

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Ն. Հ. Բաղդյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսեկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մատնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Ղազարյան (պատմ. քաղաքագր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բաքեղամյան, 24գ, հեռ. 56-08-31

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+678.744.422

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА В МАССЕ,
 ИНИЦИИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ ПЕРЕКИСЬ
 БЕНЗОИЛА—ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИН

И. М. БЕЙЛЕРЯН, С. Л. МХИТАРЯН и Л. Х. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1970

Установлено, что система перекись бензоила—фенилдиэтанолламин (А) является эффективным инициатором для полимеризации винилацетата как в массе, так и в присутствии метанола. Показано, что при

$$[A]_0 < 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \quad W_{\text{ни}} = (k' + k'' [A]_0) [ПБ],$$

где

$$k'' = (1.44 \pm 0.06) \cdot 10^{12} \exp(-18500/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

Эффективная энергия активации полимеризации, определенная в интервале 30—45° 13,7 ккал/моль, а $E_p - 1/2 E_{\text{об}} = 4.5 \text{ ккал/моль}$.

Рис. 4, библиографических ссылок 7.

В наших сообщениях [1—3] было показано, что системы ПБ—аминоспирты, в частности ПБ—триэтанолламин и этилдиэтанолламин, являются эффективными инициаторами полимеризации винилацетата (ВА) как в массе, так и в концентрированных растворах метанола. Из работы [4] следует, что метилметакрилат с большой скоростью полимеризуется в массе, когда в качестве инициатора берется система ПБ—фенилдиэтанолламин. Исходя из вышесказанного было интересно исследовать систему ПБ—ФДЭА при полимеризации ВА. Этот аминоспирт интересен тем, что реакционноспособность аминов по отношению к перекиси обусловлена степенью неэкранирования свободной электронной пары атома азота и значением потенциала ионизации амина [5—7]. В случае триэтанолламина не исключается возможность образования внутримолекулярной Н связи

$$\begin{array}{c} \diagup \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2, \\ \quad \times \times \\ \quad \diagdown \text{HO} \end{array}$$

кала на фенил уменьшается электронная плотность на атоме азота. Поэтому можно полагать, что система ПБ—ФДЭА должна быть более

эффективным инициатором радикальной полимеризации, чем система ПБ—триэтанол- или этилдиэтанолamines.

Экспериментальная часть

Способы очистки реагентов и описание методики исследования приведены в работах [2, 4]. Дилатометр заполнялся при давлении 10^{-1} тор.

Для определения скорости иницирования использован метод ингибирования, ингибитором служил 2, 2, 6, 6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил (RNO^\cdot).

Определение применимости RNO^\cdot в качестве ингибитора полимеризации ВА в присутствии ФДЭА. Из рис. 1. следует, что: а) в присутствии RNO^\cdot получаются четкие индукционные периоды на кинетических кривых; б) после индукционного периода кинетические кривые параллельны; в) скорость суммарного процесса не зависит от того, изменяется ли она в присут-

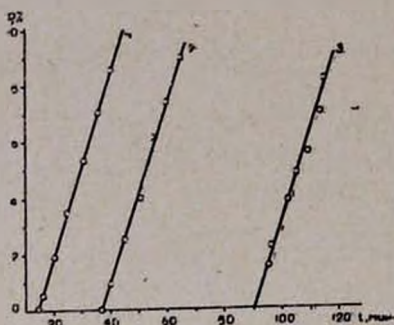


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВА при 45° , $[\text{ПБ}]_0 = [\text{ФДЭА}]_0 = 3,4 \cdot 10^{-3}$ М в присутствии $\text{RNO}^\cdot \cdot 10^4$: $[\text{RNO}^\cdot]_0 = 1$ (1), 2 (2), 3 (3) М.

ствии или в отсутствие RNO^\cdot ; г) $\frac{[\text{RNO}^\cdot]}{t} = \text{const}$. Это указывает на то, что RNO^\cdot применим для определения скорости иницирования полимеризации.

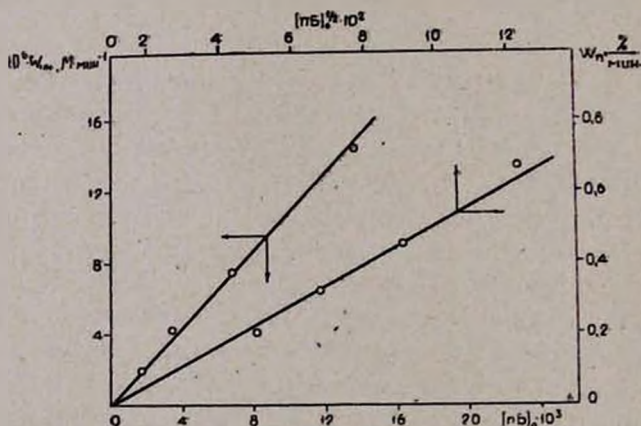


Рис. 2. Зависимость скоростей иницирования и полимеризации от начальной концентрации амина при 45° и $[\text{ПБ}]_0 = 3,4 \cdot 10^{-3}$ М.

Изучение концентрационной зависимости скоростей иницирования и полимеризации ВА. Из рис. 2 и 3 следует, что при $[\text{A}]_0 \leq 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

$$W_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} [\text{ПБ}]_0 [A]_0 \quad (1)$$

$$W_n^2 = k [\text{ПБ}]_0 \{a + b [A]_0\} [M]^* \quad (2)$$

Температурная зависимость скоростей иницирования и полимеризации изучалась в интервале 30—45°. Кинетические кривые приведены на рис. 4. Константы иницирования рассчитывались по уравнению

$$k_{\text{ин}} = \frac{[\text{RNO}\cdot]_0}{\tau} \cdot \frac{1}{[\text{ПБ}]_0 \cdot [A]_0} \quad (3)$$

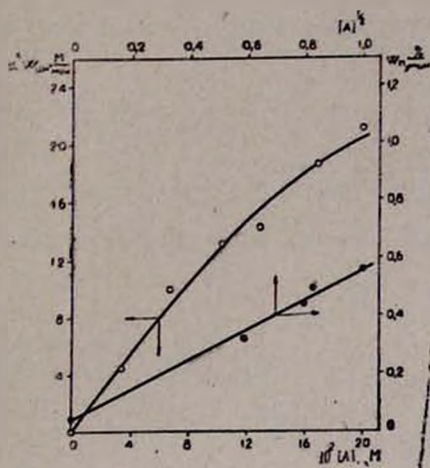


Рис. 3. Зависимость скорости иницирования и полимеризации от начальной концентрации ПБ при 45° и $[\text{ФДЭА}]_0 = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

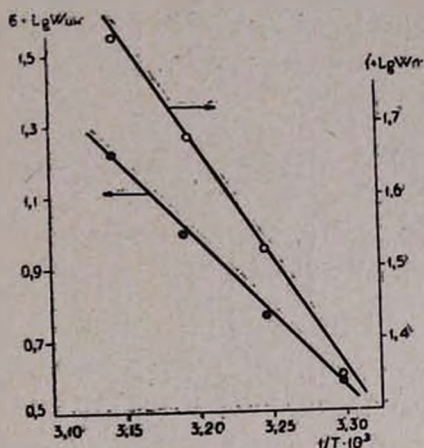


Рис. 4. Температурные зависимости скоростей иницирования и полимеризации в Аррениусовских координатах.

а скорость полимеризации—по наклону прямых, приведенных на рис. 4 $\left(|W_{\text{пол}}|, \frac{0/0}{\text{мин}} \right)$. Полученные при различных температурах данные удовлетворяют уравнению Аррениуса.

$$k_{\text{ин}} = (1,44 \pm 0,06) \cdot 10^{12} \exp(-18500/RT) \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

$$E_{\text{пол}} = 13,7 \text{ ккал/моль.}$$

Из этих данных следует, что

$$E_p - 1/2 \cdot E_{\text{обp}} = 4,5 \text{ ккал/моль.}$$

В работе [6] показано, что в отсутствие аминов и аминокспиртов $E_p - 1/2 E_{\text{об}} = 8 \text{ ккал/моль}$. Метанол не оказывает существенного влияния на скорость полимеризации.

ԶԱՆԳՎԱԾՈՒՄ ԲԵՆԶՈԻԼՊԵՐՕՔՍԻԴ-ՖԵՆԻԼԴԻԵԹԱՆՈԼԱՄԻՆ
ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՎ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԱՆ
ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ, Ս. Լ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ և Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ զանգվածում վինիլացետատի պոլիմերման համար բենզոիլպերօքսիդ(ԲՊ)—ֆենիլդիէթանոլամին համակարգը արդյունավետ հա-
րուցիչ է:

Ամինի փոքր կոնցենտրացիաների դեպքում ամինի և ԲՊ-ի կոնցենտրա-
ցիաներից հարուցման ակտի արագության կախումն արտահայտվում է հե-
տևյալ հավասարումով:

$$W_i = (k' + k'' [A]_0) [BP]_0,$$

որտեղ

$$k'' = (1,44 \pm 0,06) \cdot 10^{13} \cdot \exp (-18500/RT) \text{ } U^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}:$$

30—45° չեմաստիճանային տիրույթում պոլիմերման արդյունավետ ակտի-
վացման էներգիան 13,7 կկալ/մոլ է:

THE KINETICS OF VINYLACETATE BULK POLYMERIZATION
INITIATED WITH BENZOYL PEROXIDE—PHENYLDIETHANOLAMINE
SYSTEMS

N. M. BEYLERIAN, S. L. MKHITARIAN and L. Kh. SIMONIAN

The title systems have been found to serve as more effective ini-
tiators in the vinylacetate bulk polymerization than those of BP-trietha-
nolamine. It has been shown that $W_{in} = (k' + k'' [A]_0) [BP]_0$ when
 $[A]_0 \leq 1 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l}$ and where $k'' = (1.44 \pm 0.06) \cdot 10^{13} \exp (-18500/
RT) \text{ } M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. The effective polymerization energy defined in the
temperature range of 30—45°C has been found to be 13.7 Kcal/mole.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Օ. Ա. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 21, 551 (1968).
2. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
4. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Г. А. Мармарян, Арм. хим. ж., 31, 782 (1978).
5. Н. М. Бейлерян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 126 (1971).
6. Н. М. Бейлерян, Л. Г. Мелик-Оганджян, Кин. и кат., 15, 569 (1974).
7. С. Л. Мхитарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 388 (1978).

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСТВОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Р. С. АРУТЮНЯН, Е. Н. АТАНАСЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 XII 1979

Изучено влияние неорганических (NaCl , KCl , K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) и органических (метанол, этанол, ацетон и антиоксиданты) добавок, пентадецилсульфоната натрия и pH среды на кинетические закономерности растворения стирола, хлоропрена, метилметакрилата и этилбензола в воде. Показано, что процесс растворения тесно связан со структурными изменениями воды в присутствии вышеуказанных добавок. Исходя из значений растворимости можно сделать заключение о упорядочении или разупорядочении структуры воды в указанных системах.

Рис. 3, табл. 7, библиографические ссылки 26.

Ранее нами было изучено влияние маслорастворимых инициаторов [1], высокомолекулярных соединений [2] и температуры [3] на кинетику растворения некоторых мономеров в воде. В данной работе исследовано влияние различных неорганических (хлоридов калия и натрия, сульфата и персульфата калия) и органических (метанола, этанола, ацетона) добавок, pH среды (pH изменялся добавками KOH , NaOH , H_2SO_4 и HCl) и эмульгатора (пентадецилсульфонат натрия—ПДСН) на кинетические закономерности растворения стирола, хлоропрена, метилметакрилата и этилбензола в воде. Было изучено также влияние некоторых антиоксидантов [2,2-метил-6-tert-бутилфенол—2246 и 2,4,6-триизобутилфенол—П-23], которые применяются для стабилизации латексов [4]. Часто их добавляют в полимеризационную систему в начале процесса [4]. Электролиты использовались марки «х. ч.», органические добавки дополнительно были очищены, антиоксиданты неоднократно перекристаллизовывались из спиртового раствора, мономеры очищались согласно [5], а ПДСН—по [6]. Кинетические закономерности растворения определены по методике, описанной в [7, 8]. Растворы готовились в бидистиллированной воде. Кинетические кривые растворения в присутствии добавок аналогичны по виду, поэтому приведены только кривые растворимости этилбензола в зависимости от концентрации этанола (рис. 1) и хлорида натрия (рис. 2).

Добавление метанола, этанола и ацетона к воде в исследуемом нами интервале концентраций приводит к увеличению растворимости изученных веществ (табл. 1 и 2, рис. 1), что можно объяснить структурными изменениями воды в их присутствии. Согласно существующим представлениям о структуре спирто-водных растворов [9—13], при малых содержаниях спирта его молекулы внедряются в межузловые полости льдоподобной решетки воды, не вызывая разрушения ее структуры.

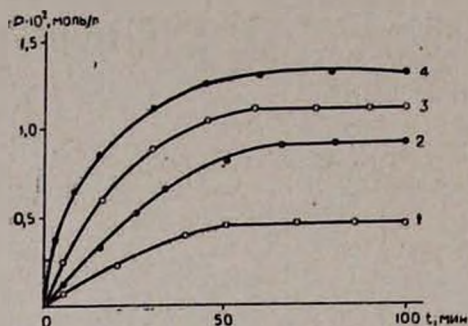


Рис. 1. Кинетические кривые растворимости этилбензола в зависимости от концентрации этанола (1 — 0,0; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 1,0 моль/л); при $t = 30^\circ$ в присутствии 0,03% пентадецилсульфоната натрия.

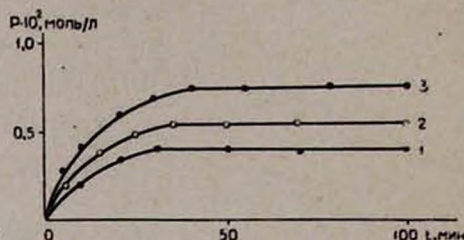


Рис. 2. Кинетические кривые растворимости этилбензола в зависимости от концентрации хлорида калия (1 — 0,0; 2 — $3,4 \cdot 10^{-2}$; 3 — $8,54 \cdot 10^{-2}$ и $17,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при 30° .

Подобный механизм растворения спирта продолжается только до некоторой критической концентрации, после чего дальнейшее повышение содержания спирта в воде приводит к разрушению упорядоченной структуры воды внедренными молекулами спирта и переходу к разупорядоченной структуре, в которой избыточные молекулы спирта соединяются друг с другом, образуя так называемые островки спирта в воде [14]. Ацетон на структуру воды влияет аналогично спиртам [15]. С увеличением концентрации спиртов и ацетона окорость растворения всех изучаемых веществ растет, например, этилбензола (рис. 1).

Таблица 1

Влияние органических добавок (концентрация добавок — 1 моль/л) на растворимость (P) стирола, хлоропрена и метилметакрилата в воде и в присутствии 0,03% ПДСН при 30° (для хлоропрена 20°)

Добавки	P · 10 ³ , моль/л					
	стирол		хлоропрен		метилметакрилат	
	вода	вода + ПДСН	вода	вода + ПДСН	вода	вода + ПДСН
Без добавок	0,40	0,45	1,93	2,20	15,0	15,5
Метанол	1,10	1,15	2,36	2,43	15,8	16,1
Этанол	1,0	1,10	2,32	2,41	16,7	17,2
Ацетон	1,05	1,12	2,35	2,40	16,5	17,0

Таблица 2

Влияние концентрации органических добавок на растворимость (Р) этилбензола в воде и в присутствии 0,03% ПДСН при 30°

[Добавки], моль/л	Р · 10 ³ , моль/л					
	метанол		этанол		ацетон	
	вода	вода + +ПДСН	вода	вода + +ПДСН	вода	вода + +ПДСН
0,0	0,37	0,42	0,37	0,42	0,37	0,42
0,1	0,45	0,70	0,60	0,80	—	—
0,5	0,60	0,90	0,85	1,10	0,62	0,95
1,0	0,90	1,30	1,10	1,30	0,90	1,25

Введение в воду ПДСН приводит к увеличению растворимости указанных веществ (табл. 1, 2). Общеизвестно, что в водных растворах мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (МПАВ), начиная с критической концентрации мицеллообразования (ККМ) за счет гидрофобных взаимодействий, наблюдается самооборка молекул МПАВ в мицеллы, которая выгодна как энергетически, так и энтропийно [16]. Известно также, что в таких системах увеличивается растворимость в воде практически нерастворимых или малорастворимых органических веществ за счет их сопряженного растворения в мицеллах. Но в наших исследованиях концентрация ПДСН была ниже ККМ [8], следовательно, в данном случае увеличение растворимости связано с изменением структуры воды. Так как концентрация ПДСН ниже ККМ и в воде он диссоциирует полностью, то на структуру воды влияют как углеводородные радикалы, так и образовавшиеся ионы. Установлено [17], что углеводородные радикалы образуют Н-связи с молекулами воды, что может привести к изменению ее структуры. Известно [18, 26], что с повышением температуры часть водородных связей разрывается, разрушается структура воды и поэтому с ростом температуры увеличиваются скорость и величина растворения некоторых мономеров [3], в том числе и исследуемых в данной работе. По аналогии влияния спиртов, ацетона и температуры на структуру воды и растворимость можно предположить, что и ПДСН разрушает упорядоченность структуры воды, а это, как известно [18], приводит к увеличению растворимости органических веществ, а структурирование, наоборот, к уменьшению [19].

Из данных табл. 1 и 2 видно, что при совместном введении ПДСН со спиртами и ацетоном растворимость увеличивается гораздо больше, чем при отдельном их введении. Это указывает на то, что они вместе сильнее разупорядочивают структуру воды. Эти данные помогут выяснению и пониманию механизма мицеллообразования в водных растворах ПДСН под влиянием вышеуказанных органических добавок.

На основании данных по влиянию антиоксидантов на растворимость (табл. 3) можно полагать, что в их присутствии упорядочение структуры воды больше. Ввиду того, что антиоксиданты растворяются в орга-

нической фазе, их влияние в большей степени сказывается на взаимодействии растворенное вещество—растворенное вещество. Это в свою очередь может привести к изменению сил взаимодействий вода—растворенное вещество и вода—вода. При этих взаимодействиях существенную роль играет природа растворяемого вещества. Так, антиоксиданты не влияют на величину и скорость растворения сравнительно неполярных веществ—стирола и этилбензола, а у более полярных—хлоропрена и метилметакрилата, с ростом концентрации антиоксидантов уменьшаются величина и скорость растворения. Известно, что, несмотря на слабое взаимодействие неполярных или слабо полярных веществ (по сравнению с ионами) с водой, действие этих молекул на структуру воды весьма значительно [25].

Таблица 3

Влияние концентрации антиоксиданта на растворимость (Р) в воде стирола, этилбензола, хлоропрена и метилметакрилата при 30° (для хлоропрена 20°) в присутствии 0,03% ПДСН. Концентрация антиоксиданта приводится от органической фазы.

Анти- оксидант	[Антиок- сидант], моль/л	Р·10 ³ , моль/л			
		стирол	этилбензол	хлоропрен	метилмет- акрилат
П-23	0	0,45	0,42	2,00	15,5
	0,020	0,45	0,42	1,85	15,2
	0,040	0,45	0,42	1,72	14,7
	0,080	0,45	0,42	1,50	14,0
2246	0,016	0,45	0,42	1,90	15,1
	0,033	0,45	0,42	1,80	14,6
	0,066	0,45	0,42	1,50	13,8

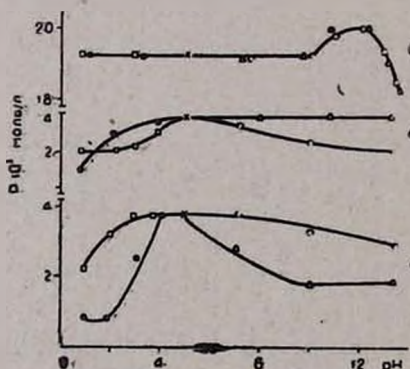


Рис. 3. Зависимость величины растворимости этилбензола (а), стирола (б) и хлоропрена (в) от pH среды при 30° (для хлоропрена 20°). pH-создающие агенты—NaOH (Δ), KOH (○), H₂SO₄ (●) и HCl (□).

Экспериментальные данные растворимости под влиянием электролитов приведены на рис. 2—3 и в табл. 4—7. В присутствии солей увеличиваются как скорость, так и величина растворения (рис. 2, табл. 4), а влияние pH среды на растворимость имеет более сложный характер (рис. 3, табл. 5—7).

Таблица 4

Влияние электролитов на растворимость (Р) стирола, этилбензола, хлоропрена и метилметакрилата в воде при 30°
(для хлоропрена 20°)

Добавки	[Добавки] · 10 ³ , моль/л	Р · 10 ³ , моль/л			
		стирол	этилбензол	хлоропрен	метилмет-акрилат
NaCl	0,0	0,40	0,37	1,93	15,00
	3,4	0,58	0,55		16,45
	8,5	0,75	0,75	2,00	18,25
	17,1	0,87	0,75	2,30	19,85
	25,6	0,87	0,75	2,30	19,90
	34,2	0,87	0,75	2,30	19,90
KCl	2,7	0,65	0,63	2,05	15,20
	6,7	0,76	0,82	2,18	15,51
	13,0	0,90	0,82	2,30	15,80
	26,0	0,90	0,82	2,30	15,80
K ₂ SO ₄ и K ₂ S ₂ O ₈	11,5	0,97	0,86	2,10	15,28
	23,0	1,10	0,90	2,30	15,40

Таблица 5

Зависимость начальной скорости растворения в воде (W_0 , моль/л · мин) и времени насыщения (τ , мин) этилбензола от pH среды при 30°

NaOH			KOH			H ₂ SO ₄			HCl		
pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ
7,2	0,15	120	7,2	0,35	80	1,0	0,08	50	0,8	0,18	50
10,0	0,20	50	10,0	0,40	50	1,5	0,03	50	1,3	0,20	50
13,3	0,15	50	13,3	0,35	50	2,5	0,20	60	2,0	0,35	50
—	—	—	—	—	—	3,5	0,30	70	5,2	0,35	70
—	—	—	—	—	—	4,2	0,34	70	—	—	—

Таблица 6

Зависимость начальной скорости растворения в воде (W_0 , моль/л · мин) и времени насыщения (τ , мин) стирола от pH среды при 30°

NaOH			KOH			H ₂ SO ₄			HCl		
pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ
7,2	0,31	50	7,2	0,40	50	1,00	0,20	50	1,00	0,18	50
13,0	0,32	50	13,0	0,35	50	2,00	0,30	50	1,35	0,20	50
—	—	—	—	—	—	5,15	0,35	50	3,00	0,30	50
—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,00	0,33	50

Зависимость начальной скорости растворения в воде (W_0 , моль/л·мин)
и времени насыщения (τ , мин) хлоропрена от pH среды при 20°

NaOH			KOH			H ₂ SO ₄			HCl		
pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ	pH	$W_0 \cdot 10^3$	τ
7,2	0,91	210	7,2	0,90	210	1,7	0,8	150	0,9	1,0	120
9,1	1,05	210	11,2	1,02	210	3,2	1,4	90	3,0	1,4	90
11,2	1,30	200	12,5	1,08	200	5,2	0,7	120	5,0	0,9	130
12,5	1,50	150	13,4	1,45	90	—	—	—	—	—	—
13,1	1,53	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13,7	1,55	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Для объяснения полученных данных по растворению мы исходили из структурных изменений воды под влиянием электролитов [9, 10, 12, 19—24]. Как известно [10], изменение структуры воды в присутствии электролитов имеет в основном энтропийный характер. В их водных растворах происходит следующее [9]. Взаимодействие иона с молекулами воды приводит к нарушению взаимной упорядоченности ее молекул, что характерно для чистой воды. Это сопровождается увеличением энтропии. Взаимодействие иона с молекулами воды приводит так же к стабилизации ее структуры и сопровождается уменьшением энтропии. Суммарное изменение энтропии, вызванное структурными изменениями воды, зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов. Согласно Френку и Робинсону [20], электролиты с отрицательными значениями изменений суммарной энтропии обладают стабилизирующим действием на структуру воды, а с положительными значениями—разрушением структуры воды под влиянием ионов большего размера или неблагоприятной для внедрения в структуру воды конфигурации. При сопоставлении данных по изменению энтропии ионов, приведенных в [9], видно, что ионы Na^+ , H^+ , OH^- , SO_4^{2-} упорядочивают структуру воды, а ионы K^+ и Cl^- разрыхляют ее. Таким образом, при введении в воду KOH или K_2SO_4 происходит двоякое влияние на структуру воды и в зависимости от природы иона она может или стабилизироваться, или разрушаться. Как уже было сказано, при стабилизации структуры воды должно наблюдаться уменьшение растворимости, а при разупорядочивании, наоборот—растворимость должна увеличиваться. Стабилизирующая способность иона OH^- больше, чем разрыхляющая иона K^+ , и поэтому в присутствии KOH растворимость уменьшается (рис. 3). Ион H^+ больше стабилизирует, чем ион Cl^- разрушает структуру воды, и поэтому в присутствии HCl уменьшаются растворимости. Исходя из того, что стабилизирующая способность H_2SO_4 больше HCl, H_2SO_4 сильнее влияет на растворимость (рис. 3). Стабилизирующая способность иона Na^+ и разрыхляющая иона Cl^- почти одинаковы, и поэтому в присутствии

хлорида натрия величина растворения изучаемых нами веществ, главным образом, зависит от природы растворенного вещества. Влиянием природы растворенного вещества на структуру воды можно объяснить данные по растворимости в присутствии K_2SO_4 и $K_2S_2O_8$ (табл. 4) и действие кислотности среды на растворение хлоропрена (рис. 3).

ՏԱՐԲԵՐ ՀԱՎԵԼՈՒԹՅՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ
ՕՐԴԱՆԱԿԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԶՐՈՒՄ ԼՈՒՄՄԱՆ
ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Ռ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ե. Ն. ԱՌԱՆԱՍՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է անօրգանական (KCl , $NaCl$, K_2SO_4 , $K_2S_2O_8$) և օրգանական (մեթանոլ, էթանոլ, ացետոն և հակաօքսիդիչներ) հավելույթների, նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի և միջավայրի pH-ի ազդեցությունը ստիրոլի, քլորոպրենի, մեթիլմեթակրիլատի և էթիլբենզոլի ջրում լուծման կինետիկական օրինաչափությունների վրա: Ցույց է տրված, որ նշված հավելույթների ներկայությամբ լուծման պրոցեսը սերտորեն կապված է ջրի կառուցվածքային փոփոխությունների հետ: Ելնելով լուծելիության արժեքներից, կարելի է եզրակացնել նշված համակարգերում ջրի կառուցվածքի կայունացման կամ քայքայման մասին:

THE INFLUENCE OF VARIOUS ADDITIONS ON THE SOLUBILITY
OF SOME ORGANIC COMPOUNDS IN WATER

R. R. AROUTUYNIAN, E. N. ATANASSIAN and N. M. BEYLERIAN

The influence of some inorganic (KCl , $NaCl$, K_2SO_4 , $K_2S_2O_8$) and organic (methanol, ethanol, acetone, and antioxidants) additions, as well as of sodium centadecylsulphonate and the medium pH on the solubility kinetics of styrene, chloroprene, methylmethacrylate, and ethylbenzene in water has been investigated. It has been shown that the solubility process in the presence of the mentioned additions very closely depends on structural changes of water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Арутюнян, А. Л. Пембеджян, Е. Н. Атанасян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 30, 288 (1977).
2. Р. С. Арутюнян, Е. Н. Атанасян, Н. М. Бейлерян, Колл. ж., 41, 968 (1979).
3. Р. С. Арутюнян, Уч. зап. ЕГУ, № 3, 70 (1978).
4. Л. Г. Мелконян, С. С. Авакян, С. Ш. Яврян, Арм. хим. ж., 27, 454 (1974).
5. Н. М. Бейлерян, Дж. Д. Григорян, ВМС, 16Б, 7 (1974).
6. Ф. В. Неволин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 445 (1966).
7. А. А. Шагинян, О. М. Айвизян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 27, 904 (1974).

