирования описывается уравнением

$$W_0 = K_0 [A_0] [P_0]$$

и константой скорости

$$K_0 = 1,4 \cdot 10^7 \exp \left(-\frac{10800}{RT} \right) \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

Показано, что с увеличением pH среды скорость радикальной доли реакции увеличивается. Предложен вероятный механизм акта инициирования.

Рис. 3, библи. ссылок 4.

В ранних работах [1] нами было показано, что в водной среде реакции между персульфатом калия и диметиламиноспиртами общей формулы $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ($n=2\div 6$) протекают по радикально-цепному механизму. Было установлено ингибирующее действие кислорода и мономера на вышеуказанные реакции.

Выяснено также [2], что реакции персульфата калия с диметиламиноспиртами протекают параллельно по двум механизмам—радикальному и нерадикальному, а суммарная скорость этих реакций выражается общим уравнением

$$W = K_{\text{эфф}} [P_0 - x]^2 [A_0 - 2x].$$

В данном сообщении изложены результаты по изучению реакции персульфат калия-диметиламиноэтанол методом ЭПР. Известно, что при вышеуказанной реакции образуются аминспиртовые радикалы [4]. Целью работы является изучение радикального механизма реакции. Исходя из того, что концентрация радикалов в реакциях амин-персуль-

фат ниже чувствительности радиоспектрометра (ЭПР-2М ИХФ АН СССР), в систему ввели стабильный аминоксильный радикал $\text{RNO}^\bullet$ (2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридил-1-оксил).

За ходом реакции следили по изменению концентрации свободного стабильного радикала. Определялась относительная высота второй линии триплета сигнала ЭПР радикала $\text{RNO}^\bullet$.

Радикал $\text{RNO}^\bullet$ удобен тем, что он избирательно атакует сводную валентность, локализованную на атоме углерода [3].

Исследования проводились в водных растворах в отсутствие кислорода, в интервале 20—35°. Концентрация радикала $\text{RNO}^\bullet$ бралась в 10 раз меньше концентрации персульфата калия и диметиламиноэтанола.

Скорость расхода ингибитора должна быть равна скорости генерации аминоксильных радикалов, которая, в свою очередь, равна скорости иницирования:

$$-\frac{d(\text{RNO}^\bullet)}{dt} = W_0 = K_0 [A_0]^m [P_0]^n \quad (1)$$

Учитывая

$$[\text{RNO}^\bullet]_0 \sim h_0, \quad [\text{RNO}^\bullet]_t \sim h_t$$

легко можно показать, что

$$W_0 = [\text{RNO}^\bullet]_0 \cdot \frac{d\left(\frac{h_t}{h_0}\right)}{dt} \quad (2)$$

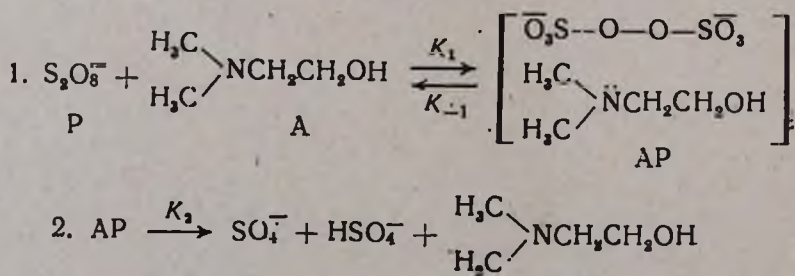
Предварительными опытами установлено, что при $[\text{RNO}^\bullet]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} + 10^{-3}$ моль/л $\text{RNO}^\bullet$ не вступает в реакцию с исходными веществами (рис. 1). Прямолинейная зависимость h_t от t и параллельность прямых указывает на нулевой порядок реакции персульфат калия-диметиламиноэтанол по $\text{RNO}^\bullet$, т. е. стабильный радикал участвует только в акте гибели аминоксильных радикалов и не реагирует с исходными веществами.

Используя уравнение (2), определили скорость акта иницирования (рис. 2):

$$W_0 = K_0 [P_0] [A_0] \quad (3)$$

Из уравнения (3) видно, что цепь инициируется в результате квадратичной реакции.

Механизм иницирования можно представить следующим образом:



Полагая, что $W_0 = K_1[AP]$ [4], и применив метод стационарных концентраций, получим

$$\frac{d(AP)}{dt} = K_1[A][P] - K_{-1}[AP] - K_2[AP] = 0;$$

$$[AP] = \frac{K_1}{K_{-1} + K_2} [A][P]$$

Таким образом,

$$W_0 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_{-1} + K_2} [A][P] \quad (5)$$

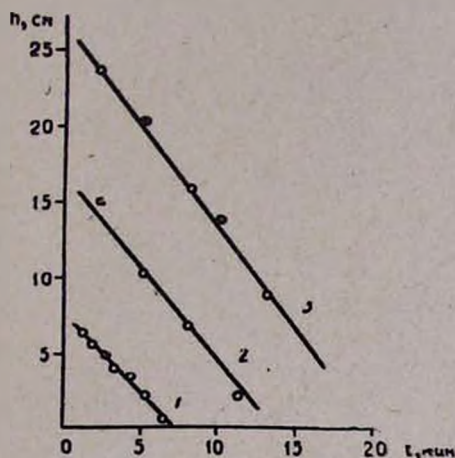


Рис. 1. Зависимость расхода $RNO\cdot$ от времени. Условия опытов: 1 — $[RNO\cdot]_0 = 0,5 \cdot 10^{-3}$, 2 — $[RNO\cdot]_0 = 0,75 \cdot 10^{-3}$, 3 — $[RNO\cdot]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[A]_0 = 0,02$ моль/л, $[P]_0 = 0,03$ моль/л, $t = 27^\circ$.

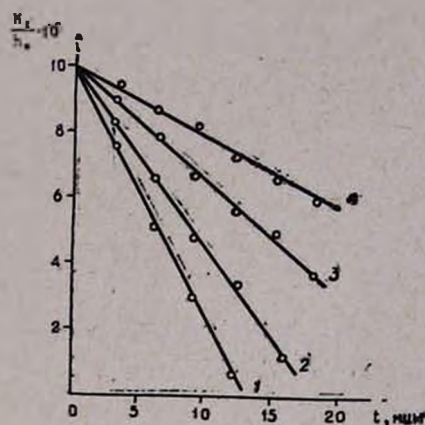


Рис. 2. Влияние на реакцию начальных концентраций персульфата. Условия опытов: $[A]_0 = 0,02$ моль/л, $[RNO\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л, $t = 27^\circ$. 1 — $[P]_0 = 0,04$, 2 — $[P]_0 = 0,03$, 3 — $[P]_0 = 0,02$, 4 — $[P]_0 = 0,01$ моль/л.

Уравнение (5) по виду совпадает с эмпирическим уравнением (3), где

$$K_0 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_{-1} + K_2}$$

По-видимому, $K_{-1} > K_2$, вследствие чего константа инициирования принимает следующий вид:

$$K_0 = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_{-1}} = \tilde{K}_p \cdot K_2$$

который удовлетворяет уравнению Аррениуса

$$K_0 = 1,4 \cdot 10^7 \exp\left(-\frac{10800}{RT}\right) \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Аналогичные результаты получены при исследовании реакции диметиламинопропанола, -бутанола, -пентанола с персульфатом калия. Во всех вышеуказанных системах энергия активации акта инициирования равна $E_0 = 10,5$ ккал/моль. Это еще раз подтверждает наше предположение о том, что разрыв связи идет через алкильные группы, а длина оксиалкильной цепи не влияет на энергию активации [4]. При исследовании влияния щелочей на реакции персульфата калия с аминоспиртами было выяснено, что они значительно увеличивают скорость расхода $RNO\cdot$ (рис. 3).

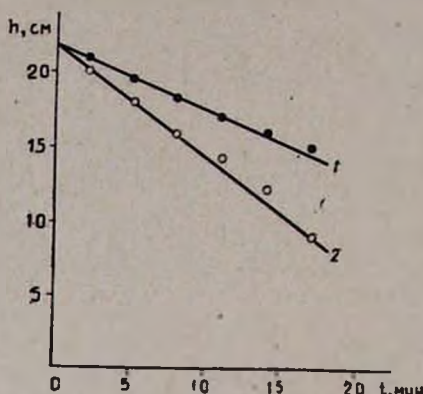


Рис. 3. Влияние щелочи на реакции. Условия опытов: $[P]_0 = 0,01$ моль/л, $[A]_0 = 0,02$ моль/л; $[RNO\cdot]_0 = 10^{-3}$ моль/л, 1 — $[KOH]_0 = 0$, 2 — $[KOH]_0 = 0,02$ моль/л, $t = 27^\circ$.

ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈՒԹԱՆՈՂ-ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՈՒ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ռ. Պ. ՄԽԹԱՐՅԱՆ, Բ. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ Լ. Ն. Մ. ԲԵՏԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է դիմեթիլամինոէթանոլ-կալիումի պերսուլֆատ ռեակցիան էպոլի եղանակով, Որոշվել է հարուցման ակտի արագությունը՝

$$W_0 = K_0 [P]_0 [A]_0,$$

և նրա ջերմաստիճանային կախվածությունը՝

$$K_0 = 1,4 \cdot 10^7 e^{-\frac{10800}{RT}} \text{ մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

Ցույց է տրվել, որ միջավայրի pH-ի մեծացման հետ ռեակցիայի ռադիկալային մասի արագությունը մեծանում է: Տրվել է հարուցման ակտի հավանական մեխանիզմը:

INVESTIGATION OF THE POTASSIUM PERSILPHATE + DIMETHYLAMINOALCOHOL REACTION BY THE ESR METHOD

R. P. MKHITARIAN, T. T. GOUKASSIAN and N. M. BEYLERIAN

The rate of the chain initiation step in the title reaction $W_{in} = K_{in}[P]_0[A]_0$, where $K_{in} = 1.4 \cdot 10^7 \exp(-10800/RT) \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ has been determined by an ESR method. It has been shown that the rate of the radical part of the over-all reaction increases with the increase in the pH value of the medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 69 (1977).
2. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 249 (1979).
3. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теоретическая и экспериментальная химия, 2, 777 (1966).
4. Т. Т. Гукасян, Р. П. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 340 (1979).

УДК 542.543+547.534.1+547.535.1+542.978

ОСОБЕННОСТИ ТОРМОЗЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ СМЕСЕЙ ФЕНОЛОВ С РАВНОЙ ИНГИБИРУЮЩЕЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ НА ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Э. А. АРАКЕЛЯН, Н. А. АЗАТЯН, М. Я. МЕСКИНА и З. К. МАИЗУС

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван
 Институт химической физики АН СССР, Москва

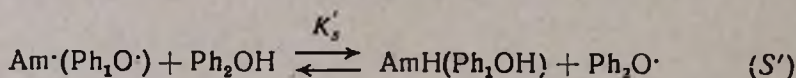
Поступило 11 IV 1979

Изучено действие смесей 4-метоксифенола с мезитолом как при цепном неразветвленном (60°), так и цепном вырожденно-разветвленном процессе окисления этилбензола и кумола (120°). Показано, что смеси указанных ингибиторов в случае низкотемпературного окисления углеводородов проявляют синергическое действие.

При высокотемпературном окислении наблюдается как синергизм, так и антагонизм в зависимости от соотношения компонентов в смеси. Математическим моделированием процесса показано, что описанное явление объясняется взаимодействием ингибиторов, их участием в реакции продолжения цепи, а также образованием нового ингибирующего соединения в ходе реакции.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 10.

В результате детального исследования закономерностей действия смесей ингибиторов, каждый из которых реагирует с перекисными радикалами $RO_2\cdot$, обрывая цепи окисления, установлен механизм синергизма, наблюдающийся в таких системах [1, 7]. Было показано, что при действии смесей ароматических аминов и фенолов или двух фенолов, из которых один неэкранированный (Ph_1OH) а второй o,o' -дизамещенный фенол (Ph_2OH), происходит взаимодействие ингибиторов по реакции



Это приводит к регенерации более эффективного ингибитора (AmH или Ph_1OH) и усилению тормозящего действия смесей ингибиторов (синергизм).

В настоящей работе установлены особенности ингибирующего действия двух фенолов — 4-метоксифенола и 2,4,6-триметилфенола (мезитола), в процессах окисления этилбензола и кумола. В отличие от исследованных ранее смесей Ph_1OH и Ph_2OH , значительно различающихся по своей эффективности (константа скорости взаимодействия $RO_2\cdot$ с Ph_1OH — K_7 более чем на порядок превышает константу

скорости реакции RO_2 с $Ph_2OH - K_7$), ингибиторы 4-метоксифенол и мезитол имеют близкие значения K_7 (табл. 1).

Таблица 1

Константы скорости реакции перекисных радикалов
с фенолами (K_7) при 60°

Фенолы	$K_7, \text{л./моль} \cdot \text{сек}$	
	RO_2 -этил- бензола	RO_2 -кумола
4-Метоксифенол	$2,5 \cdot 10^5$ [2]	$6,5 \cdot 10^4$ [4]
Мезитол	$2,1 \cdot 10^5$ [3]	$6,3 \cdot 10^4$ [4]

Действие смесей 4-метоксифенола с мезитолом изучалось как при низкотемпературном инициированном окислении, так и в условиях вырожденно-разветвленного процесса окисления указанных углеводородов.

Инициированное динитрилом азоизомасляной кислоты окисление этилбензола проводилось на манометрической установке, аналогичной описанной в работе [5] при 60° . Измерялась кинетика поглощения кислорода при скорости инициирования $W_i = 2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$ и суммарной концентрации ингибиторов $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. В этих условиях процесс окисления углеводородов протекает как цепная неразветвленная реакция, т. к. образующаяся гидроперекись практически не распадается. На рис. 1 приведена зависимость периода торможения окисления этилбензола τ от состава смеси 4-метоксифенола и мезитола при общей концентрации ингибиторов $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$. Видно, что τ при ингибировании только 4-метоксифенолом немного превышает τ для мезитола, что находится в соответствии с несколько большим значением K_7 для 4-метоксифенола в случае окисления этилбензола. Величина τ для смеси ингибиторов при больших концентрациях 4-метоксифенола больше, чем сумма периодов индукции каждого из них в отдельности при аддитивном действии ингибиторов, хотя и не превышает τ 4-метоксифенола. Такой вид зависимости τ от состава смеси согласуется с представлениями о взаимодействии ингибиторов по реакции S' в таких системах [1].

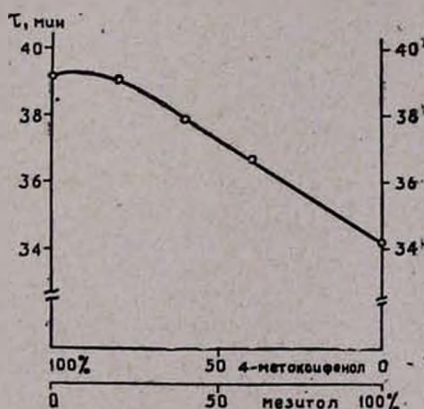


Рис. 1. Зависимость периода торможения окисления этилбензола τ от состава смеси при постоянной суммарной концентрации ингибиторов $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ для смеси 4-метоксифенола с мезитолом. Температура 60° ; $W_i = 2 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}$.

Совершенно иная картина наблюдается в случае окисления указанных углеводородов при 120°, когда процесс осуществляется по цепному вырожденно-разветвленному механизму. В этих опытах измерялась кинетика накопления гидроперекисей (ROOH) в системе, концентрация которых определялась йодометрически. За окончание периода индукции (τ) принималось время, в течение которого в системе накапливалось $5 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л ROOH в случае окисления этилбензола и кумола, соответственно. На рис. 2 приведены экспериментальные данные в виде зависимостей « τ —состав смеси», полученные при окислении этилбензола (1) и кумола (2). Суммарная концентрация ингибиторов во всех опытах равна $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Обе зависимости имеют сложный характер: при определенном соотношении компонентов смеси наблюдается максимум, сменяющийся затем минимумом. При этом

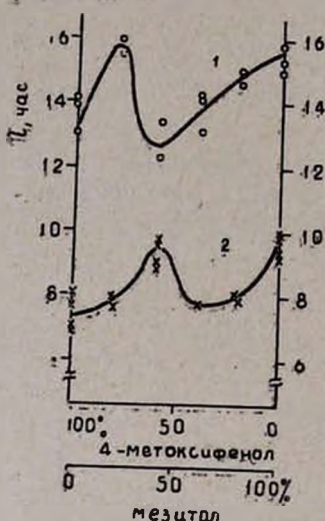


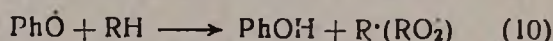
Рис. 2. Зависимости периода торможения τ окисления этилбензола (1) и кумола (2) от состава смеси при постоянной суммарной концентрации ингибиторов $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л для смеси 4-метоксифенола с мезитолом. Температура 120°.

феноксильный радикал мезитола, в котором 2,4,6-положения заняты метильными группами.

В работе [6] с помощью ЭВМ был произведен расчет схемы, соответствующей процессу окисления углеводорода в присутствии двух ингибиторов с одинаковыми величинами K_7 , взаимодействующих между собой по реакции S' . Принималось также, что один из ингибиторов участвует в реакции продолжения цепи (10). Было показано, что в этом случае имеет место антагонистическое действие ингибиторов.

В исследуемой нами системе радикалы обоих фенолов могут принимать участие в реакции продолжения цепей. Метильные группы в ме-

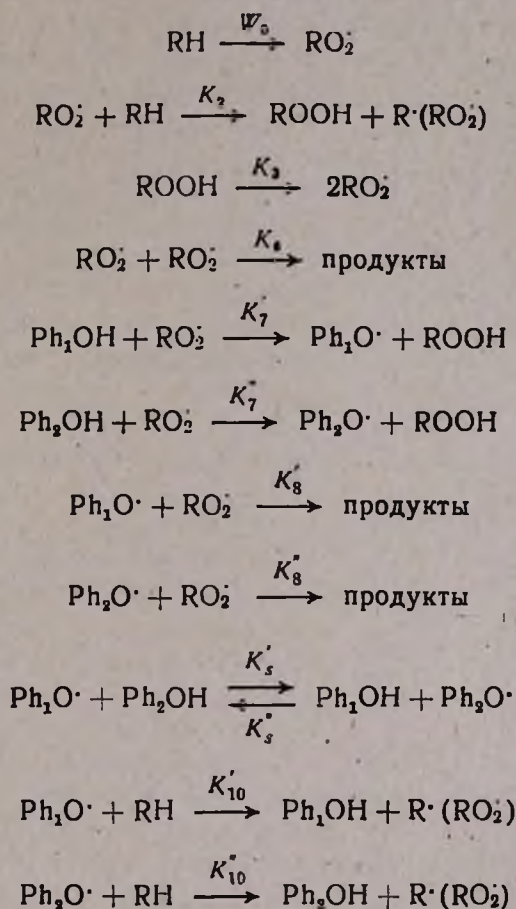
няющийся затем минимумом. При этом следует отметить, что максимумы на обеих кривых проявляются при большем содержании 4-метоксифенола в смеси, минимумы—при большем содержании мезитола. Оба фенола, как уже отмечалось выше, близки по своей эффективности. Однако периоды торможения τ при окислении как этилбензола, так и кумола в присутствии 4-метоксифенола меньше, чем при ингибировании только мезитолом. Это обусловлено, по-видимому, различной вероятностью участия радикалов обоих ингибиторов в реакции продолжения цепи.



Реакция (10) приводит к увеличению концентрации RO_2 в системе и снижению тормозящего действия фенола. Феноксильный радикал, образующийся из 4-метоксифенола, вследствие отсутствия заместителей в 2,6-положениях является более активным в реакции с углеводородом, чем

зитоле как мало объемные заместители слабо экранируют группы ОН в феноле. Вследствие этого образующиеся при взаимодействии с RO_2 радикалы мезитола не являются достаточно стабильными и могут проявлять активность в реакции с углеводородом, особенно в случае кумола, обладающего сравнительно слабой связью С—Н.

В связи с этим в настоящей работе была проанализирована на ЭВМ схема окисления этилбензола в присутствии двух ингибиторов, включающая взаимодействие ингибиторов по реакции S и участие радикалов обоих ингибиторов в продолжении цепей.



При расчете был использован ряд параметров, известных для ингибированного окисления этилбензола [7]: $W_0(120^\circ) = 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек; $K_2 = 25$ л/моль·сек; $K_3 = 0,64 \cdot 10^{-6}$ сек $^{-1}$; $K_6 = 1,9 \cdot 10^7$ моль/л·сек; $K'_5/K'_8 = 5 \cdot 10^{-3}$; $K'_5/K'_8 = 1,5 \cdot 10^{-4}$.

Величины K_7 , K'_7 принимались одинаковыми и равными $3,20 \cdot 10^5$ л/моль·сек, K'_{10} и $K''_{10} = 2 \cdot 10^{-2}$ л/моль·сек и $2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·сек, соответственно. Суммарную концентрацию ингибиторов задавали равной $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Расчетная зависимость периодов индукции (время

достижения концентрации $[ROOH] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) на кривых накопления гидроперекиси от состава ингибирующей смеси приведена на рис. 3 (кр. 1). Видно, что эффективность смеси ингибиторов с равными значениями K_7 оказывается меньше, чем при аддитивном действии п.г-ингибиторов, т. е. имеет место антагонизм. Это может быть обусловлено тем, что восстанавливающийся по реакции S' ингибитор Ph_1OH бесполезно расходует по реакции (10').

Таким образом, предложенная схема хорошо объясняет наличие минимума на экспериментальных зависимостях « τ —состав смеси» (рис. 2) в области большого процентного содержания мезитола в смеси.

В то же время на экспериментальных зависимостях τ от состава смеси при определенном соотношении компонентов смеси (20% мезитола и

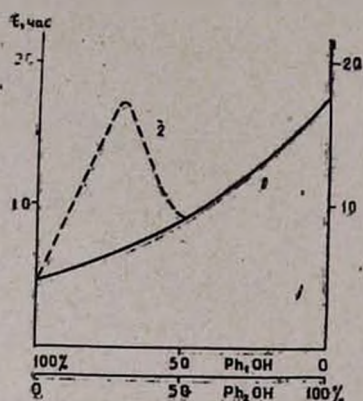


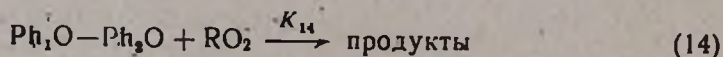
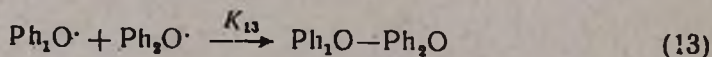
Рис. 3. Зависимости периода индукции τ от состава ингибирующей смеси при окислении углеводородов, полученные расчетом: 1 — схемы (1); 2 — схемы (1) с учетом реакций (13) и (14).

80% 4-метоксифенола в этилбензоле и 40% мезитола и 60% 4-метоксифенола в кумоле) наблюдаются максимумы, обусловленные синергическим действием ингибиторов. Мы предположили, что наличие максимумов связано с дополнительным ингибированием процесса окисления соединением, образующимся в ходе реакции. Таким соединением может являться продукт взаимодействия феноксильных радикалов $Ph_1O\cdot$ и $Ph_2O\cdot$.

В последние годы в литературе появился ряд сообщений об ингибировании термоокислительных процессов соединениями, образующимися в результате взаимодействия ингибиторов. Так, в [8] доказано, что синергический эффект, наблюдавшийся при

торможении окисления полипропилена смесями ароматического меркаптана и алифатического амина, связан с образованием продукта взаимодействия компонентов смеси. В работе [9] исследовано ингибирующее действие смеси N,N'-фенилизопропил-*п*-фенилендиамина и продукта его термоокислительного превращения в процессе окисления полиэтилена. Авторы показали, что максимальное торможение процесса происходит при соотношении между компонентами 1:1. Это связано с образованием нового соединения, обладающего антиокислительной активностью.

Для проверки предположения об образовании в нашей системе продукта, обладающего ингибирующими свойствами, в приведенную выше схему были добавлены две реакции



Величины K_{13} и K_{14} были положены равными $5 \cdot 10^5$ л/моль·сек и $3 \cdot 10^4$ л/моль·сек, соответственно. На ЭВМ был произведен расчет схемы (1), дополненной реакциями (13) и (14) при суммарной концентрации компонентов $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л и соотношении ингибиторов 30% Ph_2OH и 70% Ph_1OH (рис. 3). В этом случае на зависимости τ от состава смеси появляется максимум, свидетельствующий о синергическом действии смесей ингибиторов.

В работе [10] было показано, что при ингибировании окисления кумола смесями двух фенолов бутилоксианизолом и бутилокситолуолом синергизм, обусловленный взаимодействием ингибиторов, наблюдается лишь при определенном соотношении компонентов ингибирующей смеси. При других соотношениях компонентов имеет место аддитивность действия ингибиторов.

По-видимому, в исследованной нами системе, роль продукта взаимодействия феноксильных радикалов начинает проявляться только при больших соотношениях $\text{Ph}_1\text{OH} : \text{Ph}_2\text{OH}$.

Качественное соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей « τ —состав смеси» свидетельствует о том, что регенерация ингибитора, участвующего в продолжении цепи, а также образование в ходе реакции соединения, обладающего ингибирующей активностью, лежат в основе механизма, объясняющего сложную зависимость периода индукции τ от состава смеси двух фенолов—мезитола и 4-метоксифенола.

ԱՄԵԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՎՐԱ ՀԱՎԱՍԱՐ ՀԱԿԱՕՔՍԻԴԻԶ ԷՖԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՄԲ ՖԵՆՈԼՆԵՐԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԱՐԳԵԼԱԿՈՂ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՅՈՒՐԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Է. Ա. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ն. Ա. ԱԶԱՏՅԱՆ, Մ. ՅԱ. ՄԵՍԿԻՆԱ և Զ. Կ. ՄԱՅԶՈՒՍ

Ուսումնասիրված է 4-մեթօքսիֆենոլի և մեզիտոլի խառնուրդի ազդեցությունը էթիլբենզոլի և կումոլի ինչպես շղթայական չճյուղավորված (60°), այնպես էլ շղթայական ալիլասիրված-ճյուղավորված (120°) օքսիդացման պրոցեսի վրա:

Յուլյց է տրված, որ նշված հակաօքսիդիչների խառնուրդները ցածր ջերմաստիճանային օքսիդացման պայմաններում ցուցաբերում են սիներգետիկ ազդեցություն:

Բարձր ջերմաստիճանային օքսիդացման դեպքում նկատվում է ինչպես սիներգիզմ, այնպես էլ անտագոնիզմ՝ կախված խառնուրդում բաղադրիչների բանական հարաբերությամբ: Պրոցեսի մաթեմատիկական մոդելացման միջոցով ցույց է տրված, որ նկարագրված երևույթը բացատրվում է հակաօքսիդիչների փոխազդեցությամբ, շղթայի շարունակման ռեակցիային նրանց մասնակցությամբ, ինչպես նաև ռեակցիայի ընթացքում նրանցից նոր հակաօքսիդիչների առաջացումով:

THE CHARACTERISTICS OF ANTIOXIDATIVE ACTION OF PHENOL MIXTURES WITH EQUAL INHIBITION EFFECTIVITY ON THE OXIDATION OF HYDROCARBONS

E. A. ARAKELIAN, N. A. AZATIAN, M. Ya. MESKINA and Z. K. MAYZUS

The action of 4-methoxyphenol and mesitol mixtures on the chain non-branched (60°) and chain degenerated-branched (120°) processes of ethylbenzene and cumene oxidation has been studied. It has been shown that a mixture of the mentioned inhibitors exhibits a sinergetic action in the case of low temperature oxidation of hydrocarbons.

At high-temperature oxidation both synergism and antagonism were observed depending on the ratio of the components in the mixture. It has been shown by mathematical modelling that the phenomenon described above is explained by the interaction of the inhibitors, their participation in the chain propagation reaction, as well as by the formation of a new inhibitor during the reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 152, 110 (1963).
2. Н. А. Азатян, Т. В. Золотова, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Нефтехимия, 11, 568 (1971).
3. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Л. И. Матиенко, Нефтехимия, 6, 603 (1966).
4. Э. А. Аракелян, Н. А. Азатян, Окисление органических соединений в жидкой фазе, Межвузовский сборник трудов, Л., 1978, стр. 139.
5. В. Ф. Цепалов, Зав. лаб., № 1, III (1964).
6. М. Я. Мескина, Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Изв. АН СССР, 14, 799 (1974).
7. Г. В. Карпухина, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 182, 870 (1968).
8. Б. П. Федоров, А. Ф. Луковников, Р. М. Мамедова, В. В. Едемская, В. А. Сухов, изв. АН СССР, № 2, 268 (1966).
9. I. Gotoy, A. Gotoyova, Chem. Zvestl., 26, № 5, 441 (1972).
10. Р. А. Иванова, Н. С. Пименова, Э. И. Козлов, В. Ф. Цепалов, Кин. и кат., 20, 1423 (1979).

КИНЕТИКА КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ТРИАЛЛИЛЦИАНУРАТА

В. А. ДАНИЕЛЯН, Г. С. ОГАНЕСЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VII 1979

Установлено, что радикальная полимеризация триаллилцианурата, закомплексованного с хлористым цинком, протекает с большей скоростью, чем полимеризация в отсутствие комплексообразующей соли. При этом в обоих случаях порядки реакции по мономеру и инициатору близки к единице. Этот факт объясняется преобладанием липейного обрыва макрорадикалов, замурованных в заготовке трехмерной макромолекулярной сетки. Установлено также, что увеличение вязкости среды приводит к уменьшению эффективности иницирования и заметному пост-эффекту вследствие затруднения взаимной диффузии реагирующих частиц.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 6.

Ранее нами [1] было показано, что радикальная полимеризация закомплексованного с хлористым цинком (КО) триаллилцианурата (ТАЦ) при иницировании процесса перекисью бензоила (ПБ) протекает с заметным увеличением скорости полимеризации, симбатно увеличению концентрации КО. При этом, как и при обычной, проведенной в отсутствие КО радикальной полимеризации ТАЦ [2], получают трехмерно-сшитые, неплавкие и нерастворимые стеклообразные продукты.

В настоящей работе ставилась цель—исследовать формальную кинетику радикальной полимеризации трехфункционального мономера ТАЦ в присутствии и в отсутствие комплексообразователя и оценить константы скоростей элементарных актов процесса. В литературе известна только работа [3], в которой при исследовании кинетики незакомплексованного ТАЦ наблюдались меняющиеся в зависимости от концентрации мономера (M) и инициатора (I) и проходящие через экстремальные значения порядки реакции полимеризации по M и I .

Известно, что для радикальной полимеризации аллильных мономеров в отсутствие КО характерны нулевой порядок по концентрации M и первый порядок по концентрации I [4]. При комплексно-радикальной полимеризации аллилового спирта в присутствии хлористого цинка превращение деградационной передачи цепи на мономер в эффективную приводит к появлению первого порядка по M , наряду с первым по-

рядком по J [5]. Однако оказалось, что даже в отсутствие КО полимеризация ТАЦ протекает с близкими к единице порядками по M и J [3].

В свете вышеприведенных фактов интересно было исследовать кинетику полимеризации ТАЦ в присутствии КО при разных отношениях $[КО]/[ТАЦ]$, а также для сравнения в отсутствие КО.

Для определения порядка реакции по мономеру (α) и по инициатору—ПБ (β), в общем уравнении $V_{пол} = K_{эфф} [M]^{\alpha} [J]^{\beta}$ процесс изучался в бензоле, dilatометрическим методом, при небольших глубинах полимеризации. Скорости полимеризации и значения α и β приведены в табл. 1.

Таблица 1

Скорости полимеризации ТАЦ (M) в отсутствие и в присутствии КО и значения α и β (бензол, 70°)

$[J] = 8,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л								
$[M]$, моль/л	Отношение $[КО]/[M]$, моль/моль							
	0		1/10		1/7		1/5	
	$V_{пол} \cdot 10^3$, моль/л·сек	α	$V_{пол} \cdot 10^3$, моль/л·сек	α	$V_{пол} \cdot 10^3$, моль/л·сек	α	$V_{пол} \cdot 10^3$, моль/л·сек	α
4,00	5,33		6,20		6,68		7,39	
3,58	4,72		5,40		5,90		6,66	
3,12	4,20	0,94	4,39	1,1	4,60	1,03	6,00	0,98
2,20	3,29		3,38		3,68		4,13	
1,79	2,55		2,48		3,10		3,55	

$[M] = 3,58$ моль/л								
$[J] \cdot 10^3$, моль/л	Отношение $[КО]/[M]$, моль/моль							
	0		1/10		1/7		1/5	
	$V_{пол} \cdot 10^3$, моль/л·сек	β	$V_{пол} \cdot 10^3$, моль/л·сек	β	$V_{пол} \cdot 10^3$, моль/л·сек	β	$V_{пол} \cdot 10^3$, моль/л·сек	β
11,40	—		5,89		6,87		7,70	
8,78	4,72		5,40		5,85		6,66	
7,70	4,15	0,818	4,74	0,70	5,14	1,0	6,00	0,78
6,60	3,78		4,50		4,65		5,40	
4,40	2,80		3,29		4,18		4,00	

Вычисленные из зависимости $\ln V_{пол} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 1) эффективные энергии активации $E_{эфф}$ и предэкспоненциальные множители A_0 для полимеризации в отсутствие и в присутствии КО при отношении $[КО]/[M] = 1/5$ составляли соответственно: 15,1 ккал/моль, $1,58 \cdot 10^5$ л/моль·сек и 12,0 ккал/моль, $2,51 \cdot 10^3$ л/моль·сек (условия определения: $[M] = 4,0$ моль/л, $[J] = 8,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Так как были получены значения τ , значительно отличающиеся от 0,5, применение метода вращающегося сектора для определения отношения констант скоростей роста (K_p) и обрыва (K_0) K_p/K_0 исключалось. Более того, неизвестен был вид функции $K_{эфф}$ от констант скоростей элементарных актов, определяемый из адекватного кинетического анализа процесса (см. обсуждение результатов), совместным решением которого со значением K_p/K_0 можно было определить в отдельности K_p и K_0 . Не зависящим от механизма обрыва цепей методом ингибирования полимеризации стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидил-1-оксидом (Jnh) нами были определены скорости и константы скоростей иницирования ($K_{ин}$) при 70° в бензоле при $[M] = 3,12$, $[J] = 8,78 \cdot 10^{-2}$, $[Jnh] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л как в отсутствие, так и в присутствии КО при разных отношениях $[КО]/[M]$. Скорости иницирования определялись из уравнения $V_{ин} = [Jnh]/\tau_{инд}$, где $\tau_{инд}$ — индукционный период ингибированной полимеризации.

Поскольку $V_{ин} = fV_{раз}$ (f — эффективность иницирования, $V_{раз}$ — скорость разложения инициатора), если принять $f = 1$ для полимеризации в отсутствие КО, сравнение значений $K_{ин}$ при разных $[КО]/[M]$ может информировать о возможном влиянии КО на скорость иницирования полимеризации ТАЦ. Кривые ингибированной полимеризации и рассчитанные по этим данным параметры реакции иницирования приведены соответственно на рис. 2 и в табл. 2.

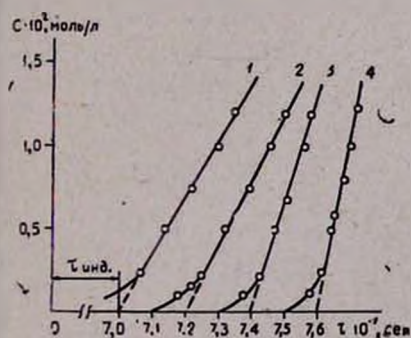


Рис. 2. Кинетические кривые ингибированной стабильным радикалом 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидил-1-оксидом полимеризации ТАЦ в отсутствие (1) и в присутствии КО, при мольных отношениях $[КО]/[M]$: 1/10 (2), 1/7 (3), 1/5 (4).

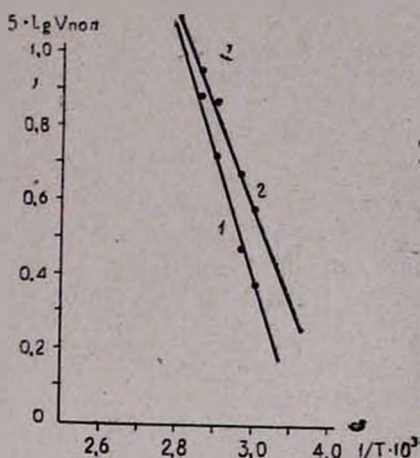


Рис. 1. Температурная зависимость скорости полимеризации ТАЦ в отсутствие и в присутствии КО (2) при мольном отношении $[КО]/[M] = 1/5$.

Таблица 2
Значения индукционных периодов ($\tau_{инд}$), скорости ($V_{ин}$) и константы скорости ($K_{ин}$) иницирования при разных отношениях $[КО]/[M]$

$[КО]/[M]$, моль/моль	$\tau_{инд}$, сек	$V_{ин} \cdot 10^6$, моль/л · сек	$K_{ин} \cdot 10^3$, сек ⁻¹
0	700	7,14	8,15
1/10	720	6,96	7,90
1/7	740	6,78	7,70
1/5	760	6,60	7,50

Из приведенных кинетических данных видно, что координированный с КО мономер во всех случаях полимеризуется с большей скоростью, чем в отсутствие КО. При этом не только в отсутствие КО (в согласии с [3]), но также при всех отношениях $[КО]/[М]$ характер зависимости скорости полимеризации от $[М]$ и $[J]$ не меняется. Показатель степени скорости полимеризации по $[J]$ значительно выше 0,5, проходя через экстремальную точку 1,0, а показатель степени по $[М]$ очень близок к единице. Кроме того, $V_{ин}$ уменьшается симбатно увеличению отношения $[КО]/[М]$, что объясняется усилением «эффекта клетки» в растворах с возрастающей вязкостью вследствие увеличения концентрации хлористого цинка, координирующего мономерные молекулы. При этом эффективность иницирования дополнительно уменьшается на 7,5%. Несмотря на это, скорость полимеризации не уменьшается, а наоборот, увеличивается. Кроме того, надо отметить, что возможной в нашем случае дополнительной причиной уменьшения скорости иницирования может быть появление некоторой доли гетеролитического распада ПБ в присутствии КО [6]. Далее присутствие КО в системе уменьшает $E_{эфф.}$, но уменьшается при этом и предэкспоненциальный множитель почти на два порядка. Совокупность данных по иницированию и температурной зависимости скорости полимеризации приводит к выводу о влиянии КО, в первую очередь, на ослабление двойной связи аллильных групп (энергетический фактор) вследствие комплексообразования. При этом, по-видимому, это увеличение активности компенсирует уменьшение не только эффективности иницирования, но и энтропийного члена предэкспоненты (A_0). Последнее обстоятельство привело к выводу о том, что процесс полимеризации протекает в условиях, затрудненных взаимной диффузией реагирующих частиц в системе в результате все увеличивающейся вязкости, вплоть до возникновения «замурованных» в заготовке трехмерной сетки долгоживущих радикалов.

Действительно, при фотополимеризации при 30°, $[М]=4,0$ моль/л. $[J]=8,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л дилатометрически в течение 65 мин. наблюдался значительный экспоненциально падающий пост-эффект полимеризации после выключения источника УФ излучения (лампа ДРШ-500). В течение этого периода полимеризуется $\sim 0,1\%$ мономера в реакционной системе ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Таким образом, экспериментальные факты позволяют для описания кинетики полимеризации (при стационарности радикалов) наряду с квадратичным обрывом рассмотреть также линейный («замурованные» радикалы). В результате условие стационарности запишется следующим образом:

$$K_{раз} [J] = K_{об} [R\cdot]^2 + K_{ом} [R\cdot] \quad (1)$$

где $K_{об}$, $K_{ом}$ — константы скорости соответственно квадратичного и линейного обрывов.

Решение (1) относительно $[R\cdot]$ приводит к

$$[R\cdot] = \frac{K_{om}}{2K_{об}} \left(\sqrt{1 + \frac{4K_{об} \cdot K_{раз} [J]}{K_{om}^2}} - 1 \right) \quad (2)$$

При подстановке (2) в уравнение $V_{пол} = K_p [M] [R\cdot]$ получается

$$V_{пол} = \frac{K_p K_{om}}{2K_{об}} \left(\sqrt{1 + \frac{4K_{об} \cdot K_{раз} [J]}{K_{om}^2}} - 1 \right) [M] \quad (3)$$

Первый случай. При условии квадратичного обрыва, когда $K_{об} \gg K_{om}$, $4K_{об} \cdot K_{раз} [J] / K_{om}^2 \gg 1$, уравнение (3) принимает следующий вид:

$$V_{пол} = \frac{K_p K_{раз}^{1/2}}{K_{об}^{1/2}} [J]^{1/2} [M] \quad (4)$$

что описывает «идеальную» полимеризацию с квадратичным обрывом макрорадикалов.

Второй случай. При условии линейного обрыва «замурованных» радикалов, когда $K_{об} \ll K_{om}$, $x \equiv 4K_{об} \cdot K_{раз} [J] / K_{om}^2 \ll 1$. При $x \ll 1$, с хорошей аппроксимацией $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2}$ и (2) превращается в $[R\cdot] = K_{раз} [J] / K_{om}$. Подстановка значения $[R\cdot]$ в $V_{пол} = K_p [R\cdot] [M]$ приводит к

$$V_{пол} = \frac{K_p K_{раз}}{K_{om}} [J] [M] \quad (5)$$

Таким образом, при преобладании линейного обрыва цепей степень полимеризации по $[J]$ стремится от 0,5 к единице с сохранением первой степени по $[M]$. Эта зависимость довольно адекватно описывает полимеризацию ТАЦ как в отсутствие КО, так и в присутствии последнего. При этом более низкие, чем в отсутствие КО, значения β , особенно при $[КО]/[M] = 1/10$ и $1/5$, указывают на некоторое увеличение доли квадратичного обрыва цепей под действием КО (возможен и некоторый переход от деградационной передачи цепи на α -водород аллильной группы к эффективной передаче цепи без обрыва).

Наконец, надо отметить, что ИК спектры поли-ТАЦ, синтезированного в отсутствие и в присутствии КО, полностью идентичны по частотам полос поглощения. Однако в спектрах всех отвержденных образцов поли-ТАЦ с уменьшенной интенсивностью сохраняются полосы поглощения δ_{CH} , деформационных колебаний, характерных для аллиловых групп ТАЦ при 920 и 990 $см^{-1}$. Это указывает на остаточное содержание в отвержденной, трехмерной сетке полимера аллильных групп, не доступных для первичных иницирующих радикалов, или мономерных молекул.

Экспериментальная часть

Мономер имел следующие характеристики: $t_{пл} = 27,2^\circ$, $n_D^{20} 1,510$. Способы очистки исходных веществ и изготовление растворов мономерного комплекса описаны в [1]. Дилатометрические измерения проводились до точки гелеобразования при использовании обычного дилатометра, который градуировался по разнице удельных весов мономера ($d_m^{70} 1,1130 \text{ г/см}^3$) и полимера ($d_p^{70} 1,2937 \text{ г/см}^3$ для полимера, полученного в отсутствие КО, и $d_p^{70} 1,3653 \text{ г/см}^3$ в присутствии КО). Константа контракции дилатометра определялась по уравнению

$$K = \frac{S \cdot 1000}{\left(\frac{1}{d_m} - \frac{1}{d_p}\right) \cdot M_m V_{дмд}} \text{ моль/л} \cdot \text{см}$$

где S — площадь сечения капилляра, см^2 ; d_m , d_p — соответственно плотности мономера и полимера; M_m — молекулярная масса мономера; $V_{дмд}$ — объем дилатометра, см^3 . Для полимеризации в отсутствие КО $K = 5,28 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot \text{см}$, а в присутствии КО $K = 4,44 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \cdot \text{см}$.

ИК спектры снимались на спектрофотометре UR-20 из таблеток полимера в KBr.

ՏՐԻԱԼԻԿՅԱՆՈՒՐԱՏԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍ-ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ, Գ. Ս. ՆՈՎԶԱՆԻՍՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ցինկի քլորիդով կոմպլեքսացված տրիալիցիանուրատի ռադիկալային պոլիմերումը ընթանում է ավելի մեծ արագությամբ, քան կոմպլեքսագոյացուցիչի բացակայության դեպքում: Երկու դեպքում էլ ռեակցիայի կարգը ըստ մոնոմերի և ինիցիատորի մոտ է մեկի: Այդ փաստը բացատրվում է եռաչափ մակրոմոլեկուլային ցանցում մակրոռադիկալների մոնոմոլեկուլյար խզման գերակշռումով:

Միաժամանակ հաստատված է, որ միջավայրի մածուցիկության մեծացումը բերում է ինիցիան էֆեկտիվության փոքրացման և պոլիմերման նկատելի «հետ-էֆֆեկտ»-ի:

THE KINETICS OF COMPLEX-RADICAL POLYMERIZATION OF TRIALLYLCYANURATE

V. H. DANIELIAN, G. S. OVANISSIAN and S. G. MATSOYAN

It has been established that the radical polymerization of triallyl-cyanurate complexed with ZnCl_2 proceeds in a higher rate than that in the absence of the complex forming salt. The reaction order in both cases as to the monomer or the initiator was almost unity. This fact may explained by the predominance of the monomolecular macroradical termination in the three-dimensional macromolecular set.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Даниелян, Ж. С. Оганесян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 32, 66 (1979).
2. R. W. Roth, R. F. Church, J. Polymer. Sci., 55, 41 (1961).
3. Н. Н. Творогов, А. А. Берлин, Л. Г. Балицкая, Высокомол. соед., А16, 840 (1974).
4. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Нефтехимия, 3, 683 (1963).
5. В. Ф. Корнильева, М. Н. Мастерова, Е. С. Гарина, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомол. соед., А13 1830 (1971)
6. D. Z. Denney, T. M. Valega, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc., 86, 46 (1964).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.125.002

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛИБДЕНОМЫШЬЯКОВОЙ
 ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ
 КРАСИТЕЛЯМИ

З. А. КАРАПЕТЯН, Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и Л. Г. МУШЕГЯН

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

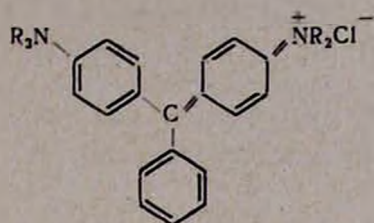
Поступило 19 VII 1979

Изучено образование и выделение твердофазных соединений молибденомышьяковой гетерополикислоты (ММК) с трифенилметановыми красителями: бриллиантовым зеленым (БЗ) и малахитовым зеленым (МЗ). Установлена стабилизация различных по составу молибденоарсенатов в зависимости от природы применяемого основного красителя: $(\text{БЗ})_3\text{ММК}$ и $(\text{МЗ})_5\text{ММК}$. Разработан фотометрический метод определения мышьяка (V) в виде соединения $(\text{МЗ})_5\text{ММК}$.

Рис. 4, табл. 3, библиограф. ссылок 10.

При исследовании взаимодействия молибденомышьяковой гетерополикислоты с основным красителем (ОК) бутилпроламином [1], кристаллическим фиолетовым (КФ) [2] и малахитовым зеленым [2] было установлено образование и экстракция ионных ассоциатов, содержащих три катиона ОК. Изучение твердофазной реакции ММК с КФ показало, что в зависимости от кислотности и концентрации арсенат-иона в системе образуются соединения различного состава: $(\text{КФ})_3\text{ММК}$, $(\text{КФ})_5\text{ММК}$ и $(\text{КФ})_7\text{ММК}$ [3]. «Эффективная» основность ММК должна зависеть и от природы осаждающего ММК реагента-красителя. Сравнительное изучение ОК-ММК соединений преследует цель установления возможной стабилизации солей ММК с той или иной замещенностью в зависимости от природы реагента-красителя. Практический же интерес вопроса заключается в выявлении оптимальных условий фотометрического определения арсенат-иона в виде высокозамещенного ОК-ММК соединения постоянного состава, независимо от концентрационных условий его выделения.

В настоящей работе приводятся результаты подробного изучения трифенилметановых красителей бриллиантового зеленого (БЗ) и малахитового зеленого (МЗ) в качестве реагентов на ММК.



БЗ. $R = C_2H_5$ МЗ. $R = CH_3$

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. В работе были использованы: 10^{-3} М водный раствор Na_3AsO_4 , стандартизированный йодометрически; 0,12 М свежеприготовленный водный раствор $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ («ч.д.а.»), 0,1% водный раствор ОК («ч.д.а.»), конц. HNO_3 («ос.ч.») и ацетон («ч.д.а.»). Рабочие растворы необходимой концентрации получены разбавлением исходных водой. Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Методика исследования описана ранее [3—6]. Оптическую плотность (ОП) исследуемых ацетоновых растворов измеряли спектрофотометром СФ-4А ($\lambda_{БЗ} = 630$ нм, $\lambda_{МЗ} = 620$ нм; $l = 0,1$ см), а равновесные значения рН водных растворов — потенциометром рН-340 со стеклянным электродом.

Влияние кислотности, концентраций MoO_4^{3-} и ОК на выход ионного ассоциата. Оптимальные условия образования ММК в растворах в литературе освещены неоднозначно. Известно, что ММК количественно образуется при температуре кипения [7]. При рН 1,0 ~ 20% арсената связывается в ММК. ММК была получена также при 0,8 н HCl [8] или 1 н HNO_3 с одновременным нагреванием испытуемых растворов на водяной бане в течение 5 мин. [2]. Количественное образование ММК в присутствии осаждающего ММК реагента-красителя происходит сразу после добавления соответствующих реактивов при комнатной температуре [3].

На рис. 1 и 2 приведены результаты изучения зависимости коэффициента молярного погашения (ϵ) ацетоновых растворов ОК-ММК соединений от кислотности среды, полученные при комнатной температуре, при различной исходной концентрации молибдат-иона.

При использованных концентрациях молибдат-иона создаются условия для количественного образования и выделения исследуемых ОК-ММК соединений в довольно широком интервале кислотности: рН 0,4—1,9 при использовании БЗ (кр. 2—5, рис. 1) и рН 0,5—1,9 в случае применения МЗ (кр. 2—5, рис. 2). Дальнейшее снижение кислотности и концентрации молибдат-иона до $3 \cdot 10^{-4}$ М не обеспечивало количественный выход исследуемых соединений.

Количественное исследование зависимости ОП исследуемых ацетоновых растворов от концентрации ОК показало, что максимальный выход и индивидуальность ОК-ММК соединений обеспечиваются начиная

с $2 \cdot 10^{-4}$ М концентрации ОК и сохраняются при дальнейшем повышении последней до $5 \cdot 10^{-4}$ М (БЗ) и $1 \cdot 10^{-3}$ М (МЗ). При большой концентрации ОК начинается процесс выделения изополимолибдатов ОК и тем самым снижается выход ОК-ММК соединения в результате конкурентного взаимодействия ОК с изополимолибдат-ионами.

