

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ա Ն Գ Ի Ա

Ո. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագրիչ), Շ. Հ. Բաղդանյան (գլխ. խմբագրիչ տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Լճեհիկյան (գլխ. խմբագրիչ տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Ո. Գ. Մանկիկյան, Հ. Ա. Մառեհիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրություն հասցին՝ Երևան-19, Բարեկամություն, 24, հեռ. 56-08-31

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.554+661.185+661.312

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗИЛАМИНА
 ПЕРСУЛЬФАТОМ

М. Г. ГЕВОРКЯН, С. Ж. ИСРАЕЛЯН, В. С. КИШОЯН и Н. М. БЕПЛЯРН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 I 1979

Изучено влияние ионогенного (пентадецилсульфоната натрия) и неионогенного (ОС-20) ПАВ на кинетику и механизм реакции бензиламина с персульфатом. Показано, что в присутствии мицелл обоих ПАВ скорость расхода персульфата, и бензиламина в реакционных средах уменьшается. При $[E] = 2\%$ скорость окисления бензиламина персульфатом выражается уравнением

$$V = k(A - 2,5x)(P - x)^{1/2}$$

При введении добавки кислот расход персульфата в реакционной среде прекращается.

Замедляющее действие мицелл на реакцию бензиламина с персульфатом объяснено локализацией I продукта окисления бензиламина — амида бензойной кислоты — в гидрофобном ядре мицелл, куда доступ персульфата маловероятен. В результате этого реакция останавливается на стадии образования промежуточного вещества без его дальнейшего окисления в амид *o*-оксibenзойной кислоты, являющегося конечным продуктом изучаемой реакции в гомогенных средах.

Рис 4, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Бензиламин (БА) в зависимости от природы окислителя и растворителя окисляется по различным механизмам. Взаимодействие с персульфатом (P) в водных растворах протекает по радикально-цепному механизму [1], без участия БА в акте инициирования. Кислоты замедляют, а при достаточной концентрации прекращают расход P во времени. В органических же средах БА окисляется перекисью бензоила в основном по нерадикальному механизму [2], причем кислоты с $pK \approx 5$ увеличивают скорость реакции. Сопоставление данных по окислению БА различными перекисями наводит на мысль о наличии в молекуле БА двух реакционноспособных центров. С другой стороны известно, что ПАВ, солюбилизируя и ориентируя определенным образом реагенты, могут повлиять на реакционную способность [3]. В свете этих представлений нами изучено влияние ПАВ на кинетику окисления БА персульфатом.

Методики очистки реагентов приведены в [1]. Определение скорости окисления БА персульфатом в аэробных и анаэробных условиях показало, что кислород ингибирует процесс, поэтому дальнейшие опыты проведены в анаэробных условиях.

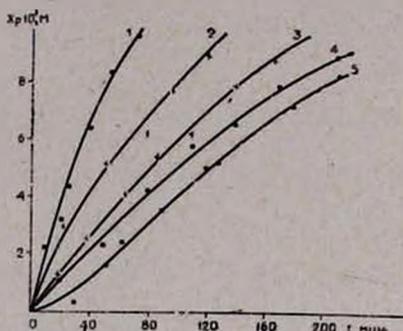


Рис. 1. Кинетические кривые расхода персульфата в растворах бензиламина в присутствии пентадецилсульфоната натрия (E). [БА]=0,075, [P]=0,05 моль/л. [E]: 1—0, 2—2, 3—3, 4—5, 5—7%.

На рис. 1 приведены кинетические кривые расхода P в водных растворах БА в присутствии различных добавок пентадецилсульфоната натрия (E). Как видно из приведенных данных, скорость расхода P уменьшается с увеличением в реакционной среде концентрации E, а при $[E] \geq 7\%$ на кинетической кривой появляется индукционный период.

В таблице приведены кинетические данные по расходу БА в реакционной среде, содержащей различные добавки E.

Таблица

[БА]=0,075 моль/л, [P]=0,05 моль/л, $t=35^\circ$

Время, мин	Количество прореагировавшего БА, $X_A \cdot 10$ моль/л				
	[E]=0	[E]=2%	[E]=3%	[E]=5%	[E]=7%
10	0,12	0,07	0,065	0,04	0,03
20	0,17	0,10	0,09	0,08	0,06
40	0,25	0,16	0,14	0,13	0,10
60	0,30	0,20	0,18	0,18	0,14
80	0,34	0,25	0,21	0,20	0,18
120	0,40	0,31	0,27	0,24	0,20
160	0,45	0,36	0,31	0,27	0,22
200	0,50	0,39	0,33	0,29	0,24
240	0,51	0,41	0,34	0,30	0,25

Из данных таблицы видно, что скорость расхода БА с увеличением $[E]$ уменьшается без образования индукционного периода на кинетической кривой.

Различный вид кинетических кривых по расходу P и БА, очевидно, указывает на изменение стехиометрического коэффициента реак-

нии. Действительно, как видно из рис. 2, в присутствии $[E] = 3\%$ в начале реакции отношение расхода БА (X_A) к расходу Р (X_P) увеличивается, а к концу реакции совпадает с $\frac{X_A}{X_P}$ в безмицеллярной среде.

Скорость окисления БА персульфатом в присутствии $[E] = 2\%$ выражается уравнением: $v = k(A - 2,5x) \cdot (P - X)^{1/2}$.

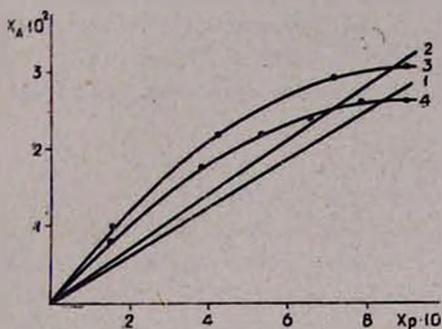


Рис. 2. Определение стехиометрического коэффициента реакции бензиламина с персульфатом в присутствии пентадецилсульфоната натрия $[E]$: $[BA] = 0,075$, $[P] = 0,05$ моль/л. $[E]$: 1—0, 2—2, 3—3, 4—5%.

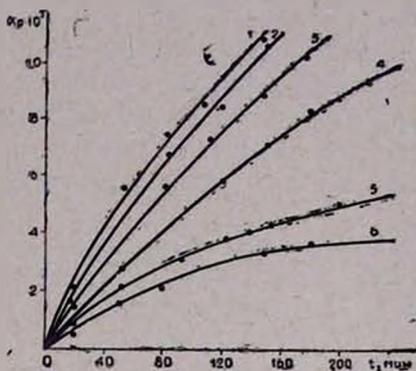


Рис. 3. Кинетические кривые расхода персульфата в растворах бензиламина в присутствии добавок ОС-20. $[BA] = 0,075$, $[P] = 0,0034$ моль/л. $[OS-20]$: 1—0, 2—1, 3—2, 4—5, 5—7, 6—18,8%.

Введение добавок кислоты ($[H_2SO_4] = 0,075$ моль/л) в реакционную систему ($[BA] = 0,075$ моль/л, $[P] = 0,05$ моль/л, $[E] = 3\%$) приводит к прекращению расхода Р.

Изучено влияние добавок неионогенного ОС-20 на скорость окисления БА персульфатом. Как видно из рис. 3, скорость расхода Р в водных растворах БА уменьшается с увеличением $[OS-20]$. Однако следует указать, что замедляющее действие НП АВ на реакцию БА+Р меньше по сравнению с одинаковой по концентрации добавкой Е. Это может быть вызвано непосредственным взаимодействием Р с оксиэтилированной цепью НП АВ [4]. Для проверки этого предположения реакция БА+Р проведена в присутствии полиоксиэтилена (ПОЭ в молекуле не содержит неполярный радикал и поэтому в водных растворах не образует мицелл). Данные по влиянию ПОЭ приведены на рис. 4 ($[ПОЭ] = 2,3$ по содержанию оксиэтилированных групп эквивалентна $[OS-20] = 3\%$).

Как видно из рис. 4, добавки ПОЭ увеличивают скорость расхода Р в водных растворах БА. Из приведенных данных видно, что скорость окисления БА персульфатом в присутствии добавок ПАВ уменьшается. Замедляющее действие ПАВ может быть объяснено [3] различным местом локализации реагентов. Естественно предположить, что Р распределяется между полярной частью мицелл ПАВ и водным раство-

ром. Для установления места локализации БА применен спектральный метод [5]. Сопоставлением положения максимумов поглощения в спектрах БА в воде, гексане и мицеллярных растворах ОС-20 и Е заключаем, что NH_2 -группа БА находится в полярном окружении. Из литературы [6] известно, что бензольное кольцо локализуется на поверхности мицелл ПАВ. На основании этих данных предполагаем, что молекулы БА преимущественно локализованы в гидрофильной части мицелл ПАВ. Локализация БА в поверхностном слое мицелл может привести к замедлению его взаимодействия с Р, если БА образует устойчивый комплекс с полярной группой ПАВ. Однако значения оптической плотности растворов БА и ПОЭ различной концентрации подчиняются правилу аддитивности, что отрицает возможность комплексобразования в этой системе [7].

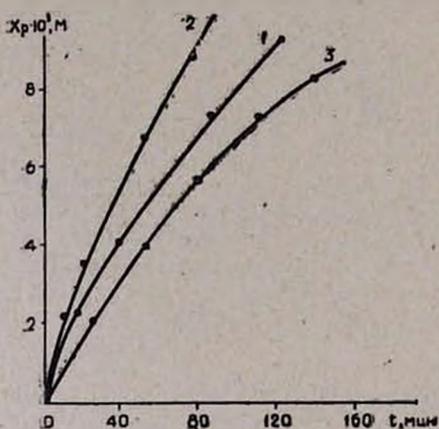


Рис. 4. Кинетические кривые расхода Р в растворах бензиламина в присутствии добавок. $[\text{BA}] = 0,075$, $[\text{P}] = 0,034$ моль/л. 1 — без добавок, 2 — $[\text{ПОЭ}] = 2,3\%$, 3 — $[\text{ОС-20}] = 3\%$.

Уменьшение скорости расхода Р в водных растворах БА в присутствии мицелл может быть вызвано локализацией в их гидрофобном участке первого продукта окисления БА — амида бензойной кислоты. В результате этого предотвращается дальнейшее его окисление персульфатом в амид *o*-оксибензойной кислоты, являющийся конечным продуктом окисления БА персульфатом в безмицеллярных системах.

Следует отметить, что аналогичные данные получены при изучении окисления дифениламина персульфатом: в присутствии мицелл ПАВ реакция останавливается на стадии образования промежуточного вещества окисления тетрафенилгидразина и предотвращается его дальнейшее окисление в дифенилбензидинвиолет [8], являющийся конечным продуктом этой реакции в гомогенных растворах.

Таким образом, действие мицелл ПАВ на кинетику и механизм реакции, протекающей в несколько стадий, может проявиться также в остановке реакции на промежуточной для безмицеллярных систем стадии, если промежуточные вещества отличаются от исходных своей полярностью. Это, вероятно, даст возможность применять мицеллярные растворы для изменения селективности определенных реакций.

ՄԱՆ-ԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԵՆԶԻԼԱՄԻՆԸ ՊԵՐՍՈՒԼՖԱՏՈՎ
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Մ. Գ. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ս. Ժ. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ, Վ. Ս. ԲԻՇՈՅԱՆ
Լ Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է իոնոգեն (նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատ) և ոչ իոնոգեն (OC-20) ՄԱՆ-երի ազդեցությունը բենզիլամին-պերսուլֆատ ռեակցիայի կինետիկայի և մեխանիզմի վրա:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիոն միջավայրում երկու ՄԱՆ-երի միջինների ներկայությամբ պերսուլֆատի և բենզիլամինի ծախսը փոքրանում է: $[E] = 2\%$ ժամանակ բենզիլամինի օքսիդացման արագությունը պերսուլֆատով արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$V = k(A - 2,5x)(P - x)^{1/2}$$

Միջինների դանդաղեցնող գործունեությունը բենզիլամին-պերսուլֆատ ռեակցիայի վրա բացատրվում է բենզիլամինի օքսիդացման արգասիքի՝ բենզոնական թթվի ամիդի լուկալացմամբ միջնի հիդրոֆոր միջուկում, որտեղ պերսուլֆատի մուտքը անհավանական է:

THE INFLUENCE OF DETERGENT MICELLES ON
BENZYLAMINE-POTASSIUM PERSULPHATE REACTION KINETICS

M. G. GUEVORKIAN, S. Zh. ISRAELIAN, V. S. KISHOYAN
and N. M. BEYLERIAN

The reaction between potassium persulphate and benzylamine in aqueous solutions and in the presence of micelles of anionogen (I) and nonionogen (II) detergent micelles has been studied. A decrease in the reaction rate in the presence of I and II has been observed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, М. Г. Геворкян, О. А. Чалтыкян, А. М. Кайфаджян, Арм. хим. ж., 21, 365 (1968).
2. Н. М. Бейлерян, С. А. Акопян, Ф. О. Карапетян, Ш. А. Маркарян, Уч. зап. ЕГУ, 3, 195 (1968).
3. И. В. Березин, К. Мартинек, А. К. Яцимирский, Усп. хим., 42, 1729 (1973).
4. М. Г. Геворкян, С. П. Погосян, Г. П. Пурумян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 32, 434 (1979).
5. S. Riegelman, N. A. Allawala, M. K. Hrenoff, L. A. Strait, J. Coll. Sci., 13, 200 (1958).
6. J. C. Erikson, G. Gillberg, Acta Chem. Scand., 20, 2019 (1966).
7. Io, Jones, Eno, Chem. Anal. Ed., 16, 111 (1944).
8. М. Г. Геворкян, Н. М. Бейлерян, В. С. Кишоян, Арм. хим. ж., 32, 348 (1979).

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПАДА ГИДРОПЕРЕКИСИ КУМОЛА В ПРИСУТСТВИИ АМИНОСПИРТОВ В АМИДАХ

С. К. ГРИГОРЯН и Е. Я. ВАРДАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 IX 1979

Установлено, что в среде формамида и диметилформамида гидроперекись кумола в присутствии моно-, ди- и триэтаноламинов распадается каталитически (без распада аминоспирта) и по радикально-цепному механизму. Скорость реакций выражается уравнением $W_0 = K(P_0)$. Эффективные константы скоростей реакций распада ГПК в присутствии ТЭоЛА и МЭоЛА выражаются соответственно следующими уравнениями:

$$K_{\text{ТЭоЛА}} = 5,88 \cdot 10^9 \exp(-17800/RT) \text{ мин}^{-1}$$

$$K_{\text{МЭоЛА}} = 2,43 \cdot 10^{12} \exp(-23000/RT) \text{ мин}^{-1}$$

Установлена корреляция между скоростью распада гидроперекиси и диэлектрической проницаемостью среды.

Рис. 4, библи. ссылок 5.

Из ранних работ [1—4] известно, что в среде диметилформамида двухвалентные ионы меди, кобальта и др. вызывают каталитический распад гидроперекиси кумола (ГПК) как на воздухе, так и в инертной атмосфере.

Добавление в эти системы триэтаноламина, а также других аминов и аминоспиртов усиливает каталитический распад ГПК.

В этом случае преимущественно роль катализаторов играют аминные комплексы катионов металлов. При этом амины не расходуются [3, 4].

С этой точки зрения интересно было выяснить роль аминоспиртов при каталитическом распаде гидроперекиси в амидах, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью (D), являющихся полярными, но апротонными соединениями [1].

В водной среде в присутствии различных аминов и аминоспиртов ГПК расходуется двояко: каталитически и в результате непосредственного взаимодействия с ними, тогда как в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (ацетон — $D=2,21$, бензол — $D=2,28$,

диоксан — $D = 2,22$ и др.) ГПК с указанными аминами не реагирует [5]. Влияние диэлектрической проницаемости среды на распад ГПК делает необходимым исследовать кинетику ее распада в растворителях с высокими значениями D . В качестве таких растворителей нами выбраны диметилформамид (ДМФА) и формамид (ФА).

При исследовании распада ГПК в ДМФА ($D = 37,8$) было показано, что при 80° реакция между ГПК и аминами протекает медленно, но с измеримой скоростью [1, 2]. Но на воздухе, ниже 70° , в среде ДМФА ГПК в присутствии аминов уже не расходуется (рис. 4). Не происходит также термического разложения гидроперекиси в ДМФА до 80° как на воздухе, так и в атмосфере инертного газа. Однако незначительное термическое разложение ($\sim 5\%$) ГПК наблюдается в среде ФА.

Необходимо отметить, что распад гидроперекиси обусловлен каталитическим действием самого аминок спирта, количество которого при распаде ГПК не меняется. Это доказано кинетически и методом ТСХ.

При использовании в качестве растворителя ФА ($D = 11$), как и в случае ДМФА, обнаружен каталитический распад ГПК под действием аминок спирта.

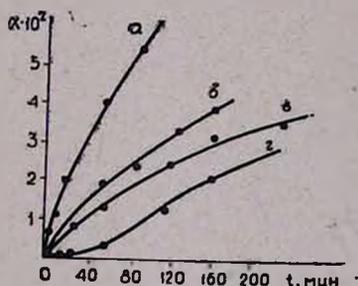


Рис. 1. Влияние кислорода воздуха (б), винилацетата (в) и иминоксильного радикала (г) на скорость расхода ГПК в ФА при 80° , а — в атмосфере азота, $[ГПК] = 0,05$, $[ТЭоЛА] = 0,20$ мо.лб/л.

В отличие от H_2O [5], как в ФА, так и в ДМФА распад гидроперекиси под действием ТЭоЛА носит радикально-цепной характер, что доказано и методом ЭПР [3], и кинетически. Как видно из рис. 1, стабильный иминоксильный радикал ($RNO\cdot$) — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиперидин-1-оксил, являющийся специфическим ингибитором для трехвалентного углерода, а также кислород воздуха и винилацетат замедляют скорость распада гидроперекиси.

Скорость каталитического распада ГПК под действием ТЭоЛА в амидах выражается уравнением

$$W_0 = K(P_0) \quad (1)$$

где $K = K'(A_0)$.

Значения эффективных констант скоростей определены в интервале $70-85^\circ$. Температурная зависимость константы скорости распада ГПК в присутствии ТЭоЛА в ФА удовлетворяет уравнению Аррениуса:

$$K = 5,88 \cdot 10^8 \exp(-17800/RT) \text{ мин}^{-1} \quad (2)$$

Как уже отметили, скорость расхода ГПК в ФА больше, чем в воде и ДМФА (рис. 2). По данным рисунка определены начальные скорости распада ГПК в различных растворителях.

На рис. 3 иллюстрирована зависимость W_0 от диэлектрической проницаемости среды. Следует учесть, что механизмы распада гидроперекиси в воде и амидах различны: в водной среде реакция ГПК с амином носит молекулярно-ионный характер, а в амидах—радикальный.

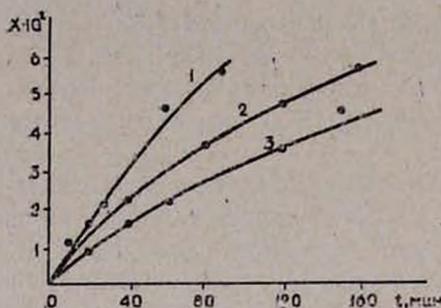


Рис. 2. Сравнительная зависимость скорости расхода ГПК от D среды (в атмосфере азота); $[ГПК] = [ТЭолА] = 0,05$ моль/л, $t = 80^\circ$. 1 — ФА; 2 — H_2O ; 3 — ДМФА.

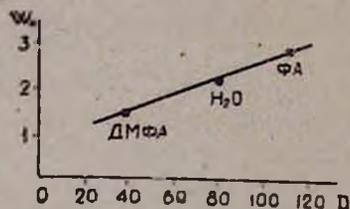


Рис. 3. Зависимость начальной скорости расхода ГПК от D среды.

Таким образом, из полученных результатов можно заключить, что одним из основных факторов, влияющих на скорость распада гидроперекиси в растворах, является диэлектрическая проницаемость растворителя, которая влияет как на акт межмолекулярного взаимодействия, приводящего к образованию промежуточных комплексов, так и на последующие акты их распада [3, 5].

В амидах наблюдается распад ГПК не только в присутствии ТЭоЛА и ДЭоЛА, но и в присутствии моноэтаноламина, в то время как в водной среде при тех же условиях ГПК практически не реагирует с МЭоЛА [5].

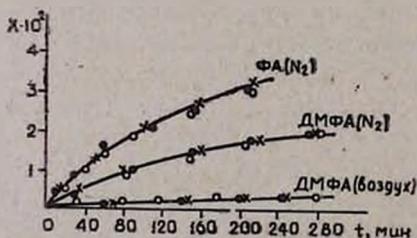


Рис. 4. Сравнительный расход ГПК в ДМФА и ФА в присутствии ТЭоЛА и МЭоЛА при 70° в атмосфере азота. $[ГПК]_0 = [ТЭолА] = [ДЭолА] = [МЭолА] = 0,05$ моль/л; \circ — в присутствии МЭоЛА, \bullet — ТЭоЛА, \times — ДЭоЛА.

Здесь, по-видимому, свою специфичность проявляют амиды, участвующие в первичных актах распада гидроперекиси, входя в состав кинетически активных комплексов ГПК + А с образованием амидных радикалов [3].

Температурная зависимость констант скорости реакции каталитического распада ГПК под действием МЭОЛА в ФА выражается уравнением

$$K = 2,43 \cdot 10^{12} \exp(-23000/RT) \text{ мин}^{-1} \quad (3)$$

Если скорость распада ГПК в ФА больше, чем в ДМФА, то она почти не зависит от природы аминспирта (рис. 4).

ԱՄԻՆԵՐՈՒՄ ԱՄԻՆՈՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԿՈՒՄՈՒՆ
ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՐՈՇ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ե. ՅԱ. ՎԱՐԴԱՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ֆորմամիդի և դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում մոնո-, դի- և տրիէթանոլամինների ազդեցությամբ կումոլի հիդրոպերօքսիդը ենթարկվում է կատալիտիկ քայքայման ռադիկալային-շղթայական մեխանիզմով, առանց ամինոսպիրտի ծախսի: Ռեակցիայի արագությունը արտահայտվում է $W_0 = K(P_0)$ հավասարումով, իսկ արագության էֆեկտիվ հաստատունի ջերմաստիճանային կախվածությունը մոնո- և տրիէթանոլամինի ներկայությամբ համապատասխանաբար հետևյալ հավասարումներով՝

$$K_{\text{մոնո}} = 2,43 \cdot 10^{12} \exp(-23000/RT) \text{ վրկ}^{-1}$$

$$K_{\text{տրի}} = 5,88 \cdot 10^8 \exp(-17800/RT) \text{ վրկ}^{-1}$$

Պարզված է նաև, որ գոյություն ունի կոռելյացիա հիդրոպերօքսիդի կատալիտիկ քայքայման արագության և միջավայրի դիէլեկտրական թափանցելիության միջև:

KINETICS OF CUMENE HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION
IN THE PRESENCE OF AMINOALCOHOLS IN AMIDE SOLUTIONS

S. K. GRIGORIAN and E. I. VARDANIAN

It has been shown that cumene hydroperoxide decomposes catalytically under the influence of mono-, di-, and triethanolamines in formamide and dimethylformamide solutions.

A correlation between the rate of catalytic decomposition of the hydroperoxide and the dielectric constant of the medium has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 70 (1970).
2. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 48 (1974).
3. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 76 (1976).
4. С. К. Григорян, Е. Я. Варданян, Арм. хим. ж., 32, 254 (1979).
5. С. К. Григорян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 58 (1975).

зи с поверхностными атомами кремния (\rightarrow Si—ONa группировки) [6, 7]. В ереваните-15 свободнокристаллическая сода отсутствует; в остальном он аналогичен ереваниту-25. Ереванит-10 имеет мелкоглобулярное строение скелета с $D_{гн.} = 50-150$ А, поверхность которых покрыта содовой оболочкой толщиной ~ 20 А. В таком состоянии в образце находится примерно $\sim 5\%$ соды, а остальное количество натрия связано с поверхностными атомами кремния. В ереваните-4 имеются только поверхностные \rightarrow Si—ONa группировки. Переход от ереванита-25 к ереванитам-15, -10 и -4, который отмечается при последовательном удалении $\sim 10, 15$ и 20% соды, сопровождается переходом крупнокорпускулярной структуры в глобулярную и ростом поверхности от 1,4 до 9,8; 17,4 и 340 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно.

О морфологических изменениях в структуре ереванита-25 при выведении отмеченных количеств соды можно судить по электронно-микроскопическим снимкам, представленным на рис. 1, 1—4а.