8. Р. С. Арутюнян, Н. М. Бейлерян, Е. Н. Атанасян, Л. Х. Симонян, Арм. хим. ж., 31, 560 (1978).
9. Г. А. Крестов, Термодинамика ионных процессов в растворах, Изд. «Химия», Л., 1973.
10. К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов, Изд. «Химия», Л., 1976, стр. 202.
11. В. М. Белякова, М. Ф. Вукс, В. Л. Рапопорт, ЖСХ, 18, 297 (1977).
12. В. В. Синюков, Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов, Изд. «Наука», 1976.
13. М. А. Рязанов, Укр. хим. ж., 44, 811 (1978).
14. В. И. Корсуновский, Г. С. Юрьев, Ю. И. Наберухин, ЖСХ, 17, 830 (1976).
15. А. И. Торяник, В. Г. Погребняк, ЖСХ, 17, 536 (1976).
16. G. Nemety, Angew. Chem., 79, 260 (1967).
17. М. И. Шахпаронов, Введение в современную теорию растворов, Изд. «Высшая школа», М., 1976, стр. 57.
18. J. A. Rupley, J. Phys. Chem., 68, 2002 (1964).
19. Ю. А. Волозов, Н. Г. Довбыш, В. Б. Лебедев, В. Е. Миронов, ЖСХ, 16, 1013 (1975).
20. H. S. Frank, A. L. Robinson, J. Chem. Phys., 8, 933 (1940).
21. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, М., 1957.
22. А. И. Торяник, В. В. Кисельник, Теоретическая и экспериментальная химия, 5, 111 (1969).
23. Г. А. Крестов, В. А. Кобенни, От кристалла к раствору, Изд. «Химия», М., 1977.
24. Г. П. Коптев, ЖФХ, 51, 702 (1977).
25. П. Л. Приицис, Биофизика, 13, 163 (1968).
26. G. Nemety, H. Schera, J. Chem. Phys., 36, 3882 (1962); J. Phys. Chem., 66, 1773 (1962).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.33+666.112.9

РОЛЬ ЛИГАНДОВ И МОДИФИКАТОРОВ В СПЕКТРАХ
 ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, ПОГЛОЩЕНИЯ И ЭПР
 Мп (II) В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

А. А. МАРГАРЯН

Лаборатория особо прозрачных стекол ГОИ им. С. И. Вавилова, Ереван

Поступило 28 VIII 1979

Природа химической связи между элементами строения в стеклообразующем расплаве и стекле является доминирующим фактором в процессе стеклообразования. Петровский [1, 2] показал, что при изучении строения стекол полезно рассматривать влияние различных по характеру химических связей на физико-химические свойства стекол. Спектроскопическое исследование ионов переходных элементов в стеклообразных и кристаллических веществах позволяет оценить изменение степени ковалентности связей и силы поля лигандов в матрицах.

Влияние лигандов на люминесценцию

Спектроскопия Мп (II) в различных кристаллических решетках исследована подробно в [3—7]. Мп (II) используется как индикатор структуры, позволяющий оценить изменение ковалентности связей и силы поля лигандов при замене одной решетки на другую [5, 6]. Авторы работ [7—13] применяют теорию поля лигандов для интерпретации спектров люминесценции, поглощения и ЭПР Мп (II) в различных стеклах. Наблюдаемые спектроскопические изменения объясняются изменением степени ковалентности химической связи между Мп (II) и лигандами. Работы такого характера в литературе встречаются сравнительно редко.

Как известно [4—6], в кристаллических веществах, особенно в монокристаллах, лиганды являются активными структурными элементами и определяют значение кристаллического поля, действующего на ионы Мп (II).

Нами исследованы стекла фосфатного, фторфосфатного, тиофосфатного, германатного и силикатного составов, активированных Мп (II) [14—16].

На рис. 1. показаны положения полос люминесценции Мп (II) при различных лигандах—фтор (кр. 1, 3), кислород (кр. 2, 4), сера (кр. 5)—в пределах одной стеклообразующей матрицы P_2O_5 . Эксперимен-

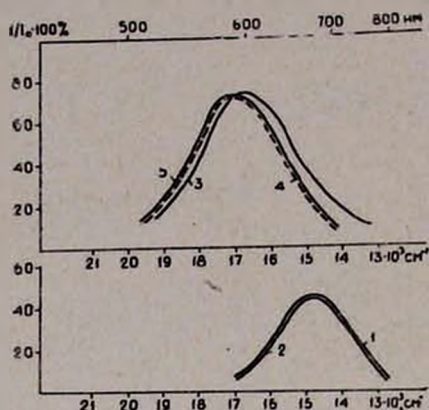


Рис. 1. Спектры люминесценции Мп (II) в стеклах состава (мол. %): 1— $50P_2O_5 \cdot 50MnF_2$; 2— $50P_2O_5 \cdot 50MnO$; 3— $50P_2O_5 \cdot 50CdF_2$; 4— $50P_2O_5 \cdot 50CdO$; 5— $50P_2O_5 \cdot 50CdS$. Мп(II)—0,5 вес. %.

тальным путем показано (рис. 1), что в стеклообразных агрегациях сдвиг спектров люминесценции в зависимости от смены лигандов или незначительный (кр. 3—5), или полосы полностью совпадают (14650 см^{-1}) (кр. 1, 2).

Согласно работе [17], при содержании в стеклах до 50 мол. % MnO катионы Мп(II) находятся в тетраэдрическом окружении и способны участвовать в построении каркаса стекла. Только при содержании свыше 50 мол. % MnO в стеклах катионы Мп(II) попадают в октаэдрическое окружение. Мы полагаем, что тетраэдрические мотивы Мп(II) во фторфосфатных (кр. 1) и фосфатных (кр. 2) стеклах

способствуют стеклообразованию и встраиваются в каркас стекла. При возбуждении этих стекол спектры излучения регистрируют возбуждение самого каркаса, где активным центром представляется один из элементов строения—Мп (II) (рис. 1, кр. 1,2). В указанных стеклах влияние лигандов на Мп (II) сводится к минимуму.

Как видно из рис. 1, имеет место также совпадение спектров люминесценции кадмиевофосфатных (кр. 4) и кадмиевотиофосфатных (кр. 5) стекол, активированных 0,5 вес. % Мп (II).

Кислород и сера в стеклах почти одинаково действуют на ионы марганца. Они с Мп (II) образуют более ковалентную связь, чем фтор, т. к. их электронные оболочки могут сильнее деформироваться. Поэтому максимум люминесценции в случае кислорода и серы лежит в полосе 17000 , а в случае фтора— 16690 см^{-1} . Сдвиг полосы, составляющий 310 см^{-1} , очень незначителен по сравнению с изменением значения кристаллического поля, действующего на Мп (II) при смене лигандов в монокристаллических веществах [4—6].

Влияние модификаторов на люминесценцию

На рис. 2 приведены спектры люминесценции Мп (II) в простых фосфатных и фторфосфатных стеклах с разными модификаторами (Mg, Ba), но с одинаковыми лигандами (фтор, кислород). Сдвиг полосы люминесценции Мп (II) при изменении силы поля модификаторов состав-

ляет примерно $875-958\text{ см}^{-1}$, что значительно больше, чем в случае смены лигандов (310 см^{-1} , рис. 1).

Положение максимумов люминесценции на рис. 2 для фторфосфатных стекол составляет 17208 (кр. 1) , 16250 (кр. 2) , а для фосфатных— 17437 (кр. 3) , $16862\text{ см}^{-1}\text{ (кр. 4)}$.

Из полученных данных можно заключить, что в стеклах в сфере центрального иона Mn (II) поле, главным образом, определяется модификатором. Ионы магния создают более сильные поля взаимодействия по сравнению с ионами бария. В поле магния лиганды, окружающие Mn (II) , деформируются больше, чем в поле бария. Это приводит к увеличению степени ковалентности связи Mn (II) с лигандами и, следовательно, к смещению полосы люминесценции для магниевых стекол в коротковолновую часть спектра (рис. 2, кр. 1, 3).

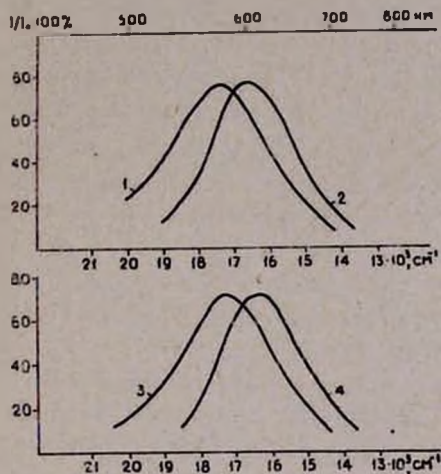


Рис. 2. Спектры люминесценции Mn (II) в стеклах состава (мол. %):
1— $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{MgF}_2$, 2— $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{BaF}_2$,
3— $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{MgO}$, 4— $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 50\text{BaO}$.
 Mn (II) — 0,5 вес. %.

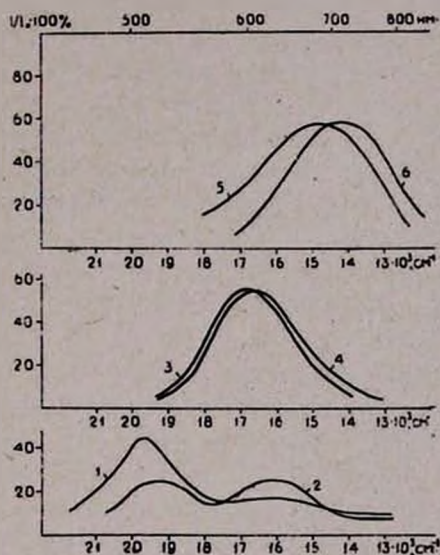


Рис. 3. Спектры люминесценции Mn (II) в стеклах состава (мол. %):
1— $65\text{SiO}_2 \cdot 15\text{BaO} \cdot 20\text{Cs}_2\text{O}$, 2— $65\text{SiO}_2 \cdot 15\text{BaO} \cdot 20\text{Li}_2\text{O}$, 3— $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{BaO} \cdot 20\text{Cs}_2\text{O}$, 4— $50\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{BaO} \cdot 20\text{Li}_2\text{O}$,
5— $80\text{GeO}_2 \cdot 20\text{Cs}_2\text{O}$, 6— $80\text{GeO}_2 \cdot 20\text{Li}_2\text{O}$,
 Mn (II) — 1,0 вес. %.

Мы полагаем [14—16], что в стеклах природа химической связи между лигандами и Mn (II) зависит от ближайших модификаторов. Спектроскопия Mn (II) в стеклах определяется силой поля модификаторов.

Вышеизложенная гипотеза нашла свое подтверждение и в дальнейших исследованиях силикатных, германатных, фосфатных стекол, содержащих в качестве модификаторов литий и цезий.

На рис. 3 приведены спектры люминесценции Mn (II) в силикатных (кр. 1, 2), фосфатных (кр. 3, 4) и германатных (кр. 5, 6) стеклах. Стек-

ла одной матрицы отличаются типом модификатора (Li, Cs). Как видно из рис. 3, значение поля щелочных модификаторов (Li, Cs) определяет положение спектров Mn (II) в стеклах.

В цезиевосиликатном стекле (кр. 1) максимум полосы люминесценции Mn (II) лежит в области 19690 см^{-1} . При замене цезия литием (кр. 2) максимум смещается в сторону длинных волн— 19290 см^{-1} , и одновременно появляется вторая полоса в области 16000 см^{-1} .

В цезиевофосфатном и литиевофосфатном стеклах полосы люминесценции Mn (II) занимают положения 16700 и 16460 см^{-1} , соответственно (кр. 3, 4). Аналогия сохраняется также и в щелочногерманатных стеклах. Полоса люминесценции Mn (II) в цезиевогерманатном стекле характеризуется частотой 14770 (кр. 5), а в литиевогерманатном— 13940 см^{-1} (кр. 6).

Как показывают результаты исследования, щелочные (Li, Cs) и щелочноземельные (Mg, Ba) модификаторы по-разному влияют на положение спектров люминесценции Mn (II) в неорганических стеклах (рис. 2 и 3). Несмотря на то, что литий и барий в Периодической системе занимают противоположные места в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$, $\text{Mg} \rightarrow \text{Ba}$, они одинаково смещают люминесценцию Mn (II) в длинноволновую область. Потенциалы ионизации Li, Ba, Cs, Mg составляют 5,39, 5,21; 3,89; 7,64, а их электроотрицательность 0,98; 0,89; 0,79; 1,31 эВ, соответственно [18]. Термодинамические параметры Li и Ba близки, и как модификаторы они аналогично влияют на люминесценцию Mn (II) в стеклах.

Исходя из изложенного мы считаем, что в стеклах Li и Ba с лигандами, в основном, образуют химические связи ионного типа. В таких случаях связь лиганд—Mn (II) приобретает ионный характер.

Магний, как в кристаллах [19], так и в стеклах [20] способен образовывать sp^3 -гибридные связи с лигандами. Вытянутые и ориентированные электронные орбитали лигандов с ионами активатора преимущественно образуют ковалентные связи лиганд-марганец, в силу чего полоса люминесценции Mn (II) смещается в коротковолновую часть спектра.

Влияние лигандов и модификаторов на поглощение

Интенсивные полосы поглощения Mn (II) в стеклах необходимо приписать переходам ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4A_{1g}(G)$ и ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4E_g(D)$, положение которых не зависит от силы поля. Кроме указанных полос, в спектре поглощения Mn (II) наблюдается полоса ${}^4A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$, положение которой сильно зависит от силы поля [4, 7]. Чувствительным индикатором матрицы служит положение полосы ${}^4T_{1g}(G)$, позволяющее оценить силу кристаллического поля лигандов на ион Mn (II).

На рис. 4 показаны оптические спектры поглощения Mn (II) в зависимости от различных лигандов и модификаторов. Стекла состава $50\text{P}_2\text{O}_5\text{-}50\text{MnF}_2$ (кр. 1) и $50\text{P}_2\text{O}_5\text{-}50\text{MnO}$ (кр. 2) отличаются между собой лишь типом лигандов (фтор, кислород). В простых кристаллах это

приводит к существенному изменению силы кристаллического поля, действующего на ион $Mn(II)$ [4, 5].

Для наглядности на рис. 5 представлены оптические спектры поглощения $Mn(II)$ в монокристаллах MnF_2 [21] и MnO [22], в которых переходы на уровни ${}^4T_{1g}(G)$ и ${}^4T_{2g}(G)$ находятся в области 19440, 23680, 16530, 20830 $см^{-1}$, соответственно. Отсюда ясно видно, что в монокристаллах MnF_2 и MnO тип лигандов (фтор, кислород) значительно сдвигает положение максимумов полос ${}^4T_{1g}(G)$ и ${}^4T_{2g}(G)$.

Как показывают результаты наших измерений, в представленных стеклах (рис. 4, кр. 1, 2) переходы на уровень ${}^4T_{1g}(G)$ в обеих матрицах не зависят от силы поля лигандов и оцениваются значением 20000 $см^{-1}$. Полосы поглощения ${}^6A_{1g}(G) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$ в марганецфторфосфатном (кр. 1) и марганецфосфатном (рис. 4, кр. 2) стеклах совпадают. Это говорит в пользу нашего предположения о влиянии лигандов на люминесценцию $Mn(II)$ в стеклах.

На рис. 4 кривые 3—6 показывают поглощение $Mn(II)$ (концентрация марганца 0,5 вес. % сверх 100, толщина образцов 100—130 $мм$) во фторфосфатных и фосфатных стеклах, отличающиеся между собой только типом модификатора (Mg , Ba). Перехода ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$ на спектре поглощения стекла $60P_2O_5 \cdot 40MgF_2$ (кр. 4) нам не удалось обнаружить. В остальных стеклах переход на уровень ${}^4T_{1g}(G)$ выделяется довольно четко (рис. 4, кр. 3, 5, 6). В фосфатных стеклах, где магний заменен барием (кр. 5, 6), положение полосы на уровень ${}^4T_{1g}(G)$ составляет 17180 и 19090 $см^{-1}$, соответственно. Разность энергий между уровнями ${}^6E_g{}^6A_{1g}(G)$ и ${}^4T_{1g}(G)$ для магниевофосфатного (кр. 5) и бариевофосфатного (кр. 6) стекол оказывается равной 6980 и 5070 $см^{-1}$, соответственно.

Полоса перехода ${}^6A_{1g}(S) \rightarrow {}^4T_{1g}(G)$ в бариевофосфатных (кр. 6), и бариевофторфосфатных (рис. 4, кр. 3) стеклах лежит в области 19090 и 18200 $см^{-1}$, соответственно. Разность энергии между уровнями ${}^6E_g{}^6A_{1g}(G)$ и ${}^4T_{1g}(G)$ в этих стеклах равна 5070 (кр. 6) и 5960 $см^{-1}$ (кр. 3).

Из полученных результатов видно (рис. 4), что значения энергии перехода на уровень ${}^4T_{1g}(G)$ в стеклах в большей степени зависят от

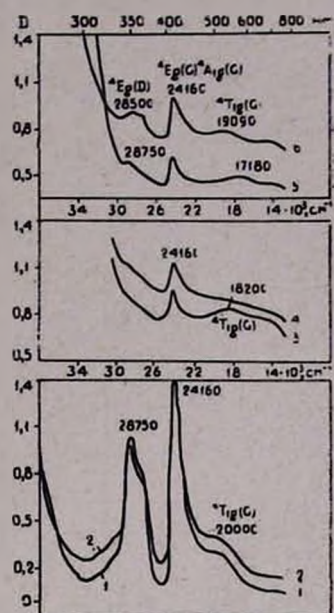


Рис. 4. Спектры поглощения $Mn(II)$ в стеклах состава (мол. %): 1 — $50P_2O_5 \cdot 50MnF_2$, 2 — $50P_2O_5 \cdot 50MnO$, 3 — $50P_2O_5 \cdot 50BaF_2$, 4 — $60P_2O_5 \cdot 40MgF_2$, 5 — $50P_2O_5 \cdot 50MgO$, 6 — $50P_2O_5 \cdot 50BaO$. $Mn(II)$ — 0,5 вес. %.

величины полей модификаторов, чем от лигандов, поскольку ${}^4T_{1g}(G)_{Ba} - {}^4T_{1g}(G)_{Mg} = 1910 \text{ см}^{-1}$, (кр. 5, 6), а ${}^4T_{1g}(G)_O - {}^4T_{1g}(G)_F = 890 \text{ см}^{-1}$ (кр. 3, 6).

Смещение полосы перехода ${}^4T_{1g}(G)$ в сторону коротких волн в случае бария и длинных в случае магния коррелируется с имеющимися представлениями о характере химических связей в стекле [7]. Отсутствие или малое влияние силы поля лигандов на спектры люминесценции (рис. 1—3) и поглощения (рис. 4) являются доказательством того, что спектральные свойства $Mn(II)$ в стеклах, главным образом, определяются характером химических связей $Mn(II)$ с лигандами, вследствие различной поляризации последних ионами модификатора. Это влияет на спектральные свойства $Mn(II)$ сильнее, чем изменение силы кристаллического поля лигандов.

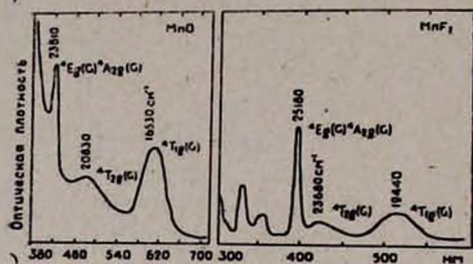


Рис. 5. Оптические спектры поглощения в монокристаллах MnO [22] и MnF_2 [21] при $78^\circ K$.

Влияние лигандов и модификаторов на ЭПР

Установлена корреляция изотропного сверхтонкого (СТ) расщепления в спектре ЭПР $Mn(II)$, изоморфно внедренного в малом количестве в различные кристаллы, со степенью ковалентности или ионности химических связей $Mn(II)$ с лигандами [5, 6, 23]. Авторы этих работ указывают на закономерное изменение параметра СТ расщепления A в зависимости от ковалентности кристалла.

В настоящее время в литературе гораздо чаще встречаются данные по СТ расщеплению в спектре ЭПР ионов $Mn(II)$ в кристаллах, чем других парамагнитных ионов [23]. ЭПР $Mn(II)$ позволяет оценить влияние лигандов и модификаторов на природу химических связей марганец—лиганд в стеклах.

Для исследований ЭПР нами выбраны составы стекол, в которых меняются лиганды и модификаторы. Содержание парамагнитного иона $Mn(II)$ в изученных стеклах составляет 0,05 вес.%. Спектры ЭПР стекол записывались на универсальном радиоспектрометре ER-9 фирмы «Карл-Цейсс» (ГДР) на рабочей частоте 9370 МГц при температуре $295^\circ K$. Из полученных спектров ЭПР нами рассчитаны значения сверхтонкого расщепления A для $Mn(II)$ в стеклах. Для наглядного соп-

ставления значения СТ расщепления Mn (II) в кристаллах и стеклах в таблице приводятся данные для бинарных кристаллов и наши результаты для фосфорсодержащих стекол.

Сравнение полученных значений СТ расщепления для Mn (II) в зависимости от составов стекол доказывает, что в стеклах модификаторы в большей степени определяют ковалентность и ионность связи между марганцем и лигандами, чем сами лиганды, несмотря на то, что лиганды в кристаллах являются определяющими структурными элементами в оценке химической связи между марганцем и лигандами. Ковалентность связи марганец—лиганд растет в ряду $F \rightarrow O \rightarrow S$ в бинарных кристаллах (табл.).

Таблица

Значение А (СТС) в кристаллах и стеклах

Кристалл, [23]	$A \cdot 10^{-4},$ $см^{-1}$	Состав стекла, м.л. %	A, э
MgF ₂	89,8	60P ₂ O ₅ ·40MgF ₂	92,0
MgO	77,7	50P ₂ O ₅ ·50MgO	91,0
MgS	71,8	—	—
BaF ₂	94,0	50P ₂ O ₅ ·50BaF ₂	95,0
BaO	86,0	50P ₂ O ₅ ·50BaO	94,0
BaS	79,0	—	—
ZnF ₂	91,3	50P ₂ O ₅ ·50ZnF ₂	92,0
ZnO	78,0	50P ₂ O ₅ ·50ZnO	91,0
ZnS	64,4	50P ₂ O ₅ ·50ZnS	91,0
CdF ₂	92,2	50P ₂ O ₅ ·50CdF ₂	94,0
CdO	85,9	50P ₂ O ₅ ·50CdO	93,0
CdS	62,1	50P ₂ O ₅ ·50CdS	93,0
PbF ₂	—	50P ₂ O ₅ ·50PbF ₂	96,0
PbO	—	50P ₂ O ₅ ·50PbO	95,0
PbS	—	50P ₂ O ₅ ·50PbS	95,0

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Пестровский, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 3, 206 (1967).
2. Г. Т. Пестровский, Тр. Гос. оптич. ин-та, 39 (170), 3 (1972).
3. J. H. Van Vleck, The Theorey of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1932, 210p.
4. K. L. Keeaster, W. B. White, Papers and Proc. 5th Gen. Meet. Intern. Mineral Assoc., Cambridge, 1966, London, 1968, p. 22.
5. J. C. Van Wieringen, Discuss. Faraday Soc., 19, 118 (1955).
6. J. C. M. Henning, Phys. Lett., 24A, 40 (1967).
7. А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, Спектроскопия активированных фторбериллатных стекол, Изд. «Айастан», Ереван, 1974.
8. С. Г. Лунтер, А. А. Маргарян, Сб. «Спектроскопия твердого тела», Изд. «Наука», М.—Л., 1969, стр. 221.

9. А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, С. С. Карапетян, А. Л. Григорян, А. А. Козминян, ДАН СССР, 221, 665 (1975).
10. А. А. Маргарян, А. Л. Григорян, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 12, 1411 (1976).
11. А. А. Маргарян, Арм. хим. ж., 23, 790 (1970).
12. K. Bingham, S. Parke, Phys. Chem. Glasses, 6, 224 (1965).
13. H. W. Turner, E. J. Turner, J. Am. Ceram. Soc., 53, 329 (1970).
14. А. А. Маргарян, М. Г. Манвелян, С. С. Карапетян, ДАН СССР, 226, 881 (1976).
15. А. А. Маргарян, С. С. Карапетян, М. Г. Манвелян, ДАН СССР, 232, 131 (1977).
16. A. A. Margarian, S. S. Karapetian, Papers XIth Intern. Congress on Glass, Prague, 1977, v. 3, p. 79.
17. Т. М. Розанова, Т. В. Смирнова, В. Д. Халишев, Тезисы научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1973.
18. Г. Грей, Электроны и химическая связь, Изд. «Мир», М., 1976, стр. 234.
19. Д. П. Григорьев, Основы конституции минералов, Изд. «Недра», М., 1966, стр. 45.
20. М. Л. Петровская, Г. П. Николина, В. Д. Халишев, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 11, 1657 (1975).
21. Y. W. Stout, J. Chem. Phys., 31, 709 (1959).
22. G. W. Pratt, R. Coelho, Phys. Rev., 116, 281 (1959).
23. А. Н. Житомирский, ЖСХ, 9, 612 (1968).

РАЗЛОЖЕНИЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ В СМЕСИ С КВАРЦЕВЫМ ПЕСКОМ ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ

III. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ, ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОБЖИГА

Г. О. ГРИГОРЯН и Е. М. ХЕЧУМЯН

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 IV 1980

Приведены результаты рентгенографического, ИК спектроскопического, а также кристаллооптического исследований продуктов восстановительного обжига смеси сульфата кальция (фосфогипс) с кварцевым песком. Показано, что продукт реакции при 1200°C за 60 мин. изотермической выдержки состоит из волластонита α - и β -модификаций. Установлено, что синтез CS фазы осуществляется путем непосредственного взаимодействия окиси кальция с кварцевым песком без образования промежуточной фазы C_2S .

Рис. 6, табл. 2, библиографических ссылок 12.

В предыдущих сообщениях нами были установлены оптимальные параметры [1] и кинетические закономерности [2] разложения сульфата кальция (фосфогипс) в смеси с кварцевым песком при восстановительном обжиге.

По данным термодинамического анализа взаимодействий в системах $CaCO_3-CaO-SiO_2$ [3, 4], $CaSO_4-SiO_2$ [3, 5], $CaSO_4-SiO_2-C$ [5] установлены начальные температуры образования силикатов (табл. 1).

Как следует из приведенных данных, реакция образования $CaO-SiO_2$ в системе $CaCO_3-CaO-SiO_2$ термодинамически возможна при более низкой температуре, чем образование $2CaO-SiO_2$ или $3CaO-SiO_2$. Однако изучение химизма в этой системе показывает, что образование CS является результатом взаимодействия C_2S с S, что объясняется диффузионным фактором [3, 4]. Химизм процесса в системах $CaSO_4-SiO_2-C$ не изучен.

С целью установления состава первично образовавшейся фазы в изучаемой системе $CaSO_4-SiO_2-C$ продукты реакции, полученные при различных температурах и продолжительности опыта, исследовались

рентгенографически, ИК спектроскопически и кристаллооптически. Рентгенографическое исследование проводилось на установке Дрон-1,5 с фильтрованным Cu K_α -излучением.

Таблица 1

Температуры, при которых термодинамически возможны
реакции образования силикатов

С и с т е м ы	Силикаты	Температура, °К
$\text{CaCO}_3\text{—CaO—SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	575
	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	715
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	890
$\text{CaSO}_4\text{—SiO}_2$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1516
	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1580
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	1866
$\text{CaSO}_4\text{—SiO}_2\text{—C}$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	770
	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	900
	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	950

Исследованию подвергались образцы, полученные обжигом шихт с соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{C}=1:1:0,5$ в температурном интервале $900\text{—}1200^\circ$.

При идентификации рентгенограмм исследуемых образцов эталоном сравнения служила рентгенограмма волластонита, синтезированного из гидросиликата кальция за 4 часа при 1200°C (рис. 1). Как видно из рис. 1, образец в основном содержит волластонит α - и β -модификаций отражениями 3,41; 3,22; 2,96; 2,79; 1,97 и 1,83 Å [6, 7]. Ранее [1] нами было установлено, что степень разложения сульфата кальция при 900° за 60 мин. составляет лишь 37%, а при 1000° достаточно высока—78%. Соответственно содержание образующейся CS фазы в продукте реакции увеличивается. Характерные линии отражения CS на рентгенограммах (рис. 2, кр. 1, 2) соответствуют 2,79; 2,04 и 1,97 Å. Однако они малоинтенсивны и наряду с ними обнаруживаются хорошо отраженные максимумы, относящиеся к исходным компонентам шихты—кварцу (4,23; 3,35; 2,45 Å) и сульфату кальция (3,5; 2,85; 2,33 Å), что объясняется сравнительно низкой температурой изотермической выдержки.