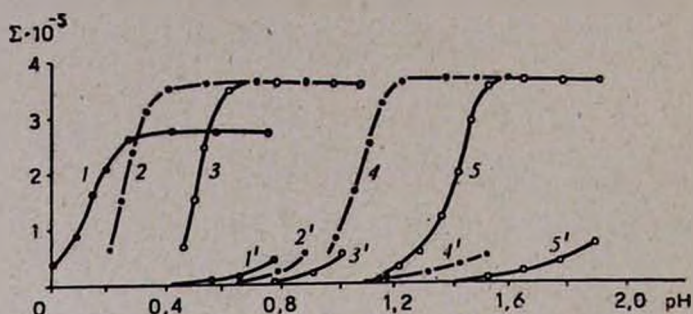


Рис. 1. Зависимость ϵ в ацетоновых растворах соединений БЗ с ММК (1—5) и изополимолибдат-ионами (1'—5') от кислотности. $[\text{AsO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{БЗ}] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] \cdot 10^3$: 1, 1' — 18; 2, 2' — 4,8; 3, 3' — 2,4; 4, 4' — 1,2; 5, 5' — 0,6.

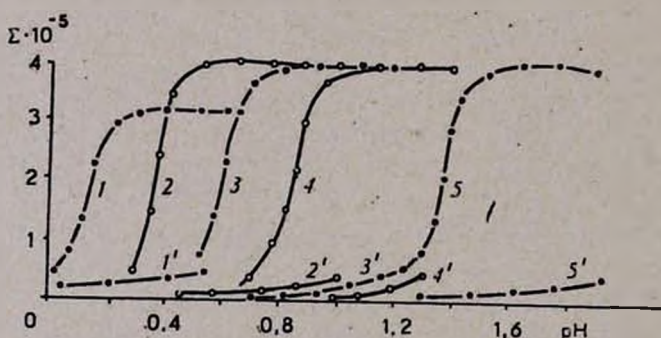


Рис. 2. Зависимость ϵ в ацетоновых растворах соединений МЗ с ММК (1—5) и изополимолибдат-ионами (1'—5') от кислотности. $[\text{AsO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{МЗ}] = 2,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] \cdot 10^3$: 1, 1' — 18; 2, 2' — 4,8; 3, 3' — 2,4; 4, 4' — 1,2; 5, 5' — 0,6.

Заметное снижение значений ϵ в исследуемых ацетоновых растворах и, следовательно, подавление образования ОК-ММК соединений наблюдаются в сравнительно кислых растворах (кр. 1 рис. 1 и кр. 1 рис. 2).

Постоянство значения ϵ в интервале оптимальной кислотности, несомненно, свидетельствует о постоянстве состава образующих ОК-ММК соединений и тем самым повышает интерес их аналитического использования с целью фотометрического определения арсенат-иона.

Состав ОК-ММК соединений. Соотношение основных компонентов (ОК и ММК) в изучаемых твердофазных соединениях было установлено методом изомолярных серий при различной кислотности и суммар-

ной концентрации ОК и ММК (табл. 1). Максимумы на соответствующих графиках достаточно четко выражены (рис. 3).

Таблица 1
Данные изомольных серий для системы ОК—ММК

pH	$[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$, $\text{М} \cdot 10^3$	$\Sigma [\text{ОК}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$, $\text{М} \cdot 10^5$	ОК : ММК
ОК = БЗ			
1,6	0,6	9,3	3 : 1
0,3	18,0	7,9	3 : 1
0,3	18,0	3,95	3 : 1
ОК = МЗ			
1,7	0,6	8,5	5 : 1
0,85	2,4	7,5	5 : 1
0,85	2,4	1,5	5 : 1
0,5	4,8	7,2	5 : 1

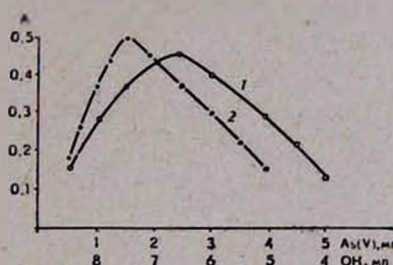


Рис. 3. Графические зависимости ОП—состав растворов для системы ОК—ММК. pH=1,65; $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $v_{\text{в}}=v_{\text{о}}=10$ мл; $[\text{ОК}] + [\text{ММК}]=8,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; ОК: 1 — БЗ; 2 — МЗ.

Полученные результаты говорят о том, что в каждой исследуемой системе, независимо от используемой кислотности, связанной с нею концентрации молибдат-иона и суммарной концентрации компонентов изомольных серий, ОК образует с ММК соединения постоянного состава: БЗ : ММК = 3 : 1 и МЗ : ММК = 5 : 1. Практически такие же отношения получаются при сопоставлении значений в ацетоновых растворах ОК-ММК соединения (составляющие $(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^5$ для БЗ-ММК и $(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^5$ в случае МЗ-ММК) и ацетоновых растворов соответствующего реагента-красителя (в среднем $1,15 \cdot 10^5$ и $0,77 \cdot 10^5$, соответственно). Это обстоятельство подтверждает объективность данных, полученных методом изомольных серий. Одновременно оно свидетельствует и о практически количественном выделении ОК-ММК соединений, что было установлено также путем анализа осадков исследуемых соединений на содержание арсенат-иона. С этой целью полученные при оптимальных

условиях осадки ОК-ММК соединений растворяли в 0,5 мл конц. HNO_3 и после нейтрализации раствором КОН в полученных растворах определяли арсенат-ион в виде соединения КФ-ММК [3] и соединений ММК с МЗ и БЗ.

Таким образом, в отличие от аналогичной системы с КФ [3], в которой изменение внешнесферного состава ОК-ММК соединения наблюдалось при изменении как кислотности, так и концентрации самого арсенат-иона, в рассматриваемых системах изменение внешнесферного состава ОК-ММК соединений происходит лишь в зависимости от природы осаждающего ММК реагента-красителя.

Для выяснения внутрисферного состава исследуемых соединений был проведен анализ осадков ОК-ММК на содержание молибдена.

Осадок ОК-ММК соединения, полученный при оптимальных условиях и содержащий $1 \cdot 10^{-7}$ г-ион As (V), после отделения центрифугированием в той же пробирке растворяли в 2,5 мл конц. H_2SO_4 ($d=1,83$) и проводили определение молибдена роданидным методом [9]. Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией бутилацетатом. Одновременно проводили «холостой» опыт. ОП «холостых» опытов не превышала 0,025. Полученные результаты приведены в табл. 2. Одновременно проводился анализ осадков КФ-ММК соединений, условия выделения которых описаны ранее [3].

Таблица 2

Результаты анализа осадков ОК-ММК соединений

ОК	pH	As (V), г-ион $\cdot 10^7$	Mo (VI), г-ион $\cdot 10^7$	ОК : *As (V) : Mo (VI)
БЗ	1,3	$0,99 \pm 0,01$	$9,9 \pm 0,1$	3,0 : 0,99 : 9,9
МЗ	1,1	$1,50 \pm 0,01$	$10,2 \pm 0,1$	5,0 : 1,0 : 10,2
КФ	0,3	$0,98 \pm 0,01$	$12,0 \pm 0,15$	3,0 : 0,98 : 12,0
КФ	0,9	$1,00 \pm 0,01$	$12,2 \pm 0,15$	5,0 : 1,0 : 12,2
КФ	1,45	$1,00 \pm 0,02$	$12,1 \pm 0,2$	7,0 : 1,0 : 12,1

* Соотношение ОК : As (V) дается по данным изомольных серий и по отношению $z_{\text{ОК-ММК}}/z_{\text{ОК}}$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае использования МЗ и БЗ в качестве осаждающих ММК реагентов в системе образуются и выделяются молибденоарсенаты ненасыщенного 10-го ряда. Применение КФ приводит к стабилизации и выделению насыщенных 12-молибденоарсенатов. Достоинно внимания то обстоятельство, что последние являются 3, 5 и 7 замещенными по внешнесферному составу [3], несмотря на то, что 12-молибденомышьяковая гетерополиоксидная представляется лишь трехосновой [10].

Химико-аналитические характеристики $(\text{МЗ})_5\text{ММК}$ соединения. $(\text{МЗ})_5\text{ММК}$ соединение, ацетоновые растворы которого интенсивно окрашены ($\epsilon=3,9 \cdot 10^5$), использовано при разработке высокочувствительного

фотометрического метода определения арсенат-иона. Оптическая плотность его ацетоновых растворов, полученных при $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ рН 0,7—1,1, $[\text{МЗ}] = 2,74 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и различных количества арсенат-иона, подчиняется закону Бера до концентрации 1,700 мкг As/мл (конечный объем 10 мл). Предел обнаружения мышьяка (C_{min}), определенный на основании десяти параллельно поставленных «холостых» опытов по 3S-критерию, составляет 0,0075 мкг As (V)/мл (конечный объем 10 мл). Относительное стандартное отклонение определения арсенат-иона (S_r) было рассчитано в широком интервале концентрации последнего на основании десяти параллельно поставленных опытов. Результаты в виде графика приведены на рис. 4 и показывают, что нижним пределом ($C_{\text{н}}$) определения мышьяка можно считать 0,0187 мкг As/мл, при котором $S_r = 0,225$.

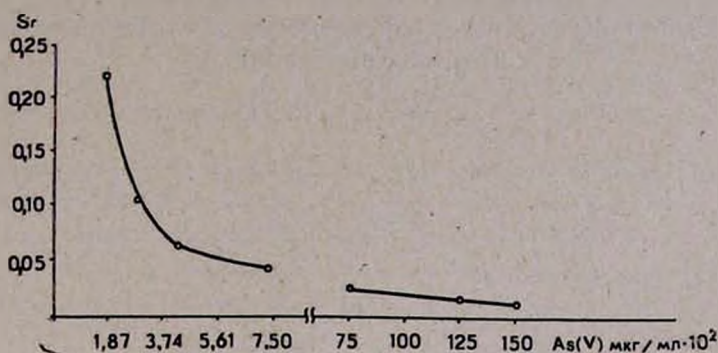


Рис. 4. Зависимость S_r определения мышьяка от его концентрации.

В табл. 3 приведены соотношения концентраций (в молях) элементов, не мешающих определению $1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ концентрации арсенат-иона. Любые количества фосфат-иона приводят к завышенным результатам.

Таблица 3
Избирательность реакции МЗ с ММК

Ион элемента	Э : As	Ион элемента	Э : As
Li	15000	Tl (III)	2
Na	120000	Ge	100
K	120000	Cr (III)	50
Mg	20000	Te (IV)	16
Ca	100	Co	12000
Sr	60000	Ni	24000
Ba	15000	Cu (II)	30000
B	1000	Hg (II)	15
Fe (III)	2800	Pd (II)	160
Al	150000	Zn	84000
Ga	100	Si (IV)	150
In	20		

Методика определения. К предварительно нейтрализованному исследуемому раствору, содержащему 0,187—17,00 $\mu\text{г}$ As (V) и находящемуся в конической центрифужной пробирке, добавляют 0,2 мл 0,12 М Na_2MoO_4 , 1,1—1,5 мл 2 н HNO_3 , 1 мл 0,1% раствора МЗ и доводят объем водой до 10 мл. Раствор размешивают до заметного образования твердофазного (МЗ)₅ММК соединения, отделяют последнее 1—2-минутным центрифугированием (лабораторная центрифуга ЦЛК-1, 3000 об/мин). Раствор декантируют и измеряют равновесный рН (рН должен быть в интервале 0,7—1,1). Осадок в той же пробирке растворяют в 10 мл ацетона и фотометрируют полученный раствор при 620 нм. Количество мышьяка определяют по предварительно снятому градуировочному графику или же методом добавок.

**ՏՐԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ԶԵՏ
ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՐՍԵՆԱԿԱՆ ԶԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹՔՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ձ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱԽԱՏԱՆ և Լ. Դ. ՄՈՒՇԵԴՅԱՆ

Ուսումնասիրվել և հաստատվել են հիմնային ներկանյութեր՝ շողակնեկանաչի (ՇԿ), դահանակականաչի (ԴԿ) և բյուրեղային մանիշկագույնի (ԲՄ) հետ մոլիբդենաարսենական թթվի (ՄԱԹ) առաջացրած ջրում դժվարալուծ միացությունների քանակական անջատման պայմանները (թթվություն, մոլիբդատ-, արսենատ-իոնների և հիմնային ներկանյութերի կոնցենտրացիաներ)։

Հաստատվել է, որ ՇԿ և ԴԿ ներկանյութերի կիրառման դեպքում քննարկվող համակարգերում անջատվում են (ՇԿ)₃ ՄԱԹ և (ԴԿ)₅ ՄԱԹ դժվարալուծ իոնական ասոցիատները, անկախ նրանց անջատման օպտիմալ կոնցենտրացիոն պայմաններից, Ցույց է տրվել, որ այդ միացությունները իրենցից ներկայացնում են չհագեցած 10-մոլիբդենաարսենական թթվի ածանցյալներ, ԲՄ—ՄԱԹ համակարգում անջատվում են 12-մոլիբդենաարսենատներ, որոնք կախված նստեցման կոնցենտրացիոն պայմաններից 3, 5 և 7 տեղակալված աղեր են ըստ ներկանյութի (ԴԿ)₅ ՄԱԹ միացության կիրառմամբ մշակվել է արսենի (V) ֆոտոմետրիկ որոշման զգայուն մեթոդ։

**THE INTERACTION OF MOLYBDENOARSENIC
HETEROPOLYACID WITH TRIPHENYLMETHANE DYES**

Z. A. KARAPETIAN, F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN
and L. G. MUSHEGIAN

The formation and separation of solid-phase compounds of molybdenoarsenic heteropolyacid (MAA) with triphenylmethane basic dyes such as: brilliant green (Bgr) and malachite green (Mgr). The stability of molybdenoarsenates of varying composition has been established, depending on the nature of the basic dye used. A sensitive photometric method has been elaborated for determining As(V) in the form of the compound (Mgr)₅ MAA.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. К. Бабко, Э. И. Чалая, В. Ф. Митченко, Зав. лаб., 32, 270 (1966).
2. А. К. Бабко, Е. М. Ивашикович, ЖАХ, 27, 120 (1972).
3. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, ЖНХ, 23, 3026 (1978).
4. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Э. А. Карапетян, ДАН Арм. ССР, 63, 168 (1976).
5. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 30, 25 (1977).
6. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 31, 152 (1978).
7. M. Gean, Chim. anal., 37, 125, 163 (1955).
8. C. Wadelln, M. G. Mellen, Analyst., 77, 708 (1962).
9. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).
10. Л. П. Казинский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Усп. хим., 43, 1137 (1974).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.315.2+546.13.121

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА НА СРАВНИТЕЛЬНУЮ
 РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ДИЕНОВЫХ
 УГЛЕВОДОРОДОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ
 ХЛОРИРОВАНИИ

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

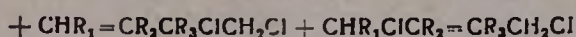
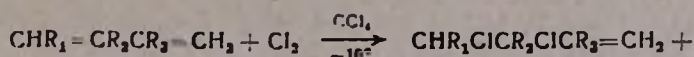
Поступило 12 XI 1979

Изучено хлорирование изопрена, 1- и 2-хлор-1,3-бутадиенов, 2,3-дихлор-1,3-бутадиена в среде четыреххлористого углерода при -10° . Исследовано влияние функциональных заместителей 1,3-диенов и каталитических добавок диметилформамида на выходы целевых продуктов. Методом конкурирующих реакций выведен ряд реакционной способности изученных диенов.

Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Показано [1], что низкотемпературное хлорирование 1,3-бутадиена протекает параллельно по радикальному и ионному механизмам, причем радикальное хлорирование приводит преимущественно к образованию продукта 1,4-присоединения, а ионное—1,2-присоединения. С этими данными согласуются результаты нашей работы [2] по изучению влияния различных добавок на указанный процесс. При переходе к другим 1,3-диенам (изопрен, 2-хлор-1,3-бутадиен, 2,3-дихлор-1,3-бутадиен) установлено [3—5], что применение каталитических добавок диметилформамида (ДМФА) позволяет повысить долю 1,2-и 3,4-присоединений и выход конечных продуктов. Однако эти работы осуществлены в разных экспериментальных условиях (температура и продолжительность взаимодействия, молярные соотношения реагентов), что затрудняет анализ сравнительной реакционной способности изученных 1,3-диенов.

С целью решения этой задачи в настоящей работе изучено хлорирование изопрена, 1- и 2-хлор-1,3-бутадиенов, 2,3-дихлор-1,3-бутадиена в среде четыреххлористого углерода (ЧХУ) при -10° и полученные данные сравнены с данными [2]. Исследовано также влияние каталитических (2 вес. %) добавок ДМФА на процесс.



I. $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$; II. $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{CH}_3$; III. $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{Cl}$;

IV. $\text{R}_1=\text{Cl}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{H}$; V. $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{Cl}$.

Таблица

Хлорирование 1,3-диенов в ЧХУ при -16°

1,3-Диен	Добавка ДМФА, %	Выход продуктов реакции по диену, %					
		продукт 1,2-при- соедине- ния	продукт 3,4-при- соедине- ния	сумма продуктов 1,2- и 3,4- присоедине- ния	продукт 1,4-при- соедине- ния	замещен- ные хлор- продукты	высшие хлорпро- дукты
I*	—		38	38	49	2	11
	2		50	50	46	1	3
II	—	7	3	10	42	41	7
	2	7	5	12	35	41	12
III	—	4	3	7	67	8	18
	2	18	15	33	59	2	6
IV	—	5	41	46	36	—	18
	2	6	60	66	32	—	2
V	—	—	—	—	89	—	11
	2	—	37	37	63	—	—

* Данные [2].

Из данных таблицы следует, что для всех изученных 1,3-диенов приращение каталитических добавок ДМФА увеличивает долю 1,2- и 3,4-присоединения, причем каталитическому действию ДМФА в большей степени подвергаются хлорсодержащие 1,3-диены. Так, в случае V в отсутствие добавок образования продукта 1,2-присоединения вообще не наблюдается, а в присутствии катализатора его выход составляет 37%. Учитывая данные [3—5] о том, что катализируемое ДМФА низкотемпературное хлорирование преимущественно протекает по ионному механизму, можно предположить, что хлорсодержащие диены обладают большей полярностью по сравнению с бутадиеном и изопреном и поэтому в большей степени подвергаются каталитическому влиянию ДМФА.

Следует отметить, что в случае изопрена картина осложняется параллельным протеканием (41%) заместительного хлорирования метильной группы [6]. Это приводит к уменьшению каталитического влияния ДМФА на изучаемый процесс.

Кроме того, немаловажное значение имеют и стерические факторы. Так, при хлорировании диенов с заместителями у второго углеродного атома (II, III, V) преобладает продукт 1,4-присоединения, в то время как в случае I и IV [7] — 1,2-или 3,4-присоединения.

Методом конкурирующих реакций найдены ряды уменьшения реакционной способности изученных 1,3-диенов, а также бутадиена в жидкофазном хлорировании без каталитических добавок и в присутствии ДМФА (ход реакции контролировали ГЖХ по образованию продуктов реакции).

	I	II	III	IV	V
Без добавки ДМФА	5,0	1,9	1,0	1,0	0
С добавкой ДМФА	9,0	2,6	1,0	1,0	0

Из приведенных данных видно, что добавка в реакционную смесь ДМФА приводит лишь к увеличению разницы между крайними членами этих рядов.

Экспериментальная часть

Хлорирование 1,3-диенов (эквимольное соотношение реагентов) проводили по методике [2].

При определении реакционной способности изученных диенов методом конкурирующих реакций в качестве эталона служил 2-хлор-1,3-бутадиен. В круглодонной колбе при -10° в 30 мл ЧХУ растворяли 0,2 моля 2-хлор-1,3-бутадиена, 0,2 моля испытуемого диена и при перемешивании в течение 10 мин. подавали 0,01 моля хлора. Анализ и идентификацию продуктов реакции проводили по данным ГЖХ [2].

ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԱՄՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ՈՐՈՇ ԴԻՆԵԱՅԻՆ ԱՇԽԱՋՐԱՍԻՆՆԵՐԻ ՀԱՐԱՔԵՐԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ, Ա. Ծ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ,
Տ. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ Լ. Դ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է իզոպրենի, 1- և 2-քլոր-1,3-բուտադիենների, 2,3-դի-քլոր-1,3-բուտադիենի քլորացումը ածխածնի տետրաքլորիդի միջավայրում -10° -ում: Քննարկվել է 1,3-դիենների ֆունկցիոնալ տեղակալիչների և դիմեթիլֆորմամիդի կատալիտիկ հավելույթների ազդեցությունը նյութառաքային արդասիրների ելքերի վրա:

Մրցակցող ռեակցիաների մեթոդով հայտնաբերվել է ուսումնասիրված դիենների հարաբերական ռեակցիոնունակության փոփոխման շարքը:

THE EFFECT OF DIMETHYLFORMAMIDE OF THE COMPARATIVE REACTIVITY OF SOME DIENE HYDROCARBONS IN LOW-TEMPERATURE CHLORINATION

L. A. KHACHATRIAN, S. K. AKOPIAN, A. Ts. MALKHASSIAN,
T. M. MIRAKIAN and O. T. MARTIROSSIAN

The chlorination of isoprene, 1-chloro, 2-chloro-1,3-butadienes, and 2,3-dichloro-1,3-butadiene in a carbon tetrachloride medium at -10° has

been studied. The effects of functional substituents in 1,3-dienes and the catalytic additions of dimethylformamide on the yields of the final products have been investigated.

A comparative reactivity change series of the dienes under investigation was displayed by a competitive reaction method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. L. Poutsma, J. Org. Chem., 31, 4167 (1966).
2. Л. И. Хачатрян, С. К., Акопян, А. П. Малхасян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 797 (1979).
3. С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 395 (1977).
4. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, В. Дж. Тоноян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 734 (1977).
5. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 890 (1979).
6. М. Д. Львов, ЖРФХО, 15, 129 (1883).
7. Фр. пат. № 2148586 (1973).

ХЛОРИРОВАНИЕ ИЗОПРЕНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

С. К. АКОПЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

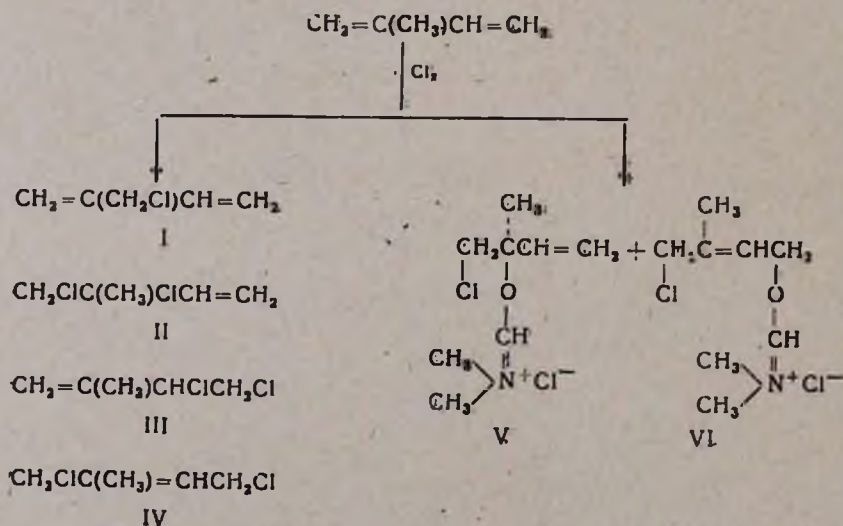
Поступило 12 XI 1979

Изучено хлорирование изопрена в диметилформамиде при $-55 \div +15^\circ$. Показано, что наряду с аддитивным и заместительным хлорированием имеет место сопряженное присоединение хлора с участием растворителя.

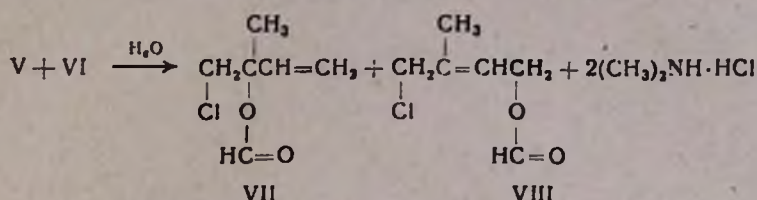
Табл. 2, библи. ссылок 7.

Ранее нами было показано, что при хлорировании 1,3-диенов в диметилформамиде (ДМФА) наряду с аддитивным хлорированием имеет место реакция сопряженного присоединения с участием растворителя [1, 2].

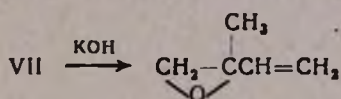
В продолжение этих исследований изучено хлорирование изопрена в ДМФА при $-55 \div +15^\circ$. Показано, что в этом случае, наряду с продуктами аддитивного и заместительного хлорирования I—IV (табл. 1) [3], получают и продукты сопряженного хлорирования изопрена—соли N,N-диметил-3-(4-хлор-3-метил-1-бутеноксиметилен)иммония (V) и N,N-диметил-1-(4-хлор-3-метил-2-бутеноксиметилен)иммония (VI).