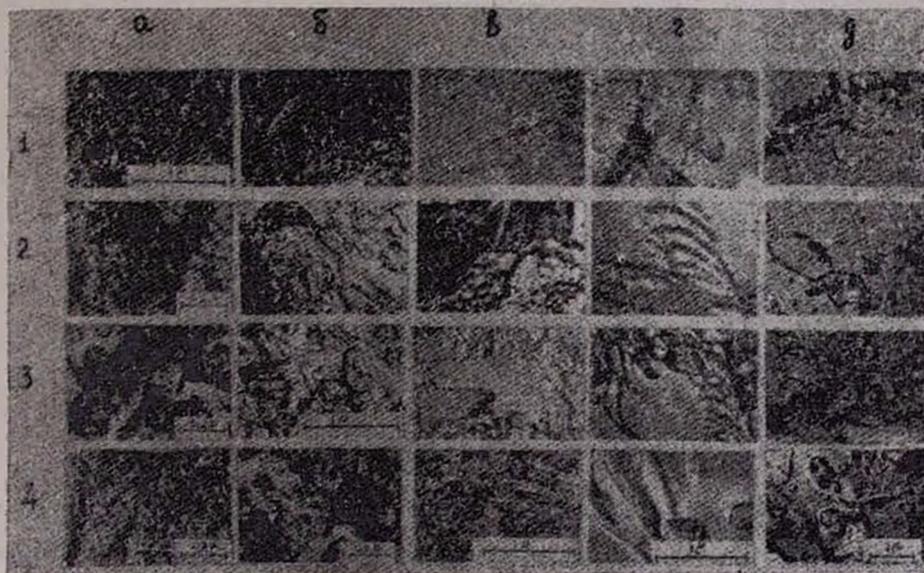


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки реплик натриевых ереванитов— 25 (1), —15 (2), —10 (3) и —4 (4) в исходном состоянии (а) и прогретых при 600 (б), 800 (в), 1000 (г) и 1300° (д).

Термическая обработка ереванитов, предварительно высушенных при комнатной температуре, проводилась при 200, 600, 800, 1000 и 1300° в течение 4 час. ($\Delta t = 7$ град/мин). Полученные образцы исследовались методами электронной микроскопии [8] и рентгенофазового анализа (на дифрактометре ДРОН-1,5), межплоскостные расстояния определялись по таблицам [9].

В исходном состоянии и после прогрева при 200° все ереваниты рентгеноаморфны (за исключением ереванита-25, на дифрактограмме которого отмечались слабые пики, относящиеся к Na_2CO_3). Электронно-микроскопические снимки образцов, прогретых при 200° , подобны снимкам ереванитов в исходном состоянии, представленным на рис. 1,1—4а. При 600° в ереванитах-25, -15 и -10 отмечается образование кристаллической фазы (рис. 1,1—3б) — призматические кристаллы, чаще всего спаянные в блоки, и небольшое число тонких игольчатых кристаллов, которые, в основном, наблюдались при просмотре реплик ереванита-25. На дифрактограммах образцов этой группы (рис. 2а) имеются пики со значениями d_2/n 4,02; 3,12 и 2,83 А, совпадающими со значениями межплоскостных расстояний α -кristобалита, и очень слабые — 3,03; 2,51; 2,41, соответствующие кристаллическому Na_2SiO_3 (кристаллы в форме „игл“ образуются в стекловидном метасиликате натрия при 550°) [10, 11]. Ереванит-4, прогретый при 600° , рентгеноаморфен. При этой температуре в ереваните-4 происходит лишь „срастание“ глобул в агрегаты (рис. 1, 4б).

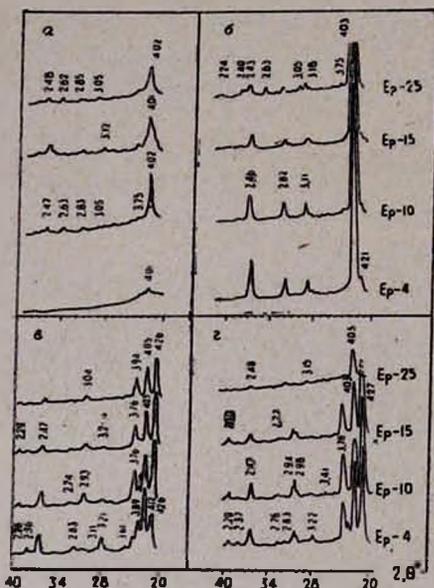


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм натриевых ереванитов-25÷4, термически обработанных при 600° (а), 800° (б), 1000° (в) и 1300° (г).

В этих условиях кристаллизация отмечается и в ереваните-4 (рис. 1, 1—4в). На дифрактограммах имеются интенсивные линии отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям α -кristобалита (рис. 2б). На дифрактограмме ереванита-25 имеется дополнительная, слабо выраженная группа пиков — 3,75; 3,18; 3,05; 2,63; 2,43 и 2,24 А, что свидетельствует об образовании небольших количеств кристаллических $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ и $\gamma\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [10]. Эти кристаллы также имеют форму «игл». Ереванит-25 представлен на рис. 1, 1в участком, на котором отмечается скопление таких крупных игольчатых кристаллов сложных силикатов натрия. В целом же для него характерна картина, наблюдаемая на рис. 1, 2в.

На дифрактограммах образцов ереванитов, прогретых при 1000° (рис. 2в), в угловом интервале $2\theta = 20\text{—}28^\circ$ отмечается дополнительная группа пиков со значениями d_2/n — 4,26; 3,76; 3,21 А, совпадающая с табличными данными межплоскостных расстояний α -тридимита [10].

Судя по интенсивности основных пиков α -кristобалита и α -тридимита, при этой температуре в ереванитах-25, -15 и -10 образуется больше тридимита. На микрофотографиях образцов этой группы (рис. 1, 1—4г), наряду с уже идентифицированными кристаллическими образованиями, видны кристаллы гексагональной формы, единичные или сросшиеся в своеобразные, радиально расходящиеся цепочки. При 1000° игольчатые кристаллы силикатов натрия встречаются крайне редко.

Термическая обработка ереванитов-15, -10 и -4 при 1300° также приводит к образованию α -кristобалита и α -тридимита (рис. 2г). В ереваните-25 при этой температуре отмечается очень слабая кристаллизация и образуется только α -кristобалит (наблюдается смещение пиков, например, основного до 4,05 А; интенсивность примерно такая же, как при 600°). На снимке образцов этой группы (рис. 1, 1—4д) видна грубодисперсная структура, состоящая из крупных кристаллов и участков стекловидной массы (почти полное стеклование ереванита-25).



Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок реплики ереванита-10, прогретого при 1000°.

Анализ полученных результатов показывает, что процентное содержание соды в ереванитах определенным образом влияет на процесс кристаллизации и соотношение образующихся при этом кристаллических модификаций SiO_2 . При больших содержаниях соды и высоких температурах прогрева, как правило, образуется больше тридимита (ср. рис. 2б, в). Судя по микрофотографии рис. 3, каждая из модификаций образуется в пределах ограниченной микрообласти (в левом нижнем углу снимка видна «россыпь» кристаллов гексагональной формы α -тридимита, а в правом верхнем — сросшиеся кристаллы призматической формы кристобалита). И если кристаллы тридимита образуются и растут в объеме стекломассы, то для кристобалита характерно иное направление роста — от поверхности агрегатов наружу. На границах раздела микрообластей изредка отмечается совместное образование и рост кристаллов тридимита и кристобалита. Такие примеры

можно наблюдать на рис. 1, 1г, 3г. Все это позволяет считать, что при термообработке ереванитов в указанном температурном интервале имеет место совместное образование кристобалита и тридимита, а не полиморфное превращение кристобалита в тридимит, как это имеет место в системе $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ [12, 13].

Интересно, что в противоположность [2], здесь не отмечается образования кварца. Очевидно, это связано с тем, что в [2] термообработке подвергался влажный ереванит-25 (образец, содержащий ~ 44% влаги, загружался в муфель при заданной температуре). В таких условиях вода может «заплаиваться» внутри силикатного материала [14] и оказывать минерализирующее действие, приводя к образованию прежде всего кварца [12, 15].

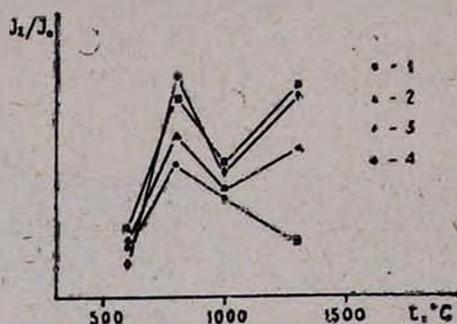


Рис. 4. Кривые зависимости интенсивности процесса кристаллизации натриевых ереванитов-25+4 от температуры и процентного содержания соды: 25 (1), 15 (2), 10 (3) и 4% (4).

На рис. 4 приведены кривые зависимости относительной интенсивности процесса кристаллизации ереванитов от t прогрева и содержания соды (натрия). За единицу отсчета принята интенсивность основного пика кристобалита образца ереванита-25, прогретого при 600°. При образовании двух кристаллических модификаций SiO_2 определялась суммарная интенсивность основных пиков. Как видно из графика, наибольшее количество кристаллической фазы образуется при 800° и больше всего при термической обработке ереванита-4. При всех t прогрева с уменьшением содержания соды в ереванитах увеличивается степень кристаллизации.

В [1, 2, 5] было показано, что в ереванитах-25 и -10 уже при 300° имеет место твердофазное взаимодействие соды с кремнеземом, приводящее к замене содовой оболочки силикатной.

Твердофазному взаимодействию компонентов при температурах, намного меньших $t_{пл}$ отдельных компонентов, способствует тонкодисперсное, в основном на макро- и надмолекулярном уровнях, распределение соды в кремнеземе (дисперсность, которой, как было показано в [6], нельзя достигнуть при самом тщательном перемешивании или пропитке кремнезема содой). При твердофазном взаимодействии на

поверхности глобул кремнезема образуется силикатный расплав, в первую очередь, Na_2SiO_3 . На поверхности контакта силикатный расплав—кремнезем—становится возможной ориентированная перестройка кремнекислородных тетраэдров, зарождение и рост кристаллической фазы (уменьшение вязкости SiO_2 в результате диффузии ионов натрия и разрыва Si—O—Si связей в структурной сетке кремнезема). Очевидно, что диффузия Na^+ при 600° незначительна, т. к. при этой температуре образуется небольшое количество кристобалита — кристаллической модификации SiO_2 , наиболее близкой по плотности к стеклообразному кремнезему. Поступление вещества, необходимого для роста кристаллов кристобалита, должно происходить из среды, богатой SiO_2 , т. е. от глобул, что четко наблюдается на микрофотографиях. Судя по небольшому отклонению значений d_a/n , например, 4,02 вместо 4,03 Å, кристаллическая решетка кристобалита, образующегося при 600° , несовершенна.

С ростом t прогрева до 800° отмечается образование большего количества кристобалита, что связано с увеличением толщины слоя поверхностного расплава. Значения d_a/n кристобалита, образующегося при 800° , полностью отвечают значениям межплоскостных расстояний стандартного кристобалита.

При более высоких температурах (1000° и выше) отмечается переход ереванитов в состояние вязкотекучего расплава (рис. 1, 1—г, д), в котором вследствие большого содержания натрия (переход всего натрия с поверхности глобул в объем) становится возможным образование тридимита. Совместное и независимое образование кристобалита и тридимита при $t \geq 1000^\circ$ (рис. 3), по-видимому, связано с тем, что в силикатном расплаве имеются области неодинакового химического состава — микрообласти, обогащенные ионом натрия, или более кислые. В первых образуется тридимит, а во вторых — кристобалит. Электронно-микроскопические снимки, указывающие на возможность такого расслаивания, были получены в [2].

Судя по микрофотографиям, при 1000° в ереванитах происходит, в основном, переход твердого вещества в стеклообразное состояние, что вызывает некоторое торможение кристаллизации. В последующем при завершении процесса стеклования кристаллизация вновь возрастает (рис. 4). Исключение составляет ереванит-25, в котором при всех t прогрева доминирующим является процесс стеклообразования, что связано с большим содержанием соды (отношение $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3$ — состав обычных стекольных шихт [11]). По этой же причине в ереваните-25 образуется больше кристаллических силикатов натрия — от мета- до трисиликата натрия (последнее увеличение SiO_2 по мере взаимодействия Na_2SiO_3 с дополнительными количествами кремнезема — $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$). При $t \geq 1000^\circ$ в ереваните-25, по-видимому, образуется твердый раствор с кристобалитоподобной структурой, на что указывает некоторое уширение межплоскостных расстояний. Это может быть следствием диффузии ионов Na^+ в кристобалит без перестройки его кристаллической решетки [12].

Основываясь на полученных результатах, можно предположить, что основную роль при образовании кристаллической SiO_2 играет Na^+ , который находится в состоянии химической связи с поверхностными атомами кремния, т. к. максимальная кристаллизация отмечается при термической обработке ереванита-4 и -10 (рис. 4). Действительно, если исходить из представлений, что на каждые 100 А предельно гидратированной поверхности SiO_2 приходится 2,6 свободных ОН-групп [16], то, зная величину поверхности кремнезема, входящего в состав ереванитов ($s = 340 \text{ м}^2/\text{г}$), нетрудно определить, что в ереваните-4 более половины всех свободных ОН-групп заменены на ONa , а в ереваните-10 имеет место полная замена. Остальная часть натрия, находящаяся в ереваните-10, образует на поверхности глобул оболочку толщиной не более 20 А. По сравнению с ними в ереванитах-25 и -15 имеется намного больше «избыточной» соды, особенно в ереваните-25—это и свободнокристаллическая сода, и содовая оболочка толщиной ~ 50 А. «Избыточная» сода способствует переходу силикатного материала в стеклообразное состояние тем раньше, чем больше ее содержание.

Таким образом, термическая обработка ереванитов-25 ÷ 4 при $t \leq 800^\circ$ сопровождается образованием кристобалита, а при $t \geq 1000^\circ$ имеет место совместное и независимое образование кристобалита и тридимита, причем последний образуется в расплаве. Основную роль в процессе кристаллизации аморфной SiO_2 , входящей в состав ереванитов, играет Na^+ , связанный с поверхностным атомом кремния.

ՍՈՂԱՅԻ ՏԱՐՔԵՐ ԲԱՂԱԻՐՈՒԹՅԱՆ ԵՍՏՐԻՈՒՄԱԿԱՆ ԵՐԵՎԱՆԻՏՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅՈՒՄԸ

Կ. Բ. ՂՈՂԱՆՆԻՍՅԱՆ և Կ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նատրիումական երևանիտների սոդա պարունակող ամորֆ SiO_2 -ի բյուրեղացման պրոցեսը սոդայի տարբեր քաղաղրուժյունների պայմաններում: Ցույց է տրված, որ երևանիտների-25 ÷ 4 800° պայմաններում տեղի է ունենում α -կրիստոբալիտի առաջացում, $t \geq 1000^\circ$ պայմաններում միաժամանակ և համատեղ առաջանում են α -կրիստոբալիտ և α -տրիդիմիտ: Ցույց է տրված, որ նատրիումական երևանիտների բյուրեղացման պրոցեսում հիմնական դերը կատարում է նատրիումը, որը գտնվում է իոնական կապի մեջ մակերեսային Si ատոմների հետ: Սոդայի մնացած մասը առաջ է բերում սիլիկատային նյութի ապակեցում:

CRYSTALLIZATION OF SODIUM YEREVANITES WITH VARIOUS COMPOSITION OF SODIUM CARBONATE

K. B. OGANESSIAN and K. G. GRIGORIAN

The crystallization process of sodium yerevanite containing amorphous SiO_2 has been studied under a variety of soda composition. It has been

shown that at temperatures $t \leq 800^\circ$ crystallization with the formation of α -cristobalite takes place, while at temperatures $t > 1000^\circ$ simultaneous formation of α -cristobalite and α -tridymite was observed. It has been shown that sodium ions bonded with silicon atoms on the surface play a great role in the crystallization process of amorphous SiO_2 . The remaining part of soda assists in the vitrification of the silicate material.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 14, 330 (1978).
2. М. Г. Манвелян, К. Б. Оганесян, Арм. хим. ж., 30, 882 (1977).
3. М. Г. Манвелян, Тр. Всесоюзн. совещ. по химии и технологии глинозема, Ереван, 1964, стр. 421.
4. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 72427, Бюлл. изобр. № 2, 1948, стр. 8.
5. М. Г. Манвелян, К. А. Костянян, А. А. Маркарян, Изв. АН Арм. ССР, сер. хим., 16, 291 (1963).
6. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 27, 458 (1974).
7. Э. Б. Оганесян, Б. С. Арутюнян, К. Б. Оганесян, Р. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 29, 1011 (1976).
8. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян Арм. хим. ж., 26, 377 (1973).
9. Я. И. Гиллер, Таблицы межплоскостных расстояний, т. 2, Изд. «Наука», М., 1966.
10. Powder diffraction File, ASTM, 1969.
11. Б. И. Григорьев, А. А. Матвеев, Растворимое стекло, Промстройиздат, М., 1956.
12. O. W. Fildre, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 32, 369 (1955); 36, 89 (1961).
13. Н. П. Торопов, В. П. Барзаковский, Высокотемпературная химия силикатных и других оксидов, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
14. Р. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Изд. Строймат., М., 1959, стр. 257.
15. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 40, 37 (1978).
16. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1973, стр. 93.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ВЫТЕСНЕНИЯ ВИСМУТА ЦИНКОМ И АЛЮМИНИЕМ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

М. Л. ЕПИСКОПОСЯН, Н. С. САРКИСЯН, О. Н. ШАХБАЗЯН и Е. А. МЕЛИКЯН

Армянский научно-исследовательский и проектный институт цветной металлургии, Ереван

Поступило 11 II 1979

Установлено, что вытеснение висмута как цинком, так и алюминием из хлоридных растворов протекает в диффузионной области. Выявлено влияние температуры, кислотности раствора, концентрации поваренной соли на константу скорости реакции (для обоих процессов). Определена зависимость скорости реакций от скорости вращения диска. Вычислены экспериментальные энергии активации.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

В литературе [1—2] приведены результаты ранее проведенных исследований по разработке технологической схемы гидрометаллургической переработки тонких конвертерных пылей медеплавильного производства.

Схема испытывалась в укрупненном масштабе на опытной установке АГМК. Полученные положительные результаты были заложены в основу проектирования промышленного цеха. Одним из основных узлов разработанной схемы является цементация висмута и других металлов цинком или алюминием из хлоридных растворов. В этой связи изучение кинетики осаждения висмута из хлоридных растворов цинком и алюминием представляет большой теоретический и практический интерес.

В нашей работе излагаются результаты исследований кинетики процесса вытеснения висмута цинком и алюминием из хлоридных растворов методом вращающегося диска.

Описание установки и методики обработки экспериментальных данных более подробно приведены в [3—6].

Константу скорости реакции определяли по формуле

$$K = \frac{2,303 \cdot V}{S \tau n^{1/2}} \lg \frac{C_0}{C} \quad (1)$$

где K — константа скорости реакции, $\text{дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{об}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}$; S — площадь поверхности диска, см^2 ; n — угловая скорость вращения диска, об/сек ; τ — продолжительность цементации, сек ; V — объем раствора

в реакционном сосуде, дм^3 ; C_0 и C — концентрация висмута в растворе в начале и в конце цементации, г/дм^3 .

Уравнение (1) после преобразования может принять следующий вид:

$$\lg C = \lg C_0 - \frac{K \cdot S n^{1/2} \tau}{2,303 V} = a - b\tau \quad (2)$$

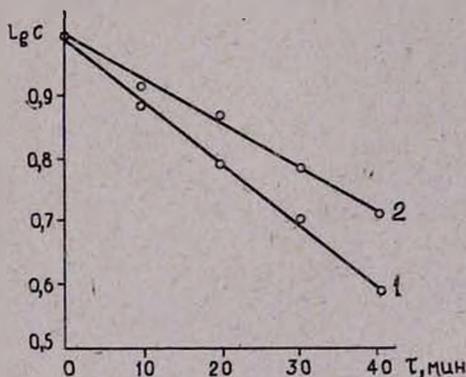
где $b = \frac{K \cdot S n^{1/2}}{2,303 V}$ (размерность постоянной b — мин^{-1} или сек^{-1}).

Чтобы установить зависимости $\lg C$ от τ для реакций



опыты были поставлены на растворах, приготовленных из хлорида висмута при 60° , начальной концентрации висмута (в растворе BiCl_3) $C_0 = 10 \text{ г/л}$. Площадь поверхности диска при этом составляла 27 см^2 , скорость вращения вала $3,3 \text{ об/сек}$, объем раствора 2 дм^3 и содержание свободной HCl 5% . На основании результатов опытов были построены кинетические кривые, приведенные на рис. 1. Прямолинейный характер зависимости $\lg C$ от τ говорит о том, что обе реакции являются реакцией первого порядка и протекают в диффузионном режиме.

Рис. 1. Зависимость логарифма остаточной концентрации висмута в растворе от продолжительности цементации разными металлами; 1 — алюминием, 2 — цинком.



Средние значения констант скоростей реакций за период цементации (30 мин.) оказались равными:

$$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-6} \quad \text{и} \quad K_2 = 15,6 \cdot 10^{-6} \text{ дм}^3 \cdot \text{см}^{-2} \text{ об}^{-1/2} \cdot \text{сек}^{-1/2}.$$

Таблица

Концентрация висмута в исходном р-ре (C_0), г/дм^3	Концентрация висмута в растворе в конце цементации (C , г/дм^3) через интервал времени, мин			
	10	20	30	40
10	8,45	7,22	6,32	5,37
10	7,40	5,84	4,99	4,10

Следующая серия опытов преследовала цель установления зависимости скорости реакции от скорости вращения диска. Эксперименты были проведены при кислотности раствора 5% (свободной HCl), температуре цементации 60°, поверхности диска 27 см² и объеме раствора 2 дм³. Скорость вращения диска изменяли от 180 до 960 об/мин. Полученные результаты, выражающие зависимость скорости цементации от числа оборотов диска, приведены на рис. 2, где по оси ординат отложены скорости цементации $(v = \frac{2,303 V}{S \cdot \tau} \lg \frac{C_0}{C})$, а по оси абсцисс — \sqrt{n} (n, об/сек).

Прямолинейный характер графической зависимости v от \sqrt{n} показывает применимость гидродинамической теории вращающегося диска при вытеснении висмута цинком и алюминием из хлоридных растворов.

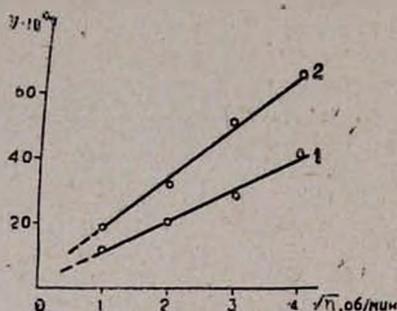


Рис. 2. Зависимость скорости цементации висмута цинком и алюминием от скорости вращения диска: 1 — цементация цинком, 2 — алюминием.

Одним из основных вопросов химической кинетики является влияние температуры на скорость реакции. Температурный фактор играет также большую роль в гидрометаллургических процессах. Для установления зависимости скорости цементации от температуры процесса опыты были проведены при следующих условиях: кислотности раствора 50 г/дм³ (свободной HCl), скорости вращения диска 200 об/мин, поверхности диска 27 см², объеме раствора 2 дм³, продолжительности цементации 10 мин и концентрации висмута в исходном растворе 10 г/дм³. Температуру раствора изменяли от 30 до 80°. На основании полученных результатов были построены графики Аррениуса (рис. 3), вычислены экспериментальные энергии активации и установлены зависимости $\lg K$ от $\frac{1}{T}$. Значения E_1 (энергия активации при цементации цинком) и E_2 (энергия активации при цементации алюминием) оказались равными 2,6 и 2,5 ккал/моль, соответственно, а зависимости скорости реакции от температуры могут быть представлены в таком виде:

$$\lg K_1 = -3,05 - \frac{570}{T} \quad (3)$$

$$\lg K_2 = -3,30 - \frac{547,5}{T} \quad (4)$$

Практика показала, что повышение концентрации соляной кислоты до определенного предела оказывает прямое влияние на скорость цементации. При достижении кислотности раствора (свободной HCl) 10—25 г/дм³ скорость реакции повышается почти на 100%. Дальнейшее повышение концентрации HCl снижает скорость реакции. При достижении концентрации соляной кислоты 50—60 г/дм³ константа скорости реакции становится почти в 3 раза меньше, чем при кислотности 10 г/дм³. Визуально было установлено, что в кислой среде на поверхности диска (как при цинке, так и при алюминии) образуются водородные пузырьки (в результате растворения диска в HCl), препятствующие поступлению цементуемого раствора к поверхности восстановителя.