При температуре 1100° и продолжительности обжига 1 час степень разложения сульфата кальция составляет 83%. На рентгенограмме появляются более интенсивные линии отражения 3,24; 2,79; 2,19 и 1,977 Å, характерные для CS [6, 7], но еще сохраняются линии сульфата кальция (3,5; 2,28; 1,90 Å) (рис. 2, кр. 3). На рентгенограмме отсутствуют линии фазы C_2S .

Повышение температуры до 1200° при выдержке 30 (кр. 4) и 60 мин. (кр. 5) приводит к практически полному разложению сульфата кальция и на рентгенограмме появляются интенсивные отражения 3,23; 2,80; 1,97 Å псевдоволластонита (α -CS). Химический и рентгеноструктурный анализ указанных образцов показывает полное отсутствие двукальциевого силиката и свободной окиси кальция. Отсутствие последней [8] указывает на то, что процесс образования монокальцийсиликата (CS) протекает практически до конца, минуя стадию образования C_2S .

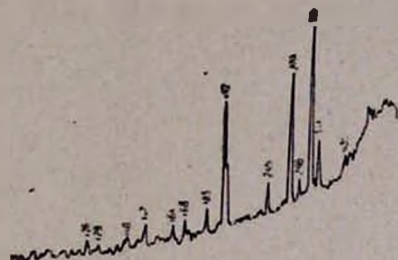


Рис. 1. Рентгенограмма волластонита, синтезированного из гидросиликата кальция при 1200°C за 4 часа изотермической выдержки.

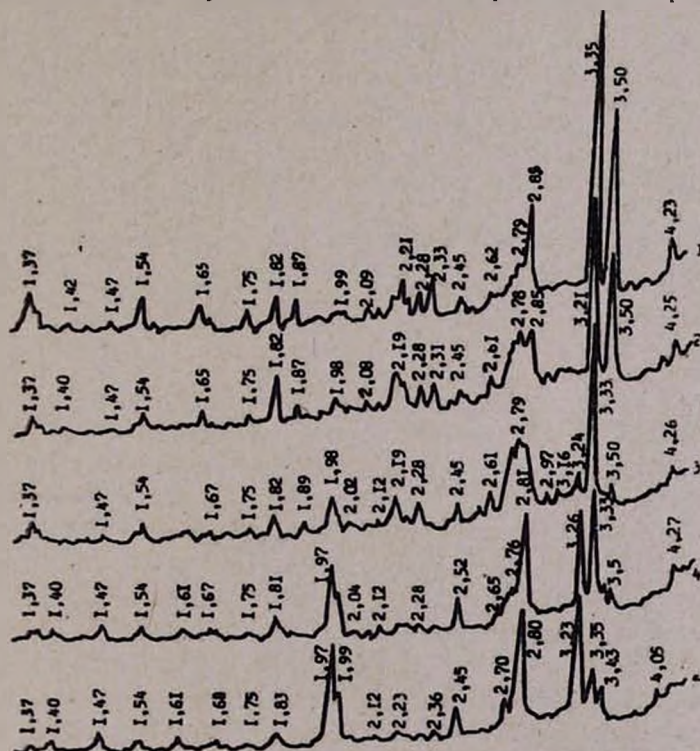


Рис. 2. Рентгенограмма продуктов обжига при: 1 — 900° , 2 — 1000° , 3 — 1100° , $\tau=60$ мин.; 4 — 1200° , $\tau=30$ мин.; 5 — 1200° , $\tau=60$ мин.

ИК спектры поглощения исследуемых образцов записывались на автоматическом спектрофотометре ИК-14 А в области $400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ в

вазелиновом масле. ИК спектры исходных веществ (рис. 3, кр. 1, 2) в целом идентичны спектру α -кварца (кр. 1) и безводного сульфата кальция (кр. 2) [9, 10]. На рис. 4 представлены ИК спектры поглощения образцов, полученных за 5 мин. изотермической выдержки при 1000 (кр. 1) и 1100° (кр. 2) и 1200°С (кр. 3). Сравнение полученных ИК спектров поглощения со спектром исходных веществ (рис. 3) показывает, что они мало отличаются. В спектрах (кр. 1, 2) имеются полосы поглощения, характерные для исходных веществ [9, 10]. Так, в области валентных ($1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний ($700\text{--}400\text{ см}^{-1}$) сохраняются интенсивные полосы поглощения, идентичные сульфату кальция ($511, 594, 615, 675, 1098, 1145\text{ см}^{-1}$) и кварцу.

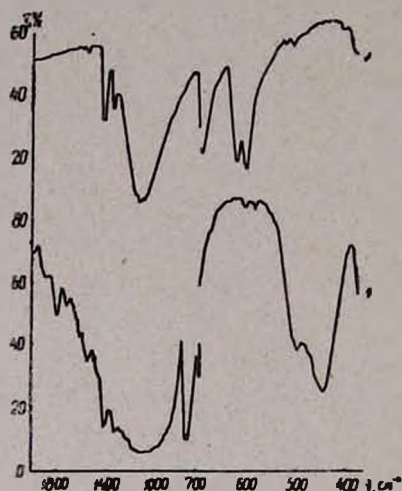


Рис. 3. ИК спектры исходных веществ: 1—кварцевый песок, 2—сульфат кальция, полученный из фосфогипса.

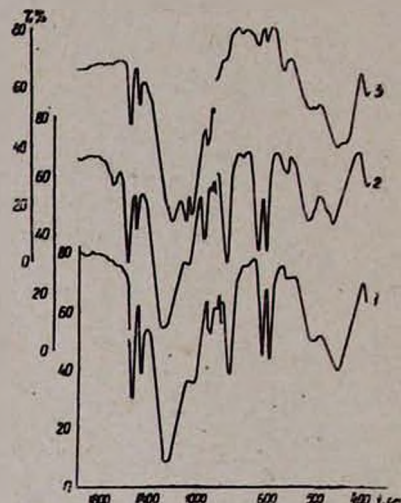


Рис. 4. ИК спектры продуктов обжига при: 1—1000, 2—1100, 3—1200°, $t = 5$ мин.

Однако на ИК спектре образца, полученного при 1200° и продолжительности обжига 5 мин. (кр. 3), в области валентных колебаний уже обнаруживаются три слабовыраженные полосы поглощения ($1106, 986, 934\text{ см}^{-1}$), соответствующие валентным колебаниям кремнекислородного аниона метасиликатной цепи $[(\text{SiO}_3)_3]_n$ и идентичные высокотемпературной форме волластонита ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) [9, 11].

На ИК спектрах поглощения продуктов обжига, полученных при сравнительно длительном режиме изотермической выдержки (60 мин.), имеются существенные отличия (рис. 5, кр. 1—3). Так, на кр. 1 (1000°) в области частот $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$ обнаружен ряд отдельных малоинтенсивных полос поглощения ($511, 453\text{ см}^{-1}$), присущих деформационным колебаниям аниона SiO_4 , а в области $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$ — полосы поглощения $1130, 939\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний этого аниона.

Образцы, полученные при 1100 (кр. 2) и 1200°С (кр. 3), имеют спектр поглощения, идентичный α - и β -волластониту. На кр. 2 сильнее выявлена полоса поглощения 510 см^{-1} и почти исчезли полосы с ча-

стотами 594, 612, 642 см^{-1} сульфата кальция. В области высоких частот проявляются три широкие интенсивные полосы (1104, 986, 924 см^{-1}) волластонита [10]. На кр. 3, наряду с сильными полосами поглощения (1200—900 см^{-1}) в области валентных колебаний, обнаруживаются четыре полосы средней интенсивности (706, 562, 502 и 432 см^{-1}) колебаний SiOSi. Это говорит о существовании метасиликатной цепи $[(\text{SiO}_3)_3]_n$ [11].

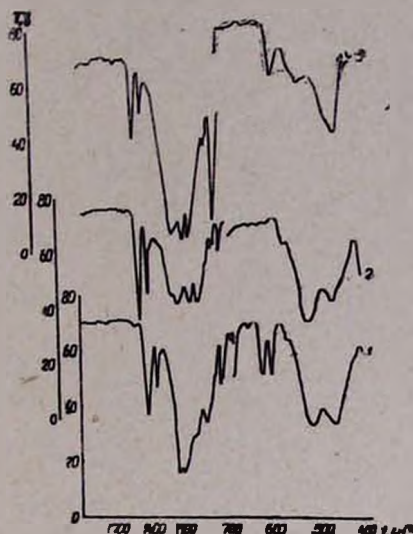


Рис. 5. ИК спектры продуктов обжига при: 1 — 1000, 2 — 1100, 3 — 1200°, $\tau=60$ мин.

В табл. 2 приведены основные характерные полосы поглощения в спектрах исследуемых образцов в сравнении с имеющимися в литературе данными для α - и β -волластонита.

Таблица 2

Частоты полос поглощения (см^{-1}) синтезированного продукта и α , β -волластонита

Колебания	Соединение		
	псевдозолластонит (α - CaSiO_3) [9]	волластонит (β - CaSiO_3) [11]	синтезированный волластонит (рис. 5, кр. 3)
ν_{as} (OSiO)	1095—1080 о. с.	1087 о. с.	1088 о. с.
	—	1056 о. сл.	1066 о. с.
ν_{as} (SiOSi)	—	1019 о. сл.	—
	994 о. с.	964 о. сл.	982 о. с.
ν_s (OSiO)	943—928	925 о. сл.	934 о. с.
	—	904	900 о. сл.
	725 о. с.	—	706 ср.
ν_s (SiOSi)	—	650 ср.	650 сл.
	—	650 ср.	602 сл.
	—	—	580 о. сл.
	565 с.	566 ср.	562
δ (Si—O)	—	508 ср.	502 ср.
	—	471 сл.	—
ν (Me—O)	447 о. с.	452 о. сл.	458 о. сл.
	—	—	432 о. с.

Как видно из данных табл. 2, в спектре синтезированного при 1200° за 1 час продукта имеются полосы поглощения для β -CaSiO₃ [11] и α -CaSiO₃ [9].

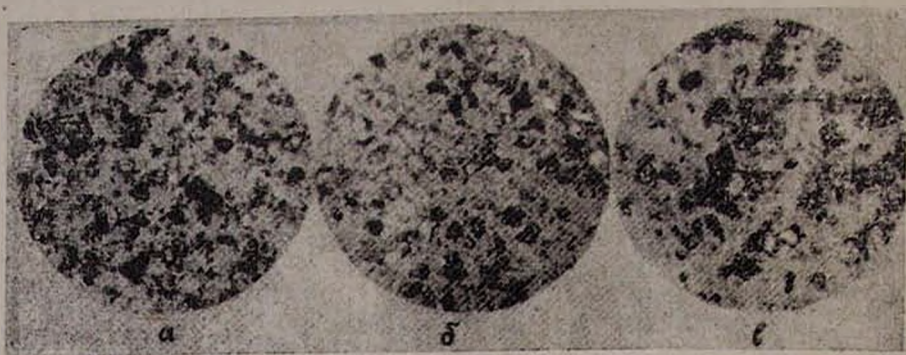


Рис. 6. Микрофотоснимки продуктов обжига при температурах (°C): а — 1000, б — 1100, в — 1200 ($\times 93$).

На рис. 6 приведены микроснимки образцов, полученных при: а — 1000, б — 1100 и в — 1200°C за 1 час изотермической выдержки. В образце (а) замечены агрегатизированные зерна с показателем светопреломления $N_{\text{ср.}} = 1,559$, а также бесцветные призматические кристаллы с интерференционной окраской от серой до оранжевой с $N_{\text{ср.}} = 1,545$. В образце (б) наблюдалось несколько агрегатизированных зерен бурого цвета со слабым двупреломлением $N_{\text{ср.}} = 1,674$. Кроме того, наблюдались бесцветные призматические неправильной формы зерна с $N_{\text{ср.}} = 1,530$. Образец (в) состоит в основном из крупных кристаллов с неправильной формой зерен размером 30—100 μ и явными двупреломлениями, $N_{\text{ср.}} = 1,630$, и 10—50 μ с более сильным двупреломлением серого цвета, $N_{\text{ср.}} = 1,661$.

Микроскопические исследования образцов показывают, что с повышением температуры обжига наблюдается изменение показателей светопреломлений, а также размеров и форм кристаллов с проявлением ясного двупреломления.

Данные показателей светопреломлений хорошо согласуются с литературными [12]. В образце продукта синтеза, полученном при 1200°, имеются воластонит α - и β -модификаций.

ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՅԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՉ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԿՎԱՐՑԱՅԻՆ ԱՎԱԶԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅԱՄԸ

III. ԲՈՎԱՆ ԱՐԴԱՄԻԸ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ՌԵՏԳԵՆՈԳՐԱՖԻԱՎԱՆ,
ԻՆՖՐԱԿԱՐՄԻՐ-ՍՊԵԿՏՈՐՍԿՈՊԻԱՎԱՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՊՏԻԿԱՎԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ

Դ. Հ. ԴՐԻԳՐՅԱՆ Լ Ե. Մ. ԽԵՉՈՒՄՅԱՆ

Բերված են կալցիումի սուլֆատի (ֆոսֆոգիպս) և կվարցային ավազի խառնուրդի բովումից ստացված արգասիքի ռենտգենաքաֆիական, ինֆրա-

կարմիր-սպեկտրոսկոպիական և բյուրեղաօպտիկական հետազոտման արդյունքները:

Ցույց է տրված, որ 1200°C -ում 1 ժամ տևողությամբ խառնուրդի բովմից ստացվում են α - և β -մոլաստոնիտ (CS): Հաստատված է, որ CS-ի սինթեզը իրականացվում է կալցիումի օքսիդի և կվարցային ավազի անմիջական փոխադրեցությամբ առանց միջանկյալ C_2S ֆազի առաջացման:

DECOMPOSITION OF CALCIUM SULPHATE IN A REDUCING MEDIUM IN MIXTURES CONTAINING QUARTZ SAND

III. X-RAY, INFRARED SPECTROSCOPICAL AND CRYSTALLOOPTICAL INVESTIGATIONS OF THE PRODUCTS OF BURNING

G. O. GRIGORIAN and Ye. M. KHECHUMIAN

The results of X-ray, infrared spectroscopical and crystallooptical investigations of the products obtained from burning of mixtures containing calcium sulphate and quartz sand have been presented. It has been shown that the reaction product obtained at 1200° and during one hour consists mainly of wollastonites of α - and β -modifications. It has been established that the synthesis of the CS phase is carried out by the direct interaction of CaO with SiO_2 , without the formation of the intermediate C_2S phase.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. М. Хечумян, Л. А. Гюламирян, Д. И. Алумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 32, 939 (1979).
2. Е. М. Хечумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 28 (1980).
3. В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлоп-Петросян, Термодинамика силикатов, Изд. литературы по строительству, М., 1965, стр. 114.
4. Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, Портландцементный клинкер, Изд. литературы по строительству, М., 1967, стр. 127.
5. Э. М. Макарян, Е. М. Хечумян, Г. О. Григорян, Арм. хим. ж., 31, 572 (1978).
6. В. И. Михеев, Рентгенографический определитель минералов, Госгеолотехиздат, М., 1957, стр. 675.
7. Американская рентгенометрическая картотека, ASTM, Филадельфия, 1959.
8. Ю. М. Бутт, В. В. Тимашев, Практикум по химической технологии вяжущих материалов, Изд. «Высшая школа», М., 1973, стр. 82.
9. И. И. Плюскина, Инфракрасные спектры силикатов, Изд. МГУ, 1967, стр. 63.
10. Н. Моенке, Mineralspektren, Bd. I, Bd. II, 1962, 1964, Akademie-Verlag, Berlin.
11. А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. «Наука», Л., 1968, стр. 184.
12. А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, Оптические свойства искусственных минералов, Изд. «Мир», М., 1967, стр. 353.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+542.951.8+547.23+547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СXLVII. ВЛИЯНИЕ УХОДЯЩЕЙ ГРУППЫ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ
 РАСЩЕПЛЕНИИ СМЕШАННЫХ 1,4-бис-ТРИАЛКИЛАММОНИЕВЫХ
 СОЛЕЙ С 2,3-НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ОБЩЕЙ ГРУППОЙ

Т. А. СЛАКЯН, А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН и А. Т. БАБАЯН

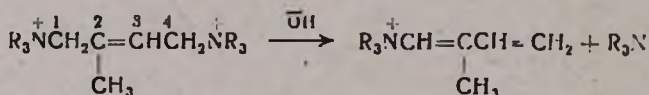
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 II 1980

Изучено влияние состава алкильных групп в аммониевом комплексе на первую стадию щелочного расщепления несимметричных 1,4-бис-аммониевых солей, содержащих 2-метил-2-бутениленовую или 2-бутениленовую общую группу. Показано, что при этом отщепляется преимущественно третичный амин за счет аммониевой группы, несущей большой положительный заряд.

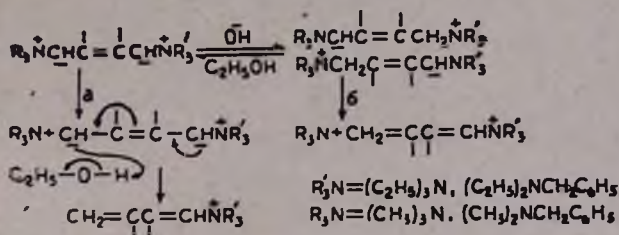
Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Щелочное расщепление симметричных 1,4-бис-триалкиламмоний-2-метил-2-бутенов происходит ступенчато, с промежуточным образованием солей 1-триалкиламмоний-2-метил-1,3-бутадиена [1—3].



Объяснялось это эффектом сопряжения метильной группы, снижающим протонную подвижность водорода у C₄ по сравнению с водородом у C₁.

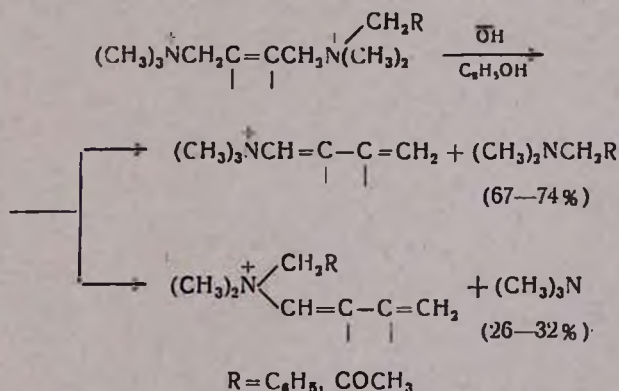
На примере несимметричных 1,4-бис-аммониевых солей с 2-метил-2-бутениленовой или 2-бутениленовой общей группой и с триметил- и триэтиламмониевыми группами в одном случае, и с диметилбензил- и диэтилбензиламмониевыми группами в другом, было показано, что независимо от строения общей непредельной группы легче и быстрее отщепляются амины, содержащие метильные группы [4, 5]. Таким образом, решающим фактором направления реакции является не образование карбаниона, а следующая за ним стадия, т. е. перенос заряда, приводящий к отщеплению третичного амина. Процесс этот можно представить следующими двумя схемами:



Согласно (а), дважды ионизированная молекула диаммониевой соли отщепляет третичный амин аммониевой группы, несущей больший положительный заряд, с образованием карбеноидной системы, нейтрализующейся 1,4-переносом электронов второго карбанионного центра и захватом протона из среды. Согласно схеме (б), происходит 1,4-перенос электронов с отщеплением третичного амина от аммониевой группы, несущей больший положительный заряд.

В данной работе нами на примере несимметричных 1,4-бис-аммониевых солей I—VIII (табл.) сравниваются по легкости отщепления три-метиламин с диметилбензил- и диметилацетониламинами (I—IV) и диметилбензилами с диметилацетонил- и диметилкарбметоксиметиламинами (V—VIII).

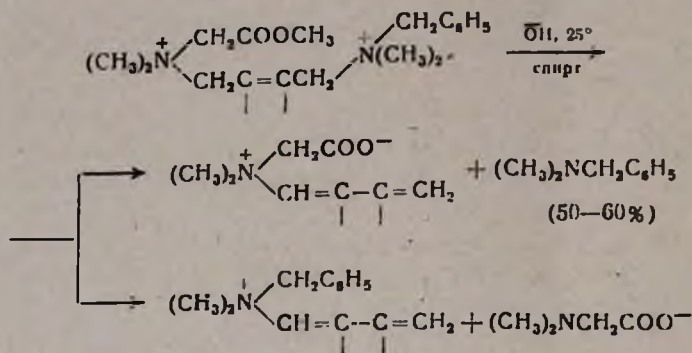
Можно было полагать, что в солях I—IV легче отщепятся диметилбензил- и диметилацетониламины, учитывая, что в них одна из метильных групп заменена бензильной или ацетонильной. И действительно, во всех случаях диметилбензил- (I—III) и диметилацетониламины (IV) отщепляются почти в 2 раза легче, чем триметиламин.



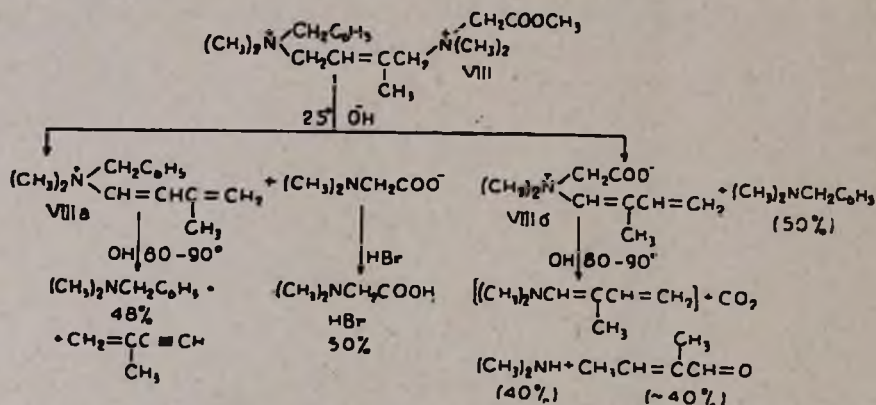
Полученные результаты подсказывали равновероятность 4,1- и 1,4-отщепления в соли V, что подтвердилось ее расщеплением, при котором были получены почти равные количества диметилбензил- и диметилацетониламинов (табл.).

При расщеплении смешанных 1,4-бис-аммониевых солей (соли VI—VIII), содержащих, с одной стороны, диметилбензильную, с другой—диметилкарбметоксиметильную группу, бралось 2-кратное мольное количество щелочи, учитывая возможность гидролиза сложноэфирной груп-

пы. Единственным аминным продуктом реакции при 25° оказался диметилбензиламин (50—60%). Можно было полагать, что расщепление происходит равновероятно за счет протонизации водородных атомов у C₁ и C₄ и наряду с диметилбензиламином отщепляется диметиламиноуксусная кислота, остающаяся в растворе в виде калиевой соли.



В связи с этим реакционный остаток соли VIII был подвергнут дальнейшему щелочному расщеплению при 80—90°. При этом промежуточно образовавшиеся диенаммониевые соли VIIa и VIIб должны были расщепиться с образованием диметилбензиламина и изопропенилацетилена (из VIIa), диметиламина, α-метилкротонового альдегида и углекислого газа (из VIIб).



И действительно, все вышеуказанные продукты, в том числе и гидробромид диметиламиноуксусной кислоты, были выделены и идентифицированы, что подтверждает справедливость предложенной схемы.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. ГЖХ осуществлялась на хроматографах «Хром-31» (колонка—5% апиезона L+10% твин-40 на целите-545, газ-носитель—He, V=60—80 мл/мин, l=1 м, d=6 мм), ЛХМ-8МД (колонка—5% силиконовый эластомер Е-301 на хроматоне

N-AW-HMDS, газ-носитель—He, $V=60-70$ мл/мин, $l=2$ м, $d=3$ мм). Исходные соли получались согласно [6].

Общее описание спирто-щелочного расщепления солей I—VIII при 25°

В колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, приемником, а для солей I—IV и с системой поглотителей с титрованной соляной кислотой, вносились в случае солей I—V эквимольные количества титрованного спиртового раствора соли и едкого кали. В случае солей VI—VIII бралось 2-кратное мольное количество щелочи. После 24-часового выдерживания реакционной смеси при 25° в случае солей I—IV образовавшийся газообразный амин отгонялся в вакууме. Обратным титрованием содержимого поглотителей определялось количество триметиламина. Затем реакционный остаток, как и реакционные смеси в случае солей V—VIII, разбавлялся водой и экстрагировался эфиром. В эфирном экстракте титрованием определялось количество диметилбензил- или диметилацетониламина, чистота которых проверялась ГЖХ. В случае соли V титрованием эфирного экстракта определялось общее количество диметилбензил- и диметилацетониламинов, соотношение которых определялось ГЖХ. Данные приведены в таблице.

Спирто-щелочное расщепление 1-диметилбензиламмоний-4-диметилкарбметоксиметиламмоний-3-метил-2-бутендибромид (VIII) при 25° (24 часа), затем при 80—90° (1 час).

В колбу Вюрца, соединенную с нисходящим холодильником, приемником и поглотителями с титрованной соляной кислотой вносилось 10 мл (0,005 моля) 1 н спиртового раствора соли VIII и 2,5 мл (0,01 моля) 4 н едкого кали. Реакционная смесь выдерживалась при 25° 24 часа, после чего фильтрацией было выделено 0,9 г (0,0075 моля, 75%) КВг. М. в. найд. 121. Фильтрат разбавлялся водой и экстрагировался эфиром. В эфирном экстракте титрованием обнаружено 0,0025 моля (50%) диметилбензиламины. Согласно ГЖХ, чистый. Газообразного амина не обнаружено. Затем к реакционной смеси добавлялось 2,5 мл (0,01 моля) 4 н спиртового раствора едкого кали и реакционная смесь выдерживалась при 80—90° 60 мин. В поглотителях с соляной кислотой обнаружено 0,002 моля (40%) диметиламина. Т. пл. пикрата 155°. Отдельным опытом показано, что при этом образуется изопропенилацетилен, дающий желтый осадок ацетиленида меди с раствором Илосвая. После температурной обработки реакционная смесь и отгон экстрагировались эфиром. В эфирном экстракте титрованием обнаружено 0,0024 моля (48%) диметилбензиламины. После подкисления эфирного экстракта в эфирном слое обнаружено карбоцильное соединение. Т. пл. семикарбазона 195—196°. Согласно [1], т. пл. семикарбазона димера α -метилкротонового альдегида 195°. Количественно осаждено 0,34 г (40%) 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 150—151°. В ИК спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для сопряженных двойных связей, бензольного кольца, C=N и NH групп (1500, 1525, 1560, 1590, 1630, 3090, 3110, 3300 см⁻¹). Остаток реакционной смеси подкислялся бромистоводородной кислотой. В поглотителях с раствором гидроокиси бария обнаружен

Щелочное расщепление смешанных 1,4-бис-триалкиламмониевых солей с 2,3-непределённой общей группой эквивальным (соли I—V) и 2-кратным мольным количеством (соли VI—VIII) спиртовой щелочи при 25°, 24 часа

Соединение	Исходная соль (т. пл., °C)	% расщепления	Соотношение аминов (соли I—IV), количество аммиака, % (соли VI—VIII)		
			(CH ₃) ₃ N	(CH ₃) ₂ NCH ₂ C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ NCH ₂ COCH ₃
I	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \end{matrix}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ (178)	97,2	26,5	73,5	—
II	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2 \end{matrix}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ (121—122)	91,4	32,5	67,5	—
III	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \text{Br}^-$ (136—137)	96,3	31,4	69,6	—
IV	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \text{Br}^-$ (217—218)	97,0	25,7	—	74,3
V	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \end{matrix}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \text{Br}^-$ (134—135)	95,3	—	50,7	49,3
VI	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \end{matrix}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \text{Br}^-$ (159—160)	—	—	62,5*	—
VII	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2 \end{matrix}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3 \text{Br}^-$ (80)	—	—	49,1*	—
VIII	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2 \end{matrix}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \text{Br}^-$ (117—118)	—	—	50,0*	—

* Второй продукт реакции — диметиламиноуксусная кислота — остается в растворе в виде калиевой соли.

белый осадок карбоната бария. После отгонки растворителей и отделения органической части от неорганической выделено 0,46 г (0,0025 моля 50%) гидробромида диметиламиноуксусной кислоты с т. пл. 158—159°. Согласно [7], т. пл. 158—160°. М. в. найд. 189, 8. $C_4H_{10}NO_2Br$. М. з. выч. 184. ИК спектр, cm^{-1} : 1745, 3400—3500 (COOH группа).