Установлено, что со снижением температуры реакции выход смеси V и VI увеличивается, максимальный выход 26,4% достигается при $-55 \div -50^\circ$ и мольном соотношении хлор:изопрен:ДМФА=1:1:4 (табл. 1). Строение V и VI доказано по продуктам их гидролиза и термического расщепления. Так, при взаимодействии с водой V и VI количественно переходят соответственно в 3-формокси-3-метил-4-хлор-1-бутен (VII) и 4-формокси-2-метил-1-хлор-2-бутен (VIII).



Структура VII доказана переводом в окись изопрена действием едкого кали (92%).



Исследования показали, что VI уже при $-18 \div -15^\circ$ разлагается с образованием IV и ДМФА. Термическое разложение V протекает при $-7 \div -5^\circ$, приводя к смеси I и IV в мольном соотношении 1:1, т. е. при этом образуется также продукт реакции Львова [4].

Таблица 1

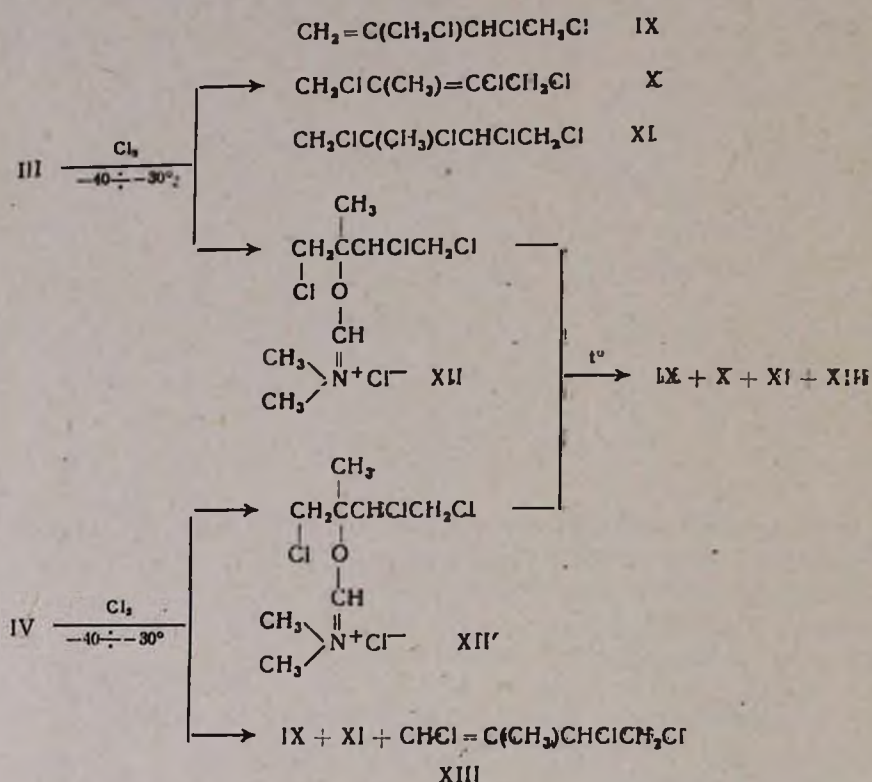
Хлорирование изопрена в ДМФА при мольном соотношении
хлор:изопрен:ДМФА, 1:1:4

Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Выход I, %	Выход смеси II, III, IV, %	Мольное соотношение II, III, IV	Выход V, %	Выход VI, %	Выход трихлор- пентенов, %	Выход 1,2,3,4-тет- рахлор-2- метилбу- тана, %
$-55 \div -50$	6	31	2,8:1:4,7	12	14	12	10
$-25 \div -20$	6	40	9,3:1:29,4	10	5	14	11
$-15 \div -10$	6	43	9,8:1:37	9	—	20	12
$-5 \div 0$	9	50	4,9:1:23	5	—	11	16
$-5 \div 0^*$	10	52	9,5:1:47	—	—	12	14
$+8 \div +15$	5	43	7,3:1:34,6	—	—	12	13

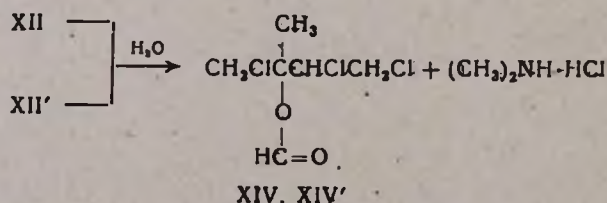
* После реакции при $-5 \div 0^\circ$ смесь выдерживали в течение 4 час.

По аналогии следовало ожидать образования продуктов реакции Львова и из иммониевых солей, полученных при хлорировании III и IV в ДМФА. Данные по хлорированию III и IV приведены в табл. 2, из которых видно, что III и IV при хлорировании, наряду с известными продук-

тами хлорирования IX, X, XI, XII [5], образуют продукты сопряженного присоединения, термическое разложение которых приводит в основном к продуктам реакции Львова. Однако количественное соотношение этих продуктов при переходе от III к IV резко меняется.



На основании полученных данных можно предположить, что иммониевые соли XII и XII' являются стереоизомерами и образуются при хлорировании как III, так и IV. В случае правильности такого предположения гидролиз смеси XII и XII' должен привести к смеси стереоизомеров 1,3,4-трихлор-2-метил-2-формоксибутанов (XIV, XIV'). И действительно, гидролиз XII, XII' приводит к одинаковым смесям двух стереоизомеров в разных соотношениях.



Изучено также хлорирование II в ДМФА при $-40 \div -30^\circ$. Показано, что хлорирование II протекает труднее, чем III и IV, и приводит к образованию XI в виде двух модификаций и N,N-диметил-2-(1,3,4-трихлор-2-

метилбутеноксиметилен)иммония (XV), термическое расщепление которого приводит к смеси XI, а гидролиз—к XVI.

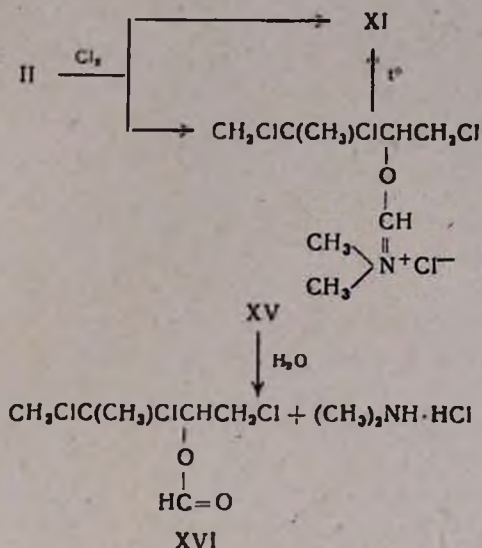


Таблица 2
Хлорирование II, III, IV в ДМФА при $-40 \div -30^\circ$

Хлорируемое вещество	Продукты хлорирования		Термическое расщепление продуктов сопряженного хлорирования		
	состав	выход, %	состав	содержание в смеси, %	температура расщепления, $^\circ\text{C}$
II	XI	32	XI	100	160—163
	XV	36	—	—	
	IX	13	IX	21	
	X	1	X	42	
III	XI	37	XI	19	155—160
	—	—	XIII	18	
	XII	32	—	—	
	IX	6	IX	22	
IV	—	—	X	2	150
	XI	27	XI	9	
	XIII	18	XIII	57	
	XII	36	—	—	

Разложение проводили в ампуле в течение 15—20 мин.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на приборе «Цвет-102» с детектором по теплопроводности, газ-носитель—гелий, скорость 60—65 мл/мин, $l=3000$ мм,

$d=3$ мм. Насадки: 4% апиезона и 4% карбовакса 20М на целите 545. ИК-спектры сняты на приборе «Хильгер».

Хлорирование изопрена в ДМФА. Через раствор 23 г (0,34 моля) изопрена в 100 г (1,35 моля) ДМФА при $-55 \div -50^\circ$ пропускали 24 г (0,34 моля) сухого хлора со скоростью 12,5 л/час. После этого реакционную смесь при перемешивании разбавляли охлажденным до -40° сухим эфиром до полного высаждения V и VI. Наряду с V и VI высаживались также гидрохлориды ДМФА [6] (хлористый водород образуется при получении I). Для определения выходов V и VI последние отделяли и подвергали гидролизу, переводя количественно в их формоксипроизводные следующим образом. Смесь солей растворяли в 36,5 г (0,5 моля) ДМФА, охлажденного до -40° и содержащего 4—5 г воды, затем при перемешивании доводили температуру смеси до комнатной и сливали в воду. Образовавшийся органический слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl_2 . После отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 10,0 г (26,4%) смеси VII и VIII в соотношении 1:1,1, кипящей при $61-91^\circ/20$ мм. Многократной перегонкой на колонке длиной 1200 мм и диаметром 20 мм выделили: VII с т. кип. $61-62^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 1,335. Найдено %: C 47,95; H 6,38; Cl 23,12. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: C 48,48; H 6,06; Cl 23,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O), 1180 (H—CO—OR); VIII с т. кип. $89-91^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,4750, d_4^{20} 1,1727. Найдено %: C 48,59; H 5,91; Cl 23,08. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: C 48,48; H 6,06; Cl 23,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O), 1180 (H—CO—OR).

Эфирный раствор, полученный после высаждения V и VI, дважды промывали водой, сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 2,1 г (6,0%) 2-хлорметилбутадиена-1,3 (I) с т. кип. $60-65^\circ/100$ мм [3], 14,4 г (30,6%) смеси 3,4-дихлор-3-метил-1-бутена (II), 3,4-дихлор-2-метил-1-бутена, 1,4-дихлор-2-метил-2-бутена (IV) в соотношении 2,8:1:4,7, соответственно, кипящей при $50-93^\circ/50$ мм [3], 3,4 г (11,6%) смеси трихлоридов (IX, X, XII), кипящей при $65-85^\circ/10$ мм [5], и 3,0 г (10,0%) смеси трех изомеров (ГЖХ) 1,2,3,4-тетрахлор-2-метилбутана, кипящей при $95-105^\circ/10$ мм [3]. Изучить в отдельности эти изомеры не удалось из-за трудности их разделения.

Получение окиси изопрена. К раствору 16,8 г (0,3 моля) КОН в 70 мл воды в течение 15—20 мин. при $35-40^\circ$ и перемешивании прикладывали 19,3 г (0,13 моля) VII. Органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, объединенные экстракты сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 10 г (92,0%) 3,4-эпоксиз-3-метил-1-бутена с т. кип. $76-77^\circ/680$ мм, n_D^{20} 1,4200, d_4^{20} 0,8592 [7].

Термическое разложение V и VI. а) 33 г (0,155 моля) V выдерживали при $-5 \div 0^\circ$ в течение $4 \div 5$ час., затем смесь разбавляли водой и продукты выделяли аналогично VII и VIII. Получено 7,5 г (47%) I с т. кип. $60-65^\circ/100$ мм и 10,1 г (46,5) IV с т. кип. $65-73^\circ/15$ мм. б) 29 г (0,137 моля) смеси V и VI в соотношении 1:1,2 разлагали аналогично предыдущему. Получено 4,1 г (29,1%) I и 11,5 г (61,5%) IV.

Хлорирование II, III, IV в ДМФА. а) 14 г (0,1 моля) II аналогично изопрену хлорировали при $-30 \div -40^\circ$. Получено 6,8 г (32,5%) XI с т. кип. $95-105^\circ/10$ мм и 10,8 г (36,3%) XV, XV растворяли в воде и продукт гидролиза выделяли аналогично VII и VIII. Получено 7,9 г (98,5%) 1,2,4-трихлор-2-метил-3-формоксибутана (XVI) с т. кип. $88-89^\circ/2$ мм. n_D^{20} 1,4940, d_4^{20} 1,4459. Найдено %: С 33,35; Н 3,92; Cl 47,90. $C_6H_9O_2Cl_3$. Вычислено %: С 32,80; Н 4,10; Cl 48,51. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O), 1180 (H—CO—OR). б) Из 14 г (0,1 моля) IV, 7,1 г (0,1 моля) хлора в 29,2 г (0,4 моля) ДМФА получено 4,3 г (14,2%) смеси 1,3,4-трихлор-2-метил-1-бутена (XIII) и 3,4-дихлор-2-хлорметил-1-бутена (IX) в мольном соотношении 3:1, кипящей при $63-80^\circ/10$ мм [5], 5,6 г (27%) XI и 7,9 г (36,0%—выход по IV) смеси изомерных XIV и XIV' с т. кип. $100-102^\circ/5$ мм, n_D^{20} 1,4900, d_4^{20} 1,4310. Найдено %: С 32,35; Н 4,8; Cl 48,10. $C_6H_9O_2Cl_3$. Вычислено %: С 32,80; Н 4,10; Cl 48,51. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1700 (C=O), 1180 (H—CO—OR). Результаты хлорирования III и термического разложения XII, XII' и XV приведены в табл. 2.

ԻԶՈՊՐԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

Ծ. Կ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱԿՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է իզոպրենի բլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում $-55 \div +15^\circ$, Ցույց է տրվել, որ ադիտիվ և տեղակալման բլորացման հետ տեղի է ունենում նաև լուծիչի մասնակցությամբ զուգորդված արգասիքների առաջացում:

CHLORINATION OF ISOPRENE IN DIMETHYLFORMAMIDE

S. K. AKOPIAN, S. M. MIRAKIAN and G. T. MARTIROSIAN

The chlorination of isoprene in dimethylformamide at $-55^\circ + +15^\circ$ has been studied. It has been shown that along with additive and substitutive chlorination a conjugative addition of chlorine takes place with the participation of the solvent in it.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 395 (1977).
2. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, В. Дж. Токоян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 734 (1977).
3. E. G. E. Hawkins, M. D. Philpot, J. Chem. Soc., 1962, 3204.
4. М. Д. Львов, ЖРФХО, 15, 129 (1883); М. Д. Львов, ЖРФХО, 16, 462, 469 (1884); 17, 300 (1885).
5. Э. Е. Капелян, Э. М. Айвазян, Г. Г. Мкрян, Н. Ц. Татевосян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 31, 660 (1978).
6. C. R. Redpath, J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc., 58, 462 (1962).
7. А. А. Петров, ЖОХ, 9, 481 (1943).

СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА β -(2,2-ДИМЕТИЛТЕТРАГИДРО- ТИОПИРАН-4)- β -ОКСОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. С. ВАРТАНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН и С. А. ВАРТАНЯН

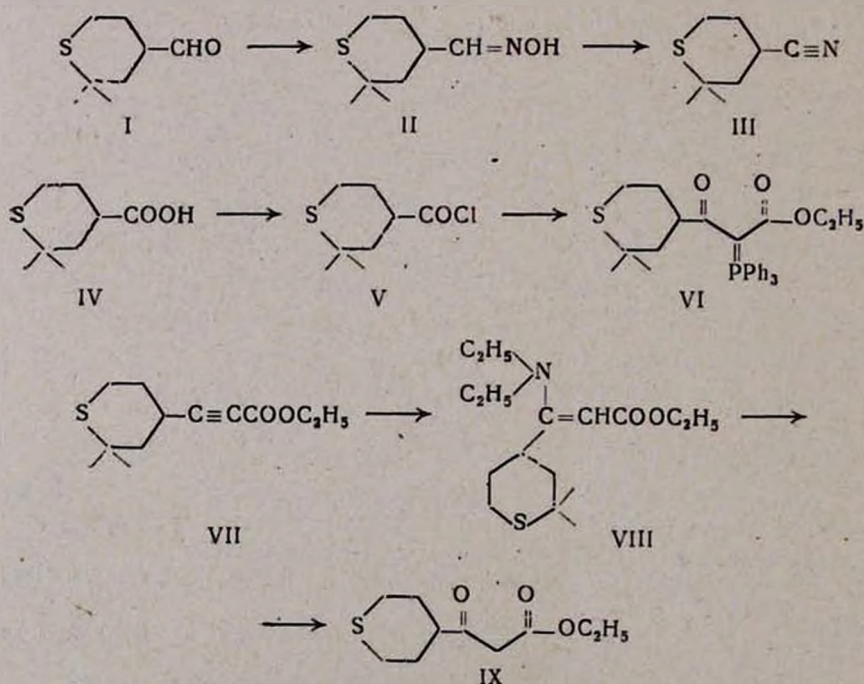
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мпджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VI 1979

Предложен метод синтеза нового β -кетозэфира—этилового эфира (2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)- β -оксопропионовой кислоты.

Библ. ссылок 4.

Недавно нами был предложен ряд методов синтеза эфиров β -(2,2-диметилтетрагидропиран-4)- β -оксопропионовой кислоты [1—3], в настоящем сообщении—синтез этилового эфира β -(2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)- β -оксопропионовой кислоты по следующей схеме:



В качестве исходного соединения был выбран 2,2-диметил-4-формилтетрагидротиопиран (I) [4]. Превращением его в оксим и дальнейшей дегидратацией был получен нитрил III, который был гидролизован в кислоту IV и переведен далее в хлорангидрид V. Ацилированием карбэтоксиметилентрифенилфосфорана хлорангидридом 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-карбоновой кислоты V был получен илид VI.

Пиролиз последнего привел к образованию этилового эфира (2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)пропионовой кислоты VII, которая была гидратирована в искомый β -кетозфир IX превращением в енамин VII с последующим гидролизом.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе «Хром-4» на стеклянных набивных колонках с использованием в качестве жидкой фазы силикона ХЕ-60 на хроматоне N-AW, силанизированном ГМДС. ИК спектры регистрировались на приборе UR-20.

Оксим 2,2-диметил-4-формилтетрагидротиопирана (II). К перемешиваемой смеси 9 г (0,062 моль) I и 4,3 г (0,062 моля) гидрохлорида гидроксилamina при 0° добавляют 3,6 г (0,065 моля) гидроокиси калия в 12 мл воды. По окончании охлаждающую баню убирают и перемешивание продолжают при комнатной температуре 5—6 час. Экстрагируют бензолом и водный слой высаливают поташом. Экстракт высушивают над сульфатом магния, растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,5 г (60%) продукта с т. кип. 115—6°/3 мм, n_D^{20} 1,5058, d_4^{20} 1,0701. Найдено %: С 55,81; Н 8,54; N 8,15; S 18,73. $C_8H_{15}NSO$. Вычислено %: С 55,45; Н 8,73; N 8,08; S 18,51. ИК спектр, cm^{-1} : 1650 (C=N); 3340 (OH).

2,2-Диметил-4-цианотетрагидротиопиран (III). Смесь 4,8 г (0,028 моля) II, 24 мл уксусного ангидрида и 0,05 г ацетата натрия кипятят с обратным холодильником 3 часа, охлаждают и медленно добавляют 120 мл воды. Экстрагируют эфиром, высушивают над сульфатом магния. Растворитель и уксусную кислоту отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,4 г (56%) продукта с т. кип. 91—2°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4905, d_4^{20} 1,0362, который при длительном стоянии кристаллизуется с т. пл. 88—89°. Найдено %: С 62,01; Н 8,32; N 8,27; S 20,70. $C_8H_{13}NS$. Вычислено %: С 61,89; Н 8,44; N 9,02; S 20,65. ИК спектр, cm^{-1} : 2250 (C $\equiv$ N).

2,2-Диметилтетрагидротиопиран-4-карбоновая кислота (IV). К кипящему раствору 10,8 г (0,07 моля) III в 25 мл этанола прикапывают 56 мл 20% спиртового раствора гидроокиси калия и кипятят 5 час. Этанол отгоняют, добавляют воду и раствор экстрагируют эфиром. Водный слой подкисляют 8—10% соляной кислотой и выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают водой, высушивают на воздухе, а затем в эксикаторе над хлористым кальцием. Перекристаллизовывают из гексана. Получают 10 г (82,6%) продукта с т. пл. 66—67°. Найдено %: С 55,21;

H 8,05; S 18,52. $C_8H_{14}O_2S$. Вычислено %: C 55,14; H 8,1; S 18,4. ИК спектр, cm^{-1} : 1700 ($C=O$).

Хлорангидрид 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-карбоновой кислоты (V). К охлажденному раствору 9 г (0,45 моля) IV в 30 мл бензола добавляют 12 г (0,1 моля) хлористого тионила в 10 мл бензола. Реакционную смесь кипятят 1,5 часа с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. Растворитель и избыток хлористого тионила отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 9 г (90%) продукта с т. кип. $80-81^\circ/1\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5148, d_4^{20} 1,1582. Найдено %: C 50,02; H 6,75; S 16,81; Cl 18,07. $C_8H_{13}OSCl$. Вычислено %: C 49,86; H 6,8; S 16,64; Cl 18,4. ИК спектр, cm^{-1} : 1800 ($C=O$).

2,2-Диметилтетрагидротиопиран-4-оилкарбэтоксиметилентрифенилфосфоран (VI). К растворенному в 150 мл бензола 25,2 г (0,072 моля) карбэтоксиметиленфосфорана при комнатной температуре добавляют 7 г (0,036 моля) V в равном объеме бензола. Смесь перемешивают 12 час., соль трифенилфосфония отфильтровывают и промывают бензолом. Фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в минимальном количестве этанола, добавляют воду до не исчезающего помутнения и оставляют до полного выделения кристаллов (10—12 час). Кристаллы отсасывают и высушивают в эксикаторе над хлористым кальцием. Получают 15 г (80%) продукта с т. пл. $158-159^\circ$. Найдено %: C 71,52; H 6,47; S 6,48; P 6,09. $C_{30}H_{33}O_3PS$. Вычислено %: C 71,40; H 6,59; S 6,35; P 6,14. ИК спектр, cm^{-1} : 1565 ($C=O$ кето.), 1665 ($C=O$ карбэтокси.).

Этиловый эфир (2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)пропионовой кислоты (VII). 14 г (0,028 моля) VI пиролизуют в колбе Клайзена при $1-2\text{ мм}$ и температуре бани 250° . Собирают фракцию, кипящую до $200^\circ/1-2\text{ мм}$. После повторной перегонки получают 4,7 г (74,1%) продукта с т. кип. $145-6^\circ/4\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5101, d_4^{20} 1,0545. Найдено %: C 63,77; H 8,23; S 14,64. $C_{12}H_{18}O_2S$. Вычислено %: C 63,68; H 8,02; S 14,17. ИК спектр, cm^{-1} : 2250 ($C\equiv C$); 1720 ($C=O$).

Этиловый эфир β -(диэтиламино)- β -(2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)акриловой кислоты (VIII). К 4 г (0,018 моля) VII в 40 мл абс. этанола добавляют 1,5 г (0,04 моля) диэтиламина и раствор кипятят 1 час с обратным холодильником. Этанол отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,6 г (66,8%) продукта с т. кип. $175-6^\circ/4\text{ мм}$, n_D^{20} 1,5222, d_4^{20} 1,0296. Найдено %: C 64,58; H 10,23; N 5,01; S 10,85. $C_{16}H_{22}O_2NS$. Вычислено %: C 64,17; H 9,76; N 4,68; S 10,71. ИК спектр, cm^{-1} : 1580 ($C=C$); 1750 ($C=O$).

Этиловый эфир β -(2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)- β -оксопропионовой кислоты (IX). 2 г (0,007 моля) VIII растворяют в небольшом количестве эфира и при перемешивании добавляют насыщенный раствор 0,9 г (0,1 моля) щавелевой кислоты в системе этанол—эфир, 1:10, содержащей 1—2 капли воды. Выделившуюся соль амина отфильтровывают, фильтрат уваривают наполовину, промывают водой и высушивают над сульфатом магния. Растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,2 г (70,6%) продукта с т. кип. $155-6^\circ/5\text{ мм}$, n_D^{20}

1,5055, d_{40}^{20} 1,1142. Найдено %: C 59,04; H 8,17; S 13,21. $C_{12}H_{20}O_3S$. Вычислено %: C 58,98; H 8,25; S 13,12. ИК спектр, cm^{-1} : 1720 (C=O кето.); 1750 (C=O карбэтокс.); 1660 (C=C енол.); 3400 (OH енол.).

β -(2,2-դիմեթիլտետրահիդրոթիոպիրան-4)- β -օքսոպրոպիոնատի էթիլ էսթերի սինթեզ

Ռ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ժ. Վ. ԴԱԶԱՐՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Նշանակվում է 2,2-դիմեթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոթիոպիրանից, առաջարկված է նոր β -կետոէսթերի՝ β -(2,2-դիմեթիլտետրահիդրոթիոպիրան-4)- β -օքսոպրոպիոնատի էթիլ էսթերի սինթեզը:

SYNTHESIS OF ETHYL β -(2,2-DIMETHYLTETRAHYDROTHIOPYRAN-4)- β -OXOPROPIONATE

R. S. VARTANIAN, Zh. V. KAZARIAN and S. A. VARTANIAN

A method for the preparation of ethyl β -(2,2-dimethyltetrahydrothiopyran-4)- β -oxopropionate from 2,2-dimethyl-4-formyltetrahydrothiopyran has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ր. Ս. Վարտանյան, Ջ. Վ. Կազարյան, Ս. Ա. Վարտանյան, ХГС, 3, 309 (1979).
2. Ր. Ս. Վարտանյան, Ջ. Վ. Կազարյան, Ս. Ա. Վարտանյան, ХГС, 4, 466 (1979).
3. Ր. Ս. Վարտանյան, Ջ. Վ. Կազարյան, Ս. Ա. Վարտանյան, Арм. хим. ж., 33, 163 (1980):
4. Ր. Ա. Կуроян, Н. С. Арутюнян, Ս. Ա. Минасян, Ս. Ա. Վարտանյան, Арм. хим. ж., 30, 516 (1977).