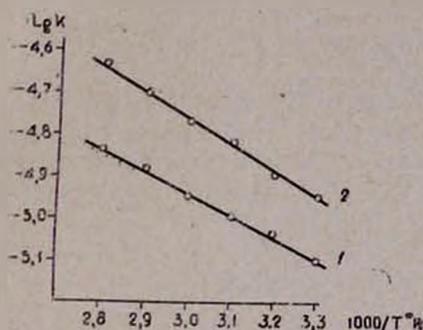


Рис. 3. Зависимость логарифма константы скорости осаждения висмута цинком и алюминием от обратной температуры: 1 — осаждение цинком, 2 — осаждение алюминием.

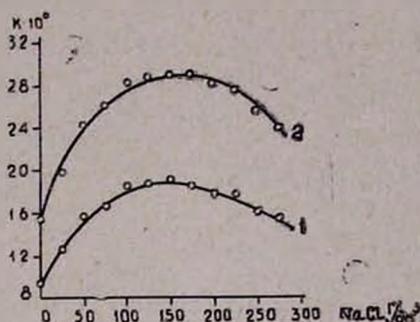


Рис. 4. Зависимость константы скорости цементации от концентрации поваренной соли: 1 — цементация цинком, 2 — алюминием.

В ранее проведенных исследованиях [2] отмечалось, что солевое выщелачивание конвертерных пылей и цементация металлов из солевых растворов дает высокие извлечения свинца, цинка, меди, кадмия и висмута в цементаты. В этой связи представляет большой интерес влияние концентрации NaCl (в растворе) на скорость цементации. Для изучения влияния концентрации NaCl на скорость реакции опыты были поставлены при температуре раствора 60°, концентрации соляной кислоты 50 г/дм³, скорости вращения диска 540 об/мин, поверхности диска 27 см² и объеме раствора 2 дм³. Содержание поваренной соли в растворе изменялось от 25 до 260 г/л.

Результаты опытов, приведенные на рис. 4, показывают прямое воздействие концентрации NaCl на скорость цементации (до предела 125 г/дм³). Такое явление можно объяснить теорией Аррениуса о диффузии солевых смесей.

ՔՆՈՐԻԿԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻՑ ԲԻՍՄՈՒԹԻ ՑԻՆԿՈՎ
ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆՈՎ ՆՍՏԵՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

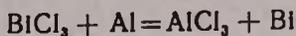
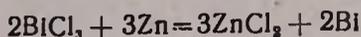
Մ. Լ. ԵՊԻՍԿՈՊՈՍՅԱՆ, Ն. Ս. ՍԱՐԳԻՍՅԱՆ, Հ. Ն. ՇԱՀԲԱԶՅԱՆ
և Ե. Ա. ՄԵԼԻԿՅԱՆ

Դուրս է բերված քլորիդային լուծույթներից բիսմութի ցինկով և ալյումինով նստեցնելու ռեակցիայի արագության հաստատունը և նրա կախումը պրոցեսի ջերմաստիճանից, լուծույթում կերակրի աղի և աղաթթվի պարունակությունից և լուծույթի խառնելու արագությունից:

Գտնված է հաստատունների հավասարումը, կախված ջերմաստիճանից

$$\lg K_{Zn} = -3,05 - \frac{570}{T} \quad \text{և} \quad \lg K_{Al} = -3,30 - \frac{547,5}{T} :$$

կառուցված են Արենիուսի գրաֆիկները և հաշված են



ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաները

$$(E_{Zn} = 2,6 \quad \text{և} \quad E_{Al} = 2,5 \text{ կկալ/մոլ}):$$

THE PRECIPITATION KINETICS OF BISMUTH BY ZINC
AND ALUMINUM IN CHLORIDE SOLUTIONS

M. L. YEPISKOPOSIAN, N. S. SARKISSIAN, O. N. SHAKHBAZIAN
and E. A. MELIKIAN

The rate constant of the precipitation reaction of bismuth by zinc and aluminum in chloride solutions, as well as its dependence on temperature, on sodium chloride and hydrochloric acid concentrations in solution, and on the disk rotation rate have been determined.

The dependence of the reaction rate constant logarithm on the temperature has been derived as below:

$$\lg K_{Zn} = -3.05 - \frac{570}{T}; \quad \lg K_{Al} = -3.30 - \frac{547.5}{T};$$

and the activation energies ($E_1 = 2.6$ and $E_2 = 2.5 \text{ kkal/mole}$ of the reactions $2\text{BiCl}_3 + 3\text{Zn} = 3\text{ZnCl}_2 + 2\text{Bi}$ and $\text{BiCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl}_3$ have been calculated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. С. Саркисян, М. Л. Епископосян, Промышленность Армении, № 11, 1978.
2. М. Л. Епископосян, Н. С. Саркисян, А. К. Захарян, Промышленность Армении, № 6, 45 (1979).
3. М. Л. Епископосян, Б. А. Багдасарян, Г. М. Григорян, Арм. хим. ж., 27, 100 (1974).
4. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский, Цветные металлы, № 10, 15 (1965).
5. М. Л. Епископосян, И. А. Каковский, Изв. вузов, Цветная металлургия, № 1, 34 (1960).
6. Р. А. Саркисян, М. Л. Епископосян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 77 (1970).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИИ КИСЛОТНОСТИ СИСТЕМЫ
 $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$

Г. А. КАЗАРЯН, Н. Г. ТЕРЕЦЯН, А. Н. КАРАПЕТЯН и Ф. С. ДЬЯЧКОВСКИЙ

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

Поступило 25 XII 1976

Измерены значения функции кислотности системы $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ индикаторным методом при комнатной температуре. Показано, что по мере увеличения концентрации $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ возрастает кислотность среды.

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

Комплексные соединения фтористого бора с водой, органическими и неорганическими кислотами, аминами, спиртами и эфирами являются очень эффективными катализаторами для целого ряда кислотно-основных процессов [1].

Ряд авторов считает, что фтористый бор, образуя комплексные соединения со спиртами, эфирами, органическими и неорганическими кислотами, усиливает кислотные свойства последних, а комплексы, обладая кислотными свойствами, являются катализаторами [2].

В работе [3] большое внимание уделено связи функции кислотности среды с ее каталитической активностью при катионных процессах полимеризации. В работах по димеризации изобутилена в присутствии пленочных фосфорнокислотных катализаторов, полимеризации изобутилена и стирола под действием серной, фосфорной кислот и эфирата фтористого бора авторы приходят к выводу о применимости уравнения $\lg K = -\text{BH}_0 + \text{const}$, где K — эффективная константа скорости полимеризации.

С другой стороны, известно, что кислоты Льюиса являются хорошими отвердителями для эпоксидных смол. В настоящей работе изучено влияние кислотности среды на кинетику отверждения олигомеров. Ранее нами были измерены значения функции кислотности системы $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ индикаторным методом [4] при комнатной температуре.

Диметилформаид марки «х. ч.» дополнительно очищали от примесей. Для этого его промывали концентрированной серной кислотой в делительной воронке, отбирали верхнюю фракцию, промывали разбавленным раствором едкого натра и дистиллированной водой. Промы-

тый диметилформамид выдерживали в течение 12—16 час. над окисью бария и хлористым кальцием, после чего фильтровали и перегоняли. Показатель преломления n_D при этом равнялся 1,4265.

Индикаторы очищались 2-кратной перекристаллизацией из этилового спирта. В качестве индикаторов использовали 2,4-дихлор-6-нитроанилин, *p*-нитроанилин и 2,4-динитроанилин. Концентрация индикаторов в растворе была 10^{-4} моль/л. Измерение функции кислотности производили в кварцевых вакуумных кюветах по [4].

Таблица

Результаты функции кислотности системы
 $\text{BF}_3 \cdot \text{HN}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NHCO}$

$C_{\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5}$	$\lg \frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}}$	H_0
---	--	-------

Индикатор 2,4-динитроанилин $P^{\text{KB}} = -4,44$

$3,0 \cdot 10^{-2}$	-1,84	-2,60
$4,8 \cdot 10^{-2}$	-1,44	-3,00
$6,0 \cdot 10^{-2}$	-1,02	-3,42
$9,0 \cdot 10^{-2}$	-0,34	-4,10
$1,3 \cdot 10^{-1}$	-0,14	-4,56

Индикатор 2,4-дихлор-6-нитроанилин
 $P^{\text{KB}} = -3,34$

$1,2 \cdot 10^{-3}$	-2,07	-1,27
$3,0 \cdot 10^{-3}$	-1,9	-1,44
$5,2 \cdot 10^{-3}$	-1,64	-1,70
$8,0 \cdot 10^{-3}$	-1,38	-1,97
$1,5 \cdot 10^{-2}$	-1,08	-2,26

Индикатор *p*-нитроанилин $P^{\text{KB}} = -2,14$

$1,0 \cdot 10^{-4}$	-1,63	-0,51
$1,8 \cdot 10^{-4}$	-1,48	-0,66
$3,0 \cdot 10^{-4}$	-1,27	-0,37
$5,0 \cdot 10^{-4}$	-1,04	-1,10
$6,5 \cdot 10^{-4}$	-0,97	-1,17
$8,0 \cdot 10^{-4}$	-0,90	-1,24
$9,0 \cdot 10^{-4}$	-0,84	-1,30
$2,0 \cdot 10^{-3}$	-0,64	-1,50
$3,6 \cdot 10^{-3}$	-0,44	-1,70
$6,3 \cdot 10^{-3}$	-1,14	-2,00

Функцию кислотности $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ в $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ вычисляли по формуле

$$H_0 = P^{K_B} + \lg \frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}}$$

где P^{K_B} — константа основности, C_B и C_{BH^+} — концентрации неионизированной и ионной форм индикатора, соответственно.

Нами были определены H_0 раствора $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ в $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ в интервале концентрации кислоты от 10^{-1} до 10^{-4} моль/л. Полученные результаты приведены в таблице.

Величину P^{K_B} 2,4-динитроанилина определяли сопоставлением $\lg \frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}}$ и функции кислотности, измеренной индикатором с известным P^{K_B} .

Как видно из таблицы, по мере увеличения концентрации $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ возрастает кислотность среды.

Вопрос о том, является ли измеренная индикаторным методом функция кислотности количественной характеристикой каталитической активности, в настоящее время еще не может быть решен окончательно.

**$\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ ՄԻՍՏԵՄԻ ԹԹՎԱՅՆՈՒԹՅԱՆ
ՖՈՒՆԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ**

Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Գ. ԹԵՐԵՏՅԱՆ, Ա. Ն. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ
Լ Յ. Ս. ԴՅԱԿՈՎՍԿԻ

Որոշված են $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ սիստեմի թթվայնությունը ֆունկցիայի արժեքները ինդիկատորային եղանակով, սենյակային շերմաստիճանում: $\lg \frac{C_B}{C_{\text{BH}^+}}$ և հալանի P^{K_B} ունեցող ինդիկատորի թթվայնության ֆունկցիայի համեմատությունից որոշված է 2,4-դինիտրոանիլինի P^{K_B} , ծուլը է տրված, որ $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -ի կոնցենտրացիայի մեծացման հետ զուգընթաց մեծանում է նաև միջավայրի թթվայնությունը:

**DETERMINATION OF THE ACIDITY FUNCTION OF THE
SYSTEM $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$**

G. A. KAZARIAN, N. G. TERETSIAN, A. N. KARAPETIAN
and F. S. DYACHKOVSKY

The acidity function values of the system $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ have been measured by an indicator method at room temperature. The P^{K_B} value of 2,4-dinitroaniline has been determined by comparing

$\lg \frac{C_B}{C_{BH^+}}$ and the acidity function of an indicator with a known pK_B value.

It has been shown that the medium acidity increases with an increase in the concentration of $BF_3 \cdot NH_2C_6H_5$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Буз, Д. Мартин, Химия трехфтористого бора и его производных, Изд. «Химия», М., 1955.
2. A. Evans, G. Meadows, J. Polymer. Sci, 4, 359 (1949).
3. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 496.
4. Ф. С. Дьячковский, Г. А. Казарян, Н. С. Ениколопян, ВМС, (А) 11, 822 (1969).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ L-ЛИЗИНА И НЕКОТОРЫХ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ
КУ-2×8

А. Г. МУРАДЯН, Л. Р. ДЖИЛАВЯН, С. М. ДЖАМГАРЯН,
А. М. МАДАТОВЯН и М. Г. ОГАНЕСЯН

Чаренцаванский филиал ВНИИ Генетика

Поступило 4 IV 1979

Изучена относительная сорбируемость катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и лизин-катиона на отечественной смоле КУ-2х8 в NH_4^+ форме в зависимости от рН культуральной жидкости микробиологического синтеза L-лизина. Установлено, что лизин-катион при низких значениях рН раствора имеет относительно высокий удельный объем удерживания.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Известно, что выбор технологии выделения L-лизина из культуральной жидкости микробиологического синтеза существенно влияет на выход продукта из этой стадии. Отметим, что среди известных в настоящее время способов выделения лучше других зарекомендовали себя ионообменные, применяемые в решении технологических задач промышленного производства кристаллического L-лизина.

В периодической литературе описано много способов ионообменного выделения L-лизина. В работе [1] сообщалось об использовании анионообменной смолы амберлит JRC-50, предварительно забуферированной фосфатным буфером при рН 7. Были проверены также сильно-кислотные катиониты дауэкс-50w в H^+ и NH_4^+ [2, 3] и КУ-2х8(с) в H^+ и Na^+ [4] формах. Из-за низкого выхода L-лизина, сложности и многостадийности процесса эти способы не нашли практического применения в промышленности и были ограничены лабораторным. Организация же крупнотоннажного производства кристаллического L-лизина на основе микробиологического синтеза требует детального изучения процесса ионного обмена и, в частности, влияния сопутствующих L-лизину в культуральной жидкости компонентов на эффективность процесса выделения. Особенно важно исследование степени поглощения ионитом катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ и Ca^{2+} , поскольку эти ионы, в основном, конкурируют с катионом L-лизина в процессе сорбции, и

концентрация последних на смоле может существенно повлиять на эффективность процесса выделения.

Целью настоящей работы являлось изучение относительной сорбируемости L-лизина на смоле КУ-2×8 в присутствии неорганических катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ и Ca^{2+} при различных рН раствора.

Экспериментальная часть

Культуральную жидкость микробиологического синтеза, содержащую 20—21 мг/мл L-лизина и 2,3; 6,9; 3,6 и 1,2 мг/мл катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , подкисляли соляной кислотой до необходимого рН и удаляли механические примеси центрифугированием при 1000 об/мин в течение 30 мин.

Сульфокатионит КУ-2×8 (ГОСТ 20298-74) в воздушно-сухом состоянии фракционировали и фракцию 1,0—1,2 мм обрабатывали обычным способом в разбавленных водных растворах аммиака и соляной кислоты [5]. Затем 150 мл этой смолы в H^+ форме помещали в стеклянную колонку ($D = 27$ мм, $l = 300$ мм) и переводили в NH_4^+ форму обработкой 300 мл 2 н водного аммиака. Этот же раствор использовался для элюции L-лизина с колонки.

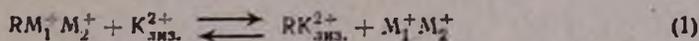
На каждый цикл ионного обмена брали по 750 мл отфугованной культуральной жидкости, которую пропускали через колонку со скоростью 150 мл/час. Стекающую с колонки жидкость анализировали на содержание L-лизина и сопутствующих аминокислот методом бумажной хроматографии [6]. Содержание ионов Na^+ , K^+ и Ca^{2+} определяли пламенно-фотометрическим методом по ранее разработанной нами методике [7], аммоний — по методу Кьельдаля [8].

Результаты и их обсуждение

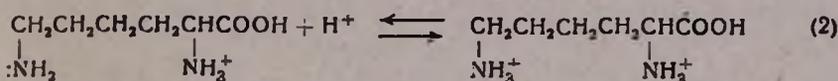
По нашим наблюдениям, при пропускании 750 мл культуральной жидкости происходит практически полное насыщение смолы и сорбируемость компонентов резко падает. Как показали результаты исследований, в процессе сорбции удельное удерживание L-лизина на катионите резко меняется в зависимости от рН культуральной жидкости (рис. 1). Так, при низких значениях рН (1—2) оно значительно выше, чем при более высоких. Если же судить по удельному удерживанию вышеназванных катионов, то наблюдается обратная картина. Концентрация этих ионов увеличивается с возрастанием рН подаваемого раствора.

Приведенные в таблице данные объясняются тем обстоятельством, что при низких значениях рН L-лизин переходит в форму двухвалентного катиона, благодаря чему проявляет более высокое сродство со смолой, чем отмеченные катионы, и постепенно вытесняет их со смолы.

Схематически этот обмен при рН 1—2 может быть представлен следующей реакцией:



где R — радикал ионита, $M_1^+M_2^+$ — одновалентные катионы, $K_{\text{лиз.}}^{2+}$ — бивалентный катион лизина, образованный в результате реакции



При низких значениях рН равновесие реакции (1) сильно сдвинуто вправо. Это можно объяснить тем, что одновалентные катионы не могут составить конкуренции двухзарядному лизину. Катион кальция, вероятно, подобно другим аналогичным катионам [15], отчасти блокирован Cl^- -анионом при низком значении рН (1—2).

Таблица

Относительные удельные объемы удерживания L-лизина и ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ и Ca^{2+} на смоле КУ-2х8 в NH_4^+ форме в зависимости от рН культуральной жидкости

рН р-ра	Удерживание на смоле, $\mu\text{г}/\text{мл}$				
	лизин-катион	Ca^{2+}	Na^+	K^+	NH_4^+
1,0	67,2	0,027	0,01	0,02	отс.
2,0	66,2	0,032	0,013	0,04	0,01
4,0	32,1	0,150	0,410	0,96	1,12
6,0	24,6	0,220	0,920	4,30	2,10

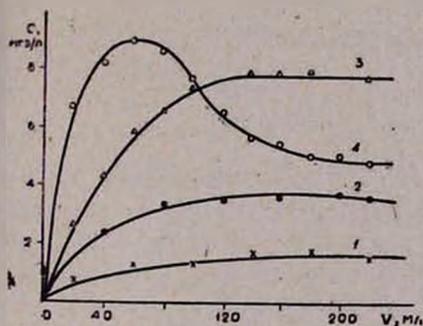


Рис. 1. Выходные кривые неорганических катионов в процессе сорбции L-лизина из культуральной жидкости. 1 — Ca^{2+} , 2 — Na^+ , 3 — K^+ , 4 — NH_4^+ .

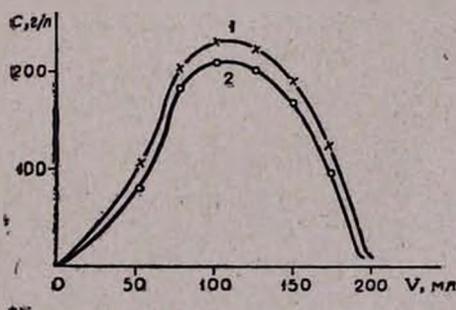


Рис. 2. Изменение содержания СВ и лизина в процессе элюции в зависимости от объема пропущенного раствора: 1 — содержание СВ, г/л; 2 — содержание лизина, г/л.

В пользу наших предположений свидетельствуют данные изучения кривых выхода Ca^{2+} в процессе сорбции при рН культуральной жид-

кости 1,45, согласно которым, примерно 95—97% исходного количества указанных ионов выходит с сорбционной жидкостью фактически до «проскока» L-лизина. Следует отметить, что при изучении сорбции сопутствующих L-лизину в культуральной жидкости аминокислот имеет место вытеснение последних катионом лизина.

Исходя из полученных результатов можно было ожидать, что процесс элюирования со смолы 2 н водным аммиаком должен привести к получению элюатов, относительно богатых L-лизином. И действительно, в элюате около 85% сухих веществ (СВ) составляет L-лизин (рис. 2).

В пользу высказанного предположения говорит также то обстоятельство, что выделенный кристаллизацией из этих элюатов L-лизин—моногидрохлорид 97% чистоты.

ՈՒԺԵՂ ՔՔՎԱՅԻՆ ԿԱՏԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱՐԿԻՉ ԽԵԺԵՐԻ ՎՐԱ
L-ԼԻԶԻՆԻ ԵՎ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ՀԱՐԱՔԵՐԱԿԱՆ
ՍՈՐՔՅԻՈՆ ԿԼԱՆՈՒՄԸ

Հ. Գ. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Լ. Ռ. ՋԻԼՎԱՅԱՆ, Ա. Մ. ԺԱՄԶԱՐՅԱՆ,
Ա. Մ. ՄԱԴԱՏՈՎՅԱՆ և Մ. Գ. ՉՈՎԶԱՆԵՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} և լիզին-կատիոնի հարաբերական սորբցիոն կլանումները $\text{KY-2}\times 8$ (NH_4^+) իոնափոխանակիչ խեժի վրա կախված կլանման տրվող միկրոկենսաբանական սինթեզից ստացված լիզինի pH արժեքներից, Հաստատվել է, որ լիզին-կատիոնը լուծույթի pH ցածր արժեքների դեպքում հանդես է բերում կլանման համեմատականորեն ավելի բարձր տեսակարար ունակությամբ:

RELATIVE SORPTION OF L-LYSIN AND INORGANIC
CATIONS ON STRONG ACIDIC ION-EXCHANGE RESINS

A. G. MURADIAN, L. R. JILAVIAN, S. M. JAMGARIAN,
A. M. MADATOVIAN and M. G. OGANESSIAN

The relative sorption of Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} cations and lysin-cation on the ion-exchange resin $\text{KY-2}\times 8$ (NH_4) depending on the pH values of the cultur solution exposed to sorption has been investigated. It has been found that the lysin-cation exhibits a relatively higher absorption specific volume at lower pH values of the medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. В. Гордиенко, А. И. Тищенко, В. И. Пенкина, В. М. Беликов, К. С. Михайлов, ЖПХ, 39, 1845 (1966).
2. Л. Я. Арешкина, Л. О. Раминя, Р. Ю. Аре, Р. Я. Каркличный, Прикладная биохимия и микробиология, 1, 404 (1965).
3. Пат. США, 3565951 (1971).

4. С. В. Гордиенко, К. С. Михайлов, А. И. Тищенко, Прикладная биохимия и микробиология, 3, 437 (1967).
5. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионнообменные высокомолекулярные соединения, ГХИ, М., 1960, стр. 18 и 112.
6. И. М. Хайс, И. К. Мацек, Хроматография на бумаге. Изд. «Мир», М., 1962, стр. 245.
7. А. Г. Мурадян, В. В. Манешин, Л. Р. Джилавян, С. М. Джамгарян, А. Ф. Шолин, М. Г. Оганесян, Арм. хим. ж., 32, 375 (1979).
8. П. М. Силин, Н. П. Силин, Химический контроль свеклосахарного производства, Пищ. пром., М., 1977, стр. 136.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.314+547.315.1

ПРОПАРГИЛЬНЫЕ И РЕТРОПРОПАРГИЛЬНЫЕ
 ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Ш. О. БАДАНЯН, Г. Г. ХУДОЯН, М. Г. ВОСКАНЯН и С. К. ВАРДАПЕТЯН

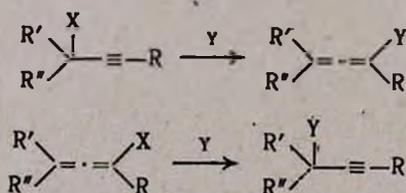
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IV 1980

В в е д е н и е

Перегруппировки ацетиленовых и алленовых соединений с участием л-электронов кратных связей издавна привлекали внимание химиков-органиков, однако их изучение стало носить более интенсивный и систематический характер только за последние десятилетия. Повышенный интерес к названным перегруппировкам, кроме решения теоретических задач, обусловлено их огромной ролью в синтезе ранее недоступных соединений, представляющих большую ценность для медицины [1—4]. В связи с этим закономерно появление в литературе статей обзорного характера [5—19]. Однако в них основное внимание уделено только синтезу алленовых соединений из соответствующих пропаргильных производных. Попытка обобщить литературные данные в области реакции пропаргильных перегруппировок сделана Вартапяном и Баданяном [20, 21], а также Суминатан и Нараянан [22].

Целью настоящего обзора является рассмотрение литературного материала (в основном данные последних лет), относящегося к интересному разделу пропаргильных и, особенно, ретропропаргильных перегруппировок — реакции замещения-перегруппировки (Displacement-Rearrangement), протекающих по схеме



в которых уходящие и вступающие группы представляют собой разные нуклеофилы.