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CXLVII. ՀԵՌԱՑՈՂ ԽՄՐԻ ԱԶԿԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2,3-ՉԱԳԵՑԱԾ ԸՆԴԱՆՈՒՐ ԽՈՒՄՐ
ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԽԱՌԸ 1,4-բիս-ՏՐԻԱԿԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՃԵՂՔՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

S. A. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ամոնիակային կոմպլեքսի ալկիլ խմբերի բնույթի ազդեցությունը 2-մեթիլ-2-բուտենիլենիլ- և 2-բուտենիլենիլ ընդհանուր խումբ պարունակող ոչ սիմետրիկ 1,4-բիս-տրիալկիլամոնիումային աղերի ճեղքման առաջին փուլի ուղղություն վրա: Ցույց է տրված, որ հիմնականում պոկվում է այն երրորդային ամինը, որը գտնվում է ավելի մեծ դրական լիցք կրող ամոնիակային խմբի մոտ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS

CXLVII. THE INFLUENCE OF THE LEAVING GROUP DURING THE
ALKALINE CLEAVAGE OF MIXED 1,4-*bis*-(trialkylammonium) SALTS
CONTAINING 2,3-UNSATURATED COMMON GROUPS

T. A. SAAKIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN and A. T. BABAYAN

The influence of alkyl groups at the nitrogen atom on the direction of the alkaline cleavage of 1,4-*bis*-(trialkylammonium)-2-butenes and 2-methyl-2-butenes has been studied and it has been shown that preferably is eliminated that tertiary amine which is near ammonium nitrogen carrying a more positive charge.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).
2. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОХ, 34, 411 (1964).
3. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ЖОрХ, 1, 2115 (1965).
4. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 1026 (1977).
5. А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 712 (1979).
6. А. Х. Гюльназарян, Г. Т. Мартиросян, Дж. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 222 (1972).
7. W. K. Anslow, H. King, Biochem. J., 22, 1253 (1928); C. A., 23, 1111 (1929).

УДК 547.521.59+547.551.1+547.538.41

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И АМИНОВ СТИРОЛОМ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН, С. М. МИРАКЯН
 и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Найрит», Ереван

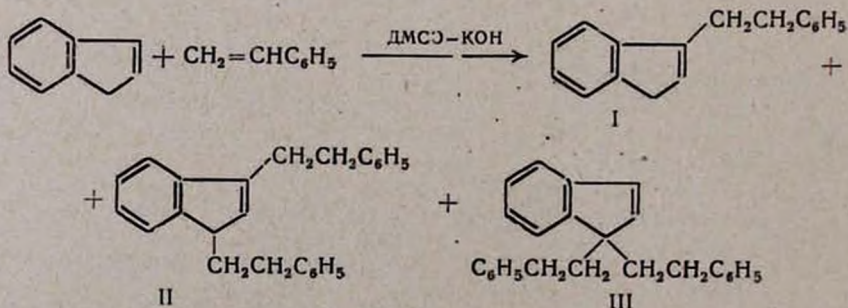
Поступило 4 I 1980

Осуществлено алкилирование индена, флуорена, анилина, *p*-толуидина, 2-нафтил-амина и индола стиролом в присутствии избытка едкого кали в среде диметилсульфоксида. Установлено, что в случае индена получают продукты моно- и диалкилирования, в остальных случаях—исключительно моноалкилирования, при этом выходы продуктов реакции ароматических углеводородов выше, чем аминов.

Табл. 1, библи. ссылок -10.

В продолжение исследований [1—3] по алкилированию ароматических углеводородов и аминов электронодефицитными непредельными соединениями в настоящей работе изучено влияние системы диметилсульфоксид (ДМСО)—едкое кали (суперосновная среда [4]) на выходы продуктов реакций. Известно, что алкилирование индена (pK_a 18,5 [5]) стиролом происходит только в дитолярных растворителях, причем как в присутствии каталитических количеств натрия, так и в двухфазной каталитической системе суммарный выход моно- и диалкилированных продуктов не превышает 40% [1, 2].

Как видно из данных таблицы, в результате алкилирования индена стиролом в присутствии избытка порошкообразного едкого кали (5 г на 0,05 моля индена) в среде ДМСО получают моно- и диалкилированные продукты с суммарным выходом 35%. Аналогично [1] доказано, что моноалкилированный продукт представляет собой 3-(2'-фенилэтил)инден (I), а диалкилированный—смесь 1,3-ди(2'-фенилэтил)индена (II) и 1,1-ди(2'-фенилэтил)индена (III) в мольном соотношении 1,5:1.



Таблица

Алкилирование ароматических углеводородов и аминов стиролом
в сулеросной среде

Соединение	RH + стирол, мол	Основание, г	Температура реакции, °C	Продолжи- тельность реакции, час	Выход продуктов алкилирования, %		
					суммар- ный	моноал- килиро- ванный	диалки- лирован- ный
Индан	0,1 + 0,1 ^а	Na, 0,1	85	5	37	37	—
	0,1 + 0,1 ^б	NaOH—H ₂ O	85	5	40	26	14
	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	1	56	13	43
	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	91	20	71
	0,1 + 0,1 ^в	KOH, 5	120	3	84	21	63
	0,1 + 0,1	KOH, 2	120	3	72	20	52
	0,1 + 0,1	KOH, 1	120	3	63	20	43
	0,1 + 0,05	KOH, 5	120	3	89	22	67
	0,1 + 0,025	KOH, 5	120	3	69	25	44
	0,1 + 0,1 ^г	KOH, 5	120	3	72	16	56
	0,1 + 0,1 ^д	KOH, 5	120	3	78	15	63
	0,1 + 0,1 ^в	NaOH, 5	120	3	83	25	58
	0,1 + 0,1	LiOH, 5	120	3	—	—	—
I	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	41	41	—
Флуорен	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	73	73	—
IV	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	37	37	—
Анилин	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	55	55	—
	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	10	55	55	—
п-Толуидин	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	53	53	—
2-Нафтиламин	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	46	46	—
Дибутиламин	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	32	32	—
	0,1 + 0,1	KOH, 5	85	3	20	20	—
Пиперидин	0,1 + 0,1	KOH, 5	85	3	39	39	—
Индол	0,1 + 0,1	KOH, 5	120	3	29	29	—

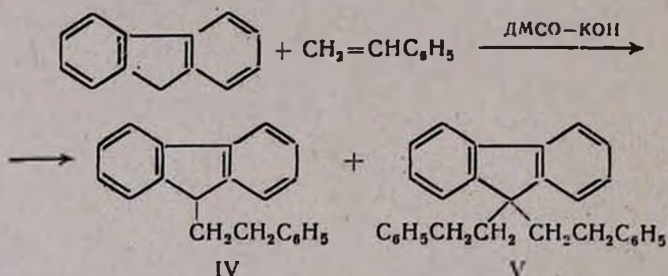
а) данные [1]; б) данные [3]; в) опыт с гранулированным основанием;
г) объем растворителя увеличен в 2 раза; д) опыт в ГМФТА.

Установлено, что при повышении температуры реакций до 120° суммарный выход продуктов резко возрастает (91%). Из этого следует, что при предложенном способе алкилирования индена целевые продукты получают с более высокими выходами, чем в [1]. При использовании гранулированного едкого кали выход I несколько снижается (84%). Показано, что суммарный выход продуктов алкилирования существенно зависит от количества взятого едкого кали: при уменьшении последнего

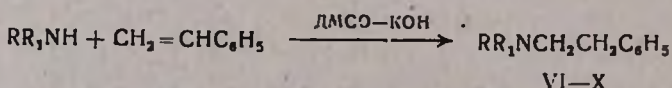
суммарный выход I—III снижается, причем это происходит исключительно за счет продуктов диалкилирования, что согласуется с данными [6].

Попытка повысить выход I увеличением мольного соотношения инден: стирол не привела к положительному результату—при этом существенно уменьшился суммарный выход I—III. Снижение концентрации реагентов и замены ДМСО гексаметилфосфортриамидом (ГМФТА) и едкого кали едким натром (в случае гидроокиси лития алкилирования вовсе не происходит) приводит к уменьшению выходов продуктов реакции. Отдельным опытом показано, что в аналогичных условиях I алкилируется стиролом с образованием смеси II и III с суммарным выходом 41%. Доказано, что в условиях реакции I не подвергается обратному распаду с образованием исходных реагентов, как это было показано в [7].

При переходе к флуорену (pK_a 22,9 [5]) оказалось, что в результате взаимодействия со стиролом с выходом 73% получается исключительно моноалкилированный продукт—9-(2'-фенилэтил)флуорен (IV), образующий со стиролом 9,9-ди(2'-фенилэтил)флуорен (V, 37%).

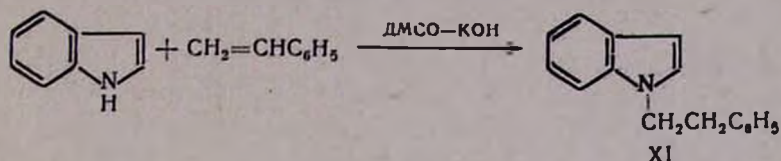


На примерах анилина (pK_a 27 [5]), *n*-толуидина и 2-нафтиламина изучено поведение aromaticеских аминов в реакции N-алкилирования стиролом в суперосновной среде. При этом установлено, что во всех случаях происходит образование моноалкилированных продуктов, выходы которых несколько ниже, чем в случае применения каталитических количеств натрия в диполярных растворителях [2, 8]. Этот факт можно объяснить меньшей кислотностью изученных aromaticеских аминов по сравнению с изученными aromaticескими углеводородами и необходимостью использования более основных катализаторов. В соответствии с этим низкие выходы продуктов реакции наблюдаются также при алкилировании вторичных алифатических аминов стиролом в суперосновной среде. Так, в случае дибутиламина, кислотность которого меньше, чем aromaticеских аминов, в аналогичных условиях выход моноалкилированного продукта составляет 32% (табл.).



VI. $R=\text{C}_6\text{H}_5$, $R_1=\text{H}$; VII. $R=n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $R_1=\text{H}$; VIII. $R=1\text{-нафтил}$, $R_1=\text{H}$;
IX. $\text{RR}_1=(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2$; X. $\text{RR}_1=(\text{CH}_2)_5$.

Исходя из вышесказанного о возможностях алкилирования органических соединений в суперосновных средах, нами впервые осуществлено N-алкилирование индола стиролом. Найдено, что в результате получается N-(2'-фенилэтил)индол (XI) с выходом 29%.



Структура XI доказана данными ПМР спектроскопии и элементного анализа.

Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить, что алкилирование органических СН- и NH-кислот в суперосновной среде целесообразно проводить для соединений со значением $\text{pK}_a < 25$.

Экспериментальная часть

Смесь 0,1 моля RH, 0,025—0,1 моля стирола, 1—5 г основного агента в 20 мл ДМСО перемешивали при 85—120° 1—10 час. (табл.). После завершения реакции реакционную смесь экстрагировали эфиром, сушили над сульфатом магния и после отгонки растворителя продукты реакции перегнали в вакууме.

Строение соединений I—X доказано аналогично [1—3, 8—10]. XI, т. кип. 154—155°/2 мм, n_D^{20} 1,6102, d_4^{20} 1,0996. Найдено %: С 86,32; Н 6,91; N 6,00. Вычислено %: С 86,88; Н 6,78; N 6,34. ПМР спектр, м. д.; триплеты при 2,78 (протоны а, $J = 7$ Гц) и 3,95 (б, $J = 7$ Гц), дублеты при 6,44 (г, $J = 1,5$ Гц) и 6,65 (в, $J = 1,5$ Гц), мультиплет при 7,2 (ароматические протоны).

Идентификацию продуктов реакции проводили методом ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/мин, размеры колонок 2000 × 30 мм, неподвижная фаза апиезон L 10% на хромосорбе W).

ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՍՏԻՐՈԼԻՎ ԳԵՐՀԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա. Յ. ՄԱԿՆԱՅԱՆ, Ժ. Լ. ԶԱՆԶՈՒԶԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՅԱՆ

Իրականացվել է ինդենի, ֆլուորենի, անիլինի, պ-տոլուիդինի, 2-նաֆ-տիլամինի և ինդոլի ալկիլումը ստիրոլով կծու կալիումի ալկիլցուկի առկա-յությամբ դիմեթիլսուլֆոքսիդի միջավայրում (գերհիմնային միջավայր)։ Ցույց է տրվել, որ ինդենի դեպքում ստացվում են մոնո- և դիալկիլման ար-գասիքներ, իսկ մնացած դեպքերում—միայն մոնոալկիլման արգասիքներ, ընդ որում արոմատիկ ածխաջրածինների դեպքում արգասիքների ելքերը ամինների համեմատությամբ ալկիլի բարձր են։

ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS AND AMINES WITH STYRENE IN SUPERBASIC MEDIUM

A. Ts. MALKHASSIAN, Zh. L. JANJULIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

Alkylation of indene, fluorene, aniline, *p*-toluidine, 2-naphtylamine, and indole with styrene in the presence of an excess of potassium hydroxide in a dimethyl sulfoxide medium (superbasic medium) has been carried out.

It has been found that mono- and dialkylation products are obtained in the case of indene, while exclusively monoalkylation takes place in the remaining cases, the yields of the reaction products of aromatic hydrocarbons being higher than those of amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Ш. А. Маркарян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 680 (1977).
2. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 31, 870 (1978).
3. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 33, 152 (1980).
4. Б. А. Трофимов, Тезисы докладов VI Всесоюзн. научн. конфер. по химии ацетилена и его производных, Баку, 1979, стр. 3.
5. Д. Крам, Основы химии карбанионов, Изд. «Мир», 1967, стр. 28.
6. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 223 (1979).
7. Э. А. Григорян, Р. Х. Апоян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 68 (1975).
8. А. Ц. Малхасян, Ж. Л. Джанджулян, Р. А. Петросян, К. А. Ордухьян, Э. И. Багдасарян, Арм. хим. ж., 32, 276 (1979).
9. Г. Т. Мартиросян, Э. А. Григорян, Е. А. Сарумян, Арм. хим. ж., 27, 229 (1974).
10. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Казарян, Э. А. Григорян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 999 (1972).

УГЛЕКИСЛЫЙ КАЛИЙ—КАТАЛИЗАТОР ГЕНЕРАЦИИ ЕНОЛЯТ-АНИОНОВ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И. М. МОРЛЯН, Д. С. ХАЧАТРЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянское отделение ВНИИ «ИРЕА», Ереван
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

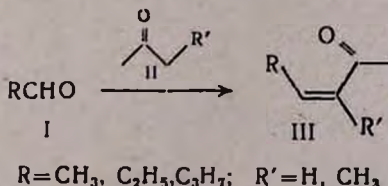
Поступило 28 XII 1979

Показана возможность использования углекислого калия в качестве катализатора алкилирования карбонильных соединений С-Н кислотами.

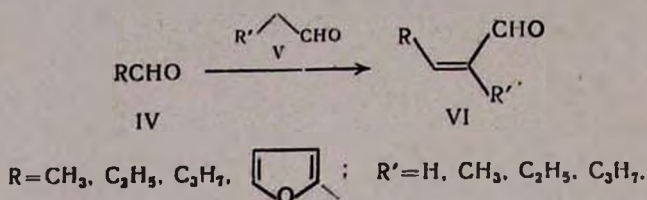
Табл. 3, библиограф. ссылок 15.

Известно, что в реакциях енолят-анионов (С-алкилирование, конденсация Кляйзена, реакция Михаэля, альдольная конденсация) перво-степенное значение приобретают возможные пути их генерации [1]. Для превращения активного метиленового компонента в соответствующий стабилизированный резонансом енолят-анион обычно применяют сильные основания [1, 2], что зачастую является причиной низких выходов при альдольной и кляйзеневской конденсации вследствие протекания побочных процессов. Кроме того, из-за обратимости реакции, особенно в присутствии сильных оснований, еще более сильно снижается выход продуктов С-алкилирования. Исходя из указанных факторов, мы сочли целесообразным при реакции С-алкилирования альдегидов и кетонов в качестве генератора карбанионов использовать углекислый калий, который в ряде случаев был успешно применен для аналогичных целей [2—4].

Оказалось, что углекислый калий, действительно, является приемлемым агентом алкилирования алифатических альдегидов I кетонами II, причем реакция протекает при 50—70° и региоселективно по метиленовой группе.

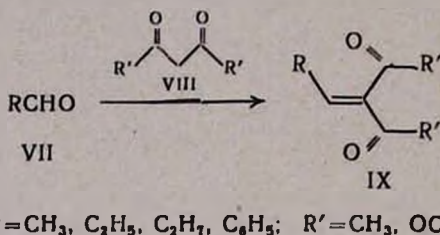


Аналогичным образом в реакцию как смешанной, так и самоконденсации кротонового типа вступают различные альдегиды IV и V.

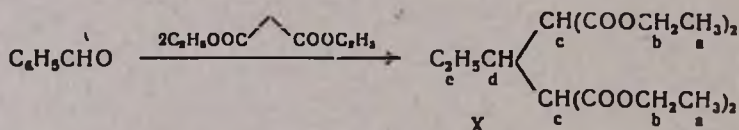


Следует отметить, что в этом случае α, β -непредельные альдегиды получаются с высокими выходами.

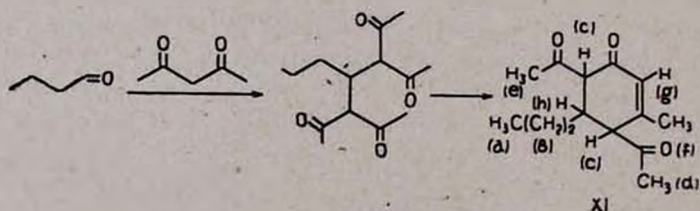
Далее углекислый калий был использован при углеродалкилировании малонового эфира и ацетилаcetона альдегидами алифатического ряда VII по схеме



Надо отметить, что при конденсации бензальдегида с малоновым эфиром преимущественно получается продукт бис-присоединения по схеме



Наконец, при конденсации масляного альдегида с ацетилаcetоном при двойном избытке последнего получается производное циклогексенона по схеме



Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin Elmer» R-12B с рабочей частотой 60 МГц, растворитель—CCl₄,

внутренний эталон ТМС, температура 34°. Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе Цвет-4 с катарометром, подвижная фаза—хроматон с 5% SE-30. Длина колонки 2 м, газ-носитель—гелий (30 л/час), температура 100—200°.

Во всех опытах применялись свежеперегнанные исходные соединения.

α,β-Ненасыщенные кетоны III. К смеси 20 г углекислого калия, 20 мл воды и 4 молей соответствующего кетона II при перемешивании на водяной бане при 20—35° прикапывалось 2 моля альдегида I в течение 2 час. В зависимости от строения кетонов реакция проводилась при 50—70° в течение 5 час. Реакционная смесь охлаждалась, отфильтровывалась и перегонялась через эффективный дефлегматор. Температура реакции и константы полученных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1


α,β-Ненасыщенные кетоны III

R	R'	Температура реакции, °C	Выход, %	Т. кнн., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературная ссылка
CH ₃	H	50—55	13	119—120	1,4370	0,8568	5,9
C ₂ H ₅	H	50—55	20	134—137	1,4430	0,8645	5,9
C ₃ H ₇	H	50—55	46	172—174	1,4430	0,8520	5,9
CH ₃	CH ₃	60—70	20	137—138	1,4580	0,9020	6
C ₂ H ₅	CH ₃	60—70	22	148—151	1,4430	0,8730	7
C ₃ H ₇	CH ₃	60—70	56	169—171	1,4463	0,8555	8

Аналогично проведена конденсация фурфурола с пропионовым альдегидом (табл. 2).

Таблица 2

α,β-Ненасыщенные альдегиды VI

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, ν , см ⁻¹	Литературная ссылка
CH ₃	H	56	102—103/680	1,4365	0,8564	1635, 1680, 2720, 2820, 3030	10
C ₂ H ₅	CH ₃	80	38—39/25	1,4455	0,8627	1640, 1680, 2720, 2820, 3030	10
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	85	49—50/7	1,4550	0,8551	1640, 1685, 2720, 2820, 3030	10
CH ₃	CH ₃	62	115/680	1,4470	0,8583	1635, 1685, 2720, 2820, 3030	10
	CH ₃	75	101—103/10	1,5950	1,1020	755, 1120, 1480, 1560, 1620, 1680, 2720, 2820, 3030—60	11
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	87	68—70/5	1,4505	0,8620	1635, 1680, 2720, 2820, 3030	10

α,β -Ненасыщенные альдегиды VI. а) Самоконденсация ацетальдегида и пропионового альдегида. К охлажденному до 10—15° 1 молю альдегида при перемешивании прикапывалось 50 мл 10% водного раствора углекислого калия в течение 1 часа. Эта температура поддерживалась в течение часа, затем реакционная смесь перемешивалась при 60—70° 3 часа, выделившийся органический слой разогнан в вакууме.

Аналогично проведена конденсация ацетальдегида с пропионовым альдегидом.

б) Самоконденсация масляного альдегида. Смесь 1 моля масляного альдегида и 10 г углекислого калия кипятилась с обратным холодильником при перемешивании 4 часа, промывалась водой, органический слой высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Получен 2-этил-2-гексен-1-аль, семикарбазон которого плавится при 152° [10].

Аналогично осуществлена конденсация масляного альдегида с валериановым альдегидом.

Физико-химические константы полученных соединений приведены в табл. 2.

1,1-Дикарбэтоксикалкены IX ($R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$; $R'=OC_2H_5$). Смесь 1 моля малонового эфира и соответствующего алифатического альдегида в присутствии 5 г углекислого калия перемешивалась при комнатной температуре 3 часа. Температура поддерживалась при 40—50° в течение 3 час., затем реакционная смесь охлаждалась, промывалась водой, органический слой высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме.

Конденсация бензальдегида с малоновым эфиром. Смесь 1 моля бензальдегида, 1 моля малонового эфира и 5 г углекислого калия нагревалась на масляной бане 3 часа при 140—150°, после охлаждения промывалась водой, органический слой высушивался над сульфатом магния и перегонялся. Получено 58 г (23, 4%) 1,1-дикарбэтоксиметилбензилидена, а также 100 г (49, 2%) бензилиден-бис-малонового эфира X, т. кип. 200—205°/2 мм, d_4^{20} 1,1185, n_D^{20} 1,4860 [14]. ИК спектр, ν , см⁻¹: 710, 760, 1180—1290, 1485, 1580, 1740, 3060; ПМР спектр, δ , м. д.: 1,03 и 1,24 два триплета (12H, 4CH₃, а, $J=7,6$ Гц), 4,1 м (12H, 4CH₂ + 2CH, б + в), 2,77 м (1H, CH, д), 7,27 (5H, C₆H₅, е). Физико-химические константы и выходы синтезированных диэфиров приведены в табл. 3.

3-Алкилиденпентандион-2,4 IX ($R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$; $R'=CH_3$). Смесь 1 моля ацетилацетона и 1,1 моля соответствующего альдегида в присутствии 5 г углекислого калия перемешивалась 3 часа при 10—15°, затем еще 3 часа при 35—40°. Реакционная смесь промывалась водой, органический слой отделялся, высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Выходы и физико-химические свойства дикетонов приведены в табл. 3.

4,6-Диацетил-5-пропил-3-метил-2-циклогексен-1-он (XI). Смесь 36 г (0,5 моля) масляного альдегида и 100 г (1 моль) ацетилацетона в присутствии 5 г углекислого калия перемешивалась 3 часа при комнат-

Таблица 3

Дикарбонильные соединения IX

R	R'	Выход, %	Т. кнп., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	ИК спектр, $\bar{\nu}$, см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д.	Литера- турная ссылка
CH ₃	C ₂ H ₅ O	35	104—106/15	1,4265	1,0425			12, 13
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	47	99—103/5	1,4410	1,0150			12, 13
C ₃ H ₇	C ₂ H ₅ O	52	84—85/1	1,4441	0,9981	940, 1220—1285, 1640, 1725, 3030		12, 13
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ O	23	131—133/2	1,5270	1,1026	700, 760, 940, 1220—1285, 1480, 1560, 1620, 1720, 3030—3060	1,30 и 1,36 два триплета (6H, 2CH ₃ в CH ₃ CH ₂ O, $J=6,67$ Гц), 4,31 кв (4H, 2, CH ₂ в CH ₃ CH ₂ O, $J=6,67$ Гц), 7,26 с (1H, =CH), 7,42 (5H, C ₆ H ₅)	14
CH ₃	CH ₃	28	64—65/10	1,4621	0,9895	1620, 1660, 1710	1,93 g (3H, CH ₃ в CH ₃ CH=O, $J=6,2$ Гц), 2,28 с (3H, CH ₃ C=O, 2,32 с (3H, CH ₃ C=O), 6,88 кв (1H, =CH в CH ₃ CH=O, $J=6,2$ Гц)	15
C ₂ H ₅	CH ₃	33	71—72/4	1,4460	0,9911	1620, 1660, 1710, 3030		15
C ₃ H ₇	CH ₃	44	69—70/2	1,4610	0,9810	1620, 1665, 1715, 3030		15

ной температуре, а затем еще 3 часа на водяной бане при 80—90°, охлаждалась, промывалась водой, органический слой высушивался над сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Получено 80,5 г (68, 2%) 4,6-диацетил-5-пропил-3-метил-2-циклогексен-1-она, т. кип. 170—171°/4 мм, n_D^{20} 1,5300, d_4^{20} 1,0884. Найдено %: С 71,56; Н 7,94. $C_{11}H_{20}O_3$. Вычислено %: С 71,77; Н 8,03. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1615 (C=C сопр. с карбонильной группой), 1660 (C=O сопр. с кратной связью), 1715 (C=O в ацетильной группе), 3030 (=CH). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,97 м (3H, CH_3 , а, уширенный), 1,50 м (4H, 2 CH_2 , b, широкий), 2,02 д (3H, CH_3 , f, $J=1,5$ Гц), 2,10 с (3H, CH_3 , d), 2,14 с (3H, CH_3 , e), 2,4 м (1H, CH, h), 2,95 м (2H, 2CH, c), 6,01 кв (1H, =CH, g, $J=1,5$ Гц).

**ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԸ ՈՐՊԵՍ ԵՆՈԼՅԱՏ-ԱՆԻՈՆՆԵՐԻ ԳԵՆԵՐԱՑՄԱՆ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԿԱՐԲՈՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՄԱՆ
ԺԱՄԱՆԱԿ**

Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Դ. Ս. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ Լ Ե. Ն. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ալդեհիդների C-ալկիլումը ալիֆատիկ ալդեհիդներով, կետոններով, ալդեհիդացետոնով և մալոնաթթվական էսթերով, ծուլց է տրված, որ այս ռեակցիաներում որպես կատալիզատոր հաջողությամբ կարելի է կիրառել կալիումի կարբոնատը:

**POTASSIUM CARBONATE AS A CATALYST GENERATING
ENOLATE ANIONS IN ALKYLATION REACTIONS
OF CARBONYL COMPOUNDS**

N. M. MORLIAN, D. S. KHACHATRIAN and Sh. O. BADANIAN

C-Alkylation of aldehydes with aliphatic aldehydes, ketones, acetylacetone and malonates has been investigated and it has been shown that potassium carbonate may be used successfully as a convenient catalyst in such reactions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. Хаузе, Усп. хим., 38, 1874 (1969).
2. A. T. Nielsen, W. J. Houlihan, Org. Reaction, 16, 2 (1968).
3. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 874 (1978).
4. Н. М. Морлян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 866 (1978).
5. L. P. Kyrides, J. Am. Chem. Soc., 55, 3431 (1933).
6. G. F. Hennon, R. B. Davis, D. E. Maloney, J. Am. Chem. Soc., 71, 2813 (1949).
7. Erlgard, Eluchaire, Ann. Chlm., 9, 11 (1928).
8. E. N. Eccott, R. P. Linstead, J. Am. Chem. Soc., 1930, 914.
9. E. R. Alexander, G. R. Cerlor, J. Am. Chem. Soc., 73, 2721 (1951).
10. M. B. Green, W. J. Hickinbottom, J. Chem. Soc., 1957, 3262.
11. Н. И. Шуйкин, Н. Ф. Белский, ДАН СССР, 137, 622 (1961).
12. E. Knoevenagel, R. Brunswig, Ber., 35, 2179 (1902).
13. E. B. Stanley, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1931, 740.
14. J. Vogel, J. Chem. Soc., 1928, 2010.
15. M. E. McEntee, A. R. Pinder, J. Chem. Soc., 1957, 4419.