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЛИЦИДОЭФИРОВ И ГЛИЦИДОНИТРИЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОЕ КОЛЬЦО

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

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

Поступило 10 IX 1979

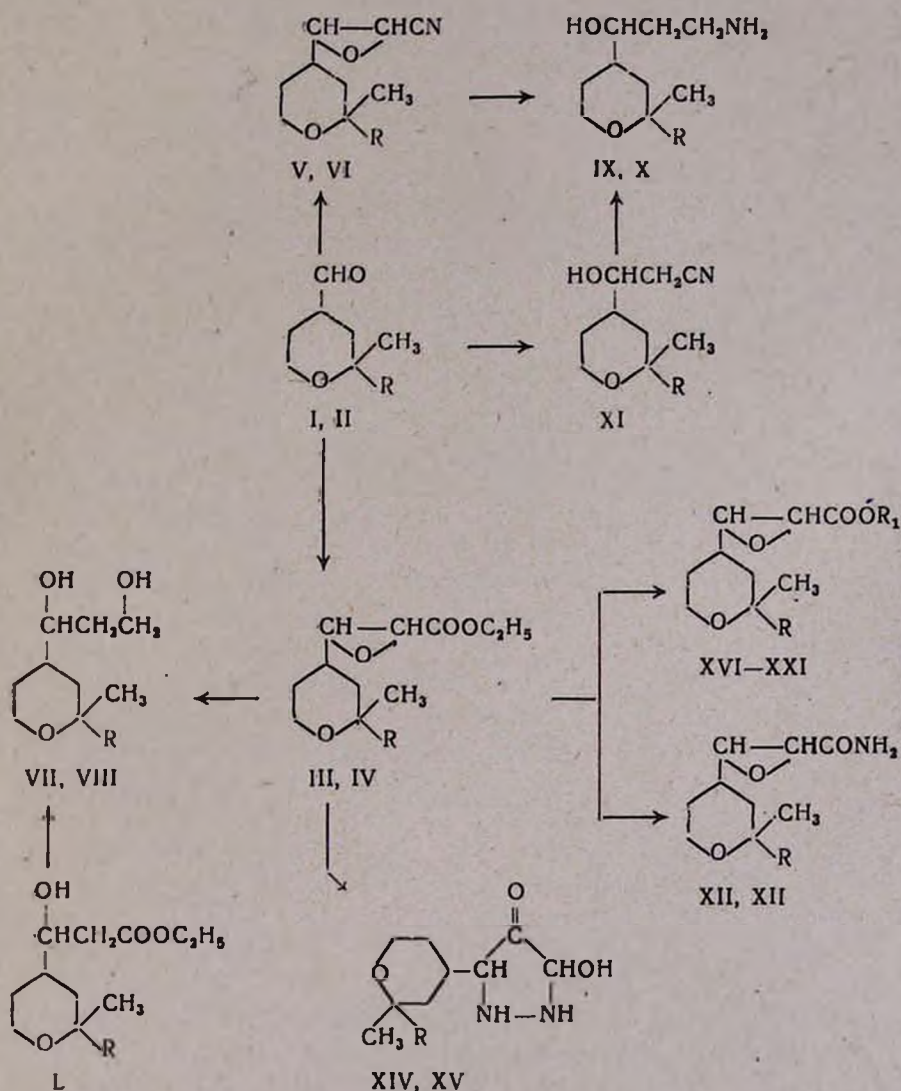
Конденсацией альдегидов I, II с хлоруксусным эфиром и хлорацетонитрилом получены глицидоэфиры и глицидонитрилы, соответственно, переходящие в условиях гидридного восстановления в 1,3-диолы и γ -аминоспирты тетрагидропиранового ряда. Реакция глицидоэфиров с амином при соотношении 1 : 1 приводит к получению глицидоамида, а с гидразингидратом — оксипиразолидона. При взаимодействии глицидоэфиров и глицидонитрилов с хлористым водородом оксирановое кольцо раскрывается у β -углеродного атома по отношению к карбонильной и нитрильной группам.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Ранее нами исследовано поведение O, S, N-содержащих гетероциклических спироциклических глицидных эфиров [1, 2] и нитрилов [3] в условиях гидридного восстановления и при взаимодействии с аминами, хлористым водородом и т. д. В настоящем сообщении приводятся данные изучения поведения неконденсированных глицидных эфиров и нитрилов с тетрагидропирановым кольцом.

Синтез глицидного эфира III осуществлен взаимодействием альдегида I с хлоруксусным эфиром по ранее разработанному нами методу [4]. Глицидонитрилы V, VI получены взаимодействием I, II с хлорацетонитрилом в присутствии алкоголята натрия по [3]. Установлено, что в данном случае наряду с глицидонитрилом образуются также некоторые количества соответствующих иминоэфиров (по данным ГЖХ, 5 : 1). Доказательством такого течения реакции является, в частности, наличие в ИК-спектре характерного поглощения нитрильной (2250 см^{-1}) и иминоэфирной (1680 см^{-1}) групп. При гидрировании глицидоэфиров III, IV и глицидонитрилов V, VI LiAlH_4 с высокими выходами получены диолы VII, VIII и аминокспирты IX, X, структура которых установлена встречным синтезом. Так, восстановление эфира β -окси- β -(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты LiAlH_4 дает тот же диол VII, получаемый также дезаминированием аминокспирта IX, который образуется при восстановлении β -оксинитрила XI LiAlH_4 . Реакция глици-

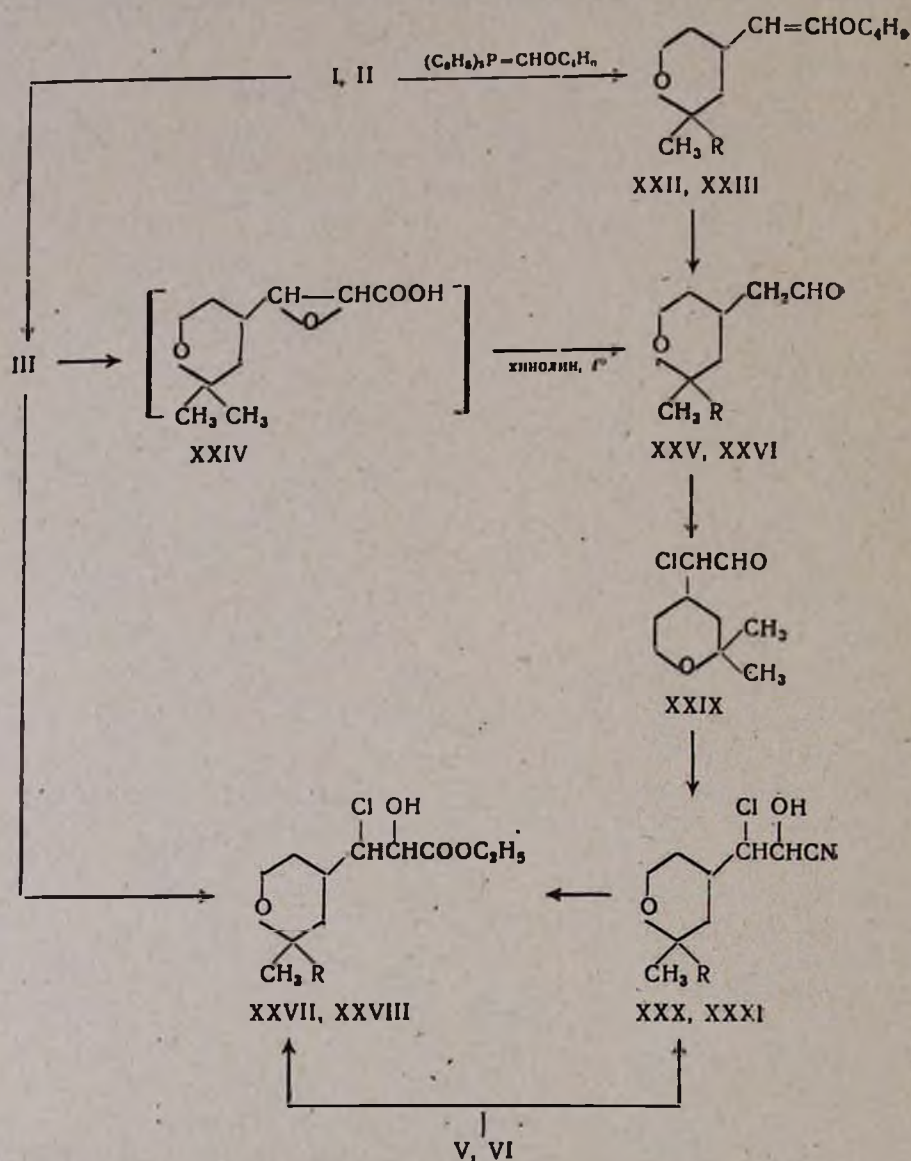
доэфиров с аммиаком при соотношении 1:1 приводит к амидам XII, XIII, а при реакции с гидразингидратом после замещения происходит внутримолекулярное взаимодействие гидразида с β -углеродным атомом оксиранового кольца с образованием оксипиразolidонов XIV и XV. Из глицидоэфиров III, IV получены также некоторые аминоэфиры XVI—XXI.



Установлено, что III, IV и V, VI с хлористым водородом образуют β -хлор- α -оксиэфиры XXVII, XXVIII и β -хлор- α -оксинитрилы XXX, XXXI.

Структура полученных веществ доказана встречным синтезом. Так, декарбоксилированием глицидной кислоты XXIV в жестких условиях получен альдегид XXV, синтезированный также из альдегидов I, II через соответствующие непредельные эфиры XXII, XXIII. Хлорированием аль-

дегида XXV получен α -хлоральдегид XXIX, циангидрин которого идентичен циангидрину XXX, полученному из V. Этерификация циангидринов XXX, XXXI, полученных взаимодействием V, VI с хлористым водородом в этиловом спирте, дает β -хлор- α -оксизэфиры XXVII, XXVIII.



Таким образом, при гидридном восстановлении глицидоэфиров и глицидонитрилов как спиро- [1, 3], так и неконденсированных O, S, N-содержащих гетероциклов во всех случаях сначала гидрируется карбоксильная группа, затем происходит раскрытие оксианового кольца со стороны образовавшейся гидроксильной группы. В остальных случаях, т. е. при взаимодействии с аммиаком, аминами, хлористым водородом,

гидразингидратом, глицидные эфиры и нитрилы ведут себя, как эфиры α, β -ненасыщенных кислот и их нитрилы.

Исследование биологических свойств показало, что некоторые из синтезированных соединений (XVI—XXI) обладают слабо выраженными коронарорасширяющим и противовоспалительным свойствами и не обладают анальгезирующим, психотропным, антибактериальным действием.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе UR-20, хроматографический анализ проведен по методу [5].

Этиловый эфир β -(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)глицидной кислоты (III). При охлаждении ледяной водой к 11,5 г (0,5 г-ат) мелкодробленного натрия в 150 мл толуола прикапывают смесь 71,1 г (0,5 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана (I) и 61,2 г (0,5 моля) этилового эфира монохлоруксусной кислоты с такой скоростью, чтобы температура не превышала 20°. Реакционную массу перемешивают еще 2 часа, добавляют 20 мл воды, отделяют органический слой, водный дважды экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат над сульфатом магния, отгоняют растворитель, остаток перегоняют в вакууме. Получают 86,5 г (75%) эфира глицидной кислоты III. Т. кип. 120—122°/2 мм, n_D^{20} 1,4620, d_4^{20} 1,0590. Найдено %: С 63,19; Н 8,90. $C_{12}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 63,13; Н 8,83.

β -(2,2-Диметил-4-тетрагидропиранил)глицидонитрил (V). К алкоголяту натрия, полученному из 50 мл абс. этанола и 2,3 г (0,1 г-ат) натрия, медленно добавляют смесь 14,2 г (0,1 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана и 7,5 г (0,1 моля) хлорацетонитрила, поддерживая температуру в пределах 20—25°. Перемешивание продолжают еще 4 часа, отгоняют спирт, оставшуюся массу растворяют в небольшом количестве воды, экстрагируют эфиром, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают смесь нитрила (V) и иминоэфира глицидной кислоты. Общий выход, рассчитанный на израсходованный 2,2-диметил-4-формилтетрагидропиран, составляет 40,2%. По ГЖХ анализу соотношение нитрил—иминоэфир равно 5 : 1. Т. кип. 112—116°/3 мм.

β -(2-Метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)глицидонитрил (VI). Аналогично из 31,2 г (0,2 моля) 2-метил-2-этил-4-формилтетрагидропирана, 4,8 г (0,2 г-ат) натрия и 100 мл этанола получают 19,8 г смеси глицидонитрила VI и иминоэфира глицидной кислоты в соотношении 5 : 1. Общий выход, рассчитанный на израсходованный 2-метил-2-этил-4-формилтетрагидропиран, 50,7%. Т. кип. 106—110°/1 мм.

β -Окси- β -(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионитрил (XI). К 7,8 г (0,12 моля) цинковой фольги добавляют 10—15 мл раствора, полученного из 14,2 г (0,1 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана, 8,3 г (0,11 моля) хлорацетонитрила, 20 мл абс. бензола и 5—7 мл сухо-

го эфира. Содержимое колбы нагревают до начала реакции, затем прикапывают остальную часть раствора с такой скоростью, чтобы жидкость слабо кипела. Кипячение продолжают еще 1,5 часа при 60—65°. Реакционную смесь гидролизуют 10% серной кислотой до кислой реакции, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,2 г (28,4%) оксинитрила XI. Т. кип. 136—139°/3 мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,0398. Найдено %: С 65,59; Н 9,38; N 7,70. $C_{10}H_{17}NO_2$. Вычислено %: С 65,54; Н 9,35; N 7,64.

1-Окси-1-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)-γ-аминопропан (IX).

а) К охлажденному в бане со льдом раствору 2 г (0,053 моля) алюмогидрида лития (АГЛ) в 40 мл сухого эфира по каплям прибавляют раствор 3,6 г (0,02 моля) глицидонитрила V в 10 мл сухого эфира. По окончании реакции при интенсивном перемешивании, продолжая охлаждение реакционной массы, последовательно прибавляют 1,8 мл воды, 1,3 мл 20% раствора едкого натра и 6,2 мл воды. Эфирный раствор сливают с осадка, последний несколько раз промывают эфиром, эфирные растворы объединяют и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,4 г (64,8%) аминоспирта IX. Т. кип. 135—138°/3 мм, n_D^{20} 1,4810. Найдено %: С 64,21; Н 11,23; N 7,55. $C_{10}H_{21}NO_2$. Вычислено %: С 64,13; Н 11,29; N 7,47. Оксалат, т. пл. 68°. Найдено %: N 4,98. $C_{12}H_{23}NO_6$. Вычислено %: N 5,05.

б) Аналогично из 3 г (0,016 моля) оксинитрила XI и 2 г (0,053 моля) алюмогидрида лития получают 2,5 г (83,3%) аминопропанола IX. Т. кип. 130—133°/2 мм, n_D^{20} 1,4800. Найдено %: С 64,02; Н 11,20; N 7,38. $C_{10}H_{21}NO_2$. Вычислено %: С 64,13; Н 11,29; N 7,47.

1-Окси-1-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)-γ-аминопропан (X).

Аналогично из 5 г (0,025 моля) глицидонитрила VI и 2,5 г (0,06 моля) АГЛ получают 4,7 г (92,1%) аминопропанола X. Т. кип. 152—154°/2 мм, n_D^{20} 1,4920. Найдено %: С 65,58; Н 11,60; N 6,98. $C_{11}H_{23}NO_2$. Вычислено %: С 65,63; Н 11,51; N 6,95. Оксалат, т. пл. 91°. Найдено %: N 4,87. $C_{13}H_{25}NO_6$. Вычислено %: N 4,80.

1-(2,2-Диметил-4-тетрагидропиранил)пропандиол-1,3 (VII). а) Аналогично из 1,3 г (0,034 моля) АГЛ и 5,5 г (0,024 моля) глицидоэфира III получают 3,2 г (71,5%) пропандиола VII. Т. кип. 148—150°/2 мм, n_D^{20} 1,4830. Найдено %: С 63,84; Н 10,81. $C_{10}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 63,79; Н 10,70.

б) Аналогично из 5,6 г (0,024 моля) этилового эфира β-окси-β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты и 0,8 г (0,02 моля) АГЛ получают 4,1 г (91,1%) диола VII. Т. кип. 150°/2 мм, n_D^{20} 1,4825. Найдено %: С 63,86; Н 11,18. $C_{10}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 63,79; Н 10,70.

в) К смеси 3,7 г (0,02 моля) аминопропанола IX, 1,3 мл уксусной кислоты и 14 мл воды при комнатной температуре и энергичном перемешивании медленно добавляют раствор, приготовленный из 1,6 г азотистокислого натрия и 7 мл воды, затем нагревают 30 мин. на водяной бане, охлаждают, нейтрализуют раствором соды, экстрагируют эфиром.

сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 1,4 г (38%) диола VII. Т. кип. 166—168°/4 мм, d_4^{20} 1,4835. Найдено %: С 63,67; Н 10,61. $C_{10}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 63,79; Н 10,70.

1-(2-Метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропандиол-1,3 (VIII). Аналогично получению VII (опыт б) из 3,7 г (0,024 моля) этилового эфира β -окси- β -(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропионовой кислоты и 0,8 г (0,02 моля) АГП получают 2,4 г (85%) диола VIII. Т. кип. 165°/2 мм, d_4^{20} 1,4870. Найдено %: С 63,80; Н 10,63. $C_{11}H_{22}O_3$. Вычислено %: С 65,31; Н 10,96.

Амид β -(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)глицидной кислоты (XII). В ампулу помещают 3,4 г (0,015 моля) глицидоэфира III и 1 г (0,015 моля) 25% водного аммиака, запаивают и оставляют до тех пор, пока реакционная масса становится гомогенной (около 48 час.). После удаления непрореагировавшего аммиака и воды остается вязкий остаток, кристаллизующийся в течение нескольких часов. Получают 1,6 г (55,1%) амида XII. Т. пл. 120°. Найдено %: С 60,33; Н 8,63; N 7,11. $C_{10}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 60,28; Н 8,60; N 7,03.

Амид β -(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)глицидной кислоты (XIII). Аналогично из 5 г (0,02 моля) глицидоэфира IV получают 1,8 г (42,6%) амида XIII, т. пл. 129°. Найдено %: С 61,87; Н 9,03; N 6,61. $C_{11}H_{19}NO_3$. Вычислено %: С 61,94; Н 8,97; N 6,56.

5-(2,2-Диметил-4-тетрагидропиранил)-4-оксипиразолидон-3 (XIV). Смесь 4,5 г (0,02 моля) глицидоэфира III и 1 г (0,02 моля) гидразингидрата нагревают в колбе с обратным холодильником при 100—110° 30 мин. Получают 2,9 г (70,4%) пиразолидона XIV. Т. пл. 144° (этанол). Найдено %: С 56,12; Н 8,38; N 13,13. $C_{10}H_{18}N_2O_3$. Вычислено %: С 56,05; Н 8,46; N 13,07.

5-(2-Метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)-4-оксипиразолидон-3 (XV). Аналогично из 4,8 г (0,02 моля) глицидоэфира IV и 1 г (0,02 моля) гидразингидрата получают 2,5 г (55,5%) пиразолидона XV. Вязкая масса, не кристаллизуется при стоянии. Найдено %: С 57,79; Н 8,78; N 12,32. $C_{11}H_{20}N_2O_3$. Вычислено %: С 57,87; Н 8,83; N 12,27. Структура полученных оксипиразолидонов (XIV—XV) подтверждена методами масс-спектрометрии и ИК спектров, где найдены характерные частоты поглощения $C=O$ (1650 cm^{-1}), OH (3540 cm^{-1}) и NH (3200, 3350 cm^{-1}).

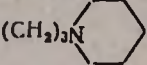
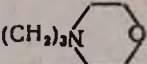
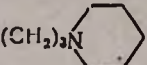
Аминоэфиры β -(2,2-диалкил-4-тетрагидропиранил)глицидных кислот (XVI—XXI). Смесь, приготовленную из 0,02 моля натриевой соли β -(2,2-диалкил-4-тетрагидропиранил)глицидной кислоты, полученной по методу [6], 0,022 моля γ -диалкиламинопропилхлорида и 30 мл диметилформамида при перемешивании нагревают 8 час. при 100—110°. Отгоняют растворитель, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выходы и константы аминоэфиров XVI—XXI приведены в таблице.

1-Бутокси-2-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)этилен (XXII). К 19,3 г (0,05 моля) измельченного хлористого бутоксиметилтрифенилфос-

фония в 100 мл абс. эфира при перемешивании в токе азота прикапывают 0,05 моля свежеприготовленного эфирного раствора фениллития при $-30 \div -10^\circ$. Через 20—25 мин. к темно-красному раствору карбэтоксиметилентрифенилфосфорана добавляют 7,1 г (0,05 моля) 2,2-диметил-4-формилтетрагидропирана в 20 мл эфира, температуру доводят до -30° . После 18 час. перемешивания эфирный раствор отделяют от осадка, промывают водой, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 5,6 г (52,8%) эфира XXII. Т. кип. 113—114°/6 мм, n_D^{20} 1,4700, d_4^{20} 0,9282. Найдено %: С 73,64; Н 11,45. $C_{13}H_{24}O_2$. Вычислено %: С 73,53; Н 11,39.

Таблица

Аминоэфиры XVI—XXI

R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	С, %		Н, %		N, %		Т. пл. оксалата (гидроксид), °С
					найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	
CH ₃	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	61	162—164/2	1,4700	63,22	63,13	9,64	9,53	4,81	4,90	61
CH ₃	(CH ₂) ₃ N(C ₂ H ₅) ₂	62	178—180/2	1,4710	65,07	65,14	9,84	9,96	4,58	4,46	57
CH ₃	(CH ₂) ₃ N 	53	210—213/3	1,4815	66,51	66,43	9,51	9,60	4,33	4,30	56
CH ₃	(CH ₂) ₃ N 	51	215—217/2	1,4830	62,27	62,36	9,06	8,92	4,15	4,27	81
C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	66	168—170/2	1,4720	64,26	64,18	9,83	9,76	4,60	4,67	77
C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ N 	61	194—196/1	1,4845	62,29	67,22	9,68	9,79	4,20	4,12	(51)

1-Бутоксн-2-(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)этилен (XXIII). Аналогично из 15,6 г (0,1 моля) 2-метил-2-этил-4-формилтетрагидропирана, 0,1 моля фениллития и 38,9 г (0,1 моля) хлористого буюоксиетилтрифенилфосфония получают 8,7 г (38,4%) эфира XXIII. Т. кип. 106—110°/2 мм, n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 0,9210. Найдено %: С 74,16; Н 11,65. $C_{14}H_{26}O_2$. Вычислено %: С 74,28; Н 11,57.

2,2-Диметил-4-тетрагидропиранацетальдегид (XXV). а) Сухую β-(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)глицидную кислоту XXIV, полученную гидролизом 35 г (0,15 моля) глицидоэфира III, без дополнительной очистки подвергают декарбоксилированию в 100 мл хинолина в присутствии 1 г порошка меди при 120—170° (около 4 час). Реакционную смесь охлаждают, подкисляют 15% соляной кислотой до кислой реакции и подвергают перегонке с водяным паром, затем дистилят насыщают поваренной солью, экстрагируют эфиром, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,3 г (30,7%) альдегида XXV. Т. кип. 68—70°/2 мм, n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 0,9865.

Найдено %: С 68,90; Н 10,48. $C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,19; Н 10,32.
2,4-Динитрофенилгидразон (ДНФГ) (спирт). т. пл. 141°. Найдено %:
N 16,69. $C_{15}H_{20}N_4O_5$. Вычислено %: N 16,65.

б) Смесь 21,2 г (0,1 моля) бутоксиэтилена XXII и 300 мл 0,4 н сер-
ной кислоты перемешивают 10 час. при 30—35°. Раствор нейтрализуют
поташом при охлаждении льдом, экстрагируют эфиром. После удале-
ния эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,5 г (48,1%) аце-
тальдегида XXV. Т. кип. 74—78°/3 мм, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 0,9865. Найдено %:
С 68,96; Н 10,44. $C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: С 69,19; Н 10,32. Хроматограм-
мы полученных альдегидов идентичны.

2-Метил-2-этил-4-тетрагидропириналацетальдегид (XXVI). Анало-
гично из 16 г (0,07 моля) бутоксиэтилена XXIII получают 7 г (56,9%)
альдегида XXVI. Т. кип. 82°/3 мм, n_D^{20} 1,4770, d_4^{20} 0,9793. Найдено %:
С 70,38; Н 10,53. $C_{10}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 70,54; Н 10,65. 2,4-ДНФГ
(спирт), т. пл. 131°. Найдено %: N 16,41. $C_{16}H_{22}N_4O_5$. Вычислено %:
N 15,99.

Этиловый эфир α -окси- β -хлор- β -(2,2-диметил-4-тетрагидропиририл)-
пропионовой кислоты (XXVII). а) Смесь 7,2 г (0,04 моля) глицидонитри-
ла V и 50 мл абс. этанола при 5—10° насыщают сухим хлористым водо-
родом, затем отгоняют этанол, остаток растворяют в 15 мл воды, экстра-
гируют эфиром, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфи-
ра остаток перегоняют в вакууме. Получают 7 г (84,5%) эфира оксипро-
пионовой кислоты XXVII. Т. кип. 150—153°/3 мм, n_D^{20} 1,4795. Найдено %:
С 54,33; Н 7,82; Cl 13,28. $C_{12}H_{21}ClO_4$. Вычислено %: С 54,44; Н 7,99;
Cl 13,39.