1. Пропаргильные перегруппировки

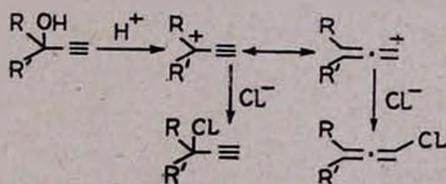
Замещение-перегруппировка пропаргильных спиртов и их производных

Впервые А. Е. Фаворский и Т. А. Фаворская [23], а затем Генион и сотр. [24, 25] показали, что при взаимодействии пропаргильных спиртов с соляной кислотой в присутствии хлористой меди и хлористого аммония в основном образуются алленовые хлориды. Имеется большое количество работ, свидетельствующих о том, что реакция пропаргильных спиртов с хлористым водородом действительно приводит к образованию алленовых хлоридов [26—32].

Июffe с сотр. [3] было показано, что глубина и легкость пропаргильной перегруппировки зависят от объема алкильных заместителей при углеродном атоме, связанном с гидроксильной группой. Ими же выяснено, что объемистые заместители направляют реакцию в сторону образования производных алленов.

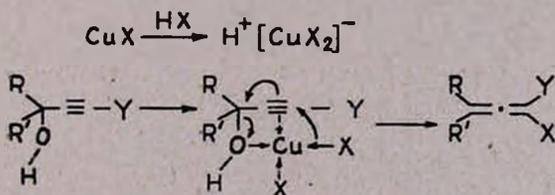
Реакция пропаргильных спиртов с бромистым водородом в присутствии бромистой меди, бромистого аммония и порошкообразной меди протекает аналогично [32, 34—40]. Интересно, что при этом в некоторых случаях соблюдается стереоспецифичность замещения, и из оптически активного карбинола образуется оптически активный алленовый бромид [38, 39].

Механизм такого типа замещения-перегруппировки Генион и сотр. [24] представляют протекающим по схеме



основной продукт

Того же мнения придерживаются и другие авторы [41—43]. Однако предложенным путем реакции невозможно объяснить стереоспецифичность реакции. Видимо потому несколько иначе представляют реакцию Ландор с сотр. [44, 45]. Они находят, что сначала образуется CuX_2^- комплексный анион, который затем дает π -комплекс с тройной связью, превращающийся далее в продукт реакции.

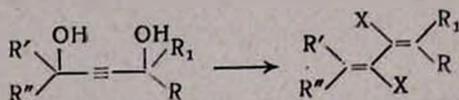


Ими установлено также, что каталитической активностью обладает только бромистая (хлористая) медь, т. к. удаление из реакционной

сферы аммонийгалогенида и меди не влияет ни на выход, ни на скорость реакции.

Следует отметить, что во всех случаях при взаимодействии пропаргильных спиртов с галогеноводородными кислотами образуются также продукты нормального замещения — пропаргильные галогениды, которые частично или полностью могут изомеризоваться в соответствующие аллены или сопряженные диены [20—22].

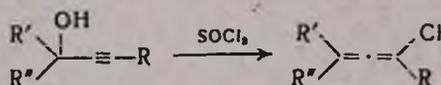
Взаимодействие ацетиленовых гликолей с галогеноводородными кислотами также протекает как замещение-перегруппировка [41, 42, 46—58]



Интересно, что в случае смешанных гликолей [41, 42, 59] в реакцию аномального замещения селективно включается та гидроксильная группа, которая находится по соседству с ароматическими заместителями.

Аналогичным образом взаимодействие диацетиленовых гликолей с галогеноводородными кислотами приводит к образованию бис-алленовых дигалогенидов [60—62].

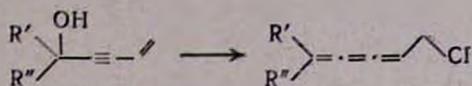
По данным ряда исследователей, при реакции ацетиленовых карбинолов с хлористым тионилем в пиридине [63—70], триэтиламинне [71—73] или эфирах [30, 63, 64, 73—79] также имеет место 1,3-аномальное замещение.



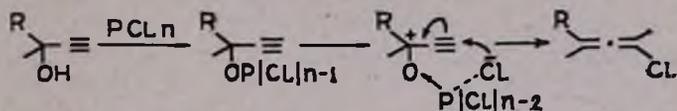
Установлено, что в эфире реакция стереоспецифична и протекает через образование промежуточных хлорсульфонатов [63, 64, 68, 69, 73, 76, 77, 80—84]. Эти результаты хорошо согласуются с S_N1 механизмом, предполагающим циклическое переходное состояние. Однако при проведении реакции в присутствии основания процесс теряет стереоспецифичность. Предполагается, что в этом случае реализуется S_N2' механизм [63, 64, 76].

При взаимодействии пропаргильных спиртов с хлористым тионилем наряду с алленовыми хлоридами образуются также побочные продукты: ацетиленовые и диеновые хлориды и т. д. [64, 79, 81, 82, 84].

Совсем недавно было показано [83], что при взаимодействии винилпропаргильных карбинолов с хлористым тионилем в абсолютном эфире имеет место 1,5-аномальное замещение с образованием бутатриеновых хлоридов.



Хлор- или бромаллены являются продуктами реакции ацетиленовых карбинолов с галоидными соединениями фосфора [66, 68, 70, 71, 77, 79, 84—89]. Реакцию обычно проводят в присутствии пиридина или третичных аминов и представляют протекающей через образование сольватированного пропаргильного катиона [6, 79].

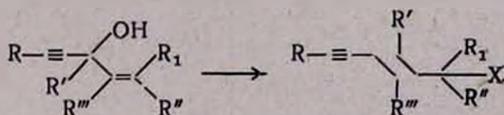


Дюка и Верни наличие карбокатиона установили включением его в реакцию сопряженного замещения [79].

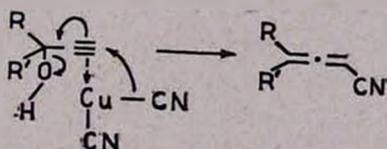
Как показывает ряд исследований, реакция аномального замещения пропаргильных карбинолов с галогенидами фосфора часто осложняется побочными явлениями: димеризацией, внутримолекулярной циклизацией, перегруппировкой Мейера-Шустера и т. д. [8, 11, 12 17, 21].

В литературе имеются также данные относительно получения йод- [34, 44, 90] и фторалленов [91] при помощи реакции замещения-перегруппировки ацетиленовых карбинолов.

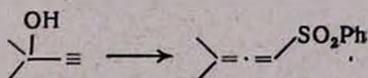
Весьма примечательно, что при взаимодействии этинималлильных карбинолов с хлористым водородом, хлористым тионилем, трехбромистым фосфором [92—99] наблюдается аномальное замещение аллильного типа по схеме



Интересным примером реакции замещения-перегруппировки является обмен гидроксила на циангруппу с образованием цианалленов [100—102].



Одновременно с перегруппировкой протекает также и реакция диметилэтинилкарбинола с бензосульфохлоридом [103].

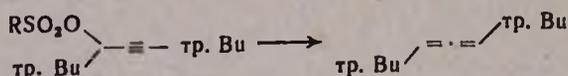


За последнее десятилетие в литературе появились сообщения о не менее важных реакциях замещения-перегруппировки. Так, изучая взаимодействие моноэфиров ацетиленовых гликолей с алюмогидридом лития (АГЛ), Ландор с сотр. [104—107] обнаружили, что реакция протекает с ацетилен-алленовой перегруппировкой.

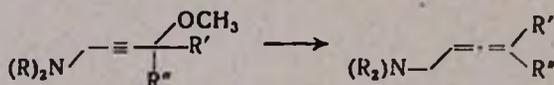


В статье Юша [108] подробно рассмотрен ряд других аналогичных превращений, приводящих к α -алленовым спиртам путем замещения-перегруппировки различных пропаргильных соединений.

Взаимодействие сульфатов ацетиленовых спиртов с литийгидридом также протекает частично аномально [109].

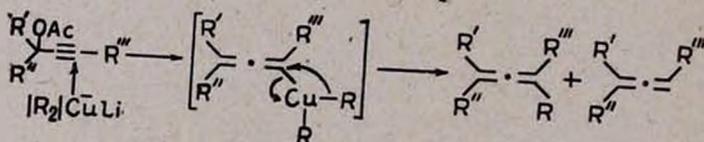


Было показано [110], что при восстановлении ацетиленовых аминоэфиров АГЛ замещается метоксильная группа, и реакция сопровождается ацетилен-алленовой перегруппировкой.



Аналогичные результаты были получены и при взаимодействии ряда других функционально замещенных пропаргильных соединений АГЛ [6, 11, 111—114].

Взаимодействие ацетатов пропаргильных спиртов с диалкилкупратами лития также протекает через ацетилен-алленовую перегруппировку с образованием алленов [115—118].



Реакция ацетиленовых диэфиров с алкиллитием идет аналогично [119].

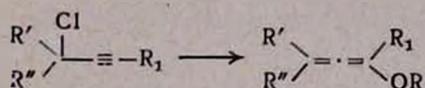


Следует отметить, что при взаимодействии ацетиленовых как простых [120—124], так и сложных [125—137] эфиров с реагентами Гриньяра в основном получают продукты аномального замещения. Эти, а также другие данные по реакции производных пропаргильных

спиртов с магниорганическими соединениями подробно обсуждены в работе [138], поэтому нет необходимости более детально останавливаться на них.

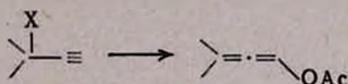
Замещение-перегруппировка пропаргильных галогенидов

Взаимодействие пропаргильных галогенидов с различными нуклеофильными реагентами, аналогично реакциям пропаргильных спиртов и их производных, приводит к образованию алленов [17, 21]. Так, Якобс с сотр. [66, 139], а впоследствии и другие авторы [43, 140, 141], исследуя нуклеофильное замещение галогена в пропаргильных галогенидах алкоксильными группами, установили, что оно частично протекает с переносом реакционного центра.

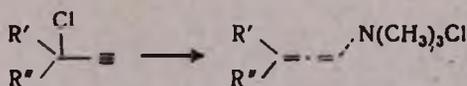


Аналогичные результаты были получены при взаимодействии пропаргильных галогенидов с тиолятами и азидом натрия [36, 140, 142].

Интересно, что при реакции ацетата серебра с диметилэтинилхлорметаном образуется смесь алленового и ацетиленового енолацетатов, а с ацетатом калия — только продукт нормального замещения [143—145].



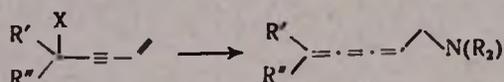
Генионом и сотр. [146—148] было обнаружено, что реакция стерически затрудненных галогенидов с триметиламином в присутствии однохлористой меди протекает аномально с образованием четвертичных аммониевых хлоридов алленовой структуры [149, 150].



Авторы предположили, что как ацетиленовые, так и алленовые амины получают через биполярный — карбеновый интермедиат ($\text{R}'\text{R}''\overset{+}{\text{C}}\text{C}\equiv\text{C} \leftrightarrow \text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{C}=\text{C}:$). Однако такое предположение справедливо лишь при применении сильных оснований [139—141, 146, 151, 152]. Кроме того, известно, что полярные растворители направляют реакцию нуклеофильного замещения в сторону образования продуктов нормального замещения, в то время как для получения удовлетворительных выходов аллена — продукта аномального замещения, необходимо проводить реакцию в менее полярных растворителях и при низких температурах [153].

По всей вероятности, реакция ацетиленовых галогенидов с гидра-
зинами также протекает аномально [154—156], хотя пока нет прямых
доказательств, утверждающих сказанное.

Совсем недавно установлено, что винилпропаргильные третичные
галогениды со вторичными аминами дают продукты аномального за-
мещения — производные бутатриена [157—165].



Следует отметить, что при этом получают и продукты нормально-
то замещения с незначительными выходами. Причем от них можно
освободиться при избытке нуклеофила или увеличении объема как вхо-
дящей группы [163], так и заместителей у углерода, связанного с га-
логеном [164—167]. Интересно и то, что при вовлечении в реакцию
винилпропаргильных галогенидов, содержащих алициклические [166]
и гетероциклические [167] заместители, реакция целиком направляет-
ся в сторону аномального замещения. Как и ожидалось, в случае ви-
нилпропаргильных вторичных галогенидов взаимодействие частично
протекает с перемещением реакционного центра [168], первичные же
галогениды не способны вступать в реакцию аномального замещения
[168]. Подобное поведение пропаргильных галогенидов в реакции ку-
муленообразования хорошо согласуется с данными, наблюдаемыми в
реакциях нуклеофильного замещения и при аниотропных перегруп-
пировках [169—172]. Полученные выше результаты легко коррели-
руются, если предположить нормальное (прямое) замещение ($S_N 1$)
с дальнейшей перегруппировкой ($S_N 1'$). Однако по аналогии с реак-
циями аллильных замещений [173—176] не исключается возможность
непосредственной атаки амина на конечный углеродный атом виниль-
ной группы с одновременным синхронным элиминированием галогена
($S_N 2'$).

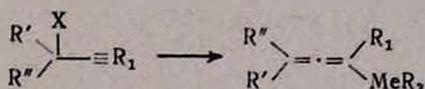
Изучение влияния заместителей при двойной связи показало, что
замена водорода у второго углеродного атома винильной группы на
электронодонорную метильную группу привела к торможению реакции
аномального замещения [177], в то время как электроноакцепторная
группа (галоген) в этом положении ускоряет ее [178, 179]. Было уста-
новлено, что метильная группа при терминальном углероде винильной
группировки не препятствует реакции замещения, при этом выделяют-
ся лишь кумуленовые амины [180].

По мнению авторов, различное поведение исследуемых систем
обусловлено электронными эффектами заместителей. При таком под-
ходе наблюдаемые факты хорошо согласуются с представлением реак-
ции, протекающей посредством атаки нуклеофила на Sp^2 -гибридизиро-
ванный атом углерода в пятом положении системы [179].

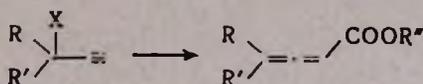
Баданян и сотр. показали, что независимо от характера второго
заместителя при кратной связи винилпропаргильных галогенидов в

Значительный интерес представляет взаимодействие пропаргильных галогенидов с реагентами Гриньяра, протекающее в основном с переносом реакционного центра. Эти реакции обобщены и рассмотрены в обзоре [138], поэтому мы не будем останавливаться на них.

Исследования последних лет [214—217] показали, что пропаргильные галогениды с металлоорганическими соединениями Si, Sn, Sb, Al, Te, Se, Ge, Pb также образуют продукты аномального замещения, причем выход последних возрастает как с увеличением атомного веса металла, так и при введении в реакцию соединений, имеющих более объемистые заместители в α -положении исходных галогенидов.

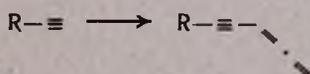


Следует отметить, что взаимодействие α -галогенацетиленов с карбонилем никеля также протекает с перемещением реакционного центра [218—223].



Здесь весьма неожиданно утверждение о том, что при замене пропаргилхлорида бромидом алленкарбоновой кислоты не образуется [221—223].

Замещение с перегруппировкой наблюдается и при алкилировании медьорганических соединений пропаргилгалогенидами [224—227].



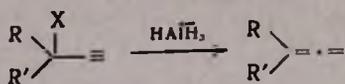
Еще в 1940 г. Гинзбургом [228, 229] было установлено, что при восстановлении диметилэтинилхлорметана цинк-медной парой происходит аномальное замещение по схеме



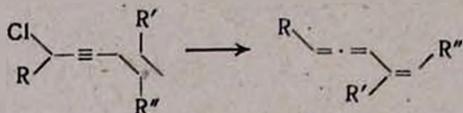
В дальнейшем другими исследователями [65, 230—235] было показано, что при вовлечении в указанную реакцию первичных галогенидов образуется смесь ацетиленов и алленов, в то время как вторичные и третичные галогениды в основном реагируют с переносом реакционного центра.

В работах последних лет [236—247] сообщается об успешной замене цинк-медной пары металлическим цинком или магнием, амальгамой магния и амальгамой серебра, а также АГЛ, что не оказывает существенного влияния на направление реакции. Среди этих данных наиболее перспективным является восстановление пропаргильных галогени-

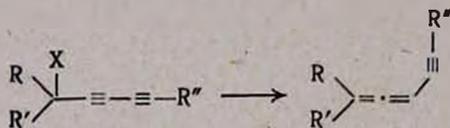
дов АГЛ, химизм которого представляется как нуклеофильная атака гидрид- или AlH_4 -ионов на пропаргильный углерод ($S_N 2'$) с образованием продуктов аномального замещения [65, 232—234].



Недавно Баданяном и Хримяном [248, 249] для восстановления винилпропаргильных галогенидов была применена цинк-медная пара. Они установили, что вторичные винилпропаргильные хлориды приводят к еналленам, в то время как первичные хлориды образуют смесь еналленов и сопряженных енинов [248].



Следует отметить, что в аналогичных условиях третичные ениновые хлориды дают лишь еналлены, однако при этом они подвергаются частичному алкоголизу, степень протекания которого зависит от электронных эффектов заместителей у двойной связи [249]. Любопытно, что в аналогичных условиях независимо от степени замещенности ди-ацетиленовые галогенпроизводные реагируют в основном с переносом реакционного центра [250—253].



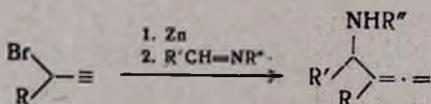
Аналогично реагируют дипропаргильные галогениды различного строения [250].

Важно отметить, что реакция аномального восстановления винилпропаргильных галогенидов цинк-медной парой была использована для синтеза полового феромона *Acanthoscelides obtectus* [254].

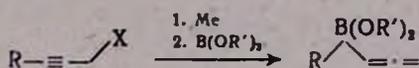
Другим типом реакции замещения-перегруппировки является превращение реагентов Гриньяра, полученных на основе пропаргильных галогенидов. Литературные данные в этой области подробно рассмотрены в недавно вышедшем обзоре Баданяна и сотр. [255].

Алюминий- и цинкорганические производные пропаргильных галогенидов в реакции с карбонилсодержащими соединениями также образуют продукты аномального замещения [256—263].

Изучено взаимодействие замещенных альдиминов с цинк- и алюминийорганическими производными пропаргилбромида [264—266]. Оказалось, что в отличие от алюминия при применении цинка наблюдается и аномальное замещение с образованием производных аллена.



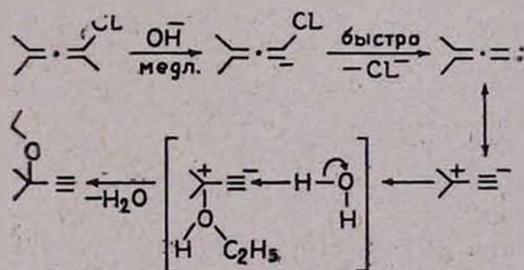
Конденсация цинк-, алюминий- или литийорганических соединений пропаргильного типа с триалкоксидом приводит к алленовым боронатам [267] — продуктам аномального замещения.



Ретропропаргильные (алленильные) перегруппировки

Замещение-перегруппировка алленильных соединений

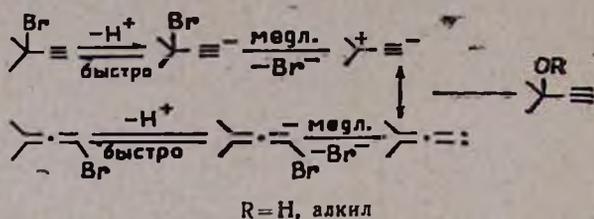
До последнего времени α -галогеналлены считались нереакционноспособными соединениями. Однако применение как сильных нуклеофилов, так и апротонных биполярных растворителей позволило осуществить ряд реакций нуклеофильного замещения с участием указанных галогенидов. В начале 50 гг. Пудовик [268] сообщил, что при взаимодействии алленового хлорида с натрийметилатом с малым выходом образуется продукт замещения — алленовый эфир. В некоторых других работах [17, 269] было установлено, что функционально замещенные галогеналлены также вступают в реакцию замещения без изменения алленовой структуры. Однако дальнейшие исследования показали, что нуклеофильное замещение галогена в α -галогеналленах в основном протекает с ретропропаргильной перегруппировкой, что приводит к продуктам ацетиленового строения. Так, Генион с сотр. [141], исследуя сольволиз вышеназванного алленового хлорида в 80% спирте при 25°, обнаружил, что в присутствии основания образуется продукт аномального замещения — ацетиленовый эфир по схеме



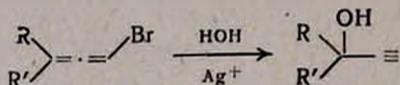
Авторами высказано предположение, что стадией, определяющей скорость реакции, является отрыв протона от Sp^2 -гибридизованного углеродного атома с образованием промежуточного карбена [66, 139, 141, 270].

Шинер с сотр. [140] исследовали реакции алленилбромидов с ацетатом, тиофеноксидом и азидом натрия в присутствии небольшого избытка едкого натра в 70—90% водном этаноле при 25°. Они показали, что процесс протекает через образование алленкарбенового промежуточного соединения. Однако в отличие от объяснений Гениона, относительно лимитирующей стадии процесса, здесь авторы установили,

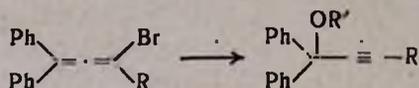
что таковой является отрыв бромид-иона от сопряженного основания, т. е. стадия образования «карбен-швиттер»-иона.



Сольволиз алленовых хлоридов в водно-спиртовом растворе азотнокислого серебра на 90% протекает с инверсией [271].

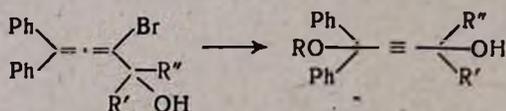


Далее было найдено, что ацетаты серебра и ртути в растворе спирта или водном ацетоне, а также сам спирт являются катализаторами ретропропаргильной перегруппировки фенолзамещенных бромалленов [272].



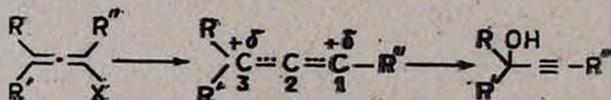
Авторами установлено, что ацетаты Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Co^{2+} не катализируют процесс.

Ретропропаргильная перегруппировка происходит и при действии гидроокиси серебра в спирте на алленовый бромспирт [273].



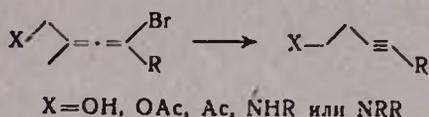
R = H, Et

Шивели с сотр. [274—278] детально изучили влияние стерических и электронных факторов на сольволиз тризамещенных галоидалленов. Они предполагают, что в лимитирующей стадии сольволиза образуется резонансно-стабилизированный катион, который предпочтительно реагирует по третьему углероду системы и только при $\text{R}=\text{R}'=\text{R}''$ трет. бутилу реакция частично протекает по первому углероду.



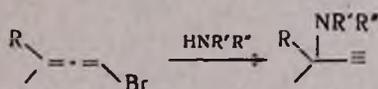
Мавров, Кучеров и сотр. [279—288] показали, что α -бромалленовые соединения, содержащие в аллильном положении функциональные

группы, легко вступают в реакцию нуклеофильного замещения. Характерным здесь является протекание реакции по аллен-ацетиленовой перегруппировке и образование бис-функционально замещенных ацетиленовых соединений.

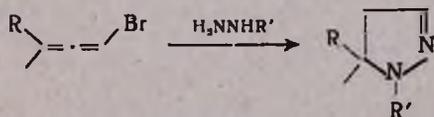


В работах последних лет [285, 287] установлено, что реакция замещения-перегруппировки вышеуказанных алленовых бромидов с пиперидином в условиях псевдомолекулярности протекает по бимолекулярному механизму нуклеофильного замещения ($S_N 2'$). Факт осуществления асимметрического синтеза также говорит в пользу бимолекулярного механизма замещения, при котором предпочтительно происходит *цис*-ориентация нуклеофила и уходящей группы [285].

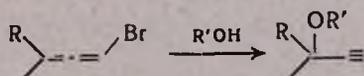
В поисках новых эффективных способов получения функционально замещенных пропаргильных соединений Баданян и сотр. исследовали реакцию α -галогеналленов с аминами, гидразинами и спиртами [289—295]. Ими было найдено, что алленовые галогениды даже при комнатной температуре гладко реагируют с первичными и вторичными аминами с переносом реакционного центра [291, 292, 296].



В аналогичных условиях алленовые галогениды не вступают во взаимодействие с гидразином и его производными, однако при нагревании до 60—75° или применении порошкообразной и однохлористой меди в качестве катализатора реакция протекает успешно [291, 295].

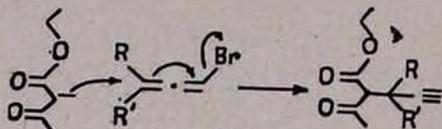


Следует отметить, что при комнатной температуре алленовые галогениды вступают в реакцию аномального замещения с различными спиртами с образованием эфиров пропаргильных спиртов [292].