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXVI. ПЕРВИЧНЫЕ И ВТОРИЧНЫЕ АЛЛИЛПРОПАРГИЛЬНЫЕ КАРБИНОЛЫ В РЕАКЦИЯХ ПРОТОТРОПНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1980

Первичные и вторичные аллилпропаргильные карбинолы в реакциях основно-катализируемой прототропной изомеризации превращаются в винилалленил- или пропенилацетиленовые карбинолы.

Библ. ссылок 7.

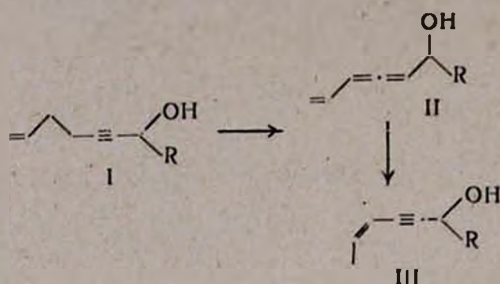
Со времени открытия Фаворским явления прототропной изомеризации в ацетилене [1] область применения этой реакции необычно расширилась. Она была распространена на функционально замещенные ацетилены, и мягкие условия этих реакций явились причиной препаративности этого метода. Возможность прототропии была показана в сопряженных единах, ди- и триацетилене.

Прототропная изомеризация в аллилацетилене позволила Бертрану с сотр. [2—4] разработать доступный метод получения сопряженных еналеновых углеводородов, на базе которых были синтезированы малодоступные ароматические и метиленициклогексеновые соединения, сопряженные циклопентеноны, метиленициклобутановые производные, алленовые спирты, эпоксы и т. д.

Ранее нами было показано, что изомеризация третичного диметилаллилацетиленового карбинола в зависимости от условий ее проведения приводит либо к винилалленил-, либо к пропенилэтинилкарбинолам [5]. В настоящей работе изучена прототропная изомеризация первичных и вторичных аллилацетиленовых карбинолов.

Оказалось, что прототропная изомеризация под действием основных агентов в названных системах протекает аналогично третичным аллилацетиленовым спиртам и приводит к винилалленил- или пропенилэтинилкарбинолам. Так, при нагревании как первичного, так и вторичного аллилацетиленовых карбинолов в присутствии трет. бутилата калия при 45—50° в течение 5 час. посредством многоступенчатой прототропии получается пропенилацетиленовый спирт. Следует отметить, что изомеризация первичного и вторичного аллилацетиленового карбинола проте-

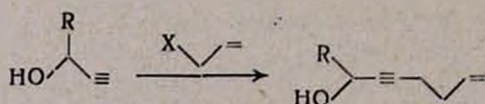
кает стереоселективно и приводит к *цис*-пропенилацетиленовому карбинолу III ($R=H$): Константа спин-спинового расщепления винильных винциальных протонов составляет 10,4 Гц.



Пропенилацетиленовый карбинол III ($R=C_3H_7$) является также продуктом изомеризации соответствующего винилалленового спирта II ($R=C_3H_7$) в присутствии трет.бутилата калия. В этом случае он образуется в смеси с незначительным количеством алленового карбинола.

Винилалленовые спирты легко получают при перегонке аллилацетиленовых карбинолов в присутствии порошкообразного едкого кали. Причем в случае первичного карбинола I ($R=H$) получается производное чистого винилаллена, в то время как в случае вторичного карбинола процесс протекает не до конца. Соотношение I к II составляет 1:2 (по ГЖХ).

Исходные карбинолы синтезированы алкилированием соответствующих ацетиленовых спиртов по аналогии с алкилированием алленовых карбинолов [6].



Строение всех синтезированных соединений подтверждено данными ИК, ПМР и УФ спектров, чистота контролировалась методом ГЖХ.

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer» В-12 с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта служил ТМС. ИК спектры снимались на приборе UR-20, УФ спектры—на «Specord» в этаноле. ГЖХ проводилась на приборе «Хром-4», колонка стальная 1,2 м×3 мм, наполнитель 15% карбовакс 20 М на хезасорбе АW (0,20—0,36 мм). Газ-носитель—гелий (40 мл/мин).

5-Гексен-2-ин-1-ол. В условиях интенсивного перемешивания при 15—20° смесь 40 мл ДМФА, 50 г (0,5 моля) триэтиламина и 71,7 г (0,5 моля) $CuBr$ продувают азотом. Через 25—30 мин. прикапывают 28 г (0,5 моля) пропаргильного спирта. Температуру поддерживают в указанных пределах. Через час добавляют 60,45 г (0,5 моля) бромисто-

го аллила. Реакционную смесь нагревают при 45—50° 2 часа, после чего обрабатывают насыщенным раствором NaCN.

Образовавшуюся массу отфильтровывают, фильтрат экстрагируют эфиром, эфирный слой промывают разбавленной соляной кислотой, высушивают над $MgSO_4$. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 17,2 г (35,8%) 5-гексен-2-ин-1-ола с т. кип. 71—72°/11 мм, n_D^{20} 1,4800. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} = 3440—3280 (ОН), 3090, 3070, 3020 ($CH=CH_2$), 2245, 2230 ($C\equiv C$), 1640 ($C=C$), δ_{max} = 995, 920 ($CH=CH_2$).

ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,88 т. д. д. ($=CH$), 5,36 т. д. д. ($=C<\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$)

5,14 т. д. д. ($=C<\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$), 4,26 т. ($\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}>\begin{smallmatrix} OH \\ | \\ C \end{smallmatrix}$), 4,15 (ОН) широкий, 3,04 м (CH_2). УФ спектр (этанол), $m\mu$: λ_{max} = 216 (ϵ = 2800).

1-Нонен-4-ин-6-ол. Аналогично из 44,10 г (0,45 моля) 1-гексин-3-ола получают 42,5 г (68,4%) 1-нонен-4-ин-6-ола с т. кип. 95—97°/12 мм, n_D^{20} 1,4670, d_4^{20} 0,9008. Найдено %: С 79,00; Н 10,79. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} = 3440—3330 (ОН), 3090, 3070, 3020 ($CH=CH_2$), 2265, 2240 ($C\equiv C$), 1640 ($C=C$), δ_{max} = 990, 950, 920.

($CH=CH_2$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,81 м ($CH=$), 5,32 м ($=C<\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$).

5,09 м ($=C<\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$), 4,34 уш. ($\begin{smallmatrix} OH \\ | \\ CH \end{smallmatrix}$), 3,00 уш. (CH_2 и ОН), 1,57 уш. ($CH_2CH_2CH_2$), 0,95 т (CH_3). УФ спектр (этанол), $m\mu$: λ_{max} = 230 (ϵ = 400); 203 (ϵ = 500).

2-Метил-7-октен-4-ин-3-ол. Из 46,06 г (0,47 моля) 2-метил-4-гептин-3-ола получают 26 г (40%) 2-метил-7-октен-4-ин-3-ола с т. кип. 83—84°/11 мм, n_D^{20} 1,4755, d_4^{20} 0,8985. Найдено %: С 78,25; Н 10,29. $C_9H_{14}O$. Вычислено %: С 78,26; Н 10,14. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} = 3440—3330 (ОН), 3090, 3060, 3020 ($CH=CH_2$), 2270, 2250 ($C\equiv C$), 1640 ($C=C$), δ_{max} = 990, 960, 920 ($CH=CH_2$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,88 м

($CH=$), 5,31 м ($=C<\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$), 5,10 м ($=C<\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$), 4,14 т. д. ($\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}>\begin{smallmatrix} OH \\ | \\ CHCH \end{smallmatrix}$), 2,99 м (CH_2), 1,75 д. кв. кв. ($\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}>\begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix}$), 1,30 с (ОН), 0,97 д. д. ($\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}>CH$). УФ спектр (этанол), $m\mu$: λ_{max} = 208 (ϵ = 2400), 275 (ϵ = 9300).

2,3,5-Гексатриен-1-ол. 3,36 г (0,035 моля) 5-гексен-2-ин-1-ола перегоняют на водяной бане в присутствии каталитических количеств порошко-

образного едкого кали, выделяют 2,4 г (71,4%) 2,3,5-гексатриен-1-ола с т. кип. 65—66°/11 мм, n_D^{20} 1,5120, d_4^{20} 0,9159. Найдено %: С 76,01; Н 8,06. C_6H_8O . Вычислено %: С 75,00; Н 8,33. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} = 3440—3270 (ОН), 3095, 3030 ($CH=CH_2$), 1955 ($C=C=C$), 1610 ($C=C$ сопряж.), δ_{max} = 990, 910 ($CH=CH_2$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: ОН

4,95—6,60 м ($H_2C=CH-CH=C=CH$), 4,00—4,50 м (H_2C). УФ спектр (этанол), λ_{max} = 216 (ϵ = 24000).

1,3,4-Нонатриен-6-ол. 4,77 г (0,35 моля) 1-нонен-4-ин-6-ола перегоняют на водяной бане в присутствии каталитических количеств порошкообразного едкого кали. Получают 3 г (62,9%) смеси 1,3,4-нонатриен-6-ола и исходного карбинола (в соотношении 2:1 по ГЖХ), перегнавшейся при 68—69°/2 мм. Выход 1,3,4-нонатриен-6-ола составляет 41,29%. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} = 3440—3330 (ОН), 3100, 3035 ($CH=CH_2$), 2265, 2240 ($C\equiv C$), 1960 ($C=C=C$), 1640 ($C=C$ сопряж.), 1610 ($C=C$ сопряж.), δ_{max} = 995, 980, 955, 925, 905 ($CH=CH_2$).

4-Гексен-2-ин-1-ол. К трет. бутилату калия, полученному из 10 г трет. бутилового спирта и 2,42 г (0,06 моля) калия, прикапывают 6 г (0,062 моля) 5-гексен-2-ин-1-ола. Смесь при перемешивании нагревают 5 час. при 50°, гидролизуют водой, экстрагируют эфиром. После удаления эфира перегоняют в вакууме. Получают 3,1 г (51,6%) 4-гексен-2-ин-1-ола с т. кип. 74—75°/11 мм, n_D^{20} 1,5000, d_4^{20} 0,9578. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} = 3440—3270 (ОН), 3040 ($=CH$), 2295, 2210 ($C\equiv C$), 1625 ($C=C$ сопряж.), δ_{max} = 725 ($=CH-цис$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,97 д. квд $H_B H_A$
($C=\overline{C}CH_3$, $J_{H_A H_B}$ = 10,6 Гц), 5,58 д. квд ($\overline{C}=CCH_3$, $J_{H_B H_A}$ = 10,6 Гц),

ОН
4,41 т. д. (H_2C), 4,14 (ОН) широкий, 1,92 д. д. ($CH_2CH=CH$). УФ спектр (этанол), λ_{max} = 248 (ϵ = 2400).

2-Нонен-4-ин-6-ол. а) К трет.бутилату калия, полученному из 10 г трет.бутилового спирта и 1,56 г (0,04 моля) калия, прикапывают 5,52 г (0,04 моля) 1-нонен-4-ин-6-ола. Получают 3,6 г (65,2%) 2-нонен-4-ин-6-ола с т. кип. 93—94°/11 мм, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 0,8910. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{max} = 3440—3280 (ОН), 3035 ($=CH$), 2220, 2235 ($C\equiv C$), 1615 ($C=C$ сопряж.), δ_{max} = 725 ($=CH-цис$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,92 ($CH_B = CH_A CH_3$), 5,48 ($CH_B = CH_A CH_3$, $J_{H_A H_B}$ = 11,3, $J_{H_A CH_3}$ = 1,6, $J_{H_B CH_3}$ = 6,7 Гц), 4,49 т ($CH_2CH_2CH_2CH$), 3,26 (ОН) шир. 1,87 д. д. ($CH_2CH=CH$), 1,61 (CH_2CH_2) шир., 0,97 (CH_3). УФ спектр (этанол), λ_{max} = 225 (ϵ = 46000).

б) К трет. бутилату калия, полученному из 10 г трет.бутилового спирта и 0,0752 г (0,0188 моля) калия, прикапывают 2,59 г (0,0188 моля) смеси 1-нонен-4-ин-6-ола и 1,3,4-нонатриен-6-ола. Условия опыта и обработка аналогичны предыдущим. Получают 1,8 г (69,49%) 2-нонен-4-ин-6-ола с т. кип. 93—94°/11 мм, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 0,8910.

ՉՀԱԳԵՑԱՆՄԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

„XVI. ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ՆՎ ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱԼԻԳՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԿԱՐԻՆՈԼՆԵՐԻ
ԳՐՈՏՈՏՐՈՊ ԻՋՈՄԵՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Գ. Ռ. ՄԵԼԻԹԱՐՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Շ. Շ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Հիմքով կատալիզված պրոտոտրոպ իզոմերման ռեակցիաների պայման-
ներում առաջնային և երկրորդային ալիլպրոպարգիլային կարբինոլները փո-
խարկվում են վինիլալենիլ- կամ պրոպենիլացետիլենային կարբինոլների:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXVI. PROTOTROPIC ISOMERIZATION REACTIONS OF PRIMARY AND SECONDARY ALLYLPROPARGYLIC CARBINOLS

G. R. MKHITARIAN, P. S. KINOYAN and Sh. O. BADANIAN

Primary and secondary allylpropargylic carbinols have been found
to be converted into vinylallenyl or propynylacetylenic carbinols under
prototropic isomerization reaction conditions catalyzed with bases.

Л И Т Е Р А Т У Р А

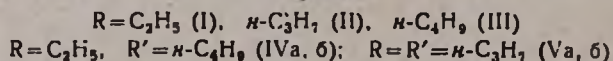
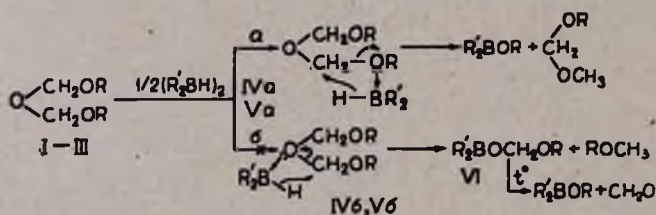
1. А. Е. Фаворский, ЖРХО, 18, 319 (18886).
2. M. Bertrand, M. Delepine, Compt. rend., 247, 824 (1958).
3. I. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. Soc. chim. France, 1971, 947.
4. M. Bertrand, V. Pasternak, I. C. Traynard, J. Le Cras, A. Guillemonat, Ann. Fac
Sci. Marseille, 35, 105 (1964).
5. Փ. Շ. Կինոյան, Գ. Ք. Մխիտարյան, Շ. Օ. Բադանյան, Արմ. քիմ. ժ., 28, 29 (1975).
6. C. S. L. Baker, P. D. Landor, S. R. Landor, Chem. Soc., 1965, 4659.
7. Англ. пат. № 775723, 1957; С. А., 51, 16511 (1957).

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XII 1979

Библ. ссылок 8.

В настоящей работе приведены результаты взаимодействия алкил-(алкоксиметил)формалей (I—III) с тетра-*n*-алкилдиборанами и хлор-(ди-*n*-алкил)боранами. Нетрудно заметить, что имеются две возможности комплексования последних и два пути распада комплекса.

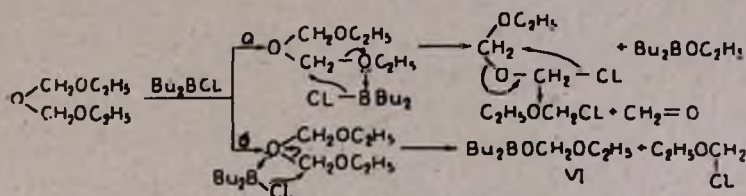


744

том, что реакция идет по схеме (а) с комплексованием у кислорода этокси- сильной группы.

Аналогичные результаты были получены при взаимодействии про- пил(пропоксиметил)формалья (II) с тетра-*n*-пропилдибораном.

Изучено также взаимодействие алкил(алкоксиметил)формалей с хлордиалкилборанами. Реакция I с хлор(ди-*n*-бутил)бораном с самора- зогреванием протекает уже при комнатной температуре, приводя к обра- зованию этокси(ди-*n*-бутил)борана, этилхлорметилового эфира и этил- (ди-*n*-бутилборил)формалья с выходами 54, 78 и 24%, соответственно. Строение последнего установлено образованием 2,4-динитрофенилгидра- зона формальдегида со спиртовым раствором 2,4-динитрофенилгидра- зина и этокси(ди-*n*-бутил)борана с формальдегидом при нагревании при 125°. Образование перечисленных продуктов теоретически можно пред- ставить теми же схемами (а) и (б), предложенными в случае тетра-*n*- алкилдиборанов.



Против исключительного протекания реакции по одной из приведен- ных схем свидетельствует наличие этил(ди-*n*-бутилборил)формалья (VI), могущего образоваться лишь по пути (б), резкое несоответствие выхо- дов продукта VI (24%) и α -хлорэфира (78%), а также наличие этокси- (ди-*n*-бутил)борана, образующегося лишь по пути (а)*.

Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии I с хлор- (ди-*n*-пропил)- и III с хлор(ди-*n*-бутил)боранами.

Экспериментальная часть

Взаимодействие этил(этоксиметил)формалья с тетра-*n*-бутилдибора- ном. Смесь 9,4 г (0,07 моля) I и 8,8 г (0,035 моля) тетра-*n*-бутилдиборана нагревалась 30 час. при 130° в колбе, снабженной термометром, газовод- ной трубкой и обратным холодильником, соединенным последовательно с ловушкой, содержащей сернокислый раствор 2,4-динитрофенилгидрази- на (2,4-ДНФГ), и змеевиковым приемником, охлаждаемым до -70° . В течение опыта в реакционную смесь пропускался аргон для удаления могущего образоваться формальдегида. Образования 2,4-ДНФГ не на- блюдалось. После окончания нагревания определением активного во- дорода в реакционной смеси найдено 77,7% тетра-*n*-бутилдиборана. Пе- регонкой получено 2 г (16,8%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. 105— 108°/60 мм, n_D^{20} 1,4130 [3]. В змеевиковом приемнике собралось 0,8 г (12,6%) метилэтилформалья с т. кип. 60—61°/650 мм, n_D^{20} 1,3660 [4].

* Образование этокси(ди-*n*-бутил)борана из VI исключается из-за устойчивости последнего при перегонке.

Обратно получено 7,6 г (80,8%) исходного формаль и 6,2 г (70,4%) тетра-*n*-бутилдиборана.

*Взаимодействие пропил(пропоксиметил)формаль (II) с тетра-*n*-пропилдибораном.* Аналогично I из 5,9 г (0,03 моля) тетра-*n* пропилдиборана и 9,7 г (0,06 моля) II перегонкой в вакууме в присутствии охлаждаемого до -70° змеевикового приемника получено 1,6 г (16,6%) пропоксиди-*n*-пропилборана с т. кип. $55-56^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4050. В змеевиковом приемнике собрано 0,7 г (11,8%) метилпропилформаль с т. кип. $90-92^{\circ}/650$ мм, n_D^{20} 1,3800 [4].

Определением активного водорода найдено 83% тетра-*n*-пропилдиборана. Из-за близости температур кипения последнего и II остаток подвергнут метанолизу. Перегонкой получено 5,7 г (75%) метокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. $43-45^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4040 [5], и 8,1 г (83%) II с т. кип. $68-70^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4010.

*Взаимодействие этил(этоксиметил)формаль (I) с хлор(ди-*n*-бутил)бораном.* К 6,1 г (0,038 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана прибавлено 5,2 г (0,038 моля) I с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше $30-35^{\circ}$. Перегонкой в вакууме в присутствии охлаждаемого до -70° змеевикового приемника получено 3,5 г (54,2%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. $40-41^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4140, и 1,8 г (24,7%) этил(ди-*n*-бутилборил)формаль с т. кип. $65-69^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4170. Найдено %: C 66,22; H 12,50; B 5,21. $C_{11}H_{25}BO_2$. Вычислено %: C 66,00; H 12,50; B 5,5. Обратно выделено 0,8 г (15,3%) I. В змеевиковом приемнике собралось 3 г вещества, перегонкой которого выделено 2,8 г (77,6%) этилхлорметилового эфира с т. кип. $72-74^{\circ}/650$ мм, n_D^{20} 1,4010 [6].

*Термический распад этил(ди-*n*-бутилборил)формаль.* 1,8 г этил(ди-*n*-бутилборил)формаль, помещенного в колбу с обратным холодильником, присоединенным к сосуду Тищенко со спиртово-серноокислым раствором 2,4-ДНФГ, в токе аргона нагревалось при 125° 3 часа. Из содержимого сосуда Тищенко был выделен гидразон формальдегида (образование наблюдается уже после 1 часа нагревания) с т. пл. 154° , не давший депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой выделено 1,3 г (84,4%) этокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. $66-70^{\circ}/10$ мм, n_D^{20} 1,4130.

*Взаимодействие I с хлор(ди-*n*-пропил)бораном.* Из 5,7 г (0,0432 моля) хлор(ди-*n*-пропил)борана и 5,8 г (0,0432 моля) I получено 3,3 г (80,8%) этилхлорметилового эфира, 3,4 г (55%) этокси(ди-*n*-пропил)борана с т. кип. $43-45^{\circ}/11$ мм, n_D^{20} 1,4030 [7], и 1,6 г (21,5%) этил(ди-*n*-пропилборил)формаль с т. кип. $65-69^{\circ}/11$ мм, n_D^{20} 1,4090. Найдено %: C 62,55; H 12,35; B 6,20. $C_8H_{21}BO_2$. Вычислено %: C 62,79; H 12,21; B 6,39. Вернулось 0,8 г (13,8%) I.

*Взаимодействие бутилбутоксиметилформаль III с хлор(ди-*n*-бутил)бораном.* Из 7,3 г (0,0456 моля) хлор(ди-*n*-бутил)борана и 8,7 г (0,0456 моля) III получено 4,4 г (78,7%) бутилхлорметилового эфира с т. кип. $45-48^{\circ}/50$ мм, n_D^{20} 1,4175 [8], 5,4 г (55,8%) бутокси(ди-*n*-бутил)борана с т. кип. $48-50^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4115 [3], и 2 г (19,2%) бутил(ди-*n*-бутилборил)-

формалы с т. кип. $72-76^\circ/1 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4260. Найдено %: С 68,41; Н 12,80; В 4,65. $C_{13}H_{26}BO_2$. Вычислено %: С 68,42; Н 12,72; В 4,82. Вернулось 1,7 г (19,5%) III.

ԱԼԿԻԼ(ԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼ)ՖՈՐՄԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲՈՐՈՐԴԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԴԴԱՍԱՐԻԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐԻԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ ալկիլ(ալկօքսիմեթիլ)ֆորմալների փոխազդեցությունը տետրա-*n*-ալկիլդիբորանների հետ հանգեցնում է մեթիլալկիլֆորմալների, իսկ քլոր(դի-*n*-ալկիլ)բորանների հետ՝ ալկօքսի(դի-*n*-ալկիլ)բորանի, ալկիլբորմեթիլ էթերի և ալկիլ(դի-*n*-ալկիլբորիլ)ֆորմալի առաջացման:

THE INTERACTION OF ALKYL(ALKOXYMETHYL)FORMALS WITH BORON ORGANIC COMPOUNDS

G. B. BAGHDASSARIAN, L. Sh. HAYRIAN and M. H. INJIKIAN

It has been shown that the interaction of alkyl(alkoxymethyl)formals with tetra-*n*-alkyldiboranes leads to the formation of methylalkylformals, while with chloro(di-*n*-alkyl)boranes alkoxy(di-*n*-alkyl)boranes, alkylchloromethyl ethers and alkyl(di-*n*-alkylboryl)formals are obtained. The mechanisms of these reactions have been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

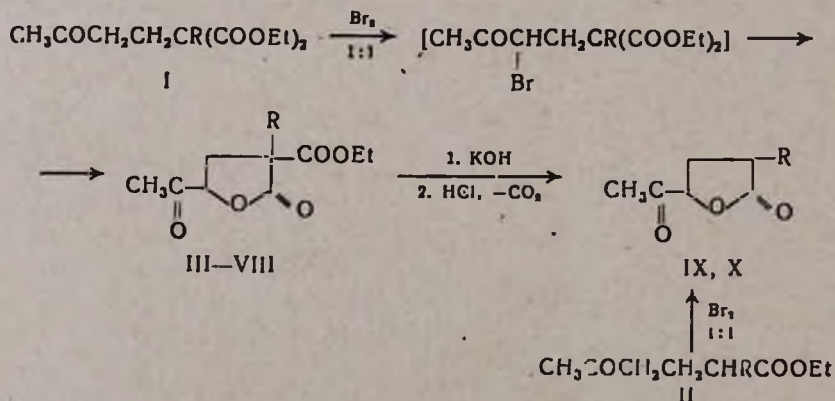
1. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 399 (1977).
2. Л. Ш. Айриян, Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 725 (1979).
3. Б. М. Михайлов, В. А. Вавер, Ю. Н. Бубнов, ДАН СССР, 126, 575 (1959).
4. М. Н. Palomaa, К. К. Kantola, Chem. Ber., 65, 1597 (1932).
5. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 172.
6. Б. Ф. Пишмамазова, Ш. Д. Гасанова, Азерб. хим. ж., 1960, 39.
7. H. J. Wetters, H. Noeth, Z. Anorg. Allgem. Chem., 330, 233 (1964).
8. О. С. Степанова, О. Н. Тищенко, А. Н. Дроздовская, Э. А. Кольницкая, Т. Д. Панчук, Е. А. Яценко, ЖВХО, 5, 598 (1963).

СИНТЕЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-АЦЕТИЛ- (БРОМАЦЕТИЛ)БУТАНОЛИДОВ-4

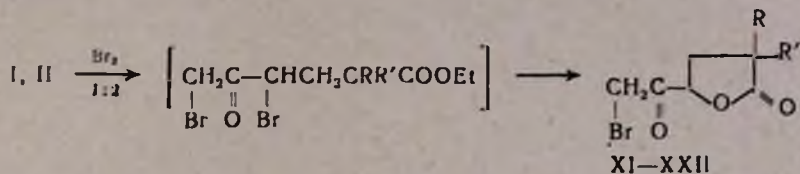
Поступило 24 V 1979

Табл. 3, библ. ссылок 7.

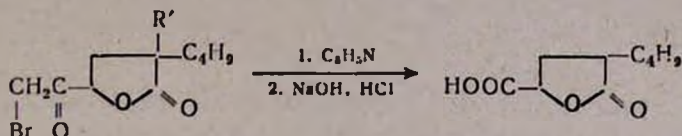
Исследования показали, что взаимодействие I с бромом при соотношении реагентов 1:1 в сухом четыреххлористом углероде протекает очень гладко и в результате с высокими выходами получают 2-алкил-2-карбоксы-4-ацетилбутанолиды-4 (III—VIII). Для доказательства их строения омылением последних спиртовым раствором едкого кали и последующим декарбоксилизацией получены известные 2-алкил-2-ацетилбутанолиды-4 (IX—X) [6], которые получают также из эфиров II.



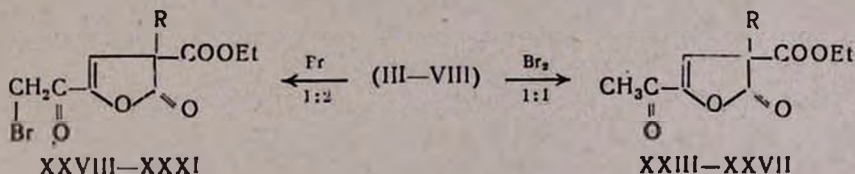
Установлено, что при взаимодействии брома с I и II при соотношении реагентов 1:2 и температуре 15—30° выделяются соответствующие промежуточные дибромкетозэфиры, которые в результате термической циклизации образуют 2-алкил-2-карбэтокс-4-бромацетилбутанолиды-4 (XI—XVII) и 2-алкил-4-бромацетилбутанолиды-4 (XVII—XXII), соответственно.



Строение последних доказано превращением в известные 4-карбоксибутанолиды [7].



Выяснилось, что при взаимодействии III—VIII с бромом при соотношении реагентов 1:1 и перегонке продукта получаются 2-алкил-2-карбэтокс-4-ацетил- $\Delta^{3,4}$ -бутенолиды-4 (XXIII—XXVII), а при соотношении 1:2—2-алкил-2-карбэтокс-4-бромацетил- $\Delta^{3,4}$ -бутенолиды-4 (XXVIII—XXXI).