б) Через раствор 8,8 г (0,04 моля) оксинитрила XXX в 20 мл абс.
этанола при 0—5° пропускают сухой хлористый водород до насыщения,
затем отгоняют спирт, остаток растворяют в 16 мл воды, экстрагируют
эфиром, сушат над сульфатом магния и после отгонки эфира остаток
перегоняют в вакууме. Получают 6,4 г (61,1%) эфира оксипропионовой
кислоты XXVII. Т. кип. 142—145°/2 мм, n_D^{20} 1,4790. Найдено %: С 54,57;
Н 8,12; Cl 13,46. $C_{12}H_{21}ClO_4$. Вычислено %: С 54,54; Н 7,99; Cl 13,39.

в) Аналогично опыту а) из 22,8 г (0,1 моля) глицидоэфира III полу-
чают 21,1 г (85%) эфира оксипропионовой кислоты XXVII. Т. кип. 132—
134°/1 мм, n_D^{20} 1,4785. Найдено %: С 54,52; Н 7,91; Cl 13,46. $C_{12}H_{21}ClO_4$.
Вычислено %: С 54,44; Н 7,99; Cl 13,39.

Хроматограммы полученных этиловых эфиров α -окси- β -хлор- β -(2,2-
диметил-4-тетрагидропиририл)пропионовых кислот идентичны.

Этиловый эфир α -окси- β -хлор- β -(2-метил-2-этил-4-тетрагидропира-
нил)пропионовой кислоты (XXVIII). Аналогично получению XXVI
(опыт а) из 12,1 г (0,05 моля) этилового эфира β -(2-метил-2-этил-4-тет-
рагидропиририл)глицидной кислоты получают 12,5 г (90%) эфира α -ок-
сипропионовой кислоты XXVIII. Т. кип. 157—160°/3 мм, n_D^{20} 1,4800. Най-
дено %: С 56,18; Н 8,22; Cl 12,63. $C_{13}H_{23}ClO_4$. Вычислено %: С 56,00;
Н 8,31; Cl 12,71.

α -Хлор- α -(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)ацетальдегид (XXIX).

а) Через смесь 10,3 г (0,066 моля) альдегида XXV в 50 мл четыреххлористого углерода при 5—10° в течение 2 час. пропускают несколько больше рассчитанного количества хлора. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 7,5 г (60%) α -хлоральдегида XXIX. Т. кип. 102—103°/2 мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 1,0765. Найдено %: С 56,82; Н 7,78; Cl 18,67. $C_9H_{15}ClO_2$. Вычислено %: С 56,69; Н 7,92; Cl 18,59. 2,4-ДНФГ, т. пл. 230°. Найдено %: N 15,13. $C_{15}H_{19}N_4ClO_5$. Вычислено %: N 15,02.

б) Смесь 10,9 г (0,05 моля) оксинитрила XXX и 0,05 моля 15% раствора поташа нагревают 1 час при 40°, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сернокислым магнием и после отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,1 г (43,3%) хлорацетальдегида XXIX. Т. кип. 100°/2 мм, n_D^{20} 1,4760. Найдено %: С 56,60; Н 8,00; Cl 18,47. $C_9H_{15}ClO_2$. Вычислено %: С 56,69; Н 7,92; Cl 18,59. По ГЖХ, полученные продукты идентичны.

α -Окси- β -хлор- β -(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)пропионитрил (XXX). а) Через раствор 7,2 г (0,04 моля) глицидонитрила V в 50 мл сухого эфира при 5—10° в течение 1,5 часа пропускают ток хлористого водорода. Смесь охлаждают ниже 0°, нейтрализуют 10% раствором поташа, экстрагируют эфиром, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,8 г (55,8%) оксинитрила XXX. Т. кип. 134—137°/3 мм, n_D^{20} 1,4875. Найдено %: С 55,28; Н 7,51; N 6,34; Cl 16,20. $C_{10}H_{16}NClO_2$. Вычислено %: С 55,17; Н 7,40; N 6,43; Cl 16,28.

б) К смеси 4,4 г (0,02 моля) α -хлор- α -(2,2-диметил-4-тетрагидропиранил)ацетальдегида XXIX и 10 мл 40% раствора бисульфита натрия, охлажденной до 0°, при перемешивании медленно прибавляют раствор 2 г (0,03 моля) цианистого калия в 10 мл воды, поддерживая температуру реакционной смеси в пределах 0—5°. Перемешивание продолжают еще 1 час, реакционную смесь насыщают поваренной солью и трижды экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки соединяют и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,6 г (72%) оксинитрила XXX. Т. кип. 133°/3 мм, n_D^{20} 1,4870. Найдено %: С 55,08; Н 7,53; N 6,51; Cl 16,36. $C_{10}H_{16}NClO_2$. Вычислено %: С 55,17; Н 7,40; N 6,43; Cl 16,28. Хроматограммы оксинитрилов, полученных обоими методами, идентичны.

α -Окси- β -хлор- β -(2-метил-2-этил-4-тетрагидропиранил)пропионитрил (XXXI). Аналогично получению XVIII (опыт а) из 7,8 г (0,04 моля) глицидонитрила VI получают 5,1 г (54,2%) оксинитрила XXXI. Т. кип. 146—149°/2 мм, n_D^{20} 1,4945. Найдено %: С 57,12; Н 7,73; N 6,11; Cl 15,15. $C_{11}H_{18}NClO_2$. Вычислено %: С 57,01; Н 7,82; N 6,04; Cl 15,30.

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ԳԼԻՑԻԴԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ
ԵՎ ՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ն. Ա. ՉԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

2,2-Դիմթիլ-4-ֆորմիլ- և 2-մեթիլ-2-էթիլ-4-ֆորմիլտետրահիդրոպիրան-
ները կոնդենսելով քլորաքսալաթթվի էթիլ էսթերի և քլորաքսոնիտրիլի հետ
համապատասխանաբար ստացվել են գլիցիդային թթուների էսթերներ և նիտ-
րիլներ, որոնք լիթիումի ալյումոհիդրիդով վերականգնելով առաջացնում են
1,3-դիօլներ VII, VIII և γ -ամինոսպիրտներ IX, X:

1:1 հարաբերությամբ վերցրած գլիցիդային թթուների էսթերների և ամո-
նիակի ռեակցիայի հետևանքով առաջանում են ամիդներ XII, XIII, իսկ հիդ-
րադինհիդրատի հետ փոխազդելիս առաջացնում են օքսիպիրազոլիդոններ
XIV, XV:

Քլորաքսոնի հետ փոխազդելիս ինչպես գլիցիդային թթուների էսթեր-
ները, այնպես էլ նիտրիլները առաջացնում են β -քլոր- α -օքսի ածանցյալներ,
որոնց կառուցվածքը հաստատվել է հանդիպակաց սինթեզով:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF GLYCIDIC ACID
ESTERS AND NITRILES OF TETRAHYDROPYRAN SERIES

R. H. KUROYAN, N. S. AROUTYUNIAN and S. A. VARTANIAN

Condensation of 2,2-dimethyl-4-formyl- and 2-methyl-2-ethyl-2-for-
myl-tetrahydropyrans with ethyl chloroacetate and chloroacetonitrile led
to the formation of glycidic acid esters and nitriles, respectively, which,
upon reduction with lithium aluminum hydride, gave the 1,3-diols VII
and VIII and the γ -aminoalcohols IX and X.

The glycidic acid esters reacted with ammonia in a ratio of 1:1
producing the amides XII, XIII and with hydrazine hydrate to yield the
oxypyrazolidones XIV and XV.

Both the glycidic acid esters and the nitriles react with hydrogen
chloride to give β -chloro- α -oxy derivatives, the structure of which was
demonstrated by alternative synthesis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 141 (1975).
2. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 559 (1975).
3. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
4. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 25, 173 (1972).
5. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
6. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 24, 225 (1973).

УДК 534.423.4+547.284.3+412.34+411.2.43

СИНТЕЗ ДИХЛОРБРОМ- И ДИБРОМХЛОРМЕТИЛФЕНИЛ- КАРБИНОЛОВ И ИХ АЦЕТАТОВ

А. О. ГУКАСЯН и Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

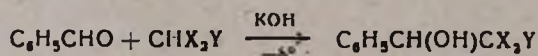
Поступило 18 IX 1979

Установлено, что при конденсации дихлорбром- и дибромхлорметанов с бензальдегидом в основной среде, кроме соответствующих дихлорбром- и дибромхлорметилфенилкарбинолов, образуются ω, ω -дихлор- и ω -бром- ω -хлорацетофеноны, соответственно. Карбинолы очищены обработкой реакционной смеси уксусным ангидридом с последующим кислотным метанолизом выделенных ацетатов.

Библ. ссылок 8.

Тригалометиларилкарбинолы нашли широкое применение как инсектициды (эфиран-99—трихлорметилфенилкарбинол) [1], промышленные полупродукты для синтеза неперсистентных аналогов ДДТ [2], а также в синтезе α, β -тригалостиролов (реакцией дегидратационной изомеризации) [3].

Одной из хорошо изученных реакций для синтеза этих карбинолов является конденсация аральдегидов с хлороформом и бромформом [4]. Конденсация же смешанных галоформов (дихлорбром- и дибромхлорметанов) с аральдегидами не изучена. В настоящей работе нами изучена конденсация дихлорбром- и дибромхлорметанов с бензальдегидом при -8° без применения растворителей.

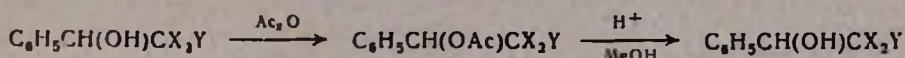


а) $\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{Br}$; б) $\text{X}=\text{Br}$, $\text{Y}=\text{Cl}$.

Полученные карбинолы, подобно трибромметилфенилкарбинолу [5], легко превращаются в ω, ω -дихлор- и ω -бром- ω -хлорацетофеноны. В ИК спектрах перегнанных карбинолов имеется полоса поглощения при 1675 см^{-1} , характерная для $\text{C}=\text{O}$ группы. Образование кетонов происходит и при обработке реакционной смеси реагентами основного характера (сода, поташ, пиридин).

Для разделения карбинолов от фенилкетонов использовали химические методы. Так, из реакционной смеси обработкой уксусным ангид-

ридом получены хорошо кристаллизующиеся ацетаты, из которых удалением ацетильных групп выделены карбинолы по схеме



Очищенные карбинолы после 3-дневного стояния на холоду ($-2 \div -3^\circ$) закристаллизовываются

Дихлорбром- и дибромхлорметилфенилкарбинолы подвергнуты масс-спектроскопическому анализу. Обнаружены молекулярные ионы с массой $m/e=268$ (изотопные пики 270, 272 и 274) и $m/e=312$ (314, 316, 318), соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на «Hitachi Perkin Elmer» R-20B с рабочей частотой 60 МГц. Хим. сдвиги измерены относительно сигнала ГМДС. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в зону ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температуре напуска $140-150^\circ$. ГЖ хроматограммы сняты на приборе ЛХМ-72, детектор по теплопроводности, колонки 3000×4 мм (сталь), наполнитель хромосорб-Г, пропитанный силконовым Е-301 4%, термостатирование при $240, 250^\circ$, скорость газа-носителя. (Не) 75 мл/мин. Дихлорбром- и дибромхлорметаны синтезированы по [6].

Конденсация бензальдегида с дихлорбромметаном. В условиях интенсивного перемешивания к смеси 100 г (0,6 моля) дихлорбромметана и 80 г (0,75 моля) бензальдегида при -8° в течение 2 час. по порциям добавляют 33,6 г (0,6 моля) порошкообразного КОН. После 30-минутного перемешивания реакционную смесь нейтрализуют ледяной водой, содержащей серную кислоту (29%). Органический слой промывают раствором соды, продукт соединяют с эфирными вытяжками водного слоя и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя и непрореагировавших бензальдегида и дихлорбромметана при $140-145^\circ/7$ мм перегоняют 48 г азеотропной смеси дихлорбромметилфенилкарбинола и ω, ω -дихлорацетофенона с соотношением 3 : 1 (по ГЖХ).

Ацетат дихлорбромметилфенилкарбинола. Смесь продуктов конденсации бензальдегида с дихлорбромметаном и уксусного ангидрида (1 : 10 по объему) кипятят 18 час. После отгонки избытка уксусного ангидрида и уксусной кислоты осаждаются белые кристаллы ацетата дихлорбромметилфенилкарбинола с т. пл. $101-102^\circ$ (н-гексан). Найдено %: С 38,6; Н 2,9. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}$. Вычислено %: С 38,5; Н 2,9. Из маточного раствора при стоянии на холоду ($-2 \div -3^\circ$) выпадают белые кристаллы ω, ω -дихлорацетофенона с т. пл. $20-21^\circ$ [7]. Оззон, т. пл. 151° (спирт) [8].

Кислотный метаноллиз ацетата дихлорбромметилфенилкарбинола. Дихлорбромметилфенилкарбинол. К 150 мл метанольного раствора 36 г (0,1 моля) ацетата дихлорбромметилфенилкарбинола добавляют 15 мл

HCl и нагревают 18 час. После удаления метилацетата и избытка метанола остаток перегоняют и получают 25 г (79,6%) дихлорбромметилфенилкарбинола с т. кип. 150—151,5°/2 мм, n_D^{20} 1,5960. После 3-дневного стояния на холоду (—33÷—5°) кристаллизуется. Т. пл. 40—41°. Масс-спектры: m/e = 268 (270, 272 и 274). В ИК спектрах имеется полоса поглощения при 3465 см^{-1} , (ОН), в ПМР спектре—сигналы относительно ГМДС, δ , м. д.: 7,2 (м, 5, C_6H_5); 4,95 (с, 1, СН) и 6,85 (с, 1, ОН). Чистота по ГЖХ 98%.

Конденсация бензальдегида с дибромхлорметаном. Опыт и обработку ведут аналогично предыдущему. Из 50 г (0,49 моля) бензальдегида, 100 г (0,49 моля) дибромхлорметана и 28 г (0,5 моля) едкого кали выделяют 25 г смеси карбинола и ω -хлор- ω -бромацетофенона, перегоняющейся при 154—160°/5 мм. Соотношение карбинол—кетон, 73 : 27 (по ГЖХ).

Ацетат дибромхлорметилфенилкарбинола. Опыт проведен аналогично предыдущему. Т. пл. ацетата 112—113° (н-гексан). Найдено %: С 33,4; Н 2,5. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{ClBr}_2$. Вычислено %: С 33,6, Н 2,5.

Кислотный метанолиз ацетата дибромхлорметилфенилкарбинола. Дибромхлорметилфенилкарбинол. Опыт проведен аналогично предыдущему. Т. пл. дибромхлорметилфенилкарбинола 44—45° (петр. эфир). Масс-спектры: m/e = 312 (314, 316, 318). В ИК спектре имеется полоса поглощения при 3465 см^{-1} , (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,3 (м, 5, C_6H_5), 4,95 (с, 1, СН) и 6,80 (с, 1, ОН). Чистота по ГЖХ 97%.

ԴԻԿԼՈՐԲՐՈՄ- ԵՎ ԴԻԲՐՈՄՔԼՈՐՄԵԹԻԼՖԵՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՅԵՏԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Հ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ Ե Վ. Մ. ՇԱԿՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիքլորբրոմ- և դիբրոմքլորմեթանների և բենզալդեհիդի կոնդենսացիայի արդյունքում բացի դիքլորբրոմ- և դիբրոմքլորմեթիլֆենիլկարբինոլներից առաջանում են նաև համապատասխան ω , ω -դիքլոր- և ω -բրոմ- ω -քլորացետոֆենոնները, նպատակային կարբինոլները անջատվել են ռեակցիոն խառնուրդից քացախաթթվի անհիդրիդով ացետիլացման և ստացված ացետատների թթվային մեթանոլիզի ճանապարհով:

SYNTHESIS OF DICHLOROBROMO- AND DIBROMOCHLORO- METHYLPHENYL CARBINOLS AND THEIR ACETATES

A. H. GUKASSIAN and G. M. SHAKHAZARIAN

It has been shown that besides the title compounds the corresponding ω, ω -dichloro- and ω -bromo- ω -chloroaceto-phenones are also formed in the condensation of dichlorobromo- and dibromochloromethanes with benzaldehyde. The carbinols have been isolated from the reaction mixture by way of acetylation with acetic acid anhydride and acidic methanolysis of the acetates thus obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вредные вещества в промышленности, т. I, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 402.
2. Н. Н. Мельников, ЖВХО им. Менделеева, 18, 482 (1973).
3. А. О. Гукасян, Г. М. Шахназарян, Арм. хим. ж., 29, 26 (1976); Г. М. Шахназарян, А. О. Гукасян, ЖПХ, 49, 1398 (1976).
4. E. D. Bergmann, D. Ginsburg, D. Lavie; J. Am. Chem. Soc., 72, 5021 (1950).
5. Bellst., 5, 293.
6. Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, Арм. хим. ж., 31, 708 (1978).
7. Словарь орг. соедин., т. III, ИЛ, М., 1949, стр. 362.
8. Там же, т. III, стр. 412.

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

XI. СИНТЕЗ СУЛЬФОНАМИДОВ, ГИДРАЗИДОВ И МОЧЕВИН С БЕНЗОФУРАНОВЫМ ОСТАТКОМ

М. А. КАЛДРИКЯН, В. А. ГЕБОЯН, А. А. АРОЯН, Н. О. СТЕПАНЯН,
 Л. Г. САПОНДЖЯН и Л. М. САРКИСЯН

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

Поступило 30 VI 1979

С целью изучения гипогликемической и противосудорожной активности синтезирован ряд новых бензолсульфонамидов, гидразидов и мочевины, содержащих бензофурановый остаток.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Ранее нами синтезированы производные арилсульфонамидов, содержащие различные алифатические и ароматические остатки [1].

Настоящая работа является продолжением вышеуказанных исследований и посвящена синтезу и изучению гипогликемических и противосудорожных свойств новых производных сульфонамидов, в структуру которых входит один из важных гетероциклов—система бензофурана.

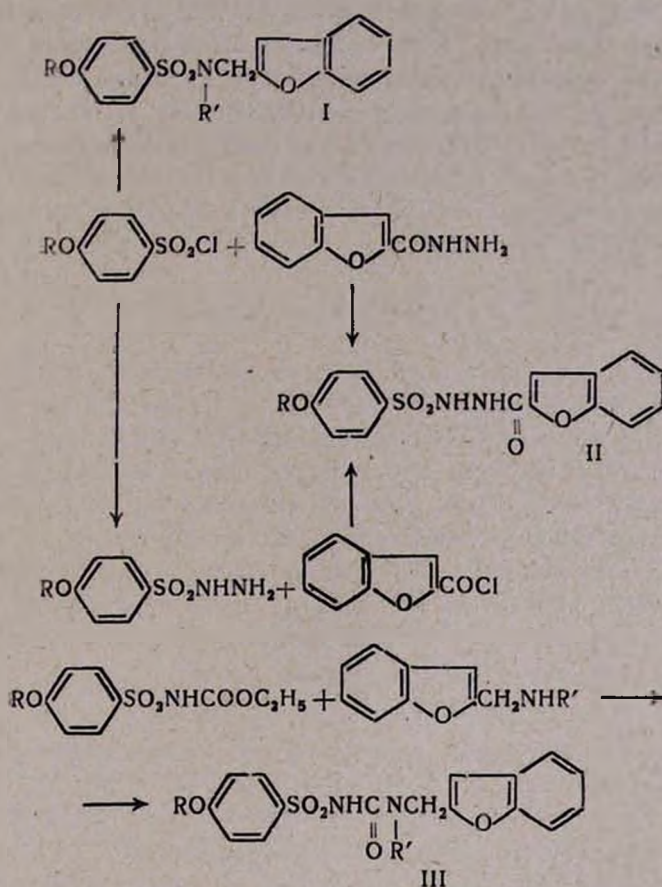
В литературе имеются ограниченные сведения о применении бензофурана в синтезе гипогликемических соединений. Данные патентной литературы [2] о гипогликемическом действии бензофууроил-7-аминоэтилсульфонилциклогексилмочевины побудили нас ввести бензофурановое кольцо в структуру новых сульфонамидов I, гидразидов II и мочевины III, полученных по нижеследующей схеме (см. схему на стр. 243).

Эти соединения представляют также определенный интерес при изучении их противосудорожной активности, т. к. в последние годы появились сообщения о противосудорожном действии некоторых производных бензолсульфонамида [3].

Основными исходными веществами для синтеза I, II и III служили 4-алкоксибензолсульфохлориды [4], взаимодействием которых с бензофурфурилалкиламидами [5] получены амиды I.

Гидразиды II синтезированы двумя способами: введением в реакцию гидразидов 4-алкоксибензолсульфоновой кислоты с хлорангидридом бензофуран-2-карбоновой кислоты или взаимодействием 4-алкоксибен-

золсульфохлоридов с гидразидом бензофуран-2-карбоновой кислоты в присутствии пиридина.



Мочевины III получены кипячением этиловых эфиров 4-алкоксибензолсульфонилкарбаминовых кислот с бензофурурилалкиламинами в толуоле.

Чистота и индивидуальность синтезированных соединений I, II и III проверена ТСХ, а структура доказана данными ИК и масс-спектрокопии. В ИК спектрах I, II и III обнаружены полосы поглощения при $1170, 1370, 1185, 1330 \text{ см}^{-1}$, характерные для SO_2 , и 1700 см^{-1} для CO в гидразидах.

В масс-спектрах II найдены пики молекулярных ионов и ряд осколочных ионов ($\text{R}=\text{CH}_3$, 346, 282, 160, 117, 107; $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$, 360, 296, 160, 117, 121), происхождение которых подтверждает их структуру.

Гипогликемическое действие синтезированных соединений определялось посредством *о*-толуидинового реактива «Глюкоза». Препараты вводили крысам внутривенно в дозах 100 и 250 мг/кг . Пробы крови брали отсечением головы у подопытных и контрольных животных через 2—2,5 часа после введения препарата. Гидразиды II и мочевины III неактивны или обладают гипергликемической активностью.

Среди изученных сульфонамидов I достоверным гипогликемическим действием обладает соединение с $R=R'=C_3H_7$, понижающее в дозе 250 мг/кг содержание глюкозы в крови на 20%. При увеличении дозы до 500 мг/кг гипогликемическое действие не усиливается. Соединение это несколько менее активно, чем известный препарат бутамид.

Изучение противосудорожной активности I, II, III показало, что они независимо от структуры не влияют на судороги, вызванные ареколином и никотином, т. е. не обладают м- и н-холинолитическим действием. Они не обладают антикоразоловой активностью и не влияют на судороги, вызванные электрическим током.

Экспериментальная часть

Хроматографирование проводили на силуфоле UV-254 в системах эфир—петролейный эфир (3:1) для I, (10:1) для II и III. Проявление в УФ свете. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник при ионизирующем напряжении 50 эВ.

N,N-Алкилбензофурфуриламиды 4-алкоксибензолсульфоновой кислоты (I). Смесь 0,006 моля 4-алкоксибензолсульфохлорида и 0,012 моля бензофурфуриалкиламина в 30 мл абс. бензола кипятят на водяной бане 3—4 часа, фильтруют. Из фильтрата отгоняют бензол, к остатку прибавляют 5 мл абс. этанола. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают абс. этанолом и высушивают (табл. 1).

Таблица 1
N,N-Алкилбензофурфуриламиды 4-алкоксибензолсульфоновых кислот I

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
				N	S	N	S	
CH ₃	CH ₃	80	127—128	4,22	10,03	4,22	9,67	0,50
CH ₃	C ₂ H ₅	71	75—77	4,12	8,88	4,05	9,28	0,53
CH ₃	C ₃ H ₇	61	50—51	4,34	9,23	3,90	8,92	0,55
CH ₃	C ₄ H ₉	60	63—64	3,71	8,25	3,75	8,58	0,60
C ₂ H ₅	CH ₃	85	108—109	4,20	9,47	4,05	9,29	0,54
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	85	99—100	3,68	9,02	3,90	8,92	0,59
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	88	102—103	4,15	8,83	3,75	8,58	0,64
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	74	48—49	4,00	8,08	3,61	8,27	0,69
C ₃ H ₇	CH ₃	87	97—98	4,23	9,24	3,99	8,92	0,57
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	91	84—85	4,00	8,17	3,75	8,58	0,51
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	70	59—60	3,53	7,94	3,61	8,27	0,66
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	66	57—58	3,15	8,25	3,48	7,98	0,77
C ₄ H ₉	CH ₃	86	114—115	4,01	8,71	3,75	8,58	0,55
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	77	78—79	4,07	8,02	3,61	8,27	0,63
C ₄ H ₉	C ₃ H ₇	62	73—74	3,79	8,32	3,48	7,79	0,69
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	68	54—55	3,57	7,98	3,37	7,71	0,72

4-Аллоксибензолсульфонилгидразиды бензофуран-2-карбоновой кислоты (II). А. К охлажденной до 5° смеси 0,1 моля гидразида бензофуран-2-карбоновой кислоты в 100 мл сухого пиридина при перемешивании добавляют 0,12 моля 4-аллоксибензолсульфохлорида так, чтобы температура не поднялась выше 5°. Содержимое колбы оставляют на ночь, затем выливают в ледяную воду. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают ледяной водой и перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).