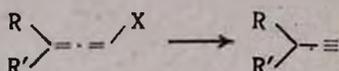
Группа французских ученых [296] исследовала взаимодействие α -бромалленов с ацетоуксусным эфиром в присутствии этилата натрия в спирте или поташа в безводном ацетоне. По данным авторов, реакция протекает с ретропропаргильной перегруппировкой, образуя исключительно β -кетозифры ацетиленового строения. Исходя из того

факта, что в продуктах реакции отсутствует алленовый изомер β -кето-эфира, авторы исключают возможность промежуточного образования карбена или «цвиттер»-иона, а также мезомерного карбкатиона. Они предполагают, что вышеуказанная реакция протекает по $S_N 2'$ механизму, поскольку процесс ускоряется при замене ацетона диметилсульфоксидом или при переходе от замещенных бромалленов к незамещенным аналогам.

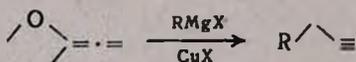


Следует отметить, что взаимодействие α -бромалленов с этиловым эфиром 2-ацетилпропионовой кислоты также приводит к смеси ацетиленовых и алленовых кетоэфиров, соотношение которых зависит от степени замещения у β -углеродного атома системы [297].

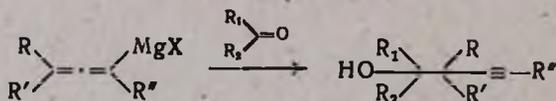
По данным Якобса и сотр., восстановление α -галогеналленов АГЛ происходит через аллен-ацетиленовую перегруппировку с образованием соединения пропаргильного строения [11, 36, 241].



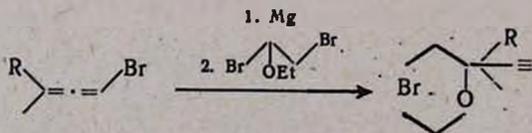
Интересный вид замещения с перегруппировкой обнаружили Мейджер и Вермер [298] при изучении взаимодействия метоксиаллена с реактивом Гриньяра в присутствии солей одновалентной меди.



По сообщению ряда авторов [256, 299, 301], комплексы Гриньяра, полученные на основе галогеналленов с карбонильными соединениями, образуют ацетиленовые карбинолы [299, 300, 302].



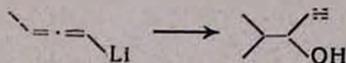
Ацетиленовые производные образуются преимущественно при действии 1,2-дибромэтоксигтана [303] на магниорганическое соединение, полученное из 1-бром-3-метил-1,2-бутадиена.



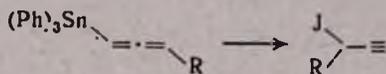
Годемар и сотр. [304—305] показали, что с частичным переносом реакционного центра протекает и реакция α -галогеналленов с галоген-

эфирами и сложными эфирами. Было установлено, что аналогично протекает и взаимодействие аллилмагнийбромида с аллилгалогенидом [306].

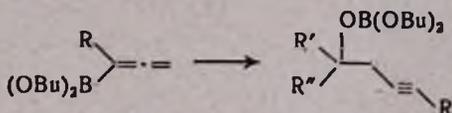
По данным Петрова, Кормера, Бальяна, литийаллены также проявляют двойственную реакцию: при действии воды, галогенов, алкилгалогенидов, карбонильных соединений они дают производные аллена, а при окислении — ацетиленовые спирты [307—311]. Однако в работе [312] сообщается, что литийаллены реагируют с карбонильными соединениями, образуя только ацетиленовые спирты — продукты аномального замещения.



По данным авторов [313], при взаимодействии йода с алленовым соединением олова также наблюдается замещение-перегруппировка.



Наконец, установлено, что при конденсации алленилборонатов с карбонильными соединениями, в которых отсутствуют пространственные затруднения, происходит ретропропаргильная перегруппировка с образованием несимметричных ацетиленовых боратов [314, 315].



Отмечается, что альдегиды значительно активнее кетонов и дают исключительно ацетиленовые производные [315].

Из рассмотренного литературного материала следует, что основная часть исследований в области реакции замещения-перегруппировки в пропаргильных системах начата недавно и продолжается с большой интенсивностью, поскольку эти реакции приводят к образованию важных непредельных систем и имеют огромный теоретический интерес. В будущем, по всей вероятности, развитие химии пропаргильных и ретропропаргильных перегруппировок будет направлено на выяснение роли структурных особенностей и электронных эффектов заместителей как субстрата, так и реагента на реакцию, нахождение все новых и новых нуклеофилов, способных к аномальному замещению.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. В. Кучеров, М. В. Мавров, А. Р. Держинский, Природные полнацетиленовые соединения, Изд. «Наука», М., 1972.
2. J. D. Bu Lock, E. F. Leadbeater, *Biochem. J.*, **62**, 476 (1956).
3. P. Karrer, E. Jucker, Carotinoide, Birkäuser Basel, 1948, S318.
4. T. R. Ruledge, Acetylenes and Allenes, N. Y., Reinhold Book Corp., 1963, 103p.
5. M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, **1956**, 161.
6. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, Усп. хим., **27**, 162 (1958).
7. В. Н. Пансевич-Коляда, Сб. научн. тр. БПИ, вып. 87, Минск, 1959.
8. R. Jastobedzki, *Wladom. Chem.*, **17**, 647 (1963).
9. А. А. Петров, А. В. Феодорова, Усп. хим., **33**, 3 (1964).
10. K. Grlesbaum, *Angew. Chem.*, **78**, 953 (1966).
11. R. Taylor, *Chem. Rev.*, **67**, 317 (1967).
12. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Усп. хим., **36**, 553 (1967).
13. A. Jefferson, F. Scheinmann, *Quart. Rev.*, **22**, 391 (1968).
14. H. J. Hensen, H. Schmid, *Chemistry in Britain*, **1969**, 111; *Chimia*, **25**, 89 (1970).
15. Ю. П. Арцыбашева, А. Л. Кочетков, Изомерные превращения ацетиленовых спиртов, галондопроизводных и аминов в кн. «Современные проблемы органической химии», Изд. ЛГУ, 1969; стр. 241.
16. Химия алкенов, под. ред. С. Патай, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 628.
17. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Реакция и методы исследования органических соединений, кн. 21, Изд. «Химия», 1970.
18. *Okamoto Tadashi*, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **50**, 1972, 450.
19. А. М. Табер, И. В. Калечиц, Аллен, Изд. «Химия», М., 1975.
20. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, Усп. хим., **36**, 1563 (1967).
21. Ш. О. Баданян, Докт. дисс., Ереван, 1971.
22. S. Swaminathan, K. V. Narayanan, *Chem. Rev.*, **71**, 429 (1971).
23. A. Favorski, T. Favorskaya, *Compt. Rend.*, **200**, 839 (1935).
24. G. F. Hennlon, J. J. Shechan, D. E. Maloney, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 3542 (1950).
25. G. F. Hennlon, A. P. Bolsselle, *J. Org. Chem.*, **26**, 725 (1961).
26. Т. А. Фаворская, А. И. Захарова, ЖОХ, **10**, 446 (1940).
27. Ch. D. Hurd, W. D. Mephee, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 398 (1949).
28. Т. А. Фиворская, И. А. Фаворская, ЖОХ, **10**, 451 (1940).
29. Т. Д. Нагибина, ЖОХ, **10**, 427 (1940).
30. G. F. Hennlon, C. A. Lunch, *J. Org. Chem.*, **25**, 1330 (1960).
31. Т. А. Фаворская, ЖОХ, **18**, 52 (1948).
32. T. L. Jacobs, W. F. Brill, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1314 (1953).
33. Ю. П. Арцыбашева, Б. Л. Андондонская, Б. В. Иоффе, ЖОХ, **4**, 1552 (1968).
34. Т. А. Фаворская, ЖОХ, **10**, 461 (1940).
35. Т. А. Фаворская, ЖОХ, **12**, 638 (1942).
36. T. L. Jacobs, W. L. Petty, *J. Org. Chem.*, **28**, 1360 (1963).
37. Y. Pasternak, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 1719.
38. D. K. Black, S. R. Landor, A. N. Patel, P. E. Whiter, *Tetrah. Lett.*, **1963**, 483.
39. S. R. Landor, A. N. Patel, P. E. Whiter, P. M. Greaves, *J. Chem. Soc.*, **1966c**, 1223.
40. T. B. Patrick, E. C. Haylne, W. J. Probst, *J. Org. Chem.*, **37**, 1553 (1972).
41. W. Jastobedzki, *Roczn. Chem.*, **36**, 455 (1962).
42. W. Jastobedzki, *Roczn. Chem.*, **42**, 1599 (1868).
43. V. J. Shiner; J. W. Wilson, G. Helnemann, N. Sollday, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2402, 2408 (1962).
44. P. M. Greaves, M. Kalli, P. D. Landor, S. R. Landor, *J. Chem. Soc. c*, **1971**, 667.
45. S. R. Landor, B. Demetrlou, R. J. Evans, R. Grzesowiak, P. Davey, *J. Chem. Soc.*, **1972**, 1995.
46. G. Dupont, *Ann. Chim.*, **30**, 485 (1913).

47. Ю. С. Залькинд, О. Ф. Уткина, ЖРФХО, 59, 283 (1927).
48. Ю. С. Залькинд, М. П. Сизов, ЖРФХО, 58, 1030 (1926).
49. Ю. С. Занькинд, М. П. Сизов, ЖРФХО, 58, 1052 (1926)
50. Ю. С. Залькинд, С. В. Нидзвецкий, ЖРФХО, 63, 2713 (1931)
51. Ю. С. Залькинд, А. А. Кругликова, Вег., 61, 2306 (1928)
52. Ю. С. Залькинд, Б. Рубин, А. А. Кругликова, ЖРФХО, 58, 1044 (1926).
53. Н. Крестинский, Л. И. Баженова-Козловская, ЖРФХО, 61, 1691 (1929).
54. А. И. Захирова, И. М. Стройман, ЖОХ, 15, 411 (1949).
55. А. И. Захирова, Г. Д. Ильина, ЖОХ, 24, 2144 (1954).
56. Р. Е. Левина, Е. С. Шавагов, Вестн. МГУ, 9, 63 (1954); С. А., 49, 5261 (1951).
57. А. Д. Петров, Л. Н. Лавричева, ДАН СССР, 89, 313 (1953).
58. W. Jastobedzki, Roczn. Chem., 33, 337 (1959).
59. W. Jastobedzki, W. Wawlernia, A. Zimlak, Roczn. Chem., 46, 1753 (1972).
60. M. Higashi, F. Toda, K. Akagi, Chem. and Ind., 15, 491 (1969).
61. F. Toda, K. Kumeda, N. Ichiguro, K. Akagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 3535 (1970).
62. F. Bohlman, K. Kieselich, Ber., 87, 1363 (1954).
63. M. Verny, R. Vesslere, Bull. soc. chim. France, 1968, 3004.
64. T. L. Jacobs, W. L. Petty, E. G. Teach, J. Am. Chem. Soc., 82, 4994 (1960).
65. T. L. Jacobs, E. G. Teach, D. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 77, 6254 (1955).
66. T. L. Jacobs, D. M. Fenton, J. Org. Chem., 30, 1808 (1935).
67. P. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1963, 2707.
68. M. Verny, R. Vesslere, Bull. soc. chim. France, 1968, 2578.
69. D. Dugat, M. Verny, R. Vesslere, Ann. Chim., 1972, 263.
70. H. Doupeux, P. Martinet, J. Simonet, Bull. soc. chim. France, 1971, 2999.
71. C. W. Shoppee, J. Cumerman-Craig, R. E. Lack, J. Chem. Soc., 1961, 1311.
72. C. W. Shoppee, J. Cumerman-Craig, R. E. Lack, J. Chem. Soc., 1961, 2291.
73. R. J. D. Evans, S. R. Landor, R. Taylor-Smith, J. Chem., 1963, 1506.
74. M. Verny, R. Vesslere, Bull. soc. chim. France, 1967, 2210.
75. M. Verny, R. Vesslere, Compt. Rend., 261, 1868 (1965).
76. R. J. D. Evans, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1965, 2553.
77. R. S. Macomber, J. Org. Chem., 36, 2713 (1971).
78. J. F. Normant, H. Deshayes, Bull. soc. chim. France, 1972, 2854.
79. D. Dugat, M. Verny, Bull. soc. chim. France, 1971, 4532.
80. E. L. Ellet, Tetrah. Lett., 1960, 16.
81. А. И. Захарова, Г. М. Мурашова, ЖОХ, 26, 3328 (1956).
82. F. Toda, H. Motomura, H. Oshima, Bull. chem. soc. Japan, 47, 467 (1974).
83. Ш. О. Баданян, М. Г. Саргсян, Р. С. Варганян, Авт. свид. СССР, 421682, Бюлл. изобр. № 12, 1974.
84. E. D. Bergman, D. Hettman, J. Am. Chem. Soc., 73, 4013 (1951).
85. P. Martinet, H. Doupeux, Compt. rend., 261, 2498 (1965).
86. P. Martinet, H. Doupeux, Compt. rend., 262c, 588 (1966).
87. F. Bohlman, K. Kieselich, Ber., 87, 1363 (1954).
88. F. Toda, M. Higashi, K. Akagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 567 (1969).
89. H. Toni, F. Toda, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 470 (1964).
90. C. S. L. Baker, P. D. Landor, S. R. Landor, A. N. Patel, J. Chem. Soc., 1965, 4348.
91. R. E. A. Dear, E. E. Gilbert, J. Org. Chem., 33, 819 (1968).
92. J. Cumerman-Craig, J. M. Hellbron, E. R. N. Jones, R. N. Lacey, J. Chem. Soc., 1946, 5(X).
93. I. J. Issel, O. Yakutaro, J. Pharm. Soc. Japan, 79, 1288 (1959).
94. J. M. Hellbron, E. R. H. Jones, R. N. Lacey, J. T. McComble, R. A. Raphael, J. Chem. Soc., 1945, 77.
95. N. A. Millas, F. X. Grossl, S. E. Penner, S. Kahn, J. Am. Chem. Soc., 70, 1292 (1948).
96. E. A. Braude, J. Chem. Soc., 1948, 794.

97. G. W. H. Cheeseman, J. Hollbron, E. R. H. Jones, F. Sondhelmer, B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc., 1949, 1516.
98. H. B. Henbest, E. R. H. Jones, J. M. S. Walls, J. Chem. Soc., 1950, 3646.
99. S. Kikumasa, M. Hirayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2589 (1969).
100. P. M. Greaves, S. R. Landor, D. R. J. Laws, Chem. Comm., 1968, 322.
101. P. M. Greaves, S. R. Landor, D. R. J. Laws, J. Chem. Soc., 1968c, 1976.
102. P. M. Greaves, S. G. Landor, D. R. J. Laws, J. Chem. Soc., 1968, 291.
103. S. Braverman, H. Mechoulam, Israel J. Chem., 5, 71 (1967).
104. J. S. Cowle, P. D. Landor, S. R. Landor, Chem. Comm., 1969, 541.
105. P. D. Landor, S. R. Landor, S. Mukasa, Chem. Comm., 1971, 1638.
106. J. S. Cowle, P. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1973, 720.
107. S. R. Landor, Angew. Chem., 83, 272 (1971).
108. M. Huche, Bull. soc. chim. France, 1975, 2369.
109. W. T. Borden, E. J. Corey, Tetrah. Lett., 1969, 313.
110. Р. И. Крузликва, Б. В. Унковский, Е. Цой, Тезисы докладов IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Алма-Ата, 359 (1972).
111. A. Cleasson, Lars-Inje Olsson, C. Bogentoft, Acta Chem. Scand., 27, 2941 (1973).
112. Lars-Inje Olsson, A. Cleasson, C. Bogentoft, Acta Chem. Scand., 28, 765 (1974).
113. Lars-Inje Olsson, A. Cleasson, C. Bogentoft, Tetrah. Lett., 1975, 1509.
114. E. Galantay, J. Bacso, R. V. Coombs, Synthesis, 1974, 344.
115. P. Rona, P. Grabbe, J. Chem. Soc., 90, 4733 (1968).
116. P. Rona, P. Grabbe, J. Am. Chem. Soc., 91, 3289 (1969).
117. J. L. Luche, E. Barretro, J. M. Dollat, P. Grabbe, Tetrah. Lett., 1975, 4615.
118. P. Grabbe, E. Barretro, J. M. Dollat, J. L. Luche, Chem. Comm., 1976, 183.
119. J. F. H. Braams, P. P. Montijn, H. Y. T. Vos, Rec. trav. chim., 91, 700 (1972).
120. Г. М. Мкрян, Ш. Л. Мнджоян, С. М. Гаспарян, Арм. хим. ж., 19, 37 (1966).
121. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, ЖОрХ, 7, 27 (1971).
122. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Н. К. Мелконян, А. А. Назарян, ЖОрХ, 6, 912 (1970).
123. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, Арм. хим. ж., 21, 124 (1968).
124. Г. М. Мкрян, С. М. Гаспарян, Э. А. Аветисян, Ш. Л. Мнджоян, ЖОрХ, 3, 808 (1967).
125. J. Gore, M. L. Roumestant, Tetrah. Lett., 1970, 1303.
126. J. Gore, M. L. Roumestant, Tetrah. Lett., 1970, 891.
127. M. L. Roumestant, J. Gore, Bull. soc. chim. France, 192, 593.
128. J. Gore, M. L. Roumestant, Tetrah. Lett., 1971, 1027.
129. M. L. Roumestant, J. Gore, Bull. soc. chim. France, 1972, 593.
130. R. Raudony, J. Gore, M. L. Roumestant, Bull. soc. chim. France, 1973, 2506.
131. F. Coulomb, J. Gore, J. Organomet. Chem., 87, 23 (1975).
132. F. Coulomb-Delbecq, J. Gore, M. L. Roumestant, Bull. soc. chim. France, 1976, 533.
133. Ш. О. Баданян, М. С. Саргсян, Арм. хим. ж., 27, 651 (1974).
134. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 167 (1976).
135. М. С. Саргсян, А. А. Пашаян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 728 (1977).
136. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 546 (1975).
137. М. С. Саргсян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 404 (1977).
138. Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, М. Г. Саргсян, Арм. хим. ж., 33, 133 (1980).
139. T. L. Jacobs, S. Hoff, J. Org. Chem., 33, 2986 (1968).
140. V. S. Shiner, J. S. Humphrey, J. Am. Chem. Soc., 89, 622 (1967).
141. G. F. Hennlon, D. E. Maloney, J. Am. Chem. Soc., 73, 4735 (1951).
142. M. Verny, R. Vessiere, Tetrah., 25, 263 (1969).
143. А. И. Захарова, ЖОХ, 19, 83 (1949).
144. A. C. Day, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1966C, 464.
145. А. И. Захарова, ЖОХ, 15, 429 (1945).

146. G. F. Hennlon, K. W. Nelson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2142 (1957).
147. G. F. Hennlon, R. S. Henzel, J. Am. Chem. Soc., 82, 4908 (1960).
148. G. F. Hennlon, E. G. Teach, J. Am. Chem. Soc., 75, 1653 (1953).
149. G. F. Hennlon, C. V. Diglovanna, J. Org. Chem., 30, 3696 (1965).
150. G. F. Hennlon, C. V. Diglovanna, J. Org. Chem., 31, 1977 (1966).
151. H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc., 83, 4997 (1961).
152. H. D. Hartzler, J. Org. Chem., 29, 1311 (1964).
153. F. Seratoza, Tetrah. Lett., 1964, 895.
154. Б. В. Иоффе, Ю. П. Арцыбишева, Л. М. Левина, ЖОрХ, 5, 908 (1970).
155. Ю. П. Арцыбишева, Б. Ф. Иоффе, ЖОрХ, 8, 926 (1972).
156. Ю. П. Арцыбишева, Т. Н. Милькина, Б. В. Иоффе, ЖОрХ, 10, 2298 (1974).
157. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 305 (1962).
158. S. A. Vartanlan, Sh. H. Badanlan, Angew. Chem., 75, 1034 (1963).
159. S. A. Vartanlan, Sh. H. Badanlan. UPAC Abstracts, of Congress, Lectures and Specific Papers, London, 1963, 226.
160. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963).
161. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 17, 505 (1964).
162. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Л. А. Акопян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 514 (1966).
163. Ш. О. Баданян, Л. А. Акопян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 1097 (1970).
164. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 19, 964 (1966).
165. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 22, 476 (1969).
166. С. А. Вартамян, Э. А. Арутюнян, Э. А. Абгарян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 22, 998 (1969).
167. С. А. Вартамян, Э. А. Абгарян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 748 (1970).
168. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, ЖОрХ, 3, 1967 (1967).
169. Пространственные эффекты в органической химии, под. ред. И. С. Ньюмена, ИЛ, М., 1960, стр. 72, 272, 644.
170. A. Burdwoy, E. Spinner, J. Chem. Soc., 1954, 3752.
171. J. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., 91, 3238 (1969).
172. J. W. Wilson, Tetrah. Lett., 1968, 2561.
173. R. H. Dewolte, W. O. Young, Chem. Rev., 56, 573 (1956).
174. Р. Де-Вуе, В. Яне, Химия алкенов, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 409.
175. F. G. Bordwell, J. Org. Chem., 33, 32406 (1968).
176. J. F. Arens, Bull. soc. chim. France, 1968, 3037.
177. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 20, 819 (1967).
178. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 23, 31 (1970).
179. Ш. О. Баданян, С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 232 (1971).
180. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 23, 804 (1970).
181. Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 383 (1979).
182. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 355.
183. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Э. Т. Карапетян, Арм. хим. ж., 21, 14 (1968).
184. С. А. Вартамян, М. Р. Бархударян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 21, 170 (1968).
185. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, Р. Г. Агабабян, Арм. хим. ж., 23, 728 (1969).
186. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Р. Г. Агабабян, Арм. хим. ж., 27, 401 (1974).
187. Ш. О. Баданян, А. П. Хримян, Арм. хим. ж., 27, 625 (1974).
188. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 735 (1975).
189. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 489 (1976).

190. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Арм. хим. ж., 27, 852 (1973).
191. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 27, 939 (1974).
192. Ш. О. Баданян, Ж. А. Чобанян, Г. Р. Худоян, М. Г. Восканян, Арм. хим. ж., 28, 467 (1975).
193. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбиндян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 156 (1976).
194. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. А. Налбиндян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 430 (1976).
195. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 685 (1976).
196. Ж. А. Чобанян, М. Г. Восканян, К. Н. Асланян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 29, 162 (1976).
197. М. Г. Восканян, Ж. А. Чобанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 209 (1979).
198. С. А. Варганян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Л. А. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 514 (1966).
199. Г. Г. Худоян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Тезисы докладов V Всесоюзн. конф. по химии ацетиленов, Тбилиси, 1975, стр. 286.
200. C. L. Lenkins, J. K. Kochl, J. Am. Chem. Soc., 94, 856 (1972).
201. E. R. Jones, R. N. Lacey, R. Smith, J. Chem. Soc., 1946, 940.
202. R. Madronero, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1958, 3195.
203. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 802 (1975).
204. P. Kurtz, H. Gold, H. Disselnkötter, Анн., 624, 1 (1959).
205. Y. Pasternak, G. Pelffer, Compt. rend., 259, 1142 (1964).
206. L. J. Smith, J. S. Swenson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2962 (1957).
207. P. Kurtz, Pat. Germ., 1064504 (1959); С. А., 65, 11307 (1961).
208. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 20, 92 (1950).
209. Ю. А. Кондратьева, Ю. К. Кнобель, С. Э. Ивин, ЖОХ, 37, 1094 (1967).
210. M. Gordon, C. F. Griffin, J. Org. Chem., 31, 333 (1966).
211. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, ЖОХ, 39, 1646 (1969).
212. М. Ж. Овакимян, Р. К. Лулукян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 320 (1977).
213. Ж. А. Аклян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 29, 461 (1976).
214. L. Minh, G. Georges, Y. Alain, Compt. rend., 268C, 1001, 1542 (1969).
215. B. Jean Benoit, Compt. rend., 262C, 937 (1966).
216. G. Pourcelt, P. Cadlot, Bull. soc. chim. France, 1966, 3016.
217. Jean-Glaude Masson, M. de Quan, P. Cadlot, Bull. soc. chim. France, 1965, 45; 1967, 777.
218. E. R. R. Jones, G. H. Whitham, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1957, 4628.
219. P. J. Ashwort, G. H. Whiting, J. Chem. Soc., 1959, 4633.
220. Голл. пат. 108509 (1964), РЖХ, 10Н, 66П (1966).
221. R. W. Rosenthal, L. H. Schwartzman, J. Org. Chem., 24, 836 (1959).
222. К. В. Берг, Усп. хим., 33, 1304 (1964).
223. G. P. Chiosoli, Gaz. chim. Ital., 89, 1332 (1959).
224. A. Sevlm, W. Chodkiewicz, P. Cadlot, Tetrah. Lett., 1965, 1953.
225. A. Sevlm, W. Chodkiewicz, R. Cadlot, Bull. soc. chim. France, 1974, 914.
226. C. S. L. Baker, P. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1965, 4659.
227. A. Sevlm, Bull. soc. chim. France, 1964, 914.
228. Я. И. Гинзбург, ЖОХ, 10, 513 (1940).
229. Я. И. Гинзбург, ЖОХ, 15, 442 (1945).
230. G. F. Hennion, J. J. Sheehan, J. Am. Chem. Soc., 71, 1964 (1949).
231. Я. М. Слободин, ЖОХ, 22, 1958 (1962).
232. J. W. Bailey, Ch. R. Pelffer, J. Org. Chem., 20, 95 (1955).
233. J. W. Bailey, Ch. R. Pelffer, J. Org. Chem., 20, 1337 (1955).
234. J. H. Wotiz, J. Am. Chem. Soc., 73, 693 (1951).
235. M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1956, 461.
236. И. Н. Назаров, И. В. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 259.