Экспериментальная часть

В ИК спектрах лактонов III—XXII найдены четкие полосы поглощения, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1770—1780 (C=O лактон), (C=O слож. эфир), 1730—1740, 1240—1245 (COC), 1710—1720, (C=O кетон) и для XI—XXII—1730—1740, для бромацетиллактонов XXIII—XXXI—1660—1678 (C=O конъюгирован. кетон), 1650 (C=C), 1875 (C=O лактон).

Индивидуальность полученных соединений проверена методом ТСХ на окиси алюминия в системе спирт : бензол : гексан—1 : 2 : 9; проявление парами йода.

2-Алкил-2-карбэтокс-4-ацетилбутанолиды-4 (III—VIII). К 0,1 моля 5-алкил-5,5-дихлор-2-пентанона в 80 мл сухого CCl_4 при 10—15° медленно добавляют 16 г (0,1 моля) брома, растворенного в 20 мл CCl_4 . После обесцвечивания раствора и заметного прекращения выделения бромистого водорода под водоструйным насосом барботированием при комнатной температуре удаляют остатки бромистого водорода, затем отгоняют растворитель. Остаток нагревают на сплаве Вуда при 100—120°

15—20 мин. при 30—45 мм рт. ст., затем дважды перегоняют в вакууме (табл. 1).

Таблица ~

2-Алкил-2-карбэтоксн-4-ацетилбутанолиды-4 (III—VIII)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
						С	Н	С	Н
III	C ₂ H ₅	85	135—136,2	1,4565	1,1488	57,70	5,40	57,89	5,53
IV	C ₃ H ₇	82	136—137,1	1,4560	1,1235	59,30	7,20	59,50	7,43
V	C ₄ H ₉	90	140—141,1	1,4570	1,0987	60,65	7,58	60,93	7,81
VI	изо-C ₄ H ₉	91	137—138,1	1,4570	1,1017	60,70	7,58	60,93	7,81
VII	C ₅ H ₁₁	93	144—145,1	1,4585	1,0866	62,00	8,00	62,22	8,14
VIII	изо-C ₅ H ₁₁	89	143—144,2	1,4590	1,0886	62,03	7,97	62,22	8,14

2-Бутил-4-ацетилбутанолид-4 (IX). А. К 10 г (0,18 моля) едкого кали в 40 мл этилового спирта при охлаждении добавляют 20,8 г (0,08 моля) 2-бутил-2-карбэтоксн-4-ацетилбутанолида-4, растворенного в 80 мл спирта. Реакционную смесь перемешивают 5—6 час. при комнатной температуре и отгоняют спирт. Остаток растворяют в воде, подкисляют соляной кислотой (1 : 1) и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя, декарбоксилирования и вакуум-перегонки получают 11,6 г (80%) продукта с т. кип. 116—117°/2 мм, n_D^{20} 1,4580 [6].

Б. Получен аналогично III—VIII из 21,4 г (0,1 моля) 5-бутил-5-карбэтоксипентанона-2 взаимодействием с 16 г (0,1 моля) брома в 150 мл сухого CCl₄. Выход 11,1 г (60%), т. кип. 112—113°/1 мм, n_D^{20} 1,4585 [6].

Аналогично методу А получен также 2-изоамил-4-ацетилбутанолид-4 (X). Выход 75%, т. кип. 115—117°/2 мм, n_D^{20} 1,4580 [6].

2-Алкил-2-карбэтоксн-4-бромацетилбутанолиды-4 (XI—XVI) и 2-алкил-4-бромацетилбутанолиды-4 (XVII—XXII). К смеси 0,2 моля 5-алкил-5,5-дикарбэтоксипентанона-2 или 5-алкил-5-карбэтоксипентанона-2 в 250—300 мл сухого CCl₄ при интенсивном перемешивании при 15—20° прибавляют 64 г (0,4 моля) сухого брома, растворенного в 80 мл CCl₄. После прибавления половины брома реакция замедляется, оставшееся количество брома прибавляют при 20—30°. Дальнейший ход аналогичен предыдущему бромированию (табл. 2).

2-Алкил-2-карбэтоксн-4-ацетил- $\Delta^{3,4}$ -бутенолиды-4 (XXIII—XXVII) получены аналогично предыдущему из 0,1 моля 2-алкил-2-карбэтоксн-4-ацетилбутанолида-4 в 150 мл сухого CCl₄ и 16 г (0,1 моля) брома, растворенного в 20 мл CCl₄ (табл. 3).

2-Алкил-2-карбэтоксн-4-бромацетил- $\Delta^{3,4}$ -бутенолиды-4 (XXVIII—XXXI) Получены взаимодействием 0,1 моля 2-алкил-2-карбэтоксн-4-ацетилбутанолида-4 и 32 г (0,2 моля) брома в 300 мл сухого CCl₄ при 15—25° (табл. 3).

Таблица 2

2-Алкил-2-карбэтоксн-4-бромацетилбутанолнды-4 (XI—XVI) и 2-алкил-4-бромацетилбутанолнды-1 (XVII—XXII)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Найденно, %			Вычислено, %			R_f
						C	H	Br	C	H	Br	
XI	C_2H_5	62	149—150/1	1,4890	1,4337	42,70	4,55	26,15	43,00	4,88	26,00	0,53
XII	C_3H_7	65	154—155/1	1,4880	1,3949	44,60	5,10	25,18	44,85	5,30	24,90	0,56
XIII	C_4H_9	58	158—160/1	1,4875	1,3582	46,40	5,50	24,07	45,56	5,67	23,88	0,55
XIV	<i>нзо</i> - C_4H_9	64	159—160/2	1,4870	1,3560	46,30	5,45	23,95	46,56	5,67	23,88	0,55
XV	C_5H_{11}	68	167—168/2	1,4860	1,3257	48,00	5,75	23,15	48,13	6,00	22,92	0,50
XVI	<i>нзо</i> - C_5H_{11}	66	163—164/2	1,4864	1,3263	47,90	5,70	23,10	48,13	6,00	22,92	0,46
XVII	C_2H_5	48	120—121,1	1,4800	1,4449	40,60	4,50	33,80	40,85	4,68	34,04	0,36
XVIII	C_3H_7	45	124—125/1	1,4790	1,3899	43,10	5,00	31,90	43,37	5,22	32,12	0,36
XIX	C_4H_9	49	135—136/2	1,4790	1,3449	45,45	5,55	30,20	45,62	5,70	30,41	0,38
XX	<i>нзо</i> - C_4H_9	46	128—129/2	1,4785	1,3425	45,40	5,50	30,20	45,62	5,70	30,41	0,39
XXI	C_5H_{11}	52	133—134/1	1,4770	1,3044	47,40	6,00	28,50	47,65	6,13	28,88	0,40
XXII	<i>нзо</i> - C_5H_{11}	50	129—130/1	1,4765	1,3022	47,45	5,95	28,60	47,65	6,13	28,88	0,40

Таблица 3

2-Алкил-2-карбэтоксн-4-ацетил-Δ^{3,4}-бутенолиды-4 (XXIII—XXVII)
и 2-алкил-2-карбэтоксн-4-бромацетил-Δ^{3,4}-бутенолиды-4 (XXVIII—XXXI)

Соедине- ние	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найденно, %			Вычислено, %			R _f
						C	H	Br	C	H	Br	
XXIII	C ₂ H ₅	45	122—123/2	1,4690	1,1768	58,25	6,00		58,40	6,19		
XXIV	C ₃ H ₇	53	123—124/1	1,4700	1,1536	59,80	6,40		60,00	6,66		
XXV	C ₄ H ₉	54	128—129/1	1,4710	1,1355	61,23	6,95		61,40	7,08		
XXVI	C ₅ H ₁₁	58	132—133/1	1,4725	1,1324	62,50	7,25		62,69	7,46		
XXVII	изо-C ₅ H ₁₁	60	127—128/1	1,4730	1,1339	62,55	7,30		62,69	7,46		
XXVIII	C ₂ H ₅	82	153—154/1	1,4990	1,4633	43,00	4,08	26,05	43,27	4,26	26,22	0,60
XXIX	C ₄ H ₉	88	161—162/1	1,4980	1,3874	46,70	5,00	23,80	46,84	5,10	24,02	0,54
XXX	C ₅ H ₁₁	90	165—166/1	1,4972	1,3543	48,15	5,25	22,83	48,40	5,47	23,05	0,56
XXXI	изо-C ₅ H ₁₁	86	164—166/2	1,4965	1,3517	48,18	5,20	22,80	48,40	5,47	23,05	0,52

2-Бутил-4-карбоксибутанолид-4. К 15,1 г (0,045 моля) 2-бутил-2-карбэтокси-4-бромацетилбутанолида-4 при охлаждении водой добавляют 7,1 г (0,09 моля) сухого пиридина в 5 мл абс. толуола. Смесь оставляют при комнатной температуре в течение 24 час. К образовавшейся твердой массе приливают 9 г (0,225 моля) едкого натра в виде 20—25% раствора и нагревают на водяной бане 4—5 час. Охлаждают, подкисляют соляной кислотой до pH 1—2 и несколько раз экстрагируют эфиром. Экстракты промывают водным раствором поваренной соли и высушивают над б/в сульфатом магния. После отгонки растворителя и декарбоксилирования остаток перегоняют в вакууме при 170°/1,5 мм. Выход 5,5 г (65%), т. пл. 108° (бензол) [7].

Этот же лактон получен аналогичным образом из 2-бутил-4-бром-ацетилбутанолида-4 с выходом 60%, т. пл. 108°. Смешанная проба с заведомым образцом не дает депрессии температуры плавления.

2-ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ-4-ԱՑԵՏԻԼ(ԲՐՈՄԱՑԵՏԻԼ)-4-ԲՈՒՏԱՆՈԼԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Օ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Մ. Գ. ԶԱԼԻՆՅԱՆ

5-Ալկիլ-5,5-դիկարբէթօքսի-2-պենտանոնները (I) և 5-արկիլ-5-կարբէթօքսի-2-պենտանոնները (II) տետրաքլորածխածնի միջավայրում էկվիվալենտ քանակի բրոմով բրոմացման և արդյունքի ցիկլմամբ ստացված են համապատասխանաբար 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-4-ացետիլ-4-բուտանոլիդներ (III—VIII) և 2-ալկիլ-4-ացետիլ-4-բուտանոլիդներ (IX—X):

Բուտանոլիդներ III—VIII-ը բրոմացման (1:1) և վակուում թորման ենթարկելիս փոխարկվում են 2-տեղակալված-2-կարբէթօքսի-4-ացետիլ- $\Delta^{3,4}$ -բուտենոլիդներ-4-ի:

Պենտանոններ I և II-ը, ինչպես նաև III—VIII-ը 1:2 հարաբերությամբ բրոմացման և արդյունքի ցիկլմամբ ու վակուում-թորմամբ վեր են ածվում համապատասխանաբար 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-4-բրոմացետիլ-4-բուտանոլիդների (XVII—XXII) և 2-ալկիլ-2-կարբէթօքսի-4-բրոմացետիլ- $\Delta^{3,4}$ -բուտենոլիդներ-4 (XXVIII—XXXI):

SYNTHESIS OF 2-SUBSTITUTED-4-ACETYL-(BROMACETYL)-4-BUTANOLIDES

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

2-Alkyl-2-carbethoxy-4-acetyl-4-butanolides (III—VIII) and 2-alkyl-4-acetyl-4-butanolides (IX—X) have been obtained by the bromination of 5-alkyl-5,5-dicarbethoxy-2-pentanones (I) and 5-alkyl-5-carbethoxy-2-pentanones (II) with an equimolecular amount of bromide in tetrachloromethane and with subsequent cyclization. Butanolides (III—VIII) are

transformed into 2-alkyl-2-carbethoxy-4-acetyl- $\Delta^{3,4}$ -4-butanolides (XXIII—XXVIII) when brominated in a ratio of 1 : 1 and subjected to fractionation.

2-Alkyl-2-carbethoxy-4-bromoacetyl-4-butanolides (XI—XVI), 2-alkyl-4-bromoacetyl-4-butanolides (XVII—XXII), and 2-alkyl-2-carbethoxy-4-bromoacetyl- $\Delta^{3,4}$ -4-butanolides (XXVII—XXXI) have been obtained by the bromination of I, II, and (III—VIII) in a ratio of 1 : 2 in tetrachloromethane, and with subsequent cyclization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. А. Казарян, М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 8, 177 (1972).
2. Ш. А. Казарян, К. К. Лулукян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 777 (1972).
3. О. А. Саркисян, А. П. Степанян, В. С. Арутюнян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 5, 1648 (1969).
4. М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 121 (1965).
5. М. Г. Залинян, Э. А. Арутюнян, Р. О. Торчян, О. А. Саркисян, М. Т. Дангян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 600 (1965).
6. М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, Науч. тр. ЕГУ, 53, 15 (1956).
7. М. Т. Дангян, Г. М. Шахназарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 353 (1959); ЖОХ, 31, 1643 (1961).

ДЕЙСТВИЕ ХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ, СОЛЯНОЙ И УГОЛЬНОЙ КИСЛОТ НА СОЛИ ЦИАНАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 12 XII 1979

Изучено действие хлорангидридов кислот, соляной и угольной кислот на водные растворы солей цианамино-*симм*-триазинов.

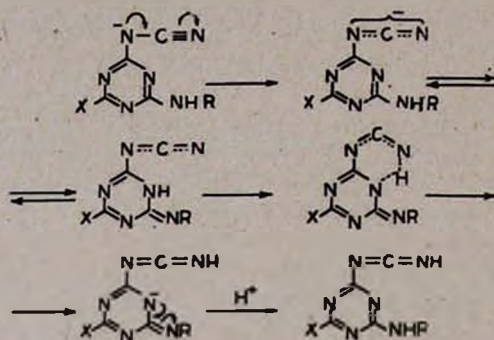
Показано, что при этом образуются или смесь цианамино- и карбодимидных производных, или только карбодимидопроизводные.

Табл. 1, библиограф. ссылок 3.

Ранее было изучено алкилирование N-калийцианамино-*симм*-триазинов [1]. Полученные при этом N-алкилцианамино-*симм*-триазины, в отличие от незамещенных производных, обладают высокой гербицидной активностью [2]. Замена атома водорода аминогруппы производных-*симм*-триазина на ацильный радикал зачастую приводит к усилению избирательности действия гербицидных препаратов [3]. С целью синтеза N-ацил-N-цианамино-*симм*-триазинов изучено взаимодействие хлорангидридов кислот с N-калийцианамино-*симм*-триаминами. Вопреки нашим ожиданиям, сухие соли с хлорангидридами не реагируют, а в присутствии небольших количеств воды, вместо ожидаемых N-ацилпроизводных, образуются высокоплавкие соединения, по своему составу соответствующие исходным цианамино-*симм*-триаминам. Однако указанные соединения плавятся при температуре на 10—12° выше, чем соответствующие цианамино-*симм*-триазины. В ИК спектрах этих соединений, кроме полос поглощения $\text{NC}\equiv\text{N}$ -группы (2190 см^{-1}), имеются поглощения, характерные для $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -группы (2156 см^{-1}). На основании приведенных данных можно заключить, что образующиеся соединения представляют собой смесь изомерных цианамино- и карбодимидных производных. Таким образом, в указанных условиях хлорангидрид кислоты выступает в качестве не ацилирующего агента, а донора соляной кислоты. Аналогичные результаты были получены при подкислении водных растворов N-калийцианамино-*симм*-триазинов эквимолярным количеством соляной кислоты при низкой температуре.

Сходная картина имела место при пропускании углекислого газа через указанные растворы. Однако при этом некоторые цианамино-симм-триазины переходят в чистые карбодимидопроизводные. Любопытно отметить, что, если смесь изомерных продуктов заново растворить в щелочи и затем подкислить соляной кислотой при комнатной температуре до pH 4,5, то при этом выпадают только цианамино-симм-триазины. Следует отметить, что указанные превращения имеют место только в том случае, если исходный триазин содержит у экзациклического азота атом водорода.

На основании полученных результатов можно полагать, что переход солей цианамино-симм-триазинов в соответствующие карбодимиды протекает через таутомерную иминную форму амбидентного аниона путем его протонирования по схеме



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-10 в вазелиновом масле.

Взаимодействие солей цианамино-симм-триазинов с ацилхлоридами и соляной кислотой. К 0,7 г (0,01 моля 84,5%) едкого кали в 20 мл ацетона прибавляют 2,35 г (0,01 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина и перемешивают 1 час. Затем при охлаждении прибавляют 0,01 моля ацетил (бензоил) хлорида, перемешивают при комнатной температуре 3—4 часа, отфильтровывают. Получают 1,8—1,9 г вещества с т. пл. 258—263° (с разл.), представляющего собой смесь цианамино- и карбодимидопроизводного. Найдено %: N 41,30. C₁₀H₁₇N₇. Вычислено %: N 41,76. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1525, 1560, 1615 (C=N_{сопр.}), 3160 (NH), 2190 (NC≡N), 2155 (N=C=NH).

Аналогично получена смесь 2-цианамино-4-этиламино-6-изопропиламино-симм-триазина и его карбодимиды с т. пл. 255—60° (с разл.). Найдено %: N 44,10. C₉H₁₅N₇. Вычислено %: N 44,34.

2-Цианамино-4,6-бис-этиламино-симм-триазин со смесью карбодимидной формы. Т. пл. 260—265° (с разл.). Найдено %: N 44,75. C₈H₁₃N₇. Вычислено %: N 44,34.

Действие соляной кислоты на водные растворы солей цианамино-симм-триазинов. К раствору 4,7 г (0,01 моля 84,5%) едкого кали в 10 мл воды прибавляют 2,35 г (0,01 моля) 2-цианамино-4,6-бис-изопропиламино-симм-триазина, перемешивают до полного растворения. При охлаждении льдом по каплям прибавляют 1 г (0,1 моля) соляной кислоты. Перемешивают 0,5 часа, отфильтровывают. Получают 2,2—2,3 г вещества с т. пл. 258—263° (с разл.), представляющего смесь цианамино- и карбодиимидопроизводных.

Карбодиимидо-симм-триазины. Растворяют 0,01 моля 2-цианамино-4,6-замещенного симм-триазина в водном растворе едкого кали (0,7 г едкого кали в 10—15 мл воды). Через смесь пропускают углекислый газ до pH 8—8,5. Полученные кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе.

Выходы и некоторые константы полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

N-4,6-Замещенные-симм-триазины-2-N'-карбодиимиды

R	X	Т. разл., °C		Найдено, %	Вычислено, %	Выход, %
		цианамино-проп-водного	карбодиимидо-проп-водного	N	N	
изо-C ₃ H ₇	OCH ₃	173—174	216—218	39,93	40,38	72
трет-C ₄ H ₉	OCH ₃	96—98	194—196	37,32	37,83	70
изо-C ₃ H ₇	SCH ₃	166—167	204—206	38,00	37,50	80
втор-C ₄ H ₉	SCH ₃	169—170	115—117	35,67	35,29	79

Взаимодействие 2-цианамино-4,6-бис-диалкиламино-симм-триазинов с двуокисью углерода. Через раствор 0,01 моля калиевой соли 4,6-бис-алкилцианамино-симм-триазина в 10 мл воды пропускают углекислый газ до pH 8—8,5. Полученные кристаллы отфильтровывают, высушивают на воздухе. Получают исходные цианамино-симм-триазины.

**ԹԹՈՒՆՆՐԻ ՔՆՈՐԱՆՀԻԴՐԻԴՆՆՐԻ, ԱՂԱԹՔՎԻ ԵՎ ԱՄԽԱԹՔՎԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՑԻԱՆԱՄԻՆՍ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆՐԻ ԱՂԵՐԻ ՀԵՏ**

Վ. Վ. ԴՈՎԱԹՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱԶԱՏԻՅԱՆ Ե Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կալիումցիանամինա-սիմ-տրիազինների վրա քլոր-անհիդրիդով ներգործելիս կամ աղաթթվով զգույշ շեղոքացնելիս գոյանում է իզոմերային ցիանամինա- և կարբոդիմիդո-սիմ-տրիազինների խառնուրդ: Մինչդեռ ածխաթթվով մշակելիս որոշ ցիանամինա-սիմ-տրիազիններ փոխարկվում են մաքուր կարբոդիմիդոածանցյալների:

THE ACTION OF ACID CHLORIDES, HYDROCHLORIC AND CARBONIC ACIDS WITH CYANAMINO-S-TRIAZINE SALTS

V. V. DOVLATIAN, L. A. KHACHATRIAN and E. N. AMBARTSUMIAN

The interaction of acid chlorides, hydrochloric and carbonic acids with aqueous solutions of cyanamino-s-triazine salts has been studied.

It has been shown that as a result of this reaction a mixture of cyanamino and carbodlimidoderivatives, or only carbodlimidoderivatives are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Л. А. Хачатрян, Э. Н. Амбарцумян *Арм. хим. ж.*, 33, 311 (1980).
2. В. В. Довлатян, М. Я. Березовский Л. Д. Стонов, А. А. Агаджанян, В. И. Жарков, Л. А. Бакуменко, Н. М. Усачева, Авт. свид. СССР 503573 (1975), *Бюлл. изобр.* № 7 (1976).
3. Пат. ФРГ 1194198; С. А., 63, 9970 (1965).

УДК 542.91+632.938

2-ХЛОР(МЕТИЛТИО, МЕТОКСИ)-4-АЛКИЛ(ДИАЛКИЛ)-
 АМИНО-6-[2'-ИМИНО-5'-ТИОН-1',4'-ТИАЗОЛИЛ-1']АМИНО-
симм-ТРИАЗИНЫ И ИХ N-АЛКИЛПРОИЗВОДНЫЕ

В. В. ДОВЛАТЯН и Р. А. ГЕВОРКЯН

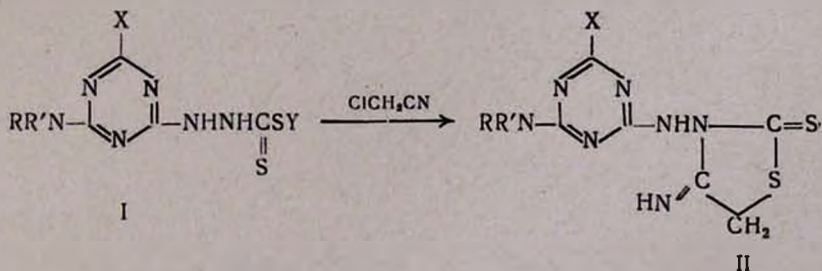
Армянской сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 19 XII 1979

Показано, что *симм*-триазинилдитиокарбазинаты калия или аммония с хлорацетонитрилом образуют 2-хлор(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1']амино-*симм*-триазины. Алкилированием их N-калийпроизводных получены соответствующие N-алкилпроизводные.

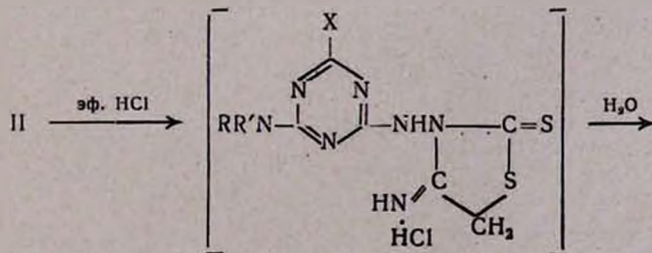
Табл. 4, библи. ссылки 3.

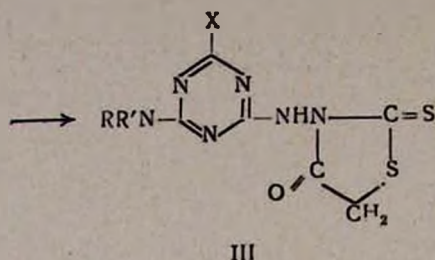
В продолжение ранее проводимых исследований [1] установлено, что при взаимодействии солей *симм*-триазинилдитиокарбазинатов с хлорацетонитрилом образуется не шестичленное, а пятичленное тиазолидино-вое кольцо, что полностью соответствует литературным данным [2].



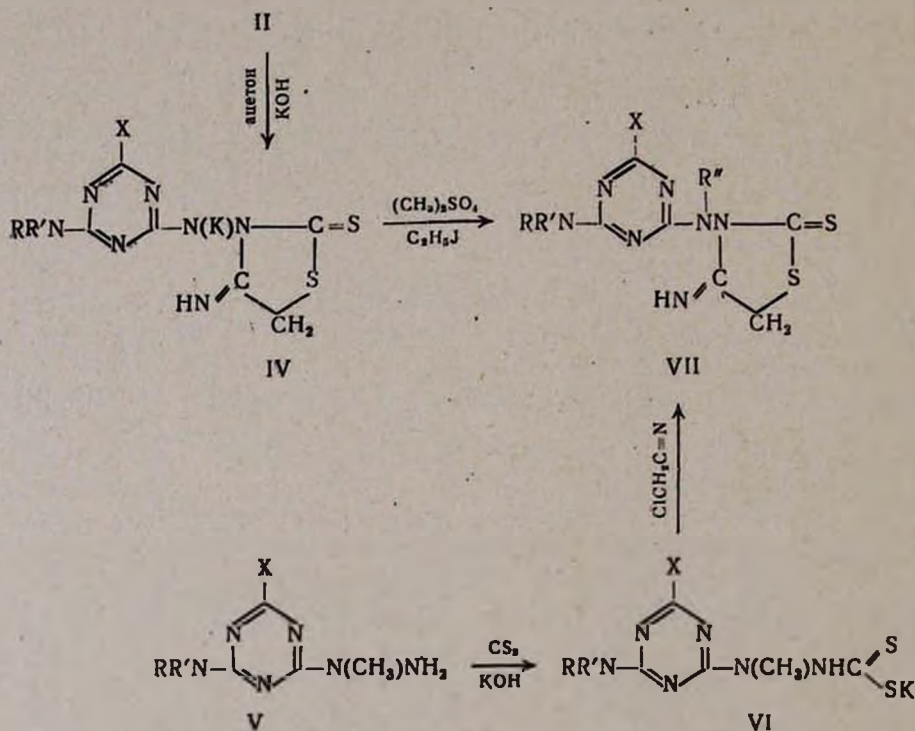
X=Cl, SCH₃, OCH₃; Y=K, NH₄; R=H, CH₃;
 R'=CH₃, C₂H₅, *изо*-C₃H₇, *изо*-C₄H₉, *втор*-C₄H₉, *трет*-C₄H₉

Гидрохлориды полученных соединений под действием влаги разлагаются с образованием соответствующих оксосоединений III.





Наличие тиазолидинового цикла полученных соединений подтверждено встречным синтезом по схеме.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{SCH}_3, \text{OCH}_3, \text{R} = \text{H}, \text{CH}_3;$

$\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_4\text{H}_9, \text{втор-C}_4\text{H}_9, \text{трет-C}_4\text{H}_9; \text{R}'' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5.$

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты в вазелиновом масле на спектрометре UR-10.

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1']-амино-симм-триазины. К 0,01 моля β-[2-хлор-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинил-4]-дитиокарбазината аммония или калия [3] в 10 мл этиловом спирте при 0° добавляют 0,01 моля хлорацетонитрила. Нагревают 5 час. при 55—60°, приливают 20 мл воды и выделившийся осадок отсасывают (табл. 1).

Таблица 1

2-Хлор(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1']амино-симм-триазины (II)

X	R	R'	Т. разл., °C	Выхвд, %	Найдено, %			Вычислено, %		
					N	Cl	S	N	Cl	S
Cl	CH ₃	CH ₃	210—212	85	32,6	11,6	21,6	32,1	11,2	21,1
Cl	H	C ₂ H ₅	220—222	86	32,6	10,7	20,8	32,1	11,2	21,1
Cl	H	изо-C ₃ H ₇	195—196	85	29,9	10,9	21,0	30,7	11,1	20,2
Cl	H	втор-C ₄ H ₉	169—170	60	29,0	11,1	20,2	29,4	10,6	19,8
Cl	H	изо-C ₄ H ₉	210—211	70	30,0	11,0	20,0	29,4	10,6	19,8
Cl	H	трет-C ₄ H ₉	218—219	80	28,9	10,2	19,5	29,4	10,6	19,8
OCH ₃	H	C ₂ H ₅	163—164	60	33,4	—	21,6	33,0	—	21,4
OCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	93—94	63	31,5	—	19,7	31,3	—	19,3
OCH ₃	H	изо-C ₄ H ₉	88—90	55	30,9	—	18,9	31,3	—	19,3
SCH ₃	H	C ₂ H ₅	158—159	70	30,8	—	31,0	31,2	—	30,5
SCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	66—68	65	29,6	—	28,4	29,8	—	28,0
SCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	78—80	60	30,3	—	29,5	30,0	—	29,0

2-Метилтио(метокси)-4-алкиламино-6-[2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1']амино-симм-триазины. К 0,01 моля β-[2-метилтио(метокси)-6-алкиламино-симм-триазинил-4]-дитиокарбазината калия в 10 мл этилового спирта добавляют 0,01 моля хлорацетонитрила. Смесь нагревают при 55—60° 3—4 часа, приливают 15—20 мл воды и выделившийся осадок отсасывают (табл. 1).