Таблица 2
4-Аллоксибензолсульфонилгидразиды бензофуран-2-карбоновой кислоты II

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
			N	S	N	S	
CH ₃	80	199—200	8,37	9,70	8,09	9,25	0,46
C ₂ H ₅	72	191—192	8,25	8,20	7,77	8,85	0,48
C ₃ H ₇	75	202—203	7,57	8,40	7,48	8,56	0,53
C ₄ H ₉	79	164—165	7,32	8,14	7,21	8,24	0,55
изо-C ₄ H ₉	78	162—163	7,52	7,93	7,21	8,24	0,60

Б. К охлажденной до 5° суспензии 0,1 моля 4-аллоксибензолсульфогидразид в 100 мл безводного пиридина при сильном встряхивании маленькими порциями добавляют 0,1 моля хлорангидрида бензофуран-2-карбоновой кислоты. Оставляют при комнатной температуре в течение 20 час., прибавляют ледяную воду. Кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и перекристаллизовывают из этанола. Т. пл. смешанной пробы образцов, полученных обоими способами, не дает депрессии.

Таблица 3
N-4-Аллоксибензолсульфонил N',N'-алкилбензофурфурилмочевинны III

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
				N	S	N	S	
CH ₃	CH ₃	45	139—140	7,18	8,80	7,45	8,53	0,56
C ₂ H ₅	CH ₃	65	154—155	7,72	8,20	7,21	8,24	0,50
C ₃ H ₇	CH ₃	53	163—164	7,47	8,30	6,96	7,96	0,58
C ₄ H ₉	CH ₃	57	123—124	7,01	7,23	6,72	7,69	0,56
CH ₃	C ₂ H ₅	74	138—139	7,36	8,52	7,21	8,24	0,50
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	62	127—128	7,49	7,63	6,96	7,96	0,55
C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	70	99—100	6,30	6,98	6,51	7,45	0,68
изо-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	60	94—95	6,44	7,72	6,51	7,45	0,68

N-4-Алкоксибензолсульфонил-*N'*,*N'*-алкилбензофурфурилмочевинны (III). Смесь 6,5 ммоль этилового эфира 4-алкоксибензолсульфонилкарбаминовой кислоты, 6,5 ммоль бензофурфуриалалкиламина и 20 мл толуола кипятят 5—6 час. После удаления толуола остаток при стоянии в холодильнике кристаллизуется (за исключением III, R=C₄H₉, R'=CH₃). Перекристаллизовывают из абс. бензола (табл. 3).

ԱՐԻՍՈՒՆՈՆԱԹԹՎԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XI. ԲՆԵԶՈՆՈՒՐԱՆԻ ՄԱՑՈՐԴ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍՈՒՆԱՄԻՆՆԵՐԻ,
ՀԻԴՐԱԶԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ՄՈՋԱՆՑՈՒԹՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Հ. ԿԱԼԴՐԻԿՅԱՆ, Վ. Ա. ՀԵՐՈՅԱՆ, Զ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ, Ն. Օ. ՍՏԵՓԱՆԻԱՆ,
Լ. Գ. ՍԱՊՈՆՋԻԱՆ և Լ. Մ. ՍԱՐԴՅԱՆ

Հիպոգլիկեմիկ և հակացնցումային հատկությունները ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են մի շարք նոր 4-ալկօքսիբենզոֆուրֆուրիլամիդներ I, հիդրազիդներ II և միզանյութեր III, որոնք իրենց կառուցվածքում ունեն բենզոֆուրանի օղակ, նրանցից միայն I (R=R'=C₃H₇) 250 մգ/կգ դոզայով իջեցնում է գլյուկոզայի պարունակությունը արյան մեջ 20%-ով, II և III միացությունները օժտված են հիպերգլիկեմիկ ակտիվությամբ: Սինթեզված բոլոր միացությունները չեն ցուցաբերում հակացնցումային ազդեցություն:

ARYLSULPHONIC ACID DERIVATIVES

XI. SYNTHESIS OF SULPHONYLAMIDES, HYDRAZIDES AND UREAS
CONTAINING A BENZOFURAN MOIETY

M. H. KALDRIKIAN, V. A. GEBOYAN, H. A. AROYAN, N. O. STEPANIAN,
L. G. SAPONJIAN and L. M. SARKISSIAN

A series of the title compounds have been synthesized with the purpose of investigating their hypoglycemic and anticonvulsive properties. A derivative of the 4-alkoxybenzenesulphamide series has been found to reduce the blood glucose content by 20% at a dose of 250 mg/kg. All remaining compounds reveal hyperglycemic activity. No compounds among them exhibited anticonvulsive properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Калдрикан, А. А. Ароян, Н. О. Степанян, Ж. М. Бунатян, Арм. ж., 30, 600 (1977).
2. Нем. пат. 2,065185 (1973); [С. А. 78, 147774 (1973)].
3. J. B. Lassen, J. A. Christensen et al., Acta Pharm. Toxicol., 29, 30 (1971); J. B. Lassen, Acta Pharm. Toxicol., 30, 1 (1971).
4. M. S. Morgan, L. H. Chreteher, J. Am. Chem. Soc., 70, 375 (1948); Японск. пат., 17, 718 ('16) (1958); [С. А. 57, 71751 (1962)].
5. А. Л. Мнджоян, М. А. Калдрикан, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 55 (1961).

2-N-АЛКИЛ-N-ЦИАНАМИНО-4-N-АЛКИЛ-N-МЕТОКСИАМИНО-
 6-АЛКИЛ (ДИАЛКИЛ) АМИНО-*смм*-ТРИАЗИНЫ

В. В. ДОВЛАТЯН, В. А. ПИВАЗЯН и К. А. ЭЛИАЗЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 24 VII 1979

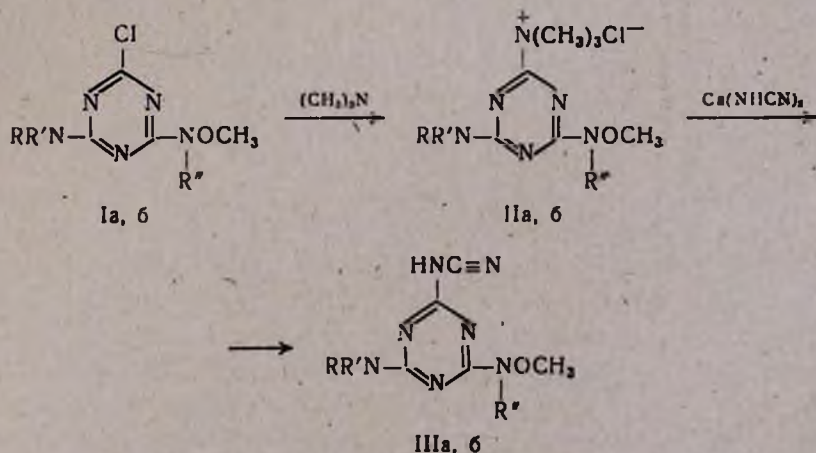
Взаимодействием четвертичных солей метоксиамино-*смм*-триазинов с кислой кальциевой солью цианамида и последующим алкилированием полученных цианамино-метоксиамино-*смм*-триазинов синтезированы 2-N-алкил-N-цианамино-4-N-алкил-N-метоксиамино-6-алкил (диалкил)амино-*смм*-триазины.

Табл. 3, библиограф. ссылки 5.

В качестве гербицидов с повышенной избирательностью в литературе описаны 2-хлор-4-алкиламино-6-метоксиамино-*смм*-триазины [1, 2].

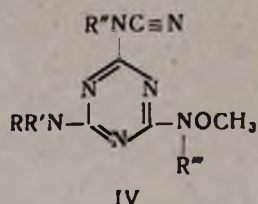
Учитывая высокую гербицидную активность N-алкил-N-цианамино-производных *смм*-триазина [3], представляло интерес изучение гербицидной активности производных *смм*-триазина, содержащих как метоксиамино-, так и N-алкил-N-цианаминогруппы.

С этой целью применением ранее разработанного способа синтеза цианамино-*смм*-триазинов [3] из 2-хлор-4-метоксиамино-(N-алкил-N-метоксиамино)-6-алкил (диалкил)амино-*смм*-триазинов (Ia, б) были получены соответствующие цианаминопроизводные (III).

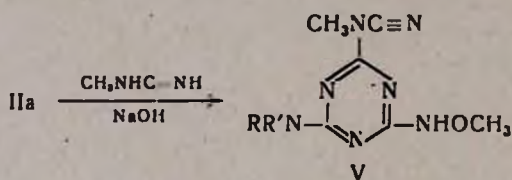


R = H, CH₃, C₂H₅; R' = CH₃—C₄H₉, а) R'' = H; б) R'' = CH₃, C₂H₅

Было установлено, что соединения IIIa под действием алкилирующих средств, как и следовало ожидать, алкилируются по месту подвижных атомов водорода как цианамино-, так и метоксиаминогрупп с образованием 2-N-алкил-N-цианамино-4-N-алкил-N-метоксиамино-6-алкил-(диалкил)амино-симм-триазинов (IV).



На примере получения 2-N-метил-N-цианамино-4-метоксиамино-6-алкил-(диалкил)амино-симм-триазинов (V) взаимодействием солей IIa с метилцианамидом была показана принципиальная возможность синтеза метоксиаминосоединений, содержащих алкильные радикалы только у азота цианаминогруппы.



V. а) $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ $\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-10. Чистота соединений контролировалась ТСХ на Al_2O_3 II степени активности, элюент—ацетон: гексан, 1,5 : 1, или 4 : 1, проявление растворами 2% AgNO_3 и 0,4% БФС.

Хлориды [4-метоксиамино(N-алкил-N-метоксиамино)-6-алкил-(диалкил)амино-симм-триазирил-2]триметиламмония (IIa, б). Указанные соединения получены по методу [4], приведены их физико-химические константы (табл. 1).

2-Цианамино-4-метоксиамино(N-метил-N-метоксиамино)-6-алкил-(диалкил)амино-симм-триазины (IIIa, б) (табл. 2). Суспензию 37 г технического цианамид кальция (с 55% содержанием основного вещества) с 200 мл воды перемешивают при 25—30° 3 часа и отфильтровывают. К фильтрату, содержащему кислую кальциевую соль цианамид, прикапывают 0,1 моля соединения IIa, б, растворенного в 20 мл воды. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 4 часа и оставляют на ночь. Фильтруют, фильтрат подкисляют HCl до pH 4 и выпавший осадок соединений IIIa, б отсасывают.

Таблица 1

[4-Метоксиамино(N-алкил-N-метоксиамино)-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-2]триметиламмопий (IIa, б)

R	R'	R''	Выход, %	Т. разл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
					Cl	N	Cl	N
C ₂ H ₅	H	H	89	178—180	13,82	32,27	13,52	32,00
изо-C ₃ H ₇	H	H	73	151—153	13,11	30,04	12,87	30,37
втор.-C ₄ H ₉	H	H	90	126—127	12,48	28,59	12,22	28,91
трет.-C ₄ H ₉	H	H	80	140—142	11,87	28,74	12,22	28,91
CH ₃	CH ₃	H	97	154—155	14,00	32,31	13,52	32,00
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	69	157—160	12,58	28,76	12,22	28,91
C ₂ H ₅	H	CH ₃	84	148—149	12,48	30,61	12,83	30,37
изо-C ₃ H ₇	H	CH ₃	60	102—104	11,86	29,14	12,22	28,91
втор.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	87	104—105	12,02	27,73	11,65	27,58
трет.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	98	134—135	12,00	27,81	11,65	27,58
CH ₃	CH ₃	CH ₃	77	142—144	12,54	30,58	12,83	30,37
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	58	108—110	12,06	27,44	11,65	27,58

Таблица 2

2-Цианамино-4-метоксиамино(N-метил-N-метоксиамино)-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазины (IIIa, б)

R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °C	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
C ₂ H ₅	H	H	80	213—214	0,34	40,50	5,48	47,17	40,19	5,26	46,89
изо-C ₃ H ₇	H	H	80	195—197	0,78	43,38	6,13	44,25	43,04	5,82	43,94
втор.-C ₄ H ₉	H	H	79	140—141	0,69	45,86	6,68	41,70	45,86	6,32	41,35
трет.-C ₄ H ₉	H	H	87	182—183	0,80	45,74	6,59	41,17	45,56	6,32	41,35
CH ₃	CH ₃	H	65	194—195	0,83	40,47	5,38	46,48	40,19	5,26	46,89
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	83	150—152	0,82	46,00	6,54	41,62	45,56	6,32	41,35
C ₂ H ₅	H	CH ₃	78	187—190	0,75	43,37	6,04	43,70	43,04	5,82	43,94
изо-C ₃ H ₇	H	CH ₃	65	192—193	0,71	45,80	6,60	41,59	43,56	6,32	41,35
втор.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	63	162—164	0,71	48,11	6,95	39,21	47,80	6,77	39,04
трет.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	83	172—173	0,75	48,05	7,03	38,78	47,80	6,77	39,04
CH ₃	CH ₃	CH ₃	78	193—194	0,74	43,14	6,10	44,18	43,04	5,82	43,94
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	70	108—110	0,86	48,13	6,94	39,32	47,80	6,77	39,04

2-N-Алкилцианамино-4-N-алкилметоксиамино-6-алкил(диалкил)-амино-симм-триазины (IV) (табл. 3).

2-N-Метилцианамино-4-N-метилметоксиамино-6-диметиламино-симм-триазин. а) К 12,8 г (0,2 моля) 84% КОН в 100 мл сухого ацетона при-

Таблица 3

2-N-Алкилцианаминно-4-N-алкилметоксинамино-6-алкил(диалкил)амино-*си.м.м.*-триазины (IV)

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. кип. или т. пл., °C/мм	n _D ²⁰	R _f	Найдено, %			Вычислено, %		
								C	H	N	C	H	N
C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃	80	155—157/3	1,4990	0,70	46,00	6,69	40,96	45,56	6,32	41,35
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	CH ₃	CH ₃	83	198—199/3	1,4980	0,69	48,16	7,14	38,80	47,80	6,77	39,04
втор.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	CH ₃	86	204—205/3	—	0,69	50,13	7,41	36,53	49,81	7,16	36,98
трет.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	CH ₃	98	111—113	—	0,45	50,17	7,49	36,70	49,81	7,16	36,98
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	97	78—80	—	0,58	46,54	6,30	41,53	45,56	6,32	41,35
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	67	46—48	—	0,79	49,27	7,54	37,00	49,81	7,16	36,98
C ₂ H ₅	H	CH ₃	C ₂ H ₅	89	сироп	1,4962	0,49	48,11	7,11	39,37	47,80	6,77	39,04
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	CH ₃	C ₂ H ₅	79	сироп	1,4580	0,51	50,35	7,63	37,24	49,81	7,16	36,98
втор.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	C ₂ H ₅	90	сироп	1,5130	0,54	52,00	7,79	36,59	51,61	7,86	35,13
трет.-C ₄ H ₉	H	CH ₃	C ₂ H ₅	93	77—78	—	0,47	51,11	7,11	35,08	51,61	7,56	35,13
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	68	56—58	—	0,51	48,27	6,54	39,48	47,80	6,77	39,04
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	87	сироп	1,5090	0,60	51,42	7,94	35,36	51,61	7,56	35,13
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	70	сироп	1,4750	0,46	49,62	7,38	37,24	49,81	7,16	36,98
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	80	203—204/3	1,4990	0,55	52,00	7,40	35,37	51,61	7,54	35,13
трет.-C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	81	64—66	—	0,54	53,69	8,10	33,81	53,24	7,85	33,45

бавляют 21 г (0,1 моля) 2-цианамино-4-метоксиамино-6-диметиламино-симм-триазина и перемешивают 2—2,5 часа при комнатной температуре. К полученной соли добавляют 35,5 г (0,25 моля) йодистого метила и нагревают при 55—60° 3,5 часа. По окончании реакции смесь отфильтровывают, из фильтрата удаляют 2/3 часть ацетона, продукт реакции осаждают водой, отсасывают и высушивают. Выход 23,0 г (97,3%), т. пл. 78—80° (октан). Найдено %: С 46,54; Н 6,30; N 41,53. $C_9H_{15}N_7O$. Вычислено %: С 45,56; Н 6,32; N 41,35. R_f 0,58.

б) Аналогично указанное соединение получают также из 22,3 г (0,1 моля) 2-цианамино-4-N-метилметоксиамино-6-диметиламино-симм-триазина, 6,4 г (0,1 моля) КОН и 17,0 г (0,12 моля) йодистого метила. Выход 22,7 г (95,7%), т. пл. 79—81° (октан).

2-N-Метилцианамино-4-метоксиамино-6-диметиламино-симм-триазин. К 2,62 г (0,01 моля) хлорида 4-метоксиамино-6-диметиламино-симм-триазинил-2-триметиламмония в 2,4 г (0,04 моля) метилцианамиде [5] при охлаждении (0—5°) прикапывают 0,4 г (0,01 моля) едкого натра в 2 мл воды. Реакционную смесь перемешивают в этих условиях час, затем приливают 10 мл воды и фильтруют продукт реакции. Выход 2,0 г (89,7%), т. пл. 105—107° (гептан). Найдено %: С 43,33; Н 6,18; N 44,08. $C_8H_{13}N_7O$. Вычислено %: С 43,04; Н 5,82; N 43,94.

Аналогично получают 2-N-метилцианамино-4-метоксиамино-6-этиламино-симм-триазин. Выход 70,0%, т. пл. 112—113° (гептан). Найдено %: С 43,20; Н 6,35; N 43,60. $C_8H_{13}N_7O$. Вычислено %: С 43,04; Н 5,82; N 43,94.

2-N-ԱԼԿԻԼ-N-ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-4-N-ԱԼԿԻԼ-N-ՄԵԹՕՔՍԱՄԻՆԱ-6-ԱԼԿԻԼ(ԴԻԱԼԿԻԼ)ԱՄԻՆԱ-ՄԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ

Մեթօքսիամինա-սիմ-տրիազինների շարքի չորրորդային ամոնիոմային աղերի և կալցիումի թթու ցիանամիդի փոխազդեցությունից ստացվել են ցիանամինամեթօքսիամինա-սիմ-տրիազիններ, որոնց հետագա ալկիլումը բերել է 2-N-ալկիլ-N-ցիանամինա-4-N-ալկիլ-N-մեթօքսիամինա-6-ալկիլ(դի-ալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինների առաջացմանը:

2-N-ALKYL-N-CYANAMINO-4-N-ALKYL-N-METHOXYAMINO-6-ALKYL(DIALKYL)AMINO-s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, V. A. PIVAZIAN and K. A. ELIAZIAN

Cyanamino-methoxyamino-s-triazines have been obtained by the interaction of quaternary ammonium salts of methoxyamino-s-triazines with calcium acid cyanamide. Alkylation of the former yielded the title compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. А. Баскяков, Н. Н. Мельников, И. А. Мельчикова, Н. В. Константинова, ДАН СССР, 149, 1064 (1963).
2. Бельг. пат., 618563 (1962); С. А. 59, 12826 (1963).
3. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян, Арм. хим. ж., 32, 569 (1979).
4. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).
5. Ме ҚII, С. 1906, II, 1046; Ваит, В, 41, 523 (1908).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 642.043.43 : 541.135.88 : 541.127

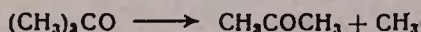
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РАДИКАЛЬНЫЙ РАСПАД
 ДИТРЕТ.БУТИЛПЕРЕКИСИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

С. С. БАГДАСАРЯН, Г. Ш. АЛАВЕРДЯН, И. А. ВАРДАНЫН
 и А. Б. НАЛБАНДЯН

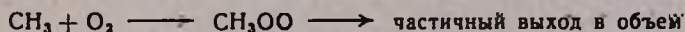
Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1979

В работах [1, 2], в отличие от принятых представлений, показано, что распад органических перекисей в газовой фазе на твердой поверхности происходит не по молекулярному, а по радикальному механизму. Недавно нами было установлено, что при распаде гидроперекиси трет.бутила при комнатной температуре на платиновой сетке также образуются перекисные радикалы, частично переходящие в объем. В продуктах реакции в соответствии с литературными данными [3—5] обнаруживаются преимущественно трет.бутиловый спирт и ацетон. На основе этого были рассмотрены некоторые вероятные стадии процесса, протекающего на поверхности, в котором образование ацетона связывается со следующими реакциями:



а перекисного радикала—с реакцией



Целью настоящего исследования является установление на примере дитрет.бутилперекиси возможности гетерогенного радикального распада диалкилперекисей и протекания вышеуказанных стадий. Для решения последней задачи дитрет.бутилперекись может рассматриваться как вероятный источник радикалов $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$.

Исследование распада дитрет.бутилперекиси проводилось в интервале температур 175—225° в газовой фазе в проточном реакторе при атмосферном давлении по методике, описанной в работе [6]. Подача перекиси осуществлялась с помощью азота, содержащего ~ 0,5% O_2 и пропускаемого

го через емкость с 98% перекисью при температуре 0°. Продукты распада анализировались хроматографически, а радикалы—методом ЭПР.

Катализатор представлял собой пятислойную платиновую сетку (толщина проволоки одного слоя $l=0,01$ см, диаметр $d=1$ см). При 225° в процессе распада дитрет.бутилперекиси был записан сигнал ЭПР, приведенный на рисунке и принадлежащий радикалу типа RO_2 . Концентрация радикалов достигает $\sim 10^{13}$ *част/см³*.

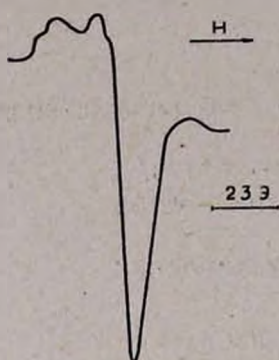
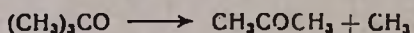
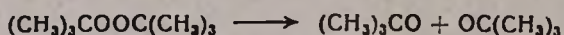


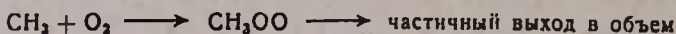
Рис. Спектр ЭПР радикалов RO_2 .

Хроматографический анализ показал, что основным продуктом является ацетон в количестве $\sim 3 \cdot 10^{18}$ *част/см³* при $\tau = 1,1 \cdot 10^{-2}$ сек. Расход дитрет.бутилперекиси составлял не более 5%. Скорость распада дитрет.бутилперекиси значительно меньше скорости распада трет.бутилгидроперекиси в тех же условиях. В отсутствие катализатора в условиях опытов радикалы не обнаруживаются.

На основании экспериментальных данных можно заключить, что распад дитрет.бутилперекиси на поверхности происходит по следующему основному направлению, включающему вышеуказанные стадии, которые могут иметь место и при распаде $(CH_3)_3COOH$:



и



Полученные результаты имеют важное значение для понимания механизма газофазного гетерогенного распада гидроперекиси трет.бутила и диалкилперекисей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. А. Оганесян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 212, № 2, 406 (1973).
2. Г. О. Багдасарян, И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 231, № 2, 362 (1976).
3. N. A. Milas, D. M. Surgenor, J. Am. Chem. Soc., 68, 205 (1946).
4. R. Hlatt, J. Clipsham, T. Visser, Can. J. Chem., 42 2754 (1964).
5. A. B. Harte, R. A. Ross, J. Catalysis, 2, 121 (1963).
6. А. Б. Налбандян, А. А. Макташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1975 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ Fe-Ni и Fe-Co , ЛЕГИРОВАННЫХ РУТЕНИЕМ

А. С. АКОПЯН, М. В. РАЕВСКАЯ, Т. П. ЛОБОДА и Е. М. СОКОЛОВСКАЯ
 Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Московский государственный университет

Поступило 19 XII 1978

Сплавы подгруппы железа занимают особое место в современной технике благодаря ряду ценных свойств [1, 2]. Поэтому важно получить сплавы на основе элементов подгруппы железа с повышенной коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах при разных температурах.

При исследовании тройных диаграмм состояния систем рутений—железо—никель, рутений—никель—кобальт и рутений—железо—кобальт было установлено, что сплавы на основе элементов подгруппы железа, относящиеся к области твердых растворов, являются пластичными и обладают повышенными прочностными свойствами [3—5].

Известно, что железо не обладает коррозионной стойкостью в минеральных кислотах. Кобальт, подобно никелю, медленно корродирует в соляной и серной кислотах, при электролизе процесс усиливается. Кривые изменения коррозионной стойкости сплавов железа с никелем в серной кислоте при различных рН имеют довольно сложный характер [6, 7].

Компактный рутений исключительно стоек в кипящей царской водке [8]. Поэтому можно ожидать положительного влияния добавок рутения на коррозионную стойкость сплавов на основе металлов подгруппы железа. Влияние рутения как легирующей добавки, повышающей коррозионную стойкость сплавов, показано в работах [9, 10].

В настоящей работе исследовалась коррозионная стойкость сплавов Fe-Ni и Fe-Co , легированных рутением, в 11% растворе соляной кислоты.

Коррозионная стойкость указанных сплавов определялась потенциостатическим методом с последующим построением поляризационных (вольт-амперных) кривых [11]. Для этого значения потенциал электрода меняли ступенчато с интервалом 50 мВ и поддерживали постоянным в течение 5 мин. при помощи потенциостата модели П-5827 с одновременной фиксацией соответствующих этим потенциалам величин анод-

ного тока. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке. Катодом служил платиновый электрод, электродом сравнения — хлорсеребряный электрод. Во избежание контакта нерабочей части электрода с агрессивной средой образцы изолировали пастой АСТ-1, после чего рабочие поверхности шлифовали и полировали.