237. J. H. Ford, C. D. Thomson, C. C. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 57, 2619 (1935).
238. Т. И. Темникова, Э. А. Баскова, ЖОХ, 21, 1823 (1951).
239. K. Alder, O. Ackermann, Ber., 90, 1697 (1957).
240. A. T. Morse, L. C. Lettich, J. Org. Chem., 23, 990 (1958).
241. T. L. Jacobs, R. D. Wilcox, J. Am. Chem. Soc., 86, 2240 (1964).
242. H. W. Thompson, J. Org. Chem., 32, 3712 (1967).
243. V. P. Blinger, R. Köster, Angew. Chem., 74, 652 (1962).
244. L. A. Van Dlyck, K. H. Schönemann, F. J. Zeelen, Rec. trav. chim., 88, 254 (1969).
245. P. D. Landor, S. R. Landor, E. S. Papper, J. Chem. Soc., 1967C, 185.
246. J. G. Stampfl, C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc., 53, 4057 (1931).
247. O. R. Sammul, C. A. Hollingsworth, J. H. Wotlz, J. Am. Chem. Soc., 75, 4856 (1953).
248. А. П. Хримян, А. В. Карпетян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 306 (1977).
249. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 495 (1978).
250. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 682 (1978).
251. E. R. H. Jones, H. H. Lee, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1960, 341.
252. L. Skattebøl, Tetrah., 21, 1357 (1965).
253. И. З. Эгенбург, Усп. хим., 47, 900 (1978).
254. А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 70 (1979).
255. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, А. А. Пашиаян, Арм. хим. ж., 33, 38 (1980).
256. Ch. Prevost, M. Gaudemar, L. Migonac, F. Bardone-Gaudemar, M. Andrac, Bull. soc. chim. France, 1959, 679.
257. Jean-Louis Moreau, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1970, 2171.
258. Jean-Louis Moreau, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1970, 2175.
259. Jean-Louis Moreau, Bull. soc. chim. France, 1975, 1248.
260. M. Andrac, Ann. Chim., 1964, 287.
261. W. D. Celmar, J. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., 75, 3430 (1953).
262. А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева, Г. И. Семенов, ЖОХ, 27, 1175 (1957).
263. R. Gelln, S. Gelln, M. Albrand, Bull. soc. chim. France, 1971, 4546.
264. Jean-Louis Moreau, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1973, 2729.
265. Jean-Louis Moreau, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1973, 2549.
266. Jean-Louis Moreau, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1975, 1211.
267. E. Favre, M. Gaudemar, Compt. rend., 262C, 1332 (1966); Bull. soc. chim. France, 1968, 3724.
268. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 21, 1462 (1951).
269. C. S. L. Baker, P. D. Landor, S. R. Landor, Proc. Chem. Soc., 340 (1963).
270. T. L. Jacobs, C. Hall, D. A. Babbe, P. Priempree, J. Org. Chem., 32, 2283 (1967).
271. Y. R. Bhatta, P. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., 1959, 24.
272. F. Toda, M. Higashi, K. Akagi, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 829 (1969).
273. W. Jastobedzki, K. Mroz, Roczn. Chem., 44, 1237 (1970).
274. M. D. Schiavelli, S. C. Hixon, H. W. Moran, J. Am. Chem. Soc., 92, 1082 (1970).
275. M. D. Schiavelli, S. C. Hixon, H. W. Moran, C. J. Boswell, J. Am. Chem. Soc., 93, 6989 (1971).
276. M. D. Schiavelli, R. P. Gilbert, W. A. Boynton, C. J. Boswell, J. Am. Chem. Soc., 94, 5061 (1972).
277. M. D. Schiavelli, D. E. Ells, J. Am. Chem. Soc., 95, 7916 (1973).
278. M. D. Schiavelli, P. L. Timpanaro, R. Brewer, J. Org. Chem., 38, 3054 (1973).
279. М. В. Мавров, Э. С. Восканян, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 884.
280. M. V. Mavrov, E. S. Voskanyan, V. F. Kocherov, Tetrah., 25, 3277 (1969).
281. М. В. Мавров, А. П. Родионов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2633.
282. M. V. Mavrov, A. P. Rodonov, V. F. Kocherov, Tetrah. Lett., 1973, 759.
283. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Тезисы докладов IV Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Алма-Ата, 1972, стр. 461.

284. М. В. Мавров, А. П. Родионов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 369.
285. М. В. Мавров, А. П. Родионов, Э. С. Восканян, В. Ф. Кучеров, Тезисы докладов V Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Тбилиси, 1975, стр. 380.
286. В. Ф. Кучеров, И. В. Столяренкова, М. В. Мавров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 124.
287. М. В. Мавров, А. П. Родионов, В. П. Гулятьяд, В. Ф. Кучеров, Изд. АН СССР, Сер. хим., 1977, 564.
288. Э. С. Восканян, Канд. дисс., М., 1968.
289. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 22, 1041 (1969).
290. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Арм. хим. ж., 25, 657 (1972).
291. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, ХГС, 1974, 982.
292. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 252 (1975).
293. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 802 (1975).
294. М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. СССР, 388540, 1973.
295. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, Г. Г. Худоян, Авт. свид. СССР, 393276, Бюлл. изобр., № 33, 1973.
296. D. Plouin, C. Coeur, R. Glenat, Bull. soc. chim. France, 1973, 1043.
297. D. Plouin, C. Coeur, R. Glenat, Bull. soc. chim. France, 1974, 244.
298. J. Meljer, P. Vermeer, Rec. trav. chim., 93, 183 (1974).
299. M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1962, 974; С. г., 243, 1216 (1956).
300. G. Fontaine, C. Andre, C. Jollvet, P. Matthe, Bull. soc. chim. France, 1963, 1447.
301. P. M. Graves, S. R. Landor, M. M. Lwanga, Tetrah., 31, 3073 (1975).
302. А. Норман, ЖВХО им. Менделеева, № 4, 363 (1972).
303. G. Pelffer, Compt. rend., 258, 3499 (1964).
304. M. Gaudemar, R. Couffignal, Compt. rend., 265c, 42 (1967).
305. R. Couffignal, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1969, 3550.
306. J. Grimaldi, M. Malacra, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1975, 1720.
307. О. В. Перепелкин, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, ЖОрХ, 2, 1947 (1966).
308. О. В. Перепелкин, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, ЖОХ, 35, 957 (1965).
309. Л. Н. Черкасов, В. А. Кормер, Х. В. Бальян, ЖОХ, 35, 616 (1965).
310. А. А. Петров, В. А. Кормер, ДАН СССР, 132, 1095 (1960).
311. Л. Н. Черкасов, Х. В. Бальян, ЖОрХ, 2, 1573, 1751 (1966).
312. G. Linstrumelle, D. Michelot, Chem. Comm., 1975, 561.
313. S. M. Steuohon, A. Yean, M. Leguan, J. Org. Chem., 35, 23 (1972).
314. E. Favre, M. Gaudemar, Compt. rend., 272C, 111 (1971).
315. E. Favre, M. Gaudemar, J. Org. Chem., 76, 305 (1974).

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛ(α -АЛКОКСИВИНИЛ)ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

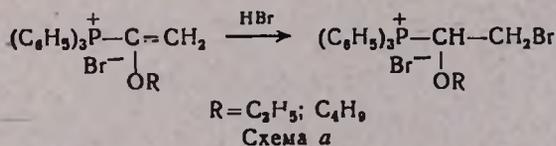
Поступило 22 II 1980

Установлено, что при взаимодействии трифенил(α -алкоксивинил)фосфониевых солей с бромистым водородом и тетрапропилдибораном электрофил атакует по концевому углеродному атому винильной группы. Полученные данные свидетельствуют о превалирующей роли в этих реакциях направляющего влияния алкоксильной группы, а не положительно заряженного атома фосфора.

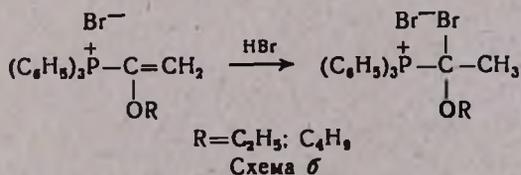
Библ. ссылок 3.

Ранее нами были разработаны удобные способы получения четвертичных фосфониевых солей с α -алкоксивинильной группой [1]. В продолжение этих исследований интересно было осуществить присоединение к ним некоторых реагентов. В первую очередь в круг исследований были вовлечены электрофилы—бромистый водород, тетрапропилдиборан и бром.

Для присоединения бромистого водорода теоретически возможны две схемы реакции с атакой протона по α - или β -углеродному атому. По аналогии с фосфониевыми и сульфониевыми [2] соединениями с незамещенной винильной группой можно было ожидать, что протон станет у α -углеродного атома, приводя к солям α -алкокси- β -бромэтилфосфония.



Однако нельзя было исключить и возможность превалирующего влияния алкоксильной группы с образованием α -алкокси- α -бромэтилфосфониевых солей.



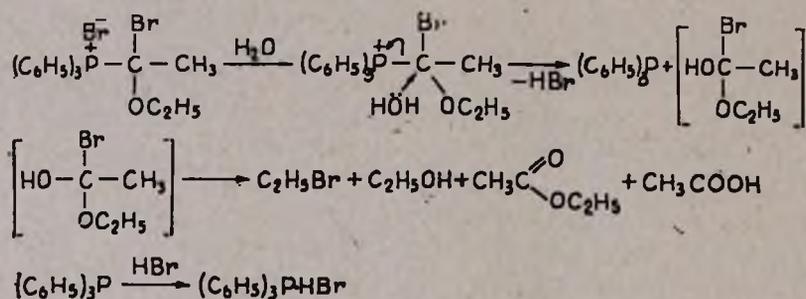
Попытка осуществить взаимодействие бромистого трифенил-(α -этоксивинил)фосфония с 40% водным раствором бромистоводородной кислоты не увенчалась успехом. Исходная четвертичная фосфониевая соль без изменений вернулась обратно.

При переходе к раствору бромистого водорода в хлороформе было получено индивидуальное (ТСХ) твердое соединение, соответствующее, по данным элементного анализа и ИК спектра, продукту присоединения.

Для выяснения строения этого соединения мы воспользовались найденной нами реакцией водного расщепления солей с α -алкокси- β -бромэтильной группой, происходящей с участием p -электронов алкоксильной группы и приводящей к образованию окиси третичного фосфина, бромистого алкила за счет алкильного радикала алкоксильной группы и ацетальдегида [3].

Нагреванием продукта присоединения бромистого водорода к бромистому трифенил-(α -этоксивинил)фосфонии с водой были получены бромистый этил, этиловый спирт и этилацетат с выходами 40, 17 и 28%, соответственно, из фосфорных же продуктов реакции был выделен трифенилфосфин как в свободном виде (20%), так и в виде гидробромида (70%).

Реакция происходит по схеме



Полученные данные свидетельствуют об атаке протона по β -, а не α -углеродному атому (схема б), т. е. о преобладающем влиянии алкоксильной группы.

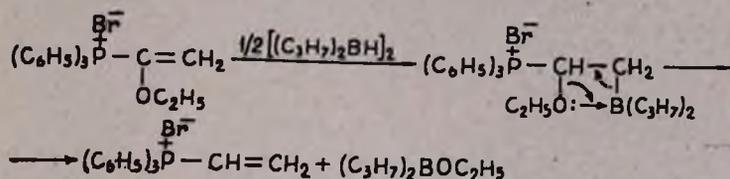
Нам не удалось обнаружить в продуктах реакции и следов окиси трифенилфосфина — единственного фосфорсодержащего продукта водного расщепления соли трифенил-(α -этокси- β -бромэтил)фосфония — соединения, могущего образоваться при протекании реакции по схеме а.

Аналогичная картина наблюдалась и при присоединении бромистоводородной кислоты к бромистому трифенил-(α -бутоксивинил)фосфонии. Водное расщепление полученного продукта привело к образованию бромистого бутила, бутилацетата, бутилового спирта и уксусной кислоты с выходами 35,7, 7,13%, соответственно. Из фосфорных продуктов реакции были выделены трифенилфосфин (62%) и бромистая соль трифенилбутилфосфония (35%). Последняя получилась, по-види-

тому, в результате вторичной реакции отщепившегося бромистого бутила с трифенилфосфином.

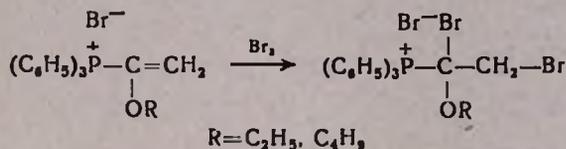
В случае бромистого трифенил-(α -этоксивинил)фосфония образования сходно построенной соли не наблюдалось из-за быстрого удаления бромистого этила из продуктов реакции.

С атакой электрофила по β -углеродному атому произошла и реакция соли трифенил-(α -этоксивинил)фосфония с тетрапропилдибораном, протекающая уже при комнатной температуре. Образовавшееся при этом соединение с α -алкоксильной группой и β -атомом бора в условиях реакции подвергалось β -распаду с образованием оксидипропилборана и бромистого трифенилвинилфосфония с высокими выходами.



Специально поставленным опытом показано, что бромистый трифенилвинилфосфоний не реагирует с тетрапропилдибораном.

Взаимодействие солей трифенил-(α -алкоксивинил)фосфония с эквимольным количеством брома привело к образованию продуктов присоединения — соответствующих насыщенных солей.



Экспериментальная часть

Бромистые трифенил- α -этоксивинилфосфоний и трифенил- α -бутоксивинилфосфоний были получены по прописи [1].

Взаимодействие бромистого трифенил-(α -этоксивинил)фосфония с бромистым водородом. Через раствор 9,7 г (0,0234 моля) соли в 25 мл сухого хлороформа при комнатной температуре пропущено 6,1 г (0,0754 моля) бромистого водорода. После стояния полученного раствора в течение двух дней хлороформ отогнан, остаток тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 11,2 г (96,5%) аддукта бромистого трифенил-1-этоксивинилфосфония с бромистым водородом. Найдено %: С 53,83; Н 5,49, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{POVBr}_2$. Вычислено %: С 53,4; Н 4,65, В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для С-О-С эфирной группировки (1100—1230 см^{-1}) и полностью отсутствуют частоты, присущие двойной связи.

Гидролиз полученного аддукта водой. Смесь 11,2 г (0,0226 моля) соли и 4 мл воды нагревалась на песочной бане в колбе с нисходящим

холодильником, соединенным последовательно с приемником и змеевиковым приемником, охлаждаемым до -70 — 80° , при температуре реакционной смеси 110 — 115° .

По окончании расщепления верхний слой содержимого приемника отделен, высушен и подвергнут ГЖХ. Одновременно было подвергнуто ГЖХ содержимое змеевикового приемника. О количествах бесфосфорных продуктов судили по данным ГЖХ. Всего получено $40,5\%$ бромистого этила, $17,7\%$ этилового спирта и $28,3\%$ этилацетата.

В водном слое титрацией обнаружено $0,01154$ моля ($51,2\%$) уксусной кислоты. Из реакционной колбы выделено $1,2$ г (22%) трифенилфосфина с т. пл. 76 — 78° , не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и $5,4$ г ($70,1\%$) гидробромид трифенилфосфина. Найдено $\%:$ С $62,53$; Н $4,79$. $C_{18}H_{16}PBr$. Вычислено $\%:$ С $62,97$; Н $4,66$. Подщелочением получено $2,8$ г (68%) трифенилфосфина.

Взаимодействие бромистого трифенил-(α -бутоксивинил)фосфония с бромистым водородом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из $11,4$ г ($0,0258$ моля) соли и $5,1$ г ($0,063$ моля) бромистого водорода было получено $13,4$ г ($98,5\%$) аддукта бромистого трифенил-(α -бутоксивинил)фосфония с бромистым водородом. Найдено $\%:$ С $55,20$; Н $5,62$; Р $5,62$; Вг $30,48$. $C_{29}H_{27}POBr_2$. Вычислено: $\%:$ С $55,17$; Н $5,17$; Р $5,93$; Вг $30,06$. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для С-О-С эфирной группировки (1100 — 1230 $см^{-1}$), и полностью отсутствуют частоты, присущие двойной связи.

Гидролиз полученного аддукта водой. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из $12,7$ г ($0,0243$ моля) соли и 4 мл воды получено $35,8\%$ бромистого бутила, $7,24\%$ бутилового спирта, 7% бутилацетата, $13,7\%$ уксусной кислоты.

Из реакционной колбы выделено 4 г ($62,8\%$) трифенилфосфина с т. пл. 76 — 78° , не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и $3,4$ г (35%) бромистого трифенилбутилфосфония. Найдено $\%:$ С $66,53$; Н $6,06$; Р $7,04$; Вг $19,96$. $C_{22}H_{24}PBr$. Вычислено $\%:$ С $66,16$; Н $6,01$; Р $7,76$; Вг $20,05$. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для бензольного кольца (1590 $см^{-1}$).

*Взаимодействие бромистого трифенил-(α -этоксивинил)фосфония с *n*-тетрапропилдидбораном.* Опыт проводился в токе аргона. К раствору $6,2$ г ($0,015$ моля) соли в 10 мл абс. хлороформа при комнатной температуре постепенно прикапывалось $1,5$ г ($0,0075$ моля) тетрапропилдидборана в 10 мл абс. хлороформа. Реакция происходит с саморазогреванием. После прибавления всего количества тетрапропилдидборана смесь нагревалась 13 час. при 70 — 80° . Отгонкой в вакууме получено $2,1$ г ($98,5\%$) этоксидипропилборана с т. кип. 40 — $43^\circ/11$ мм, n_D^{20} $1,4030$. Из остатка в реакционной колбе растворением в хлористом метиле и осаждением эфиром получено $5,4$ г (98%) бромистого трифенилвинилфосфония с т. пл. 185 — 187° , не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие бромистого трифенил-(α -этоксивинил)фосфония с бромом. К суспензии 2,9 г (0,007 моля) соли в 10 мл сухого бензола при перемешивании прикапывался раствор 1,2 г (0,007 моля) брома в 20 мл сухого бензола. Выпавшее маслообразное вещество отделено от бензола, тщательно промыто сухим эфиром и высушено в глубоком вакууме до постоянного веса. Получено 3,9 г (97,1%) аддукта бромистого трифенил- α -этоксивинилфосфония с бромом. Найдено %: С 45,70; Н 4,04; Р 4,89; Вг 42,60. $C_{22}H_{22}POBr_3$. Вычислено %: С 46,07; Н 3,83; Р 5,41; Вг 41,80.

Взаимодействие бромистого трифенил-(α -бутоксивинил)фосфония с бромом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 4,0 г (0,009 моля) соли и 1,4 г (0,009 моля) брома получено 5,2 г (95,9%) бромистого трифенил-(α -бутоксид- α,β -дибромэтил)фосфония. Найдено %: С 47,87; Н 4,50; Р 5,61; Вг 39,06. $C_{24}H_{27}POBr_3$. Вычислено %: С 47,92; Н 4,32; Р 5,15; Вг 39,33.

ՏՐԻՖԵՆԻԼ- α -ԱԼԿՕՔՍԻԿԻՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՆԻՍԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԼԵԿՏՐՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Մ. Ժ. ՉՈՎԱԿԻՄՅԱՆ
Ե Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ բրոմաջրածնի և տետրապրոպիլդիբորանի հետ տրի-
ֆենիլ- α -ալկոքսիվինիլֆոսֆոնիումային աղերի փոխազդեցության ժամանակ
էլեկտրոֆիլը հարձակվում է վինիլ խմբի ծայրային ատոմների վրա: Ստաց-
ված տվյալները վկայում են այն մասին, որ այդ ուսկցիայում գերակշռողը
ալկոքսի խմբի ազդեցությունն է, և ոչ թե դրական լիցքավորված ֆոսֆորի
ատոմը:

THE INTERACTION OF TRIPHENYL- α -ALLOXYVINYL-
PHOSPHONIUM SALTS WITH ELECTROPHYLES

A. M. TORGOMIAN, A. S. POGOSSIAN, M. Zh. OVAKIMIAN
M. G. INJIKIAN

It has been proved, that at the interaction of triphenyl-1-alkoxy-
vinyl phosphonium salts with bromine hydrogen and tetrapropildiboran
electrophyl attacks the final carbon atom of vinyl group. The obtained
results shown that in these reactions the alkoxy group has a greater
influence than positive charged atom of phosphour.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакисян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).
2. W. von E. Doering, K. C. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., 77, 514 (1955).
3. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакисян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 31, 669 (1978).

ФЕНАЦИЛТИОИМИДАЗОЛИНЫ. СТРОЕНИЕ И МАСС-СПЕКТРЫ

М. А. ИРАДЯН, В. С. МИРЗОЯН и Р. А. АРОЯН

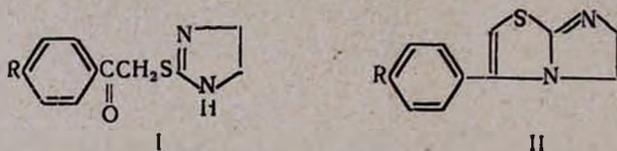
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1979

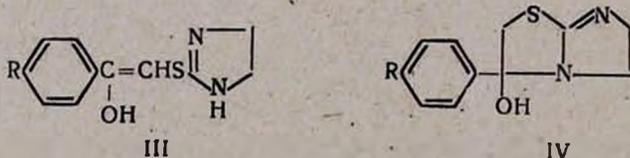
На основе анализа спектральных данных предполагается, что соединения, полученные взаимодействием фенацилбромидов с N,N'-этилентимочевниной, имеют строение 3-фенил-3-окси-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-b]тиазолов и содержат 2-фенацилтиоимидазолин и его енольную форму.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

В работе [1] показано, что взаимодействие фенацилбромидов с N,N'-этилентимочевниной в абс. ацетоне приводит к гидробромидам 2-фенацилтио-2-имидазолинов (I), которые легко циклизируются в 3-фенил-5,6-дигидроимидазо[2,1-b]тиазолы (II).



Отмечено также, что в ИК спектрах гидробромидов 4-нитрофенацил- и 4-хлорфенацилтиоимидазолинов нет поглощения карбонильной группы. При наличии других заместителей в бензольном кольце в гидробромидах I присутствует поглощение С-О группы. Основания I в ИК спектрах не дают поглощения С-О группы, что предполагает для них существование енольной III [1] или оксибициклической IV [2] форм.



В работе [2] исследованы ПМР спектры гидробромидов I с различными заместителями в фенильном радикале и сделан вывод, что соли I представляют собой смесь кето- и енольной форм.

С целью выяснения строения фенацилтиоимидазолинов сняты ИК, ПМР и масс-спектры оснований I и 5,6-дигидроимидазо [2,1-b]тиазолов. Образцами служили описанные в [1, 2] производные I и II, содержащие электроакцепторные и электродонорные заместители в бензольном кольце. Соединения получены по методам, описанным в [1].

В работе [2] для некоторых гидробромидов I отмечены двойные точки плавления. Это явление наблюдается и для описанных в работе гидробромидов I ($R=CH_3O, F, Cl, NO_2$). В ИК спектрах оснований I ($R=CH_3O, F, Cl, NO_2$) полоса поглощения $C=O$ группы отсутствует, что соответствует [1, 2].

В ПМР спектрах дигидроимидазотиазолов II присутствуют сигналы протонов бензольного кольца в области 7—8 м. д., сигнал винильного протона при C_2 —6 м. д. и сигнал метиленовых протонов в виде триплетов при 3,8 и 4,2 м. д.