Калиевая соль β-[2-метилтио(метокси)-6-алкиламино-симм-триазинил-4]-N-метилдитиокарбазиновой кислоты. К смеси 0,01 моля 2-метилтио(метокси)-4-α-метилгидразино-6-алкиламино-симм-триазина и 0,01 моля едкого кали, растворенной в 20 мл абс. этанола, при 0° и перемешивании прикапывают 0,01 моля сероуглерода. Смесь перемешивают при комнатной температуре 1 час, оставляют на ночь. Выпавший осадок отсасывают, промывают эфиром; (табл. 2).

2-Хлор(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[N-метил-N-(2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1')амино-симм-триазины. А. К раствору, приготовленному из 0,8 г (0,011 моля) едкого кали и 0,6 мл воды, прибавляют 5—6 мл ацетона и 0,01 моля 2-хлор-(метилтио, метокси)-4-ал-

кил (диалкил)амино-6-N-[2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1'] - симм-триазины. Смесь перемешивают при комнатной температуре 2 часа, прибавляют 0,011 моля диметилсульфата, нагревают 3—4 часа при 30—35°, приливают 10—15 мл воды и выпавший осадок отсасывают.

Таблица 2

Калиевые соли β-[2-метилтио(метоксн)-6-(алкиламино)-симм-триазилил-4]-N-метилдитиокарбазиновой кислоты (VI)

X	R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Найдено, %		Вычислено, %	
					N	S	N	S
OCH ₃	H	C ₂ H ₅	190—192	73	27,0	21,1	26,6	20,5
OCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	202—204	75	25,2	20,0	25,7	19,6
OCH ₃	H	изо-C ₄ H ₉	170—172	66	24,3	18,5	24,7	18,8
OCH ₃	H	трет-C ₄ H ₉	175—176	70	25,2	19,3	24,7	18,8
SCH ₃	H	C ₂ H ₅	172—174	72	26,0	28,5	25,6	28,6
SCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	189—190	70	24,9	28,3	24,5	28,0
SCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	158—160	60	23,1	27,4	23,6	26,9
SCH ₃	H	трет-C ₄ H ₉	78—80	60	24,1	26,4	23,6	26,9

Таблица 3

2-Хлор(метилтио, метоксн)-4-алкил(диалкил)амино-6-[N-метил-N-(2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1')]амино-симм-триазины (VII)

X	R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	Cl	S	C	H	Cl	S
Cl	H	CH ₃	105—106	60	31,7	3,5	12,00	20,7	31,2	3,0	11,7	21,0
Cl	CH ₃	CH ₃	133—135	65	33,8	4,0	10,74	21,0	34,0	3,8	11,2	20,0
Cl	H	C ₂ H ₅	155—158	60	33,9	3,5	11,5	21,2	34,0	3,8	11,2	20,6
Cl	H	изо-C ₃ H ₇	115—116	65	36,7	4,0	11,00	19,6	36,1	3,9	10,6	19,2
Cl	H	втор-C ₄ H ₉	105—107	62	38,8	4,0	11,00	19,0	38,2	4,5	10,2	18,5
Cl	H	трет-C ₄ H ₉	130—131	70	37,5	4,1	9,7	18,1	38,2	4,5	10,2	18,5
OCH ₃	H	C ₂ H ₅	105—106	63	38,0	5,0	—	20,0	38,3	4,7	—	20,4
OCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	124—126	60	41,0	4,8	—	19,4	40,3	5,2	—	19,5
OCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	93—94	55	42,8	5,9	—	19,2	42,2	5,5	—	18,7
SCH ₃	H	C ₂ H ₅	90—92	60	36,8	5,0	—	28,8	36,4	4,5	—	29,2
SCH ₃	H	изо-C ₃ H ₇	99—101	75	40,0	5,7	—	28,0	40,5	5,0	—	27,9
SCH ₃	H	втор-C ₄ H ₉	77—80	70	39,0	3,8	—	27,1	39,4	3,2	—	27,6
OCH ₃	H	трет-C ₄ H ₉	101—102	72	42,8	6,0	—	18,5	42,2	5,5	—	18,7

Б. К 0,01 моля N-метил-β-[2-хлор-метилтио(метокси)-6-алкилами-
но-симм-триазилил-4-]-дитиокарбазината калия в 5 мл этилового спирта
добавляют 0,01 моля хлорацетонитрила. Смесь оставляют при комнат-
ной температуре на 3 часа, приливают 8—10 мл воды и отсасывают
(табл. 3).

2-Хлор-4-алкил(диалкил)амино-6-[N-этил-N-(2'-имино-5'-тион-1',4'-
тиазолил-1')]амино-симм-триазины. К раствору, приготовленному из 0,8 г
(0,011 моля) едкого кали и 0,6 мл воды, прибавляют 5—6 мл ацетона и
0,01 моля 2-хлор-4-алкил(диалкил)амино-6 [N(2'-амино-5'-тион-1',4'-тиа-
золил-1')]-симм-триазина. Смесь перемешивают при комнатной темпер-
туре 3 часа, прибавляют 0,01 моля иодистого этила, нагревают 3—4 часа
при 35—40°, приливают 10—15 мл воды и выделившийся осадок отфиль-
тровывают (табл. 4).

Таблица 4

2-Хлор-(метилтио, метокси)-4-алкил(диалкил)амино-6-[N-этил-N-
(2'-имино-5'-тион-1',4'-тиазолил-1')]амино-симм-триазины (VIII)

X	R	R'	Т. разл., °C	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	Cl	S	C	H	Cl	S
Cl	H	CH ₃	96—98	50	33,9	4,0	11,9	20,5	34,0	3,7	11,1	20,1
Cl	CH ₃	CH ₃	115—116	55	35,6	4,5	10,0	20,1	36,2	4,2	10,7	19,2
Cl	H	C ₂ H ₅	140—143	53	36,3	3,0	11,1	19,5	36,2	4,2	10,7	19,2
Cl	H	изо-C ₃ H ₇	170—172	60	38,5	5,0	10,6	18,0	38,2	4,6	10,0	18,5
Cl	H	втор-C ₄ H ₉	65—66	58	40,8	6,0	10,1	18,1	40,3	5,2	9,8	17,7
Cl	H	трет-C ₄ H ₉	143—145	50	40,5	5,8	16,7	18,2	40,3	5,2	9,8	17,7

2-ՔԼՈՐ(ՄԵԹԻԼԹԻՈ, ՄԵԹՕՔՍԻ)-4-ԱԼԿԻԼ(ԴԻԱԼԿԻԼ)ԱՄԻՆԱ-6-
[2'-ԻՄԻՆՈ-5'-ԹԻՈՆ-1',4'-ԹԻԱԶՈԼԻԼ-1']ԱՄԻՆԱ-սիմ-ՏՐԻԱ-
ԶԻՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ N-ԱԼԿԻԼԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Ե Ռ. Ա. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ սիմ-տրիազինիլ-դիթիոկարբազինաթթվի կալիումա-
կան կամ ամոնիումային աղերը քլորացետոնիտրիլի հետ առաջացնում են
2-քլոր(մեթիլթիո, մեթօքսի)-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-N-[2'-իմինո-5'-թի-
ոն-1',4'-թիազոլիլ-1']-սիմ-տրիազիններ:

Ստացված միացությունների N-կալիումական ածանցյալների ալկիլու-
մից ստացվում են համապատասխան N-ալկիլածանցյալները: Ստացված միա-
ցությունների կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակաց սինթեզով:

2-CHLORO(METHYLTHIO, METHOXY)-4-ALKYL(DIALKYL)-
AMINO-6-[2'-IMINO-5'-THIONE-1',4'-THIAZOLYL-1']AMINO-
s-TRIAZINES AND THEIR N-ALKYLDERIVATIVES

V. V. DOVLATIAN and R. A. GUEVORKIAN

It has been shown that potassium or ammonium salts of S-triazinyl-dithiocarbazic acid form. The title compounds with chloroacetonitrile. Alkylation of their N-potassium salts leads to the corresponding N-alkyl derivatives. The structure of the resulting compounds has been established by authentic samples.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян, Авт. свид. СССР, 526143; Бюлл. изобр. № 15, 1977.
2. Л. А. Яновская, Современные теоретические основы органической химии, Изд. «Химия», М., 1978, стр. 185.
3. В. В. Довлатян, Р. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 33, 655 (1980).

КАТИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *o*-, *m*-НИТРО- И 2,4-ДИНИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ СО СТИРОЛОМ И БЕНЗАЛЬДЕГИДА С НИТРОСТИРОЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН и А. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VI 1979

Найдено, что при сополимеризации *o*- и *m*-нитробензальдегидов со стиролом под действием эфира фтористого бора (ЭФБ) при 0° возможно присоединение бензальдегида к собственному иону, если предпоследнее звено стирольное. При сополимеризации протекает и реакция нуклеофильного замещения концевых единиц *o*-нитробензальдегида. Определены константы сополимеризации. *m*-Нитростирол и бензальдегид под действием ЭФБ и хлорной сурьмы, независимо от условий реакции и соотношения мономеров, дают сополимер с их эквимольным содержанием, т. е. $r_1 = r_2 = 0$.

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылок 4

Исследовано влияние заместителей на относительную активность ароматических альдегидов при сополимеризации со стиролом катионным механизмом при 0 [1], 50 и 22° [2]. Асо с сотр. [1] определили константы сополимеризации в случае *o*- и *m*-нитробензальдегидов (*o*-, *m*-НБА) со стиролом при 0° в толуоле под действием ЭФБ. Принимая, что альдегиды не присоединяются к собственным активным центрам ($r_2 = 0$), по данным одного опыта они определяли $r_1 = 1,52$ в случае *o*-НБА (M_2) и $r_1 = 0,80$ в случае *m*-НБА (M_2). Такое предположение сделано и нами в [2].

Исследование сополимеризации *m*-НБА с α -метил- и α,β -диметилстиролами показало, что в этом случае *m*-НБА присоединяется к собственному иону, если концевой единице *m*-НБА предшествует α -метил- или α,β -диметилстирольная единица (т. е. $r_2 \neq 0$). С целью выяснения возможности присоединения *m*-НБА к собственному иону в случае сополимеризации со стиролом нами исследована сополимеризация стирола с *m*-НБА при 2 и 30° и *o*-НБА при 0 и 50°. Определены характеристические вязкости некоторых сополимеров (табл. 1), значения которых указывают на их низкие молекулярные массы.

Согласно данным состава сополимера (рис.), определенным по содержанию азота в случае сополимеризации при 0°, действительно, количество альдегида в сополимере больше 50 мол.%, если его количество в исходной смеси больше 65 мол.%. В случае сополимеризации при 30° количество *m*-НБА в сополимере не превышает 51 мол.%, а при

присоединении к собственному иону образуется следующая единица

$$\begin{array}{c} \text{H} \qquad \qquad \text{H} (a) \qquad \qquad \text{H} \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

протон (a) в сополимере не увенчались успехом. Работа на приборе с рабочей частотой 60 МГц при 30° в дейтерированном хлороформе и при 100° в хлорбензоле не дала спектра с четкими сдвигами.

Таблица 1

Характеристические вязкости сополимеров *о*- и *м*-нитробензальдегидов со стиролом

Мономер M_2	Мол. % M_2 в смеси мономеров	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, часы	% превращения	% N в сополимере	мол. % альдегида в сополимере	$[\eta]$ при 25°, дл/г	Растворитель
<i>м</i> -НБА	26	-30	2,7	8,28	4,04	34	0,06	бензол
"	70	2	1,3	17,7	5,56; 5,2	48	0,07	бензол
<i>о</i> -НБА	17	50	3	26,6	1,40; 1,70	11	0,06	толуол
"	70	50	0,08	0,36	2,7	23	0,04	толуол

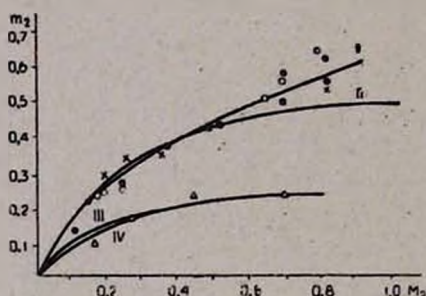
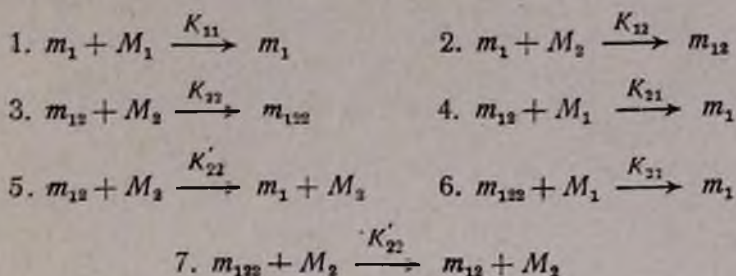


Рис. Зависимость мольной доли *о*- и *м*-нитробензальдегидов (m_2) в сополимере от их мольной доли в смеси мономеров (M_2) при сополимеризации со стиролом под действием 0,7 мол. % ЭФБ. I — (x) — *м*-нитробензальдегид при -30° в толуоле (10 мл на 0,1 моля смеси мономеров); II — (●) — *м*-нитробензальдегид при 2° в бензоле (10 мл на 0,1 моля смеси мономеров); III — (○) — *о*-нитробензальдегид при 0° в толуоле (25 мл на 0,1 моля смеси мономеров); IV — (▲) — *о*-нитробензальдегид при 50° в массе. Кривая I рассчитана по уравнению 1 ($r_1=0,5$, $r_2=0,2$, $C_{22}=0$); II — по уравнению 2 ($r_1=0,43$; $C_{22}=0$); III — по уравнению 1 ($r_1=0,5$; $r_2=0,2$; $C_{22}=4,5$); IV — по уравнению 2 ($r_1=0,66$; $C_{22}=3,2$).

Имея в виду данные *м*-НБА с α -метил- и α , β -диметилстиролами [3] и рисунка, определили две пары констант. Альдегид не присоединяется или присоединяется к собственному активному центру, если предконцевая единица стирольная. В последнем случае принимают следующие реакции роста цепи:



Этой схеме соответствует следующее уравнение состава сополимера [4]:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{(r_1 S + 1)(S + C_{22} + r'_2) + r_1 C_{23}(S + C_{22})}{2r'_2 + S} \quad (1)$$

где

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad C_{22} = \frac{K'_{22}}{K_{21}}; \quad r'_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Если $r_2 = 0$, тогда

$$\frac{dM_1}{dM_2} = 1 + r_1 C_{23} + r_1 S. \quad (2)$$

Таким образом, используя уравнения (1) и (2), определили константы сополимеризации (табл. 2).

Таблица 2

Константы сополимеризации *о*- и *м*-НБА со стиролом
под действием ЭФБ

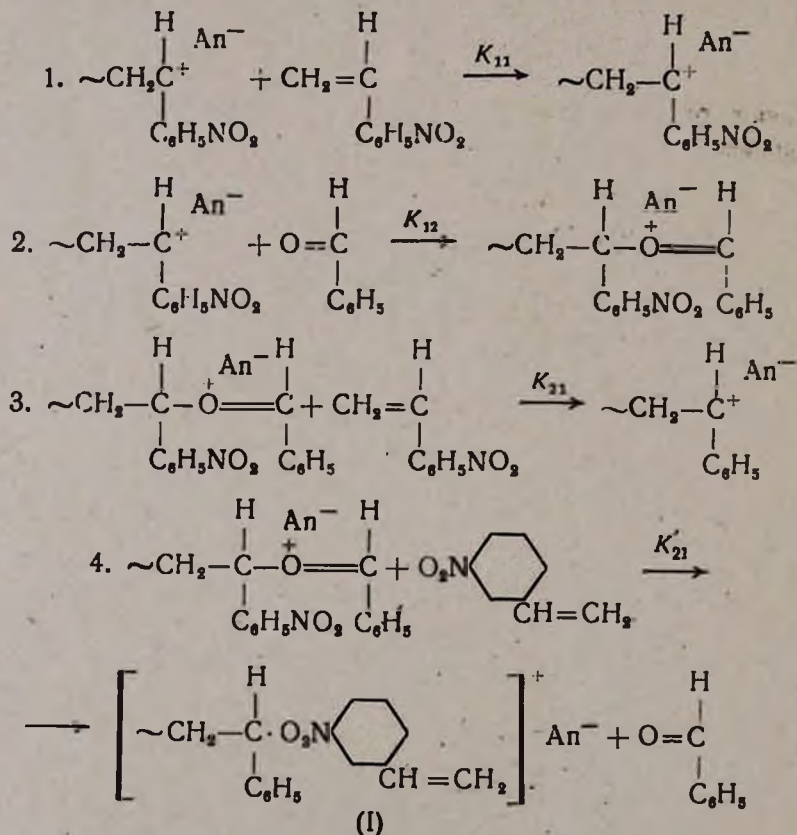
Мономер M_2	Температура, °C	Уравнение 1			Уравнение 2	
		r_1	r'_2	C_{22}	r_1	C_{22}
<i>м</i> -НБА	2	0,5	0,2	0	0,43	0
"	-30	0,5	0,2	0	0,40	0
<i>о</i> -НБА	0	0,5	0,2	0	0,43	0
"	50	0,5	0,2	4,5	0,66	3,2

Из данных табл. 2 следует, что константы r_1 мало отличаются друг от друга, и во всех случаях альдегиды более активны, чем стирол при реакции с активным центром последнего, а при реакции с активными центрами альдегидов—наоборот, r_2 равно или 0, или 0,2. Как и в случае *м*-НБА при 50°, кроме реакции роста цепи, протекает реакция замещения $C_{22} > 0$ [5, 7]. По сравнению с данными работы [1], у нас получены более низкие значения констант r_1 . Сопоставление экспериментальных точек с кривыми, рассчитанными по уравнениям 1 и 2, и приведенные константы (табл. 2) показывают, что уравнение 1 лучше описывает экспериментальные данные, т. е., вероятно, в этом случае НБА также присоединяется к собственному иону.

Имея в виду сильное влияние нитрогруппы на активность альдегидной и возможность присоединения *о*- и *м*-НБА к собственному иону, мы исследовали сополимеризацию 2,4-динитробензальдегида со стиролом при 0° в хлорбензоле и при 50° в массе под действием ЭФБ.

При изменении содержания 2,4-динитробензальдегида в смеси мономеров от 16 до 79 мол. % при 50° (продолжительность реакции 10—15 мин., выход полимера от 4,3 до 5,4%) и при 0° (продолжительность реакции 0,16—3,3 час., выход полимера 3,7—13,3%) содержание азота в полимере не превышает 0,31% и, согласно ИК спектру полимера, получается чистый полистирол. Вероятно, благодаря очень сильному дезактивирующему влиянию двух нитрогрупп в *орто*- и *пара*-положении, 2,4-динитробензальдегид малоактивен и почти не входит в сополимер.

Исследована также сополимеризация *м*-нитростирола с бензальдегидом. Ожидалось сильное снижение активности нитростирола по сравнению со стиролом при катионной сополимеризации с одновременным уменьшением количества бензальдегида в сополимере. Имея в виду сополимеризацию ароматических альдегидов со стиролом, можно предположить следующие реакции роста цепи:



Можно принять, что относительные активности мономеров как при реакции с активным центром (I), так и с активным центром со стирольной

концевой единицей одинаковы. Если имеют место все допущения, принимаемые при выводе уравнения состава сополимера Майо и Льюиса, то этой схеме реакция роста цепи соответствует следующее уравнение состава сополимера:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = 1 + r_1 S (1 + C_n) \quad (3)$$

В этом случае при $S \rightarrow 0$ предельное содержание альдегида в сополимере не уменьшается вследствие реакции замещения ($C_n \neq 0$). Полученные экспериментальные данные (табл. 3 и 4) показывают, что, независимо от состава исходной смеси, сополимер содержит почти эквимольное количество мономеров, т. е. произведение $r_1(1 + C_n)$ практически равно нулю.

Таблица 3

Зависимость состава сополимера бензальдегида и *о*-нитростирола от состава исходной смеси при сополимеризации в массе под действием 0,6 мол. % хлорной сурьмы и ЭФБ при 50°

Мол. % БА в смеси мономеров	Продол- житель- ность реакции, часы	% пре- вращения	% N в со- полимере	Мол. % БА в со- полимере
--------------------------------------	---	--------------------	-----------------------	--------------------------------

Э Ф Б

31	4	22,7	5,38	50
61	4	9,8	5,52	49
74	6	3,5	5,55; 5,6	48
83	4	6,9	5,5	49

х л о р н а я с у р ь м а

23	6	9,0	5,37; 5,41	50
33	6	5,8	5,91; 5,61	46
46	7	9,5	5,51; 5,85	47
64	7	21,2	4,7; 5,2	55

Это означает, что скорость реакции (1) по сравнению со скоростью реакции (2) так мала, что нитростирол практически не присоединяется к собственному активному центру, и вследствие этого протекание реакции замещения не влияет на состав сополимера. Поэтому нитробензол как растворитель почти не влияет на состав сополимера.

Экспериментальная часть

Методика проведения опыта и очистка стирола, БА, ЭФБ, пятихлористой сурьмы [5] и *м*-НБА [2] были описаны ранее. *о*-НБА пере-

кристаллизован дважды из бензольного раствора, высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 , т. пл. 41—42°. 2,4-Динитробензальдегид получен из 2,4-динитротолуола, перекристаллизован дважды из очищенной бензиновой фракции (т. кип. 90—110°/680 мм), высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 , т. пл. 72° [6]. *m*-Нитростирол получен из *m*-нитрокоричной кислоты [7], высушен над сульфатом кальция, перегнан дефлегматором в токе азота. Собрана фракция при 86°/3 мм. Сополимеры *m*-нитро-, *o*-нитро- и 2,4-динитробензальдегиды со стиролом растворены в ацетоне и трижды переосаждены метанолом. Сополимер *m*-нитростирола с БА переосажден трижды из ацетонового раствора 50% водным раствором метанола. Сополимеры высушены при 50°/15 мм в сушильном шкафу.

Таблица 4

Зависимость состава сополимера бензальдегида и *m*-нитростирола от концентрации этих мономеров в нитробензоле при сополимеризации под действием 0,6 мол. % хлорной сурьмы при 50°

Мол. % БА в смеси мономеров	Отношение молей нитробензола к молям БА	Продолжительность реакции, часы	% превращения	% N в сополимере	Мол. % БА в сополимере
28	3,3	11	26,0	5,50	0,49
28	9,8	10,5	11,0	5,70	0,47
28	16,4	11	17,1	5,55; 5,59	0,49
58	1,2	3	11,9	5,60; 5,40	0,49
58	3,4	3	4,3	5,84; 5,71	0,46
58	5,8	3	6,5	5,70; 5,92	0,46

ՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ *o*-ՆԻՏՐՈ-, *m*-ՆԻՏՐՈ- ԵՎ 2,4-ԴԻՆԻՏՐՈՐԵՆԱԼԴԵԶԻՏԻԻ, *m*-ՆԻՏՐՈՍՏԻՐՈԼԻ ՀԵՏ ԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻՏԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿՈՆԴԵՐՈՒՄԸ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ Ե Ա. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ստիրոլի հետ մ-նիտրոբենզալդեհիդի համապոլիմերումը 2 և 30°, *o*-նիտրոբենզալդեհիդի համապոլիմերումը 0 և 50° բորֆտորիդի եթերատի և անտիմոնի պենտաքլորիդի առկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ 0°-ում *o*- և մ-նիտրոբենզալդեհիդները բորֆտորիդի եթերատի ազդեցությամբ ստիրոլի հետ համապոլիմերելիս հնարավոր է ալդեհիդի միացումը իր սեփական ակտիվ կենտրոնին, եթե նրանից առաջ կանգնած է ստիրոլային միավոր: Իսկ նույն ռեակցիան 50° տաճելիս տեղի է ունենում բենզալդեհիդով վերջացող ակտիվ կենտրոնի տեղակալում ստիրոլի մոնոկլոններով:

2,4-Դինիտրոբենզալդեհիդը ստիրոլի հետ համապոլիմերելիս ստացվում է պոլիստիրոլ, իսկ բորֆտորիդի եթերատի և անտիմոնի պենտաքլորիդի առկայությամբ մ-նիտրոստիրոլը բենզալդեհիդի հետ համապոլիմերելիս ստացվում է էկվիմոլյար հարաբերությամբ համապոլիմեր:

CATIONIC COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH *o*-NITRO, *m*-NITRO, AND 2,4-DINITROBENZALDEHYDES AND OF BENZALDEHYDE WITH *m*-NITROSTYRENE

A. A. DURGARIAN and A. S. GRIGORIAN

The copolymerization of styrene with *o*-nitro, *m*-nitro, and 2,4-dinitrobenzaldehydes and of benzaldehyde with *m*-nitrostyrene has been carried out in the presence of $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and SbCl_5 .

It has been shown that polystyrene has formed in the case of copolymerization of 2,4-dinitrobenzaldehyde with styrene, while copolymers in an equimolar ratio are obtained in the case of copolymerization of *n*-nitrostyrene with benzaldehyde.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. Tagami, T. Aso, *Kobunshi Kagaku*, 27, 922 (1970); *РЖХим.* 15С, 157 (1971).
2. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян, *Арм. хим. ж.*, 31, 381 (1978).
3. А. А. Дургарян, Э. Н. Терлемезян, А. С. Григорян, *Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Тезисы кратких сообщений*, Ташкент, 1978, т. 2, стр. 178.
4. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, *ВМС*, 22Б, 250 (1980).
5. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, *ВМС*, 8, 1755 (1971).
6. *Синт. орг. преп.*, т. 2, ИЛ, 1949, стр. 224.
7. *Синт. орг. преп.*, т. 5, ИЛ, 1954, стр. 51.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.379+543.313

АЛКИЛИРОВАНИЕ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ
 В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
 АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

VIII. АЛКИЛИРОВАНИЕ N-МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ
 КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНОМ

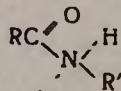
Г. О. ТОРОСЯН, Н. К. ТАГМАЗЯН, Д. Г. РАФАЕЛЯН, Т. Р. МЕЛИҚЯН
 и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1979

Ранее было показано, что капалитическое действие четвертичных аммониевых солей на алкилирование в водно-щелочной среде [1, 2] распространяется и на алкилирование амидов, в том числе на ацетанилид и фенацетин [3]. К сожалению, в более поздних работах [4, 5] отсутствуют ссылки на эти работы.

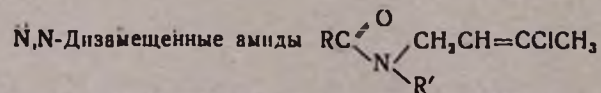
Настоящая работа посвящена изучению N-алкилирования N-монозамещенных амидов с целью получения их дизамещенных производных, обладающих антикоррозийной активностью. В качестве алкилгалогенида взят 1,3-дихлор-2-бутен, наличие которого в молекуле увеличивает ингибирующую активность амидов. В качестве субстрата взяты амиды общего строения



	I	II	III	IV	V
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇
R'	CH ₂ CH=CH ₂	C ₆ H ₄ (OCH ₃) ₆	C ₆ H ₄ (OCH ₃) _n	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂

Во всех случаях были получены соответствующие дизамещенные амиды алкилкарбоновых кислот с высокими выходами. Физико-химические константы амидов приведены в таблице.