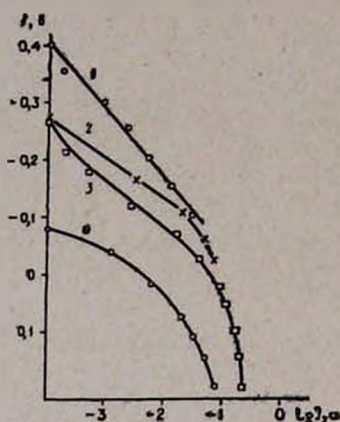


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые сплавов железа с никелем, легированных рутением, в 11% HCl. 1 — Fe; 2 — 95 ат. % Fe, 5 ат. % Ru; 3 — 95 ат. % Fe, 2,5 ат. % Ni, 2,5 ат. % Ru; 4 — 80 ат. % Fe, 10 ат. % Ni, 10 ат. % Ru.

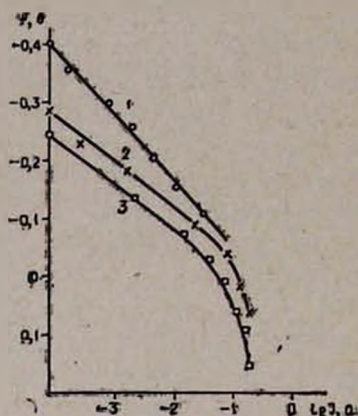


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые сплавов железа с кобальтом, легированных рутением, в 11% HCl. 1 — Fe; 2 — 95 ат. % Fe, 2,5 ат. % Co, 2,5 ат. % Ru; 3 — 90 ат. % Fe, 5 ат. % Co, 5 ат. % Ru.

На рис. 1 приведены анодные поляризационные кривые железа и его сплавов. Как видно из рисунка, легирование железа 5 ат. % рутения изменяет его коррозионную стойкость, повышая анодную поляризацию сплава. Добавление 2,5 ат. % Ru одновременно с 2,5 ат. % Ni в еще большей степени усиливает поляризацию сплава. Анодная поляризационная кривая при этом имеет вид, характерный для пассивирующихся систем.

Скорость анодных процессов достигает наименьших значений при легировании железа 10 ат. % Ru и 10 ат. % Ni.

Повышение коррозионной стойкости железа и его сплавов с никелем при легировании их рутением сопровождалось смещением стационарного потенциала в сторону положительных значений и было подтверждено также визуальными наблюдениями за состоянием поверхности исследуемых сплавов.

Аналогичная картина наблюдалась также у сплавов железа с кобальтом, легированных рутением (рис. 2).

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что добавка до 2,5 ат. % Ru значительно замедляет коррозионное разрушение сплавов, а выше 2,5 ат. % резко повышает стойкость сплавов элементов подгруппы железа в кислой среде.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. И. Корнилов, Никель и его сплавы, Изд. АН СССР, М., 1958.
2. И. И. Корнилов, Железные сплавы, Изд. АН СССР, М., 1951.
3. А. С. Акопян, М. В. Раевская, И. Г. Соколова, Е. М. Соколовская, Вестн. МГУ, М., № 4, 1974, стр. 467.
4. А. С. Акопян, М. В. Раевская, И. Г. Соколова, Е. М. Соколовская, Деп. ВИНТИ, № 891, от 8. IV. 74, Вестник МГУ, № 5.
5. Н. Неницеску, Общая химия, Изд. «Мир» М., 1968.
6. Г. Г. Пенев, З. Я. Костяковская, А. П. Ботнева, Л. А. Андреева, Н. П. Жук, Защита металлов, 1970, т. VI, № 5 (544—547).
7. G. Escorotu, R. Splieser, F. H. Beck, M. G. Fontana, J. Electrochem. Soc., 108 337 (1961).
8. Р. Джаффи, Дж. Мейкат, П. У. Дуглас, Рений и тугоплавкие металлы платиновой группы, ИЛ, М., 1963.
9. Н. Д. Томашев, Т. В. Матвеева, Ю. М. Иванова, Защита металлов, 2, 1974 (1972).
10. Я. М. Колотыркин, Г. М. Флорианович, Электрохимия, Изд. ВИНТИ, 1971.
11. Ю. П. Гладких, Ю. И. Михайловский, Л. А. Шувакин, Коррозия и защита металлов, Изд. «Наука», М., 1968.

Ереванский государственный университет

Поступило 23 XI 1978

CC(C(=O)NCC1=CC=CC=C1)C(=O)OCC1=CC=CC=C1 (I) $\rightarrow$ CC1=C(C=C(C=C1)C(=O)O)C=C(C=C1)C1=CC=CC=C1 (II)

(II) $\rightarrow$ CC1=C(C=C(C=C1)C(=O)O)C=C(C=C1)C1=CC=CC=C1 (III)

(III) $\rightarrow$ CC1=C(C=C(C=C1)C(=O)O)C=C(C=C1)C1=CC=CC=C1 (IV)

Экспериментальная часть

258

зовывают из 50% спирта или циклогексана. Выход анилида α -(3,3-дихлораллил)ацетоксиусной кислоты 21,7 г (78%), т. пл. 103°. Найдено %: Cl 25,01; N 4,87. $C_{13}H_{13}NO_2Cl$. Вычислено %: Cl 24,83, N 4,90.

2-Окси-3-(3,3-дихлораллил)-4-метилхинолин (II). Смесь 14,3 г (0,05 моля) анилида I и 30 г ПФК нагревают на водяной бане при 60—70° 10 час. Реакционную смесь выливают на лед и через некоторое время отфильтровывают, осадок перекристаллизовывают из спирта. Выход 11,4 г (85%), т. пл. 212°. Найдено %: Cl 26,15. $C_{13}H_{11}NOCl_2$. Вычислено %: Cl 26,5.

2-Хлор-3-(3,3-дихлораллил)-4-метилхинолин (III). Смесь 50 мл хлорокиси фосфора и 13,9 г (0,05 моля) II нагревают на кипящей водяной бане около 4 час. Под уменьшенным давлением отгоняют хлорокись фосфора, к остатку прибавляют 100 г толченого льда и оставляют на ночь. После нейтрализации полученный продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта. Выход 11,5 г (80%), т. пл. 81°. Найдено %: Cl 36,95. $C_{13}H_{10}NCl_3$. Вычислено %: Cl 37,2.

3-(2-Окси-4-метил-3-хинолил)пропионовая кислота (IV). а). Смесь 2,68 г (0,01 моля) II и 25 мл конц. серной кислоты нагревают при 60° 0,5—1 час. Смесь выливают на 50 г толченого льда, отфильтровывают, осадок растворяют в разбавленной щелочи, щелочной раствор отфильтровывают и подкисляют соляной кислотой. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Выход 1,8 г (78%), т. пл. 247°. Найдено %: N 6,34. $C_{13}H_{13}NO_3$. Вычислено %: N 6,5.

б). Смесь 2,8 г III нагревают с 25 мл конц. серной кислоты при 60° 1 час. Реакционную смесь обрабатывают аналогично предыдущему и получают кислоту IV с выходом 84%, т. пл. 247°.

в). Смесь 2,8 г анилида I и 25 мл серной кислоты нагревают на водяной бане при 60° 1,5 часа. Реакционную смесь обрабатывают аналогично предыдущему, выделяют кислоту IV. Выход количественный. При определении т. пл. смеси образцов кислоты IV, полученных в опытах а, б и в, депрессии не наблюдается, т. пл. совпадает с литературными данными [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. V. T. Romakrisnan, P. Sanyugam, Proc. Indian Acad. Sci., A55, 345 (1962); РЖХ, 13Ж221 (1963).

Ազատյան Ն. Ա., տե՛ս Առաքելյան Է. Ա.	192
Ալավերդյան Գ. Շ., տե՛ս Բաղդասարյան Ս. Ս.	253
Ալեքսանյան Ի. Լ., տե՛ս Գյուլբուդաղյան Լ. Վ.	258
Բեյլերյան Ն. Մ., տե՛ս Մխիթարյան Ռ. Պ.	187
Էլիսավան Կ. Ա., տե՛ս Դավթարյան Վ. Վ.	247
Թառայան Վ. Մ., տե՛ս Կարապետյան Զ. Ա.	206
Լոբոզա Ց. Պ., տե՛ս Հակոբյան Ա. Ս.	253
Հակոբյան Ս. Կ., տե՛ս Խաչատրյան Լ. Ա.	214
Հարոյան Հ. Ա., տե՛ս Կալդրիկյան Մ. Հ.	242
Հարսիսթանյան Ն. Ս., տե՛ս Կուստյան Ռ. Հ.	238
Հեթումյան Վ. Ա., տե՛ս Կալդրիկյան Մ. Հ.	242
Հովհաննիսյան Գ. Ս., տե՛ս Դանիելյան Վ. Հ.	199
Ղազարյան Ժ. Վ., տե՛ս Վարդանյան Ռ. Ս.	224
Ղուկասյան Թ. Ց., տե՛ս Մխիթարյան Ռ. Պ.	187
Մալխասյան Ա. Ց., տե՛ս Խաչատրյան Լ. Ա.	214
Մայզուս Զ. Կ., տե՛ս Առաքելյան Է. Ա.	192
Մարտիրոսյան Գ. Թ., տե՛ս Խաչատրյան Լ. Ա., Հակոբյան Ս. Կ.	214, 216
Մացոյան Ս. Գ., տե՛ս Դանիելյան Վ. Հ.	199
Միսկինա Մ. Յա., տե՛ս Առաքելյան Է. Ա.	192
Միրաբյան Ս. Մ., տե՛ս Խաչատրյան Լ. Ա., Հակոբյան Ս. Կ.	214, 216
Միրզոյան Ֆ. Վ., տե՛ս Կարապետյան Զ. Ա.	206
Մուշեղյան Լ. Գ., տե՛ս Կարապետյան Զ. Ա.	206
Նալբանդյան Ա. Բ., տե՛ս Բաղդասարյան Ս. Ս.	253
Շահնազարյան Գ. Մ., տե՛ս Ղուկասյան Ա. Հ.	238
Պրավտյան Վ. Ա., տե՛ս Դավթարյան Վ. Վ.	247
Ռախսկայա Մ. Վ., տե՛ս Հակոբյան Ա. Ս.	253
Սապոնջյան Լ. Գ., տե՛ս Կալդրիկյան Մ. Հ.	242
Սարգսյան Լ. Մ., տե՛ս Կալդրիկյան Մ. Հ.	242
Սոկոլովսկայա Ե. Մ., տե՛ս Հակոբյան Ա. Ս.	255
Ստեփանյան Ն. Օ., տե՛ս Կալդրիկյան Մ. Հ.	242
Վարդանյան Ի. Ա., տե՛ս Բաղդասարյան Ս. Ս.	253
Վարդանյան Ս. Հ., տե՛ս Կուստյան Ռ. Հ., Վարդանյան Ռ. Ս.	224, 238

У К А З А Т Е Л Ь А В Т О Р О В

Азатян Н. А., см. Аракелян Э. А.	192
Акопян С. К., см. Хачатрян Л. А.	214
Алавердян Г. Ш., см. Багдасарян С. С.	253
Алексанян И. Л., см. Гюльбудагян Л. В.	258
Ароян А. А., см. Калдрикян М. А.	242
Арутюнян Н. С., см. Куроян Р. А.	228
Бейлерян Н. М., см. Мхитарян Р. П.	187
Варданян И. А., см. Багдасарян С. С.	253
Вартамян С. А., см. Вартанян Р. С., Куроян Р. А.	224, 228
Гебоян В. А., см. Калдрикян М. А.	242
Гукасян Т. Т., см. Мхитарян Р. П.	187
Казарян Ж. В., см. Вартанян Р. С.	224
Лобода Т. П., см. Акопян А. С.	255
Малхасян А. Ц., см. Хачатрян Л. А.	214
Майзус Э. К., см. Аракелян Э. А.	192

<i>Мартиросян Г. Т., см. Акопян С. К., Хачатрян Л. А.</i>	214, 218
<i>Мацюян С. Г., см. Даниелян В. А.</i>	199
<i>Мескина М. Я., см. Аракелян Э. А.</i>	192
<i>Миракян С. М., см. Акопян С. К., Хачатрян Л. А.</i>	214, 218
<i>Мирзоян Ф. В., см. Карпетян Э. А.</i>	206
<i>Мушегян Л. Г., см. Карпетян Э. А.</i>	206
<i>Налбандян А. Б., см. Багдасарян С. С.</i>	253
<i>Огинесин Г. С., см. Даниелян В. А.</i>	199
<i>Пивазян В. А., см. Довлатян В. В.</i>	247
<i>Раевская М. В., см. Акопян А. С.</i>	255
<i>Сапонджян Л. Г., см. Калдрикян М. А.</i>	242
<i>Саркисян Л. М., см. Калдрикян М. А.</i>	242
<i>Соколовская Е. М., см. Акопян А. С.</i>	255
<i>Степанян Н. О., см. Калдрикян М. А.</i>	242
<i>Тараян В. М., см. Карпетян Э. А.</i>	206
<i>Шахназарян Г. М., см. Гукасян А. О.</i>	238
<i>Элиазян К. А., см. Довлатян В. В.</i>	247

AUTHOR INDEX

<i>Akopian S. K., see Khachatryan L. A.</i>	214
<i>Alaverdian G. Sh., see Bagdassarian S. S.</i>	253
<i>Alexanian J. L., see Gyulbudagian L. V.</i>	258
<i>Aroutyunian N. S., see Kuroyan R. H.</i>	228
<i>Aroyan H. A., see Kaldrikian M. H.</i>	242
<i>Azatian N. A., see Arakellian E. A.</i>	192
<i>Beylerian N. M., see Mkhitarian R. P.</i>	187
<i>Ellazian K. A., see Dovlatian V. V.</i>	247
<i>Kazarian Zh. V., see Vartanian R. S.</i>	224
<i>Geboyan V. A., see Kaldrikian M. H.</i>	242
<i>Goukassian T. T., see Mkhitarian R. P.</i>	187
<i>Loboda T. P., see Akopian A. S.</i>	255
<i>Malkhassian A. Ts., see Khachatryan L. A.</i>	214
<i>Marttrossian G. T., see Akopian S. K., Khachatryan L. A.</i>	214, 218
<i>Matsoyan S. G., see Daniellian V. A.</i>	199
<i>Mayzus Z. K., see Arakellian E. A.</i>	192
<i>Meskina M. Ya., see Arakellian E. A.</i>	192
<i>Mirakian S. M., see Khachatryan L. A.</i>	214, 218
<i>Mirzoyan F. V., see Karapetian Z. A.</i>	206
<i>Mushegian L. G., see Karapetian Z. A.</i>	206
<i>Nalbandian A. B., see Bagdassarian S. S.</i>	253
<i>Ovanissian G. S., see Daniellian V. A.</i>	199
<i>Pivazian V. A., see Dovlatian V. V.</i>	247
<i>Rayevskaya M. V., see Akopian A. S.</i>	255
<i>Saponjian L. G., see Kaldrikian M. H.</i>	242
<i>Sarkissian L. M., see Kaldrikian M. H.</i>	242
<i>Shakhnazarian G. M., see Gukassian A. H.</i>	238
<i>Sokolovskaya E. M., see Akopian A. S.</i>	255
<i>Stepanian N. O., see Kaldrikian M. H.</i>	242
<i>Tarayan V. M., see Karapetian Z. A.</i>	206
<i>Vardanian I. A., see Bagdassarian S. S.</i>	253
<i>Vartanian S. A., see Kuroyan R. H., Vartanian R. S.</i>	224, 228

Ըճգհամուշ և ֆիզիկական բիմիա

Մխիթարյան Խ. Պ., Ղուկասյան Թ. Տ., Բեյլերյան Ն. Մ. — <i>Դիմեթիլամինոէթանոլ— կալիումի պերսուլֆատի օքսիդացման ժամանակահատվածի որոշումը</i>	187
Առաքելյան Է. Ա., Ազատյան Ն. Ա., Մեսիկյան Մ. Յա., Մայզուս Զ. Կ. — <i>Ածխա- ջրածինների օքսիդացման վրա հավասար հալածողության էֆեկտիվությամբ ֆենոլների խառնուրդի արգելակող ազդեցության յուրահատկությունները</i>	192
Դանիելյան Վ. Հ., Հովհաննիսյան Գ. Ս., Մացոյան Ս. Գ. — <i>Տրիալիցիանուրատի կոմպլեքս-ոպտիկային պոլիմերման կինետիկան</i>	199

Անօրգանական և անօրգանական բիմիա

Կարապետյան Զ. Ա. Միրզոյան Ֆ. Վ., Թառայան Վ. Մ., Մուշեղյան Լ. Գ. — <i>Տրի- ֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութերի հետ մոլիբդենաարսենական հետերոպոլիմերի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը</i>	206
---	-----

Օրգանական բիմիա

Խաչատրյան Լ. Ա., Հակոբյան Ս. Կ., Մալխասյան Ա. Յ., Միրաբյան Ս. Մ., Մար- տիրոսյան Գ. Թ. — <i>Դիմեթիլֆորմամիդի ազդեցությունը ցածր չնմանա- հանային բլորացման ռեակցիայում որոշ դինամիկական ածխաջրածինների հարաբերական ռեակցիոնունակության վրա</i>	214
Հակոբյան Ս. Կ., Միրաբյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — <i>Իզոպրենի բլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում</i>	218
Վարդանյան Խ. Ս., Ղազարյան Ժ. Վ., Վարդանյան Ս. Հ. — <i>3-(2,2-Դիմեթիլտետ- րահիդրոթիոպիրան-4)-3-օքսոպիրոլինամթթի էթիլ էսթերի սինթեզ</i>	224
Կուռոյան Խ. Հ., Հարությունյան Ն. Ս., Վարդանյան Ս. Հ. — <i>Տետրահիդրոպիրա- նային շարքի գլիցինային թթուների և նիտրիլների սինթեզը և որոշ փո- խարկումները</i>	228
Ղուկասյան Ա. Հ., Շահնազարյան Գ. Մ. — <i>Դիքլորբրոմ- և դիբրոմբլոմեթիլֆե- նիլկարբիտիլների և նրանց ածխատոների սինթեզը</i>	238
Կալդրիկյան Մ. Հ., Հեբոյան Վ. Ա., Հարոյան Հ. Ա., Ստեփանյան Ն. Օ., Սապոն- ջյան Լ. Գ., Ուրազյան Լ. Մ. — <i>Արիլտուլֆոնամթթի ածանցյալներ, XI. Բենզոֆուրանի մնացորդ պարունակող սուլֆամիդների, հիդրազիդների և միզանյութերի սինթեզ</i>	242
Դովլաբյան Վ. Վ., Պլավայան Վ. Ա., Էլիզավյան Կ. Ա. — <i>2-N-Ալկիլ-Ք-ցիանամի- նա-4-N-ալկիլ-N-մեթոքսիամինա-6-ալկիլ (դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրեա- դիններ</i>	247

Կարճ հաղորդումներ

Բաղդասարյան Ս. Ս., Ալավերդյան Գ. Շ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — <i>Երկ-եթրոդային բուտիլդեքստրի ռադիկալային քայքայումը զաղ ֆազում</i>	253
Հակոբյան Ա. Ս., Ռաեսկոյա Մ. Վ., Լոբոզա Տ. Պ., Սոկոլով, Վլադ Ս. — <i>Ռու- տենիումով և նիկելով լեգիրացված երկաթ, կոբալտ հալույթների կոռոզիոն դիմացկունության հետազոտությունը</i>	255
Գյուլբազարյան Լ. Վ., Ալեքսանյան Ի. Լ. — <i>β-(1-Օքսի-4-մեթիլ-3-բինիլ)պրո- պիոնամթթի սինթեզը</i>	258

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Мхитарян Р. П., Гукасян Т. Т., Бейлерян Н. М.</i> — Исследование реакции диметиламиноэтанола с персульфатом калия методом ЭПР в водном растворе	187
<i>Аракелян Э. А., Азатян Н. А., Мескина М. Я., Майзус Э. К.</i> — Особенности тормозящего действия смесей фенолов с равной ингибирующей эффективностью на окисление углеводов	192
<i>Даниелян В. А., Оганесян Г. С., Мацюян С. Г.</i> — Кинетика комплексно-радикальной полимеризации	199

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Карапетян Э. А., Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Мушегян Л. Г.</i> — Изучение взаимодействия молибденомышьяковой гетерополикислоты с трифенилметановыми красителями	206
---	-----

Органическая химия

<i>Хачатрян Л. А., Акопян С. К., Малхасян А. Ц., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Влияние диметилформамида на сравнительную способность некоторых диеновых углеводов в низкотемпературном хлорировании	214
<i>Акопян С. К., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Хлорирование изопрена в диметилформамиде	218
<i>Вартанян Р. С., Казарян Ж. В., Вартанян С. А.</i> — Синтез этилового эфира β -(2,2-диметилтетрагидротиопиран-4)- β -оксопропионовой кислоты	224
<i>Куроян Р. А., Арутюнян Н. С., Вартанян С. А.</i> — Синтез и некоторые превращения глицидозфиров и глицидонитрилов, содержащих тетрагидропирановое кольцо	228
<i>Гукасян А. О., Шахназарян Г. М.</i> — Синтез дихлорбром- и дибромхлорметилфенилкарбинолов и их ацетатов	238
<i>Калдрикян М. А., Гебоян В. А., Ароян А. А., Степанян Н. О., Сапонджян Л. Г., Саркисян Л. М.</i> — Производные арилсульфоновых кислот. XI. Синтез сульфонамидов, гидразидов и мочевины с бензофурановым остатком	242
<i>Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элизаян К. А.</i> — 2-N-Алкил-N-цианаминно-4-N-алкил-N-метоксинамино-6-алкил(диалкил)амино-сим-триазины	247

Краткие сообщения

<i>Багдасарян С. С., Алавердян Г. Ш., Варданян И. А., Налбандян А. Б.</i> — Каталитический радикальный распад дитрет.бутилперекиси в газовой фазе	253
<i>Акопян А. С., Раевская М. В., Лобода Т. П., Соколовская Е. М.</i> — Исследование коррозионной стойкости сплавов Fe—Ni и Fe—Co, легированных рутением	255
<i>Гюльбудагян Л. В., Алексанян И. Л.</i> — Синтез β -(2-окси-4-метил-3-хинолил)пропионовой кислоты	258

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Mkhitarian R. P., Goukassian T. T., Beylerian N. M.</i> — Investigation of the Potassium Persulphate + Dimethylaminoalcohol Reaction by the ESR Method	187
<i>Arakellian E. A., Azatian N. A., Meskina M. Ya., Mayzus Z. K.</i> — The Characteristics of Antioxidative Action of Phenol Mixtures with Equal Inhibition Effectivity on the Oxidation of Hydrocarbons	192
<i>Daniellian V. A., Ovanissian G. S., Matsoyan S. G.</i> — The Kinetics of Complex-Radical Polymerization of Triallylcyanurate	199

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Karapetian Z. A., Mirzoyan F. V., Tarayan V. M., Mushegian L. G.</i> — The Interaction of Molybdenoarsenic Heteropolyacid with Triphenylmethane Dyes	206
---	-----

Organic Chemistry

<i>Khachatryan L. A., Akopian S. K., Malkhasian A. Ts., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — The Effect of Dimethylformamide on the Comparative Reactivity of Some Diene Hydrocarbons in Low-Temperature Chlorination	214
<i>Akopian S. K., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Chlorination of Isoprene in Dimethylformamide	218
<i>Vartanian R. S., Kazarian Zh. V., Vartanian S. A.</i> — Synthesis of Ethyl β -(2,2-Dimethyltetrahydrothiopyran-4)- β -oxopropionate	224
<i>Kuroyan R. N., Aroutyunian N. S., Vartanian S. A.</i> — Synthesis and Some Transformations of Glycidic Acid Esters and Nitriles of the Tetrahydropyran Series	228
<i>Gukassian A. H., Shakhnazarian G. M.</i> — Synthesis of Dichlorobromo- and Dibromochloromethylphenylcarbinols and Their Acetates	238
<i>Kaldrikian M. H., Geboyan V. A., Aroyan H. A., Stepanian N. O., Saponian L. G., Sarkissian L. M.</i> — Arylsulphonic Acid Derivatives. XI. Synthesis of Sulphonylamides, Hydrazides and Ureas Containing a Benzofuran Moiety	242
<i>Dovlatian V. V., Pivazian V. A., Ellazian K. A.</i> — 2-N-Alkyl-N-cyanamino-4-N-alkyl-N-methoxyamino-6-alkyl(dialkyl)amino-s-triazines	247

Short Communications

<i>Bagdassarian S. S., Alaverdian G. Sh., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> — The Catalytic Decomposition of Di-tert-butylperoxide in Gas Phase . .	253
<i>Akopian A. S., Rayevskaya M. V., Loboda T. P., Sokolovskaya E. M.</i> — A Corrosion Resistance Study of Iron-Cobalt Alloys by Ruthenium and Nickel	255
<i>Gyulbudagian L. V., Alexanian I. L.</i> — Synthesis of β -(2-Hydroxy-4-methyl-3-quinolyl)propionic Acid	257

Технический редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 05108

Изд. № 5193

Заказ 166

Тираж 570

Слано в набор 11.02.1980 г. Подписано к печати 8.04.1980 г.

Формат бумаги 70 × 108¹/₁₆. Печ. л. 5.0. Бум. л. 2.5. Усл. п. л. 7.0.

Уч. изд. л. 5.06.

Издательство Академии наук Армянской ССР, Ереван, ул. Барекамутия, 24г.
Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, ул. Барекамутия 24.