В ПМР спектрах I сигнал винильного протона отсутствует. Следовательно, аналогично [2] можно предположить, что основания I существуют в виде замещенных 3-фенил-3-окси-2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-b]тиазолов (IV). Более определенные данные о структуре соединений были получены при исследовании их масс-спектров.

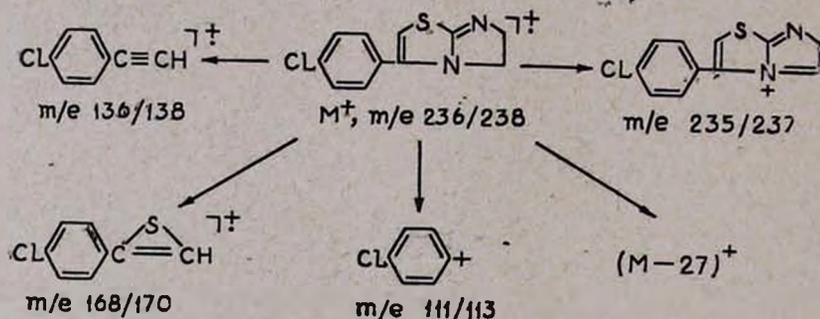
Таблица

М а с с - с п е к т р ы

Соединение	Масса ионов (интенсивность пиков в % от интенсивности максимального пика)						
II. $R=CH_3O$	232 (100) M^+	231 (61)	217 (12)	216 (23)	205 (6)	188 (7)	
	177 (24)	164 (11)	159 (12)	132 (84)	121 (19)	117 (19)	82 (14)
		80 (13)					
II. $R=F$	220 (100) M^+	219 (42)	193 (6)	165 (18)	152 (31)	147 (5)	
	120 (50)	109 (18)	95 (17)	85 (5)	83 (7)		
II. $R=Cl$	238 (35)	237 (30)	236 (100) M^+	235 (72)	211 (5)	209 (14)	
	183 (7)	181 (21)	170 (6)	168 (19)	158 (25)	136 (56)	134 (12)
	133 (11)	113 (4)	111 (13)	72 (22)			
II. $R=NO_2$	247 (100) M^+	246 (56)	220 (20)	217 (24)	216 (18)	215 (8)	
	201 (20)	200 (40)	179 (3)	174 (6)	172 (3)	149 (16)	147 (21)
	134 (15)	133 (14)	129 (8)	128 (7)	117 (24)	102 (10)	101 (9)
	89 (12)	73 (32)					
IV. $R=CH_3O$	250 (3) M^+	232 (100)	231 (76)	217 (8)	216 (12)	205 (6)	
	189 (6)	188 (6)	177 (12)	164 (8)	159 (9)	135 (8)	132 (45)
	121 (12)	117 (9)	102 (8)	89 (10)			
IV. $R=F$	238 (16) M^+	220 (31)	219 (22)	210 (20)	206 (7)	205 (8)	
	196 (51)	193 (4)	191 (6)	178 (10)	177 (12)	165 (10)	152 (36)
	139 (9)	138 (16)	124 (16)	123 (100)	120 (20)	115 (23)	109 (21)
	102 (14)	95 (41)	72 (22)				

Соединение	Масса ионов (интенсивность пиков в % от интенсивности максимального пика)						
IVa. R=F	240 (3)	239 (6)	238 (6) M ⁺	221 (16)	220 (25)	219 (21)	213 (2)
	212 (8)	211 (11)	210 (9)	199 (3)	198 (5)	197 (21)	196 (32)
	193 (2)	192 (3)	191 (3)	179 (4)	178 (6)	177 (5)	167 (2)
	166 (3)	165 (4)	153 (16)	152 (21)	141 (8)	140 (10)	139 (12)
	138 (8)	124 (23)	123 (100)	118 (8)	117 (9)	116 (8)	115 (6)
	95 (36)						
IV. R=Cl	256 (3)	254 (8)	M ⁺ 238 (18)	237 (20)	236 (30)	235 (31)	
	228 (5)	226 (18)	214 (18)	212 (37)	209 (3)	196 (2)	194 (5)
	183 (2)	181 (5)	170 (9)	168 (27)	156 (9)	154 (27)	141 (36)
	139 (100)	138 (8)	136 (24)	134 (4)	133 (4)	125 (13)	115 (26)
	113 (18)	111 (37)	102 (22)				
IV. R=NO ₂	265 (4) M ⁺	247 (8)	246 (6)	237 (2)	233 (12)	232 (8)	223 (10)
	205 (2)	179 (6)	177 (10)	165 (33)	150 (100)	142 (2)	136 (7)
	135 (9)	134 (3)	122 (3)	120 (35)	115 (2)	111 (7)	104 (37)
	102 (83)	92 (26)	76 (20)				

В масс-спектрах II (табл.) наряду с максимальными пиками молекулярных ионов присутствует ряд характеристических ионов, происхождение которых согласуется со структурой II.



Картина распада замещенных фенацетилтиоимидазолинов I более сложна. В масс-спектрах I присутствуют пики ионов спектра 5,6-дигидроимидазотиазола II и ряд пиков ионов, образование которых можно объяснить исходя из открытых форм I и III. Общую схему распада I на примере хлорпроизводного можно представить следующим образом:

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на UR-20 в вазелиновом масле, ПМР спектры — на "Varian T-60" в дейтерированном метаноле, пиридине или диметилсульфоксиде. В качестве внутреннего стандарта использован ТМС.

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник, при энергии ионизирующих электронов 30 эВ и температуре на 30—40° ниже т. пл. вещества.

Индивидуальность I, II проверена ТСХ на силуфоле UV-254 в эфире (соединения остаются на старте) и в системе растворителей бутанол — уксусная кислота — вода, 4:1:5. Проявление — ультрафиолетовым светом.

Т. пл. соединений определена на микронагревательном столике «Бозниус». Для гидробромидов I указана в скобках температура, при которой заметно плавление вещества с последующей кристаллизацией.

*Замещенные 2,3,5,6-тетрагидроимидазо[2,1-*b*]тиазолы (IV)* получены из 0,04 моля соответствующего фенацилбромида в 80 мл абс. ацетона и 4,5 г (0,04 моля) N,N'-этилентиомочевины, растворенной в 300 мл абс. ацетона аналогично [1]. Приведены R; выход гидробромидов, %; т. пл. гидробромидов, °C; т. пл. основания, °C; R_f: CH₃O, 83,5, (172—174), 232—234 (с разлож.), 144—145, 0,47; F, 70,0, (170—172), 196—197, 157—158, 0,47; Cl, 78,4, (156—160), 265—267, 149—150, 0,41; NO₂, 76,8, (192—195), 281—283 (с разлож.), 160—161, 0,47.

*Замещенные 3-фенил-5,6-дигидроимидазо[2,1-*b*]тиазолы (II)* получены из 0,02 моля гидробромидов I и 50 мл абс. этанола аналогично [1]. Приведены R; выход, %; т. пл. гидробромидов, °C; т. пл. основания, °C (этанол—вода, 1:1), R_f: CH₃O, 71,5, 265—267 (с разлож.), 48—50, 0,40; F, 78,5, 194—195, 91—92, 0,43; Cl, 82,4, 269—271, 110—111, 0,38; NO₂, 80,6, 279—281 (с разлож.), 204—206, 0,43.

ՅՆՆԱՑԻԹԻՈՒՄԻՄԻԱԶՈՒԻՆՆԵՐ. ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԸ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Վ. Ս. ՄԻՐԶՈՑԱՆ և Ռ. Հ. ՀԱՐՈՅԱՆ

Սպեկտրալ անալիզի տվյալների հիման վրա ենթադրվում է, որ ֆենացիլբրոմիդների և N,N'-էթիլենթիոմիդանյութի փոխազդեցությամբ ստացված միացությունները ունեն 3-ֆենիլ-3-օքսի-2,3,5,6-տետրահիդրոիմիդազո[2,1-*b*] թիազոլային կառուցվածք և պարունակում են 2-ֆենացիլթիո-2-իմիդազոլին և նրա էնոլային ձևը:

PHENACYLTHIOIMIDAZOLINES.
STRUCTURE AND MASS SPECTRA

M. A. IRADIAN, V. S. MIRZOYAN and R. A. AROYAN

On the basis of an analysis of spectral data it has been assumed that the compounds obtained by the interaction of phenacylbromides with *N,N'*-ethylenethiourea possess a 3-phenyl-3-oxy-2,3,5,6-tetrahydroimidazo-[2,1-b]thiazole structure and contain 2-phenacylthio-2-imidazoline and its enol form.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *M. Fefer, L. C. King, J. Org. Chem., 26, 828 (1961).*
2. *C. J. Sharpe, R. S. Shadbolt, A. Ashford, J. W. Ross, J. Med. Chem., 14, 977 (1971).*
3. *M. Ohashi, N. Ohno, H. Kakisawa, A. Tatematsu, H. Yoshizunu, Org. Mass. Spectrosc., 1, 703 (1968).*

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 4-АЛКИЛ-4,4-ДИКАРБЭТОКСИ- БУТИРОФЕНОНОВ

В. С. АРУТЮНЯН, О. А. САРКИСЯН и М. Г. ЗАЛИНЯН

Ереванский государственный университет

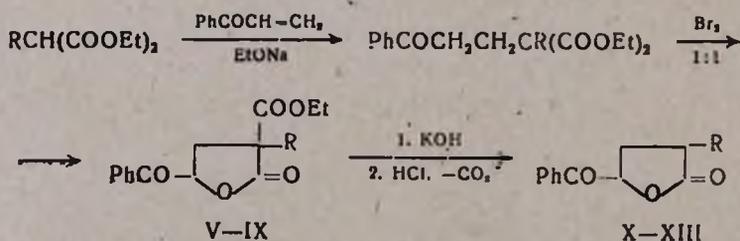
Поступило 24 V 1979

Конденсацией винилфенилкетона алкилмалоновыми эфирами в присутствии этилата натрия получены 4-алкил-4,4-дикарбэтоксibuтирофеноны (IV). Изучены реакции бромирования последних, приводящие к получению 2-алкил-2-карбэтоксi-4-бензоилбутиролактонов (V—IX). Омылением и последующим декарбоксилацией (V—IX) получены 2-алкил-4-бензоилбутиролактоны (X—XIII).

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Ранее [1] конденсацией метилизопропенилкетона с замещенными малоновыми эфирами были получены 3-метил-5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентаноны-2, которые различными путями были превращены в ацетил- и бромацетиллактоны [2—5].

С целью получения арилбутиролактонов нами осуществлена конденсация винилфенилкетона с алкилмалоновыми эфирами в присутствии гидрохинона и каталитических количеств этилата натрия в этиловом спирте. В результате с 66—70% выходом получены 4-алкил-4,4-дикарбэтоксibuтирофеноны (I—IV). Последние бромированы эквимолярным количеством брома в четыреххлористом углероде и в результате термической циклизации продукта бромирования получены 2-алкил-2-карбэтоксi-4-бензоилбутиролактоны (V—IX) с 75—78% выходами, которые подвергнуты омылению спиртовым раствором едкого кали и последующим декарбоксилацией превращены в 2-алкил-4-бензоилбутиролактоны (X—XIII).



Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений проверена методом ТСХ на окиси алюминия II степени активности, проявление йодом в системе спирт: бензол:гексан — для V—IX 1:2:7, для X—XIII 1:2,5:8. ИК спектры сняты на приборе ИКС-22.

В ИК спектрах лактонов X—XIII обнаружены полосы поглощения, ν , см^{-1} : 1780 (C=O лакт.), 1245 (C-O-C), 1680, 1594 и 1520 (бензольн. кольцо) (C=O конъюгированное с аромат. ядром). Для лактонов V—IX обнаружено также поглощение C=O сложной эфирной группы в области 1730 см^{-1} .

4-Алкил-4,4-дикарбэтоксипутирофеноны (I—IV). Смесь 0,5 моля диэтилового эфира алкилмалоновой кислоты, 120 мл абс. спирта, 63,6 г (0,48 моля) свежеперегнанного фенолвинилкетона и 0,8 г гидрохинона перемешивают при комнатной температуре 15—20 мин., прибавляют этилат натрия (0,68 г натрия в 20 мл спирта) и оставляют на ночь. Затем нагревают на водяной бане при $45\text{--}50^\circ$ 1—2 часа, охлаждают, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой (1:10), отгоняют спирт, остаток разбавляют водой и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой, сушат над сульфатом магния и после удаления растворителя продукт перегоняют в вакууме (табл.).

Таблица

Замещенные путирофеноны (I—IV) и путиролактоны (V—XIII)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., $^\circ\text{C}/1 \text{ мм}$	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
						C	H	C	H	
I	C_2H_5	66	164—165	1,4940	1,0888	67,32	7,35	67,50	7,50	—
II	C_3H_7	69	169—172	1,4952	1,0828	68,00	7,50	68,26	7,78	—
III	C_4H_9	68	174—175	1,4960	1,0768	68,80	8,30	68,96	8,05	—
IV	C_5H_{11}	70	178—179	1,4970	1,0667	69,43	8,00	69,61	8,28	—
V	C_2H_5	76	180—181	1,5118	1,1807	66,00	6,00	66,20	6,20	0,40
VI	C_3H_7	75	185—186	1,5130	1,1721	66,90	6,40	67,10	6,57	0,42
VII	C_4H_9	75	190—191	1,5140	1,1423	67,75	6,70	67,92	6,91	0,37
VIII	C_5H_{11}	77	193—195	1,5152	1,1487	68,50	7,00	68,67	7,22	0,38
IX	<i>изо</i> - C_5H_{11}	78	189—190	1,5155	1,1483	68,55	7,05	68,67	7,22	0,36
X	C_2H_5	70	170—171	1,5247	1,1552	71,90	6,21	71,55	6,42	0,48
XI	C_3H_7	68	175—176	1,5255	1,1404	72,20	6,60	72,41	6,89	0,45
XII	C_4H_9	65	180—182	1,5265	1,1278	72,28	7,52	73,17	7,31	0,42
XIII	C_5H_{11}	73	184—185	1,5273	1,1169	73,60	7,50	73,84	7,69	0,40

2-Алкил-2-карбэтокси-4-бензоилпутиролактоны (V—IX). К 0,5 моля 4-алкил-4,4-дикарбэтоксипутирофенона в 350 мл безводного четыреххлористого углерода при $20\text{--}25^\circ$ и перемешивании прибавляют по каплям 0,5 моля брома, растворенного в 150 мл CCl_4 . Перемешивание

продолжают до прекращения выделения бромистого водорода и обесцвечивания раствора. Затем под водоструйным насосом на холоду удаляют остатки бромистого водорода и отгоняют растворитель, остаток дважды перегоняют в вакууме (табл.).

2-Алкил-4-бензоилбутиролактоны (X—XIII). Смесь 0,44 моля едкого кали, 150 мл спирта и 0,2 моля 2-алкил-2-карбэтоксн-4-бензоилбутиролактона перемешивают 4—5 час. при 20—25°, затем кипятят 30—40 мин. и отгоняют спирт. К охлажденному остатку приливают 100—150 мл воды, экстрагируют эфиром, водный раствор подкисляют соляной кислотой. Выделившийся маслообразный продукт извлекают эфиром. Эфирные экстракты промывают и сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют и перегоняют в вакууме (табл.).

4-ԱԼԿԻԼ-4,4-ԴԻԿԱՐԲԷԹՕՔՍԻԲՈՒՏԻՐՈՆՑԵՆՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ Ե Մ. Գ. ՋԱԼԻՆՅԱՆ

Ալկիլմալոնաթթվի էսթերները նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ կոնգենստամով վինիլֆենիլկետոնի հետ ստացվել են 4-ալկիլ-4,4-դիկարբեթօքսիբուտիրոնֆենոնները: Ուսումնասիրված է նրանց բրոմացման ռեակցիան, որը հանգեցնում է 2-ալկիլ-2-կարբեթօքսի-4-բենզոհիլբուտիրոլակտոնների: Վերջիններիս հիդրոլիզի և դեկարբոքսիլման արդյունքում ստացվում են 2-ալկիլ-4-բենզոհիլբուտիրոլակտոններ:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS
OF 4-ALKYL-4,4-DICARBETHOXYBUTYROPHENONES

V. S. ARUTYUNIAN, O. A. SARKISSIAN and M. G. ZALINIAN

4-Alkyl-4,4-dicarbethoxybutyrophenones have been prepared by the condensation of vinylphenylketone with alkylmalonates in the presence of sodium ethylate. Their bromination reaction leading to the corresponding α -alkyl- α -carbethoxy- γ -bensoylbutyrolactones has been investigated. The latter have been hydrolized and subsequently decarboxylated to give α -alkyl- γ -benzoylbutyrolactones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Տարկսյան, Մ. Ա. Կազարյան, Վ. Ս. Արությունյան, Մ. Գ. Յալինյան, Մ. Թ. Դանգյան, Արմ. քիմ. թ., 23, 431 (1970).
2. Մ. Գ. Յալինյան, Մ. Ա. Կազարյան, Վ. Ս. Արությունյան, Մ. Թ. Դանգյան, Արմ. քիմ. թ., 23, 437 (1970).
3. Մ. Գ. Յալինյան, Մ. Ա. Կազարյան, Վ. Ս. Արությունյան, Մ. Թ. Դանգյան, ԶՕՐԽ, 8, 1778 (1970).
4. Մ. Գ. Յալինյան, Մ. Ա. Կազարյան, Վ. Ս. Արությունյան, Մ. Թ. Դանգյան, Ավտ. ժող. ՍՍՏՐ թ. 313434, Բյուլլ. ինվեն. թ. 36, 1971.
5. Մ. Ա. Կազարյան, Մ. Գ. Յալինյան, Վ. Ս. Արությունյան, Մ. Թ. Դանգյան, ԶՕՐԽ, 8, 177 (1972).

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРОВ 4-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-КАРБЭТОКСИ-5-ОКСОГЕКСАНОВЫХ КИСЛОТ

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

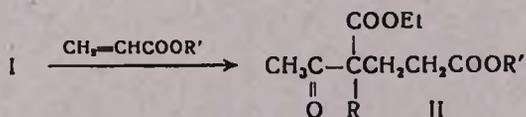
Ереванский государственный университет

Поступило 24 V 1979

Изучена конденсация замещенных ацетоуксусных эфиров (I) с эфирами акриловой кислоты в присутствии различных катализаторов. Найдено, что результатом реакции являются эфиры 4-замещенных-4-карбэтокси-5-оксогексановых кислот (II). Бромированием II получены соответствующие бромацетилпроизводные, циклизовавшиеся в 2-замещенные 3-оксобутанолиды-4.

Табл. 3, библиограф. ссылки 1.

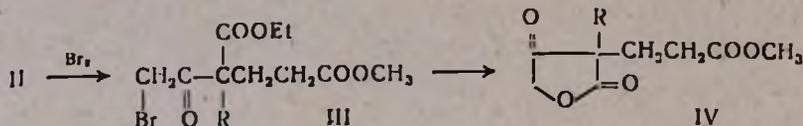
Ранее [1] нами было описано получение эфиров 2-алкил-2-ацетилглютаровых кислот конденсацией алкилацетоуксусных эфиров (I) с метакрилатом и акрилонитрилом в присутствии метилата натрия. С целью расширения сырьевой базы синтеза указанных соединений нами продолжались исследования в этом направлении. Опыты показали, что добавление алкоголята натрия к предварительно нагретой (35—40°) смеси I и акрилата дает возможность легкого регулирования теплового режима реакции, сокращения времени проведения процесса и количества применяемого алкоголята.



Несмотря на то, что указанный способ обеспечивает высокий выход (80—85%), получение II в более крупных масштабах с применением алкоголятов щелочных металлов в качестве катализаторов нецелесообразно. Для его получения опробованы различные доступные катализаторы (едкие щелочи, карбонаты щелочных металлов, тритон-Б). Показано, что наилучшие результаты получаются при проведении конденсации с б/в карбонатом калия и натрия. Причем в случае применения поташа выходы II достигают 85%. Следует отметить также, что применяемый катализатор легко регенерируется. Так, например, после завершения реакции смесь разбавляют эфиром (или другими орг. раство-

рителями) и фильтруют, фильтр дважды промывают эфиром, промытый катализатор оставляют в сушильном шкафу 2 часа при 150—200° и применяют при проведении дальнейших конденсаций. Выходы II при этом не снижаются.

С целью получения новых производных 2-замещенных 3-кетобутиранолидов-4 бромированием II получены соответствующие бромацетилпроизводные III, циклизация которых приводит к кетолактонам IV с высоким выходом.



Строение полученных продуктов доказано данными ИК спектров, а индивидуальность проверена методом ТСХ.

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на окиси алюминия II степени активности в системе гексан:этилацетат:бензол, 20:1,5:5, проявление парами йода. ИК спектры сняты на приборе ИКС-22.

Эфиры 4-замещенных 4-карбэтокси-5-оксогексановых кислот. А. К предварительно нагретой (35—40°) смеси 0,5 моля замещенного ацетоуксусного эфира и 0,5 моля соответствующего акрилата (стабилизированного гидрохиноном) при перемешивании по каплям добавляют алкоголь натрия, приготовленный из 0,5 г Na в 15—20 мл абс. спирта (в случае метакрилата—в абс. метаноле, а в случае этил- и бутилакрилатов—в этаноле), так, чтобы температура смеси не превышала 50°. После добавления всего алкоголя смесь перемешивают 1—2 часа и нагревают на водяной бане 1,5—2 часа при 60—70°. Охлаждают, обрабатывают подкисленной (HCl) водой (1:10) до слабокислой реакции и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки промывают водой и сушат над б/в сульфатом магния. После отгонки эфира вещество дважды перегоняют в вакууме. Выход 80—84% (табл. 1).

Б. Смесь 0,5 моля замещенного ацетоуксусного эфира, 0,5 моля соответствующего акрилата, 17—18 г б/в поташа и 0,25 г гидрохинона при перемешивании нагревают на водяной бане 10 час. при 55—60°. Охлаждают, разбавляют эфиром и фильтруют, осадок промывают эфиром, а фильтрат обрабатывают подкисленной водой, затем водой и после высушивания перегоняют в вакууме. В табл. 1 приведены выходы, полученные по методу Б. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1740 (C=O сл. эф.), 1710 (C=O кетон.), 1240, 1250 (C-O-C), а для аллил- и хлоркротилпроизводных так же 1640, 1660 (C=C).

Метилловые эфиры 4-алкил-4-карбэтокси-5-оксо-6-бромгексановых кислот (III). К 0,1 моля II в 100 мл сухого четыреххлористого углерода при перемешивании прикапывают 16 г (0,1 моля) брома, растворен-

ного в 20—30 мл CCl_4 . После прибавления всего брома перемешивание продолжают 10—15 мин. Под водоструйным насосом на холоду удаляют бромистый водород, затем слабым нагреванием — CCl_4 , а остаток дважды перегоняют в вакууме (табл. 2).

Таблица 1

Эфиры замещенных гексановых кислот (II)

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
						C	H	C	H	
<i>изо</i> - C_4H_9	CH_3	80	107—109,0/5	1,4510	1,0470	61,66	8,90	61,76	8,82	0,52
C_5H_{11}	CH_3	84	122—123/1	1,4500	1,0280	63,05	9,10	62,93	9,08	0,50
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	CH_3	75	127—129/1	1,4722	1,1462	54,95	6,80	55,14	6,90	0,41
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	CH_3	78	133—135/3	1,4572	1,0764	60,72	7,80	60,91	7,81	0,45
$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	CH_3	85	153—154/1	1,5025	1,1226	66,60	7,10	66,66	7,15	0,41
C_4H_9	C_2H_5	84	125—126/1	1,4460	1,0202	62,82	8,95	62,93	9,09	0,50
C_4H_9	C_1H_9	75	169—171/5	1,4478	1,0016	65,13	9,60	64,96	9,70	0,53
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_3$	C_4H_9	73	153—155/2	1,4675	1,0860	58,69	7,90	58,87	7,85	0,40
C_3H_7	C_4H_9	72	135—136/1	1,4471	1,0100	64,12	9,40	64,00	9,33	0,51
C_3H_7	C_2H_5	80	111—112,0/5	1,4465	1,0380	61,60	8,80	61,76	8,82	0,52

Таблица 2

Метилловые эфиры замещенных гексановых кислот (III)

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	Br	C	H	Br
C_4H_9	83	153—154/2	1,4740	1,2691	47,40	6,30	22,55	47,86	6,55	22,79
<i>изо</i> - C_4H_9	80	145—146/1	1,4750	1,2705	47,35	6,35	22,58	47,86	6,55	22,79
C_5H_{11}	84	154—155/1	1,4745	1,2478	49,10	6,60	21,60	49,31	6,84	21,91
<i>изо</i> - C_5H_{11}	85	150—151/1	1,4753	1,2508	49,18	6,58	21,64	49,31	6,84	21,91

Таблица 3

Замещенные бутанолиды (IV)

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		R_f
					C	H	C	H	
C_4H_9	90	149—150/1	1,4555	1,1224	59,30	7,20	59,50	7,43	0,55
<i>изо</i> - C_4H_9	86	146—147/1	1,4550	1,1224	59,40	7,28	59,50	7,43	0,57
C_5H_{11}	89	157—158/2	1,4562	1,1032	60,80	7,64	60,93	7,81	0,60
<i>изо</i> - C_5H_{11}	87	150—151/1	1,4565	1,1031	60,75	7,60	60,93	7,81	0,63

2-Алкил-2-(2-карбметоксиэтил)-3-оксобутианолиды-4 (IV) получены аналогично [1]. Данные приведены в табл. 3. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1770 (C=O лактон.), 1705 (C=O кетон.), 1730 (C=O сл. эф.), 1240 (C-O-C).