Таблица



Соединение	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %				Вычислено, %			
							C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
I	CH ₃	CH ₂ CH=CH ₂	83	77—78,4	1,4699	1,0009	57,45	7,31	7,21	18,71	57,60	7,46	7,46	18,93
II	CH ₃	C ₆ H ₄ (OCH ₃) _o	92	166—167/4	вязкое	—	61,21	6,58	5,48	13,89	61,54	6,31	5,52	14,00
III	CH ₃	C ₆ H ₄ (OCH ₃) _n	92	175—176/2	—	—	61,78	6,12	5,36	13,90	61,54	6,31	5,52	14,00
IV	C ₂ H ₅	CH ₂ CH=CH ₂	75	96—97/4	1,4661	0,9841	59,24	7,85	6,75	17,53	59,55	7,94	6,94	17,71
V	C ₃ H ₇	CH ₂ CH=CH ₂	71	101—102/4	1,4638	0,9694	61,36	8,41	6,34	16,32	61,21	8,35	6,49	16,49

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin—Elmer» R-12B с рабочей частотой 60 МГц (с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта).

Алкилирование. N-(Аллил)ацетамида (I). К смеси 4,9 г (0,05 моля) I, 4,8 г (0,005 моля) катамина АБ в виде 40% водного раствора и 7,4 г (0,06 моля) 1,3-дихлор-2-бутена при нагревании (50—60°) и интенсивном перемешивании прикапывали в течение 30 мин. 12 мл 40% водного раствора КОН, нагревание продолжали еще час. Реакционную смесь экстрагировали эфиром. Получили 7,1 г (83%) N-аллил-N-(3-хлор-2-бутенил)ацетамида. ИК спектр, см^{-1} : 1640 ($-\text{C}-$, $\text{CH}=\text{CCl}$), 1610, 3020 ($=\text{CH}_2$). ПМР спектр, δ : 5,05—5,5 м ($\text{CH}=\text{}$), 3,75 т ($\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), 4,9—

5,3 м ($=\text{CH}_2$), 2,13 ($\sigma \text{C}-\text{CH}_3$), 1,92 ($\sigma \text{CH}_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$).

N-(o-Метоксифенил)ацетамида (III). К смеси 4,12 г (0,025 моля) III, 2,4 г (0,0025 моля) катамина АБ в виде 40% водного раствора и 4,8 г (0,038 моля) 1,3-дихлор-2-бутена при нагревании (50—60°) и интенсивном перемешивании прикапывали в течение 30 мин. 9 мл 40% КОН, нагревание продолжали еще час. Реакционную смесь экстрагировали эфиром. Получили 5,8 г (92%) N-(3-хлор-2-бутенил)-N-(o-метоксифенил)ацетамид. ИК спектр, см^{-1} : 1670 ($-\text{C}-$, $\text{CH}=\text{CCl}$), 1550, 1590 ($\text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{—}$). ПМР спектр, δ : 7,1 м (C_6H_4), 5,69 м ($\text{CH}=\text{CCl}$), 4,3 м ($-\text{CH}_2$), 3,89 (σOCH_3), 2,05 (σCH_3), 1,95 ($\sigma \text{CH}_3\text{C}$).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Нина Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 191, (1954).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 201 (1957).
3. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, 81, 8 (1955).
4. R. Brehme, Synthesis, 1976, 113.
5. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 223 (1979).

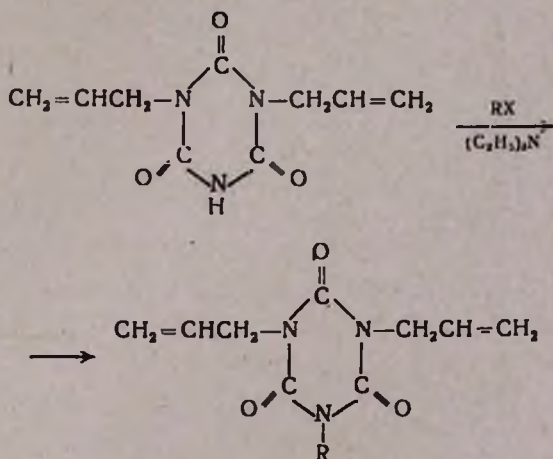
5-ЗАМЕЩЕННЫЕ 1,3-ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТЫ

М. Г. ЗАЛИНЯН, В. С. АРУТЮНЯН, Б. С. АРУТЮНЯН
 и М. Л. ЕРИЦЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 V 1979

Ранее нами был осуществлен синтез 1,3-диаллил-5-(γ,γ-дихлораллил)изоцианурата взаимодействием 1,3-диаллилизизоцианурата с 1,1,3-трихлорпропеном в присутствии триэтиламина [1]. С целью расширения области применения этой реакции и использования производных изоциануровой кислоты в создании клеевых композиций в настоящей работе описан синтез ряда 5-замещенных 1,3-диаллилизизоциануратов. Реакцию проводят нагреванием эквимольных количеств реагентов на водяной бане в течение 3—6 час. Выходы достигают 74—96%.



R = C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₃H₁₁, C₆H₅CH₂, CH₂COOC₂H₅,
 CH₂CH=CClCH₃, CH₂(CH₂)₂CH=CCl₂; X = Cl, Br

Экспериментальная часть

5-Замещенные 1,3-диаллилизизоцианураты. А) Смесь 31,35 г (0,15 моля) диаллилизизоцианурата и 21 мл (0,15 моля) триэтиламина при перемешивании нагревают при 70—80° на водяной бане 20—30 мин. За-

Таблица

5-Замещенные-1,3-диаллилизоцнанураты

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм.	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %				Вычислено, %				Литература
					C	H	N	Cl	C	H	N	Cl	
C_3H_7	76	126—127/1	1,4995	1,1273	57,10	6,50	17,15	—	57,37	6,77	16,75	—	2
C_4H_9	89	132—133/1	1,4975	1,1071	56,45	6,68	15,00	—	56,72	6,90	15,27	—	
C_5H_{11}	60	138—139/1	1,4947	1,0870	60,20	7,82	15,15	—	60,57	7,52	15,05	—	
изо- C_5H_{11}	64	134—135/1	1,4934	1,0853	61,00	7,60	14,90	—	60,57	7,52	15,05	—	
$C_6H_5CH_2$	90	т. пл. 65—66°	—	—	64,32	5,60	13,95	—	64,20	5,72	14,04	—	3
$CH_2CH=CCH_3$ Cl	82	162—164/3	1,5210	1,2110	52,20	5,50	14,20	11,76	52,44	5,42	14,11	11,90	3
$CH_2COOC_2H_5$	96	т. пл. 59—60°	—	—	52,69	5,55	14,00	—	52,88	5,76	14,23	—	4
$Cl_2C=CH(CH_2)_3$	75	170—174/1	т. пл. 31—32°	—	48,40	5,99	11,35	20,32	48,51	5,69	11,50	20,50	

тем охлаждают до 30—40°, добавляют 0,15 моля галогенпроизводного и продолжают нагревание 5—6 час. при 80—90° (в случае 5,5-дихлор-4-пентенилпроизводного—100—115°). По охлаждении добавляют воду до растворения соли и образовавшееся масло экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты промывают 5—10% раствором едкого натра, затем водой и сушат над безводным сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют или перекристаллизовывают из водного спирта (табл.). Б). Опыт проводят аналогично методу А, только после охлаждения смесь разбавляют растворителем (эфир, бензол, четыреххлористый углерод), фильтруют и осадок промывают растворителем. Фильтрат промывают 5% раствором едкого натра или соды, затем водой и сушат над сернистым магнием.

В ИК спектрах полученных соединений найдены следующие полосы поглощения, ν , см^{-1} : 1705, 1708, 1710 ($\text{C}=\text{O}$ изоц. кольцо), 1735 ($\text{C}=\text{O}$ сл. эфир), 1250 (COC), 1640 ($\text{C}=\text{C}$), 1660 ($\text{C}=\text{CCl}$), 3075 ($=\text{CH}_2$), 860 (CCl), 3040, 1582, 1563 (бенз. кольцо).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, Г. В. Аветисян, М. Л. Ерицяи, Л. А. Дасоян, Авт. свид. СССР № 520362 (1976); Бюлл. изобр. № 25 (1976).
2. Л. И. Човник, З. Н. Пазенко, К. А. Корнев, К. К. Хоменкова, ЖОрХ, 1, 1742 (1965).
3. Г. Т. Есян, А. Н. Айрапетян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 27, 163 (1974).
4. Л. Г. Балицкая, К. К. Хоменкова, К. А. Корнез, ЖОрХ, 2, 1421 (1976).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.1+542.943+547.313.2

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА ПРИ ОКИСЛЕНИИ
 БУТАН-ЭТИЛЕНОВЫХ СМЕСЕЙ

Недавно было показано, что в ходе газофазного термического окисления этилена возникают перекисные радикалы, которые вступают в основном в реакцию эпоксидирования с этиленом [1]. Измерена константа скорости этой реакции

$$K = 2 \cdot 10^{-12} \exp \left(- \frac{13760}{RT} \right) \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{част}^{-1}$$

Целью настоящей работы было установление возможности эпоксидирования этилена при окислении бутан-этиленовых смесей при температурах и давлениях, при которых окисление этилена само по себе не протекает.

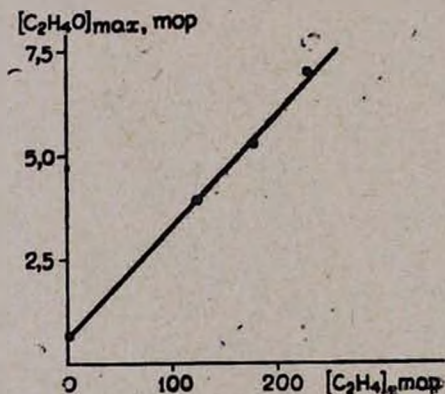


Рис.

Опыты проводились в кварцевом реакторе ($d=8$ см, $V=830$ см³) при $T=265^\circ$ и давлениях бутан-кислородной смеси 223 тор ($C_4H_{10} : O_2 = 0,82 : 1,0$). В отсутствие добавок этилена в ходе окисления бутана максимальное количество окиси этилена, возникающей непосредственно в этой реакции, составляет 0,56 тор. На рисунке представлена зависимость

выхода окиси этилена от количества этилена, добавленного к исходной смеси. Как видим, выход окиси этилена возрастает пропорционально давлению добавленного этилена. Максимальная скорость накопления окиси этилена при $P=226$ тор составляет $1,6 \cdot 10^{14}$ част·см⁻³·сек⁻¹. Используя приведенную выше константу эпексидирования, можно оценить максимальную концентрацию RO_2 , которая могла возникнуть в наших условиях: $[RO_2]_{\max} = 0,7 \cdot 10^{13}$ част·см⁻³. Оцененная величина находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными в [2, 3] при окислении бутана примерно при тех же условиях.

Таким образом, показана возможность эпексидирования этилена радикалами RO_2 , возникающими при окислении бутана, в условиях, когда этилен сам по себе не окисляется.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. S. D. Arsenyev, A. A. Mantashyan, React. Kinet. Catal. Lett., 13, 125 (1980).
2. Т. Р. Симонян, А. А. Манташян, Арм. хим. ж., 32, 757 (1979).
3. M. Carlier, L.-R. Sochet, Comb. and Flame, 25, 309 (1975).

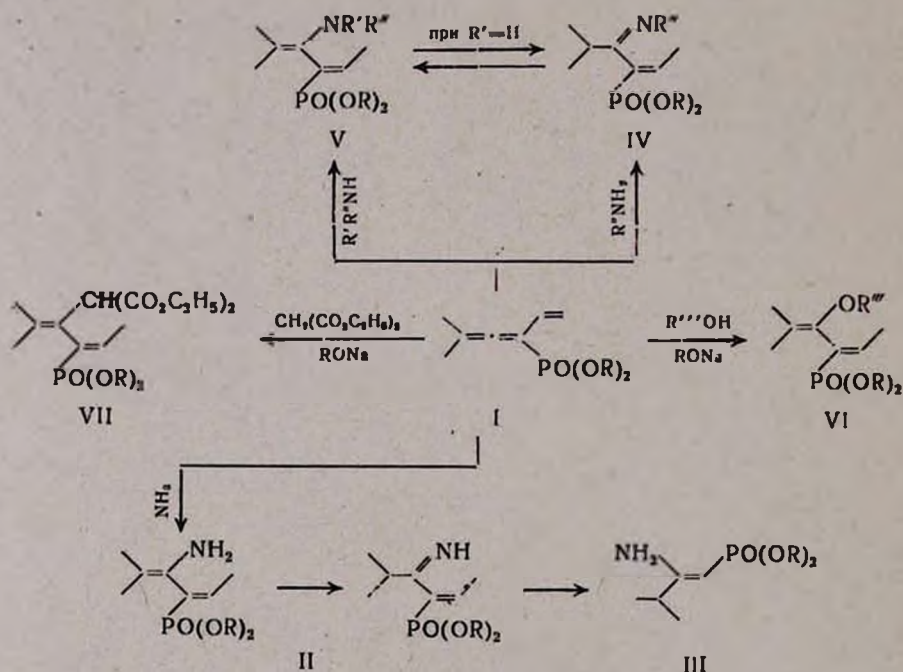
С. Д. АРСЕНТЬЕВ,
А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1979

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К ЕНАЛЛЕНОВЫМ ФОСФОНАТАМ

Нами установлено, что N—H (аммиак, первичные и вторичные амины), O—H (спирты) и C—H (малоновый эфир) кислоты гладко присоединяются к еналленовым фосфонатам I. В реакции участвует пара сопряженных кратных связей еналлена, причем атака нуклеофила во всех случаях протекает по *sp*-гибридизированному атому углерода системы. В результате взаимодействия получены диеновые фосфонаты IV—VII, содержащие различные функциональные группы.



где R=алкил; R'=алкил, H; R'' и R'''=алкил, аллил

При реакции I с аммиаком несколько неожиданно происходит расщепление интермедиата II, в результате чего образуется енаминовый фосфонат III.

Следует отметить, что соединения, полученные при присоединении первичных аминов к еналлиновым фосфонатам, находятся в равновесии имин-енаминной таутомерии.

Строение соединений III—VII подтверждено методами ИК, ПМР и масспектроскопии, а их индивидуальность—с помощью ГЖХ.

О,О-Диэтил-2-амино-3-метил-1-бутенилфосфонат (III). Выход 65%, т. пл. 40°. Найдено %: С 49,06; Н 9,26; N 6,61; Р 13,63. $C_9H_{20}NO_3P$. Вычислено %: С 48,87; Н 9,05; N 6,33; Р 14,03. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1220, 1580, 1635, 3210, 3250, 3335, 3430. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,41 д. (CH, $2J_{PH} = 12,6$ Гц), 2,23 м (CHMe₂), 1,06 д. (CHMe₂, $J = 7,2$ Гц).

О,О-Диэтил-1-этилиден-2-аллилимино-3-метилбутилфосфонат (IV). Выход 92%, т. кип. 95°/0,1 мм, n_D^{20} 1,4717. Найдено %: С 58,31; Н 9,22; N 4,73; Р 10,45. $C_{14}H_{26}NO_3P$. Вычислено %: С 58,54; Н 9,06; N 4,88; Р 10,80. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 915, 1250, 1615, 1635, 3090. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,66 д. квд. (=CHMe, $J = 7,1$ Гц, $3J_{PH} = 23,7$ Гц), 1,64 д. д. (=CHMe, $J = 7,1$, $4J_{PH} = 3,1$ Гц), 2,63 м. (CHMe₂).

О,О-Диэтил-1-этилиден-2-диметиламино-3-метил-2-бутенилфосфонат (V). Выход 90%, т. кип. 89°/0,1 мм, n_D^{20} 1,4760. Найдено %: С 56,62; Н 9,50; N 4,90; Р 10,75. $C_{13}H_{26}NO_3P$. Вычислено %: С 56,73; Н 9,45; N 5,09; Р 11,27. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1250, 1620, 1645. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,69 д. квд. (=CHMe, $J = 6,8$ Гц, $3J_{PH} = 22,4$ Гц), 1,70 д. д. (=CHMe, $J = 6,8$ Гц, $4J_{PH} = 4,3$ Гц), 1,50 и 1,77 два д. (=CMe₂, $5J_{PH} = 3,7$ и 4,2 Гц).

О,О-Диэтил-1-этилиден-2-этоксид-3-метил-2-бутенилфосфонат (VI). Выход 80%, т. кип. 93°/0,1 мм, n_D^{20} 1,4658. Найдено %: С 56,83; Н 9,33; Р 10,86. $C_{13}H_{25}O_4P$. Вычислено %: С 56,52; Н 9,06; Р 11,23. Масс-спектр: $M^+ = 275$. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1250, 1615, 1665. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,64 д. квд. (=CHMe, $J = 6,7$ Гц, $3J_{PH} = 21,9$ Гц), 1,67 д. д. (=CHMe, $J = 6,7$ Гц, $4J_{PH} = 3,6$ Гц), 1,38 и 1,64 два д. (=CMe₂, $5J_{PH} = 3,5$ и 4,3 Гц).

Диэтиловый эфир 2-диэтоксифосфорил-1-изопропилиден-3-метил-2-бутенилмалоновой кислоты (VII). Выход 70%, т. кип. 139—141°/0,1 мм, n_D^{20} 1,4725. Найдено %: С 55,48; Н 8,30; Р 7,74. $C_{18}H_{31}O_7P$. Вычислено %: С 55,38; Н 7,95; Р 7,95. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1250, 1630, 1660, 1745. ПМР спектр, δ , м. д.: 6,59 д. квд. (=CHMe, $J = 6,8$ Гц, $3J_{PH} = 21,5$ Гц), 1,62 и 1,74 два д. (=CMe₂, $5J_{PH} = 3,2$ и 4,3 Гц).

Ю. М. ДАНГЯН,
Г. А. ПАНОСЯН,
М. Г. ВОСКАНЯН,
Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IV 1980

Հնգեանձուր և ֆիզիկական բիմիա

Բիլլերյան Ն. Մ., Մխիթարյան Ս. Լ., Սիմոնյան Լ. Խ. — Զանգվածում բնագոյությունը — օրինակ — ֆինիզիկական համակարգով հարուցված վիճակացնաառի պոլիմերման կինետիկան	693
Հաբուրյան Ռ. Ս., Արամասյան Ե. Ն., Ռեյլերյան Ն. Մ. — Տարբեր հավելումներ — արգելափակումներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ	699

Անոթաբանական և անալիտիկ բիմիա

Մարգարյան Ա. Ա. — Անոթաբանական ապակիներում լիզանդների և մոդիֆիկատորների գերը Mn(II) լյումինացնողների, կլանման և ՀԳՄ սպեկտրներում Գրիգորյան Գ. Հ., Խեչումյան Ս. Մ. — Կալցիումի սուլֆատի քաղցրալուծված վերականգնվող միջավայրում կվարցային ալալի ներդրումը	699
Արգելափակումներ և հետազոտումներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ	707

Օրգանական բիմիա

Մանգանյան Յ. Ա., Գյուլնազարյան Ա. Խ., Բաբայան Ա. Թ. — Մետաբոլիզմի մոդիֆիկացիաներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ	723
Մալիսյան Ա. Յ., Զանգվածի Ժ. Լ., Միրարյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Արգելափակումներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ	728
Մարյան Ն. Մ., Խաչատրյան Գ. Ս., Բաղանյան Շ. Հ. — Կալցիումի կարբոնատը — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ	733
Մխիթարյան Գ. Ռ., Գրիգորյան Յ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Զանգվածի մետաբոլիզմ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ — օրինակներ	739
Բաղդասարյան Հ. Բ., Հայրյան Լ. Շ., Իճեկյան Մ. Հ. — Ալկիլ(ալկոքսիմիթիլ)ֆորմալների փոխարկացումները բորբոքման մետաբոլիզմներին հետ	744
Հարությունյան Վ. Ս., Սարգսյան Ս. Հ., Զալիսյան Մ. Գ. — Տեղափոխված-Տեղափոխված(բոլորական) — բոլորականությունների օրինակներ	748
Դավթյան Վ. Վ., Խաչատրյան Լ. Ա., Համբարձումյան Է. Ն. — Թթուների քլորանիզացիաներ, ալալիզացիա և ալալիզացիա — փոխարկացումները ցիանամիդա-սիմ-տրիպոլիների ալալիզացիան	755
Դավթյան Վ. Վ., Գևորգյան Ռ. Ա. — Տ-Քլոր(մեթիլթիո, մեթոքսի) — ալկիլ(ալկիլ)ամինա-Տ-[Յ'-իմինո-Տ'-թիոն-1', 4'-թիոգուլիլ-1']ամինա-սիմ-տրիպոլիների և նրանց N-ալկիլացումները	759
Դուրգարյան Ա. Հ., Գրիգորյան Ա. Ս. — Ստերոլի հետ օ-նիտրո-, մ-նիտրո-, և 2,4-դիմիտրոնիզացիաներ, մ-նիտրոստերոլի հետ բնագոյությունը կատարողներին համապոլիմերում	763

Կարճ և անոթաբանական

Թարսյան Գ. Հ., Թանգյան Ն. Կ., Ռաֆայելյան Գ. Գ., Մելիքյան Յ. Ռ., Բաբայան Ա. Թ. — Ալկիլում ջրային միջավայրում չորրորդային մոմերիումային ալալիզացիաների ալալիզացիան	772
Զալիսյան Մ. Գ., Հարությունյան Վ. Ս., Հարությունյան Բ. Ս., Երիցյան Մ. Լ. — Տեղափոխված-Տեղափոխված(բոլորական) — բոլորականությունների օրինակներ	775

ՆԱԺԱԿՆԵՐ ԽԱՐԱԳՐԱՅԻՆՆԵՐ

Արսենիտի Ս. Դ., Մանրաշյան Ա. Հ. — Էթիլենի էպօքսիդացումը բուռն-էթիլենային խառնուրդի օքսիդացման ռեակցիայում	778
Դանդյան Յու. Մ., Փանոսյան Հ. Ա., Ստյանյան Մ. Գ., Բաղանյան Շ. Հ. — Նուկլեոֆիլ միացումը հնավիշային ֆոսֆոնատներին	780

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

Бейлерян Н. М., Мхитарян С. Л., Симонян Л. Х. — Кинетика полимеризации винилацетата в массе, инициированной системой перекись бензонла—фенилдиэтаноламин	695
Арутюнян Р. С., Атанасян Е. Н., Бейлерян Н. М. — Влияние различных добавок на закономерности растворения некоторых органических веществ в воде	699

Неорганическая и аналитическая химия

Маргарян А. А. — Роль лигандов и модификаторов в спектрах люминесценции, поглощения и ЭПР Мп (II) в неорганических стеклах	707
Григорян Г. О., Хечумян Е. М. — Разложение сульфата кальция в смеси с кварцевым песком при восстановительном обжиге. III. Рентгенографические, ИК спектроскопические и кристаллооптические исследования продуктов обжига	715

Органическая химия

Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабаян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXLVII. Влияние уходящей группы при щелочном расщеплении смешанных 1,4-бис-триалкиламмониевых солей с 2,3-непредельной общей группой	722
Малхасян А. Ц., Джанджулян Ж. Л., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т. — Алкилирование ароматических углеводов и аминов стиролом в суперосновной среде	728
Моряня Н. М., Хачатрян Д. С., Бадалян Ш. О. — Углекислый калий — катализатор генерации енолят-анионов при алкилировании карбонильных соединений	733
Мхитарян Г. Р., Киоян Ф. С., Бадалян Ш. О. — Реакции непредельных соединений. LXVI. Первичные и вторичные аллилпропаргильные карбинолы в реакциях прототропной изомеризации	739
Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г. — Взаимодействие алкил(алкоксиметил)формалей с органоборанами	744
Арутюнян В. С., Саркисян О. А., Залинян М. Г. — Синтез 2-замещенных-4-ацетил(бромацетил)бутанолидов-4	748
Довлатян В. В., Хачатрян Л. А., Амбарцумян Э. Н. — Действие хлорангидридов кислот, соляной и угольной кислот на соли цианамино-симм-триазинов	755
Довлатян В. В., Геворкян Р. А. — 2-Хлор(метилтио, метоксиг)-4-алкил(диалкил)амино-6-[2'-имино-5'-тион-1', 4'-тиазолил-1']амино-симм-триазины и их N-алкилпроизводные	759
Дургарян А. А., Григорян А. С. — Катионная сополимеризация о-, м-нитро- и 2,4-динитробензальдегидов со стиролом и бензальдегида с нитростиролом	765

Краткие сообщения

<i>Горосян Г. О., Тагмазян Н. К., Рафаелян Д. Г., Меликян Т. Р., Ба- баян А. Т.</i> — Алкилирование в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей. VIII. Алкилирование N-монозаме- щенных амидов карбоновых кислот 1,3-дихлор-2-бутеном	772
<i>Залинян М. Г., Арутюнян В. С., Арутюнян Б. С., Ерицяк М. Л.</i> — 5-За- мещенные 1,3-диаллилизоцианураты	775

Письма в редакцию

<i>Арсентьев С. Д., Мантяшян А. А.</i> — Эпоксидирование этилена при окисле- нии бутан-этиленовых смесей	778
<i>Дангян Ю. М., Пакосян Г. А., Восканян М. Г., Бадамян Ш. О.</i> — Нуклео- фильное присоединение к еналеновым фосфонатам	780

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Beylerian N. M., Mkhitarian S. L., Simonian L. Kh.</i> — The Kinetics of Vi- nylacetate Bulk Polymerization Initiated with Benzoyl Peroxide—Phe- nyldiethanolamine Systems	695
<i>Arutunyan R. S., Atanassian E. N., Beylerian N. M.</i> — The Influence of Various Additions on the Solubility of Some Organic Compounds in Water	69

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Margarian A. A.</i> — The Role of Ligands and Modifiers on the Spectroscopy of Mn (II) in the Inorganic Glasses	707
<i>Grigorian G. O., Khechumian Ye. M.</i> — Decomposition of Calcium Sulphate in a Reducing Medium in Mixtures Containing Quartz Sand. III. X-ray, Infrared Spectroscopical and Crystalloptical Investigations of the Pro- ducts of Burning	715

Organic Chemistry

<i>Saakian T. A., Gyulnazarian A. Kh., Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXLVII. The Influence of the Leaving Group during the Alkaline Cleavage of Mixed 1,4-bis- Trialkylammonium Salts Containing 2,3-Unsaturated Common Groups	722
<i>Malkhassian A. Ts., Janjulyan Zh. L., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Alkylation of Aromatic Hydrocarbons and Amines with Styrene in Superbasic Medium	728
<i>Morlian N. M., Khachatryan D. S., Badanian Sh. H.</i> — Potassium Carbonate as a Catalyst Generating Enolate Anions in Alkylation Reactions of Carbonyl Compounds	733
<i>Mkhitarian G. R., Kinoyan F. S., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsatu- rated Compounds. LXVI. Prototropic Isomerization Reactions of Pri- mary and Secondary Allylpropargylic Carbinols	739
<i>Bagdassarian G. B., Ayrian L. Sh., Injikian M. G.</i> — The Interaction of Al- kyl(alkoxymethyl)Formals with Boron Organic Compounds	744
<i>Arutunyan V. S., Sarkissian O. A., Zalinian M. G.</i> — Synthesis of 2-Sub- stituted-4-acetyl-(bromacetyl)-4-butanolides	748

<i>Dovlatian V. V., Khachatryan L. A., Ambartsumian E. N.</i> —The Action of Acid Chlorides, Hydrochloric and Carbonic Acids with Cyanamino-5-triazine Salts	755
<i>Dovlatian V. V., Guevorkian R. A.</i> —2-Chloro(mezolyl-1')amino-5-triazines thylthio, methoxy-4-alkyl(dialkyl)amino-6-[2'-imino-5'-thione-1',4'-thia- and their N-Alkylderivatives	759
<i>Durgarian A. A., Grigorian A. S.</i> —Cationic Copolymerization of Sturene with <i>o</i> -nitro, <i>m</i> -nitro, and 2,4-Dinitrobenzaldehydes and of Benzaldehyde with <i>m</i> -Nitrostyrene	765

Short Communications

<i>Torossian G. O., Tagmazian N. G., Raphaellan D. G., Melikian T. R., Babayan A. T.</i> —Aqueous-Phase Alkylation in the Presenc of Quaternary Ammonium Salts. VI. Alkylation of Amides	772
<i>Zalutian M. G., Arutyunian V. S., Arutyunian B. S., Yeritsian M. L.</i> —5-Substituted-1,3-diallylisocyanurates	775

Letters to the Editor

<i>Arsentyev S. D., Mantashian A. A.</i> —Epoxidation of Ethylene in the Slow Combustion of Butane-Ethylene Mixtures	778
<i>Dangian Yu. M., Panossian G. A., Voskantan M. G., Badanian Sh. H.</i> —Nucleophil Addition to Enallenic Phosphonates	780