4-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱՄ-4-ԿԱՐԲԷՔՍԻԹՕՔՍԻԹ-5-ՕՔՍՈՂԵՔՍԱՆԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Տ. Վ. ԳԼՈՏՈՎԱ, Մ. Գ. ՋԱԼԻՆՅԱՆ
Լ Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված և բարելավված է տեղակալված ացետոքացախաթթվի էսթերների կոնդենսումը ալրիլաթթվի էսթերների հետ: Կոնդենսման արգասիքը ենթարկված է բրոմացման, որի արդյունքը ցիկլացման ենթարկելով ստացված են 2-ալիլ-2-(2-կարբմեթօքսիէթիլ)-3-օքսո-4-բուտանոլիդներ:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 4-SUBSTITUTED-
-4-CARBETHOXY-5-OXOHEXOIC ACID ESTERS

V. S. ARUTYUNIAN, T. V. GLOTOVA, M. G. ZALINIAN and M. T. DANGIAN

The condensation of substituted ethyl acetoacetates with acrylic acid esters in the presence of various catalysts has been studied. It was found that 4-substituted-4-carbethoxy-5-oxohexanoic acid esters were formed as a result of the reaction. The corresponding bromoacetyl derivatives were obtained by the bromination of the latter, which were then cyclized into 2-substituted-3-oxo-4-butanolides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, С. Б. Погосян, Р. К. Шахатуни, М. Т. Донгян, Арм. хим. ж., 25, 763 (1972).

О ВЫДЕЛЕНИИ ПОЛОВОГО ФЕРОМОНА КОЛЬЧАТОГО ШЕЛКОПРЯДА *MALACOSOMA NEUSTRIA* L.

Г. Г. МЕЛИКЯН, Б. Г. КОВАЛЕВ, В. П. КОНЮХОВ, Г. Х. АЗАРЯН
и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Всесоюзный научно-исследовательский институт биологических методов
защиты растений, Кишинев
Институт защиты растений МСХ Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XI 1979

Экстракт, полученный из последних сегментов брюшек половозрелых самок кольчатого шелкопряда *Malacosoma neustria* L., анализирован методом ГЖХ на колонках с НЖФ SE-30 и XE-60. Проведена микропрепаративная газовая хроматография с последующим тестированием отобранных фракций методом электроантеннографии (ЭАГ) и в туннельном ольфактометре. Совокупностью методов ГЖХ и ЭАГ показано, что половой феромон является смесью двух соединений — децен-1-илацетата и додецен-1-ола с предположительной *цис*-конфигурацией двойных связей в положении 5.

Рис. 4, библ. ссылок 6.

Кольчатый шелкопряд *Malacosoma neustria* L. — один из широко распространенных вредителей, повреждающих все плодовые и многие лесные породы [1]. Распространен в Палеарктике, в европейской части СССР (кроме Крайнего Севера), на Кавказе, Дальнем Востоке и в Сибири. Необходимость эффективной борьбы с кольчатым шелкопрядом обусловила проведение настоящей работы по выделению полового феромона данного вида.

Биоматериал в виде куколок был собран в природе в Севанском районе Армянской ССР.

Суточную активность и время наступления половой зрелости самок кольчатого шелкопряда определяли поведенческими реакциями в туннельном ольфактометре. Массовый направленный полет самцов на самок однодневного возраста наблюдали в промежутке с 12.00 до 14.00 час. Для извлечения полового феромона препарировали последние сегменты брюшек однодневных половозрелых самок, содержащие железу, продуцирующую феромон, и экстрагировали их хлористым метиленом.

ГЖХ анализ сырого экстракта проводили на колонке с неполярной НЖФ SE-30 в комбинированном температурном режиме (рис. 1), а микропрепаративную газовую хроматографию проводили с отбором 2-минутных фракций, которые тестировали методом ЭАГ [2, 3]. Наи-

больший ответ антенн самцов наблюдали для фракций 4—6 и 6—8 мин. (рис. 1), проявивших высокую аттрактивность при тестировании в ольфактометре. По ГЖХ картине сырого экстракта в области 4—8 мин. имеются два пика. ГЖХ анализ активных фракций 4—6 и 6—8 мин. на колонке с SE-30 показал наличие двух пиков с временами удерживания 4,8 и 7,8 мин. (рис. 2).

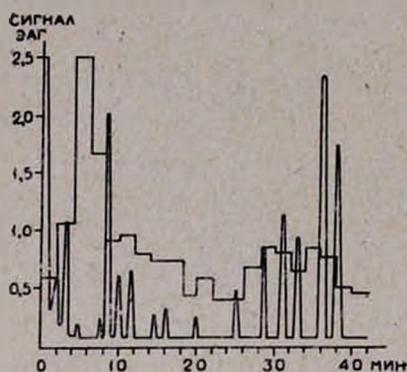


Рис. 1. Хроматограмма сырого экстракта на колонке с SE-30 при температурном режиме $16;^{\circ}$ (36 мин.), $16; \rightarrow 210^{\circ}$ ($4^{\circ}/мин$) и ответы антенн самцов на 2-минутные фракции.

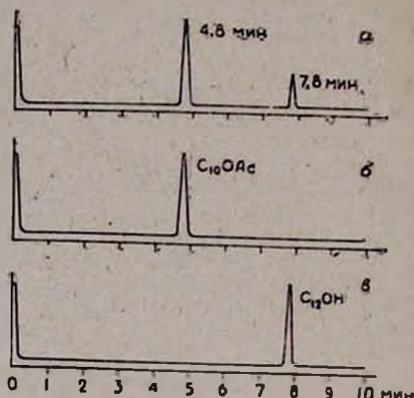


Рис. 2. Анализ ГЖХ активной фракции 4—6 мин. (а), децен-1-илацетата (б) и додецен-1-ола (в) на колонке с SE-30 при 160° .

Известно, что среди половых феромонов насекомых отряда *Lepidoptera* преобладают высшие непредельные спирты и ацетаты с нормальной углеродной цепью [4, 5]. Поэтому для предварительной оценки природы выделенных активных компонентов полового феромона проводили параллельный ГЖХ анализ первичных непредельных спиртов и их ацетатов, а также альдегидов с нормальной цепью из 12—18 углеродных атомов. Оказалось, что два пика, присутствующие по ГЖХ во фракциях 4—6 и 6—8 мин., по временам удерживания совпадают соответственно с C_{10} -ацетатом и C_{12} -спиртом (рис. 2).

Для подтверждения проведенной качественной идентификации активных компонентов полового феромона проводили ГЖХ анализ сырого экстракта на колонке с НЖФ средней полярности ХЕ-60 в комбинированном температурном режиме (рис. 3). При микропрепаративном разделении отбирали 1-минутные фракции, тестированием которых методом ЭАГ получена кривая с двумя максимумами при 4—5 и 9—11 мин. (рис. 3). В указанных условиях ГЖХ эксперимента времена удерживания заведомых C_{10} -ацетата и C_{12} -спирта составляют соответственно 4,4 и 10,2 мин. Активные фракции 4—5 и 9—11 мин. идентифицированы с C_{10} -ацетатом и C_{12} -спиртом и на колонке с SE-30, причем времена удерживания при 150° составляют соответственно 7,5 и 10,6 мин.

Для предварительной оценки природы двойных связей активных компонентов проводили ЭАГ тестирование синтетических изомеров положения и геометрических изомеров децен-1-илацетатов и додецен-1-олов (рис. 4). Наибольший ответ антенн самцов наблюдался на *цис*-5-децен-1-илацетат и *цис*-5-додецен-1-ол.

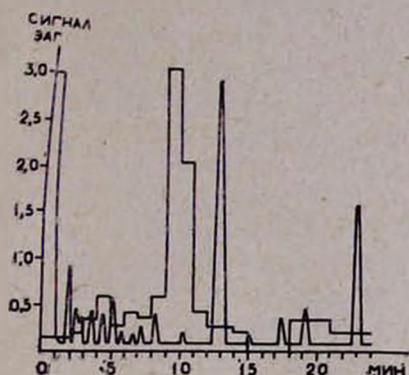


Рис. 3. Хроматограмма сырого экстракта на колонке с ХЕ-60 при температурном режиме 14° (15 мин.) $140 \rightarrow 210^{\circ}$ ($2^{\circ}/\text{мин}$) и ответы антенн самцов на 1- и 3-минутные фракции.

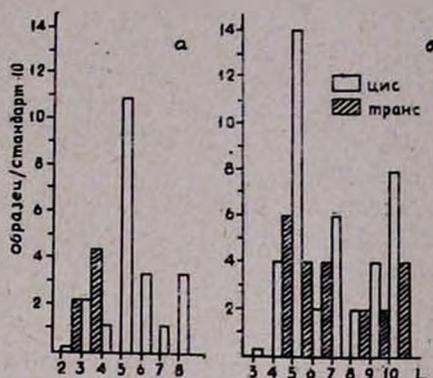


Рис. 4. Нормализованные ответы антенн самцов на ряды синтетических децен-1-илацетатов (а) и додецен-1-олов (б) с различным положением двойной связи (L).

Таким образом, половой феромон кольчатого шелкопряда *Malacosoma neustria* L. является смесью двух соединений — децен-1-илацетата и додецен-1-ола, с предположительной *цис*-конфигурацией двойных связей в положении 5. Работа по окончательному установлению структуры обоих компонентов полового феромона будет продолжена.

Экспериментальная часть

Анализ ГЖХ проводили на хроматографе «Хром-41» с пламенно-ионизационным детектором на стеклянных колонках длиной 2,5 м и внутренним диаметром 3 мм, исполненных 5% SE-30 и 4% ХЕ-60 на хроматонг N-AW-DMCS (0,200—0,250 мм). Газ-носитель — азот, 45 мл/мин. Антеннограммы записывали по методике и на установке, аналогичным описанным в работе [6]. Сигналы ЭАГ — средние от трех измерений — приведены в мВ и нормализованы по формуле, описанной в [3].

Определение суточной активности самок кольчатого шелкопряда. В туннельном ольфактометре поочередно помещали самцов 1- и 2-дневного возраста и самок 1-, 2- и 3-дневного возраста. Поведение особей изучали в промежутке времени с 10-00 до 17-00 час. каждые 30 мин. Интенсивный лет самцов наблюдали с 12-00 до 14-00 час. на самок 1-дневного возраста. Двух- и трехдневные самки привлекали самцов, но в значительно меньшей степени. В процессе работы поведенческие тес-

ты проводили с 1-дневными самцами, отличающимися наибольшей активностью.

Получение сырого экстракта. Экстракцию последних сегментов брюшек однодневных самок проводили хлористым метиленом при $+4^{\circ}$. Продолжительность экстракции составляла 24 часа. Стандартная методика состояла в фильтровании раствора через слой ваты, промывании остатка небольшим количеством растворителя и упаривании фильтрата до определенного объема. Тестирование в ольфактометре показало высокую аттрактивность сырого экстракта, нанесенного на фильтровальную бумагу. Последнюю сохранили в качестве эталона в герметичной посуде на холоду.

Определение применимости метода ГЖХ. Для проверки устойчивости активных компонентов полового феромона в условиях ГЖХ анализа вводили сырой экстракт из 30 самок в колонку с SE-30 при 180° и собирали компоненты на выходе колонки в стеклянный капилляр длиной 30 см, внутренним диаметром 1 мм, охлажденным до -80° . Содержимое капилляра тщательно смывали эфиром, эфирный слой нанесли на фильтровальную бумагу, тестирование которой в ольфактометре показало высокую аттрактивность, сравнимую с активностью сырого экстракта. На основании этого в качестве рабочего метода был выбран метод газо-жидкостной хроматографии.

Для аналитической ГЖХ использовали экстракт, полученный из 3 самок и растворенный в 1 мкл сероуглерода.

Микропрепаративной газовой хроматографии подвергали сырой экстракт, полученный из 30 самок и растворенный в 10 мкл сероуглерода. Одно- и двухминутные фракции отбирали в охлажденные стеклянные капилляры указанных выше размеров.

ՕՂԱԿԱՎՈՐ ՄԵՏԱՔՍՍԱԳՈՐԾԻ MALACOSOMA NEUSTRIA L. ՍԵՌՈՒՄԱՆ ՖԵՐՈՄՈՆԻ ԱՆՋԱՏՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Գ. ՄԵԼԻՔՅԱՆ, Բ. Գ. ԿՈՎԱՅՈՎ, Գ. Վ. ԿՈՆՏՈՆԵՈՎ,
Գ. Խ. ԱԶԱՐՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Օղակավոր մետաքսագործի սեռահասուն էգերի փորիկի վերջին սեգ-մենտներից ստացված էքստրակտը հետազոտված է գազ-հեղուկային ջրոմատոգրաֆիայի մեթոդով SE-30 և XE-60 հեղուկ ֆազաներով լցված աշտարակների վրա: Միկրոպրեպարատիվ գազային ջրոմատոգրաֆիայի օգնությամբ անջատված են մեկ- և երկուրոպեանոց ֆրակցիաներ, որոնք ուսումնասիրված են թունելային օլֆակտոմետրում և էլեկտրոանտենոգրաֆիայի մեթոդով: Գազ-հեղուկային ջրոմատոգրաֆիայի և էլեկտրոանտենոգրաֆիայի տվյալների հիման վրա գտնված է, որ օղակավոր մետաքսագործի սեռական ֆերոմոնը բաղկացած է երկու նյութից՝ ցիս-5-դեցեն-1-իլ ացետատից և ցիս-5-դեցեն-1-ոլից:

THE ISOLATION OF THE SEX PHEROMONE OF MALACOSOMA NEUSTRIA L.

G. G. MELIKIAN, B. G. KOVALYOV, V. P. KONYUKHOV,
G. Kh. AZARIAN and Sh. O. BADANIAN

The extract obtained from the abdominal last segment of the puberty females of *Malacosoma Neustria* L has been studied by GLC on two columns equipped with SE-30 and XE-60. One- and two-minute fractions have been isolated by micropreparative gas chromatography and tested by electroantennographic (EAG) method and in a tunnel olfactometer. It has been established, based on GLC and EAG data, that the sex pheromone of *Malacosoma Neustria* L. contains two compounds, i. e. decen-1-yl acetate and dodecen-1-ol with a supposed *cis*-configuration of the double bonds in the positions 5.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Вредители сельскохозяйственных культур и лесных насаждений, под ред. акад. В. П. Васильева, т. II, Изд. «Урожай», Киев, 1974, стр. 354.
2. W. L. Roelofs, J. P. Tette, E. F. Taschenberg, A. J. Comeau, *Insect. Physiol.*, 17 2235 (1971).
3. В. А. Миняйло, Б. Г. Ковалев, В. Д. Бедный, в сб. «Хеморецепция насекомых», № 3, Вильнюс, 1978, стр. 97.
4. C. A. Henrick, *Tetrah.*, 33, 1845 (1977).
5. R. Rossy, *Synthesis*, 1977, 817.
6. W. L. Roelofs, A. J. Comeau, *Insect. Physiol.*, 17, 1969 (1971).

Ըճգեանաւ և ֆիզիկական բիւիա

Գևորգյան Մ. Գ., Իսրահայան Ս. Ժ., Գիշոյան Վ. Ա., Բելլերյան Ն. Մ. — ՄԱՆ-Էրի ազդեցութիւնը բնորոշութիւնը պերսուլֆատով օքսիդացման կինետիկայի վրա	447
Գրիգորյան Ս. Կ., Վարդանյան Ե. Յայ. — Ամիդներում ամինոսպիրտները ներկայութեամբ կուտորի հիդրոպերօքսիդի քայքայման կինետիկայի որոշ օրինակաբանութիւններ	452

Մեծօրգանական և անալիտիկ բիւիա

Հովնանցիյան Կ. Ռ., Գրիգորյան Կ. Գ. — Սոդայի տարրերը բազալիթի շաղկապում	456
Սպիտկոպոյան Մ. Լ., Սարգիսյան Ն. Ս., Շահբազյան Հ. Ն., Միլիթյան Ե. Ա. — Գլուխալիքի լուծուցիւթներից բիսմութի ցինկով և ալյումինով նստեցման կինետիկան	464
Ղազարյան Հ. Ա., Թրեյանյան Ն. Գ., Կարապետյան Ա. Ն., Դյաչկովսկի Յ. Ա. — $BF_3 \cdot NH_2C_6H_5 + (CH_3)_2NCHO$ սիստեմի թթվայնութեան ֆունկցիաների որոշումը	469
Մուրադյան Հ. Գ., Ջիլվայան Լ. Ռ., Ժամհարյան Ս. Մ., Մաղարոյան Ա. Մ., Հովհաննիսյան Մ. Գ. — Ուժեղ թթվային կատիոնափոխանակիչ խեմերի վրա L-լիզինի և անօրգանական կատիոնների հարաբերական սորբցիոն կլանումը	473

Օրգանական բիւիա

Բաղանյան Շ. Հ., Խոսրովյան Գ. Գ., Ոսկանյան Մ. Գ., Վարդապետյան Ա. Ղ. — Գրոպարիլային և բարոպրոպարիլային վերախմբավորումներ	478
Թորգոմյան Ա. Մ., Պոզոյան Ա. Ս., Հովակիմյան Մ. Ժ., Իճեհիկյան Մ. Հ. — Տրիֆենիլ-α-ալիլօքսիվինիլֆոսֆոնիումային աղերի փոխազդեցութիւնը էլեկտրոֆիլների հետ	501
Իրադյան Մ. Ա., Միրզոյան Վ. Ա., Հարոյան Ռ. Հ. — Ֆենացիլթիոմիդազոլիններ, կառուցվածքը և մաս-սպեկտրները	506
Հարոյանյան Վ. Ա., Սարգսյան Օ. Հ., Ջալիլյան Մ. Գ. — 4-Ալիլ-1,4-դիկարբէթօքսիբուլբոֆենոնների սինթեզը և փոխարկումները	518
Հարոյանյան Վ. Ա., Գրոտովա Տ. Վ., Ջալիլյան Մ. Գ., Դանդոյան Մ. Տ. — 4-Տեղակալված-4-կարբէթօքսի-5-օքսոհեքսանաթթուների էթերների սինթեզը և նրանց մի քանի փոխարկումները	515
Մելիքյան Գ. Գ., Կովալյով Բ. Գ., Կոնյուխով Գ. Վ., Ազարյան Գ. Խ., Բաղանյան Շ. Հ. — Օրգանավոր մետաքսազործի Malacosoma Neustria L. սեռական ֆերոմոնի անջատման մասին	519

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Геворкян М. Г., Исраелян С. Ж., Кишоян В. С., Бейлерян Н. М.</i> — Влияние ПАВ на кинетику окисления бензиламина персульфатом	447
<i>Григорян С. К., Варданян Е. Я.</i> — Некоторые кинетические закономерности распада гидроперекиси кумола в присутствии аминоспиртов в анидах	452

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Оганесян К. Б., Григорян К. Г.</i> — Кристаллизация натриевых ереванитов с различным содержанием соды	456
<i>Епископосян М. Л., Саркисян Н. С., Шахбазян О. Н., Меликян Е. А.</i> — Кинетика процесса вытеснения висмута цинком и алюминием из хлоридных растворов	464
<i>Казарян Г. А., Терезян Н. Г., Карапетян А. Н., Дьячковский Ф. С.</i> — Определение функции кислотности системы $\text{VF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	469
<i>Мурзьян А. Г., Джилалян Л. Р., Джамгарян С. М., Мадатовян А. М., Оганесян М. Г.</i> — Исследование сорбции L-лизина и некоторых неорганических катионов на сульфокатионите КУ-2/8	473

Органическая химия

<i>Баданян Ш. О., Худоян Г. Г., Восканян М. Г., Варданян С. К.</i> — Пропаргильные и ретропропаргильные перегруппировки	478
<i>Торгомян А. М., Погосян А. С., Овакисян М. Ж., Инджикян М. Г.</i> — Взаимодействие трифенил-(2-алкоксивинил)фосфониевых солей с электрофилами	501
<i>Ирадян М. А., Мирзоян В. С., Ароян Р. А.</i> — Фенацилтноимидазолины. Строение и масс-спектры	506
<i>Арутюнян В. С., Саркисян О. А., Залинян М. Г.</i> — Синтез и превращения 4-алкил-4,4-дикарбэтоксипибутирофенонов	512
<i>Арутюнян В. С., Глотова Т. В., Залинян М. Г., Дангян М. Т.</i> — Синтез и некоторые превращения эфиров 4-замещенных 4-карбэтокси-5-оксогексановых кислот	515
<i>Меликян Г. Г., Ковалев Б. Г., Конюхов В. П., Азарян Г. Х., Баданян Ш. О.</i> — О выделении нового феромона шелкопряда <i>Malacosoma neustria</i> L.	519

CONTENTS

General and Physical Chemistry

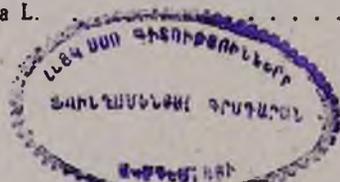
- Guevorkian M. G., Israellan S. Zh., Ktshoyan V. S., Beylerian N. M.* — The Influence of Detergent Micelles on Benzylamine-Potassium Persulphate Reaction Kinetics 447
- Grigorian S. K., Vardanian E. I.* — Kinetics of Cumene Hydroperoxide Decomposition in the Presence of Aminoalcohols in Amide Solutions 452

Inorganic and Analytical Chemistry

- Oganesian K. B., Grigorian K. G.* — Crystallization of Sodium Yerevanites with Various Compositions of Sodium Carbonate 456
- Yepiskoposian M. L., Sarkisian N. S., Shakhbazian O. N., Melikian E. A.* — The Precipitation Kinetics of Bismuth by Zinc and Aluminum in Chloride Solutions 464
- Kazarian G. A., Teretsian N. G., Karapetian A. N., Dyachkovsky F. S.* — Determination of the Acidity Function of the System $\text{BF}_3\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$ 469
- Muradian A. G., Jilavian L. R., Jamgarian S. M., Madatovian A. M., Oganesian M. G.* — Relative Sorption of L-Lysin and Inorganic Cations on Strong Acidic Ion-Exchange Resins 473

Organic Chemistry

- Badanian Sh. O., Khudoyan G. G., Voskanyan M. G., Vardapetian S. K.* — Propargilic and Retropropargilic Rearrangements 478
- Torgomian A. M., Pogosian A. S., Ovaktmian M. Zh., Injikian M. G.* — The Interaction of Triphenyl- α -alkoxyvinylphosphonium Salts with Electrophiles 501
- Iradian M. A., Mirzoyan V. S., Aroyan R. A.* — Phenacylthioimidazolines. Structure and Mass-Spectra 506
- Arutyunian V. S., Sarkisian O. A., Zallnian M. G.* — Synthesis and Some Transformations of 4-Alkyl-4,4-dicarbethoxybutyrophenones 512
- Arutyunian V. S., Glotova T. V., Zallnian M. G., Dangian M. T.* — Synthesis and Some Transformations of 4-Substituted-4-Carbethoxy-5-Oxohexanoic Acid Esters 515
- Melikian G. G., Kovalyov B. G., Konyukhov V. B., Azarian G. Kh., Badanian Sh. O.* — The Isolation of the Sex Pheromone of Malacosoma Neustria L. 519



Химический редактор Л. А. АЗИЗБЕКЯН

ВФ 05237

Изд. № 5247

Заказ 467

Тираж 580

Сдано в набор 28.04.1980 г. Подписано к печати 26.03.1980 г.
Формат бумаги 70×108^{2/16}. Печ. л. 5,25. Бум. л. 2,63. Усл. п. л. 7,35.
Уч. изд. л. 5,67.

Издательство Академии наук Армянской ССР, Ереван, ул. Барекамутиян, 24г.
Типография Издательства АН Армянской ССР, Ереван, Барекамутиян, 21.