

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՆԳՐԱ

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկիյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառտիրոսյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (գլխ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. 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, Բարեկամության, 24գ, հեռ. 56-08-31

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

ХИМИЧЕСКАЯ НАУКА АРМЕНИИ ЗА 60 ЛЕТ СОВЕТСКОЙ ВЛАСТИ

Развитие химической науки и промышленности за шестьдесят лет Советской Армении по размаху, глубине и характеру не имеет себе равных в истории армянского народа. С первых же лет установления Советской власти в Армении, несмотря на тяжкие испытания, разруху и голод, Коммунистическая партия и Советское правительство, сознавая роль образования и науки, проявляли неуклонную заботу об их развитии. В годы Советской власти в Армении были положены основы науки путем создания кафедр и вузов, были созданы национальные кадры по всем областям науки. За прошедшее время на географической карте науки появилась Армения.

Вскоре после революции в Армении начали создаваться научно-исследовательские институты, к которым постепенно перешла ведущая роль в развитии фундаментальных и прикладных исследований в республике. Ярким примером роста научных исследований в республике может служить развитие химии. Бурное развитие науки как в научно-исследовательских институтах, так и на кафедрах и в проблемных лабораториях вузов, привело к тому, что в настоящее время в Армении представлены почти все отрасли современной химической науки.

Раньше всего начала развиваться в Армении органическая химия, которая в настоящее время и наиболее широко представлена. Исследования в области органической химии ведутся в Институтах органической и тонкой органической химии при отделении химических наук АН АрмССР, в научно-производственном объединении «Наирит», в Армянском филиале ВНИИ «ИРЕА» и на кафедрах Ереванского государственного университета, политехнического, медицинского, педагогического и сельскохозяйственного институтов.

Из исследований, проведенных в Институте органической химии за последние годы, особенно следует отметить достижения в области внутримолекулярных превращений четвертичных аммониевых солей, разработку методов синтеза и изучение превращений еналенов, выделение и изучение свойств аддуктов третичных фосфинов с ацетиленовыми соединениями, разработку методов синтеза и изучение свойств производных тетрагидропирана.

Институт тонкой органической химии сконцентрировал свои исследования в области синтеза биологически активных соединений. Большой размах получили работы по изысканию новых эффективных малотоксич-

ных препаратов в ряду арилалкиламинов, синтетических производных изохинолина, бензаэпина, бензодиоксала, изохромана, индола, карболина, пиридина, серу-, азот- и кислородсодержащих шестичленных гетероциклов, аминокислот и пептидов, полусинтетических пенициллинов и природных соединений. За последнее время в медицинскую практику были внедрены препараты димекумарон, тиодин, наледи и др.

В объединении «Наирит» достигнуты успехи в области изучения реакций алкилирования С-Н и N-Н кислот, металлокомплексного катализа и т. д.

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА» специализируется в области синтеза чистых химических реактивов широкого профиля. За последние несколько лет разработаны способы получения 500 наименований химических реактивов.

Исследования кафедры органической химии ЕрГУ посвящены химии лактонов, разработке методов синтеза производных хинолина, а также дегидратационной перегруппировке тригалометилкарбинолов.

На кафедре органической химии и технологии Ереванского политехнического института успешно ведутся работы по синтезу антикоррозионных материалов.

Исследования проблемной лаборатории пестицидов при Ереванском сельскохозяйственном институте посвящены созданию новых средств защиты растений, на кафедре органической химии Армянского педагогического института начаты целенаправленные исследования по синтезу поверхностно-активных веществ.

Одновременно в нескольких научных центрах республики (ИОХ АН Арм.ССР, Арм. филиал ВНИИ «ИРЕА», объединение «Наирит», «Пластполимер», ГИПК, г. Кировакан и т. д.) ведутся интенсивные исследования в области химии полимеров. Найдены новые каталитические системы для полимеризации ацетиленовых соединений в условиях гомогенного катализа. Установлены закономерности радикальной полимеризации замещенных стиролов. Проводятся работы по разработке промышленного производства новых типов полимеров и латексов. Интенсивно изучается сополимеризация нитрилов и ароматических соединений с виниловыми мономерами. Создан большой ассортимент полимерных клеев.

Одной из давно развивающихся областей химической науки в республике является физическая химия. Наиболее широко она представлена на кафедре физической химии Ереванского государственного университета, где издавна изучаются окислительно-восстановительные реакции, протекающие между пероксидами и аминами.

Развитие физической химии в республике получило особый размах после создания сначала лаборатории, затем института химической физики. В институте создан новый кинетический метод, позволяющий изучать сложные реакции на уровне реакций свободных радикалов. Впервые на этом уровне изучены механизмы термического зарождения цепи в реакциях окисления водорода, ряда предельных углеводородов, спиртов, альдегидов, распада галогенных алкилов и др. Полученные в ин-

ституте данные свидетельствуют о необходимости пересмотра принятых схем окисления органических веществ. В институте химической физики АН Арм.ССР открыта также возможность синтеза гидридов переходных металлов.

Для развития неорганической химии в республике характерна практическая целенаправленность, стремление использовать рудные и нерудные ископаемые Армянской ССР в народном хозяйстве, что тесно связано с решением технологических и инженерно-технических проблем. Из разработок последних лет можно выделить исследования в области обескремнивания щелочно-алюминатных растворов, нефелиновых сиенитов, а также по электроварке особо прочных боросиликатных стекол. На кафедре неорганической химии ЕрГУ проводятся работы по переработке концентратов и хвостов золотоносных месторождений, по утилизации промышленных отходов различных производств с извлечением ценных редких и рассеянных элементов.

На кафедре аналитической химии ЕрГУ совместно с другими химическими учреждениями успешно разрабатываются методы определения редких элементов.

В республике создана хорошая плеяда химиков. Нет сомнения, что в скором будущем получат дальнейшее развитие уже существующие области химии и появятся новые направления химической науки. Коммунистическая партия Армении и Советское правительство будут способствовать этому.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

КИНЕТИЧЕСКАЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ИНИЦИИРОВАНИЯ ЦЕПЕЙ
 ПРИ ОКИСЛЕНИИ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПЕРЕКИСЬЮ
 БЕНЗОИЛА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Б. М. СОГОМОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 XII 1979

Подтверждено сделанное ранее предположение о том, что свойством растворителя, определяющим скорость реакции перекись бензоила-триэтаноламин, является его основность. Показано, что роль основности проявляется в стадии инициирования.

Независимо от того, к какому классу веществ принадлежат растворитель, механизм его действия в акте инициирования один: входя в состав кинетически активного ампи-перекисного комплекса, он способствует его депротонизации. В состав кинетически активного комплекса, наряду с молекулами амина и перекиси, входит одна молекула растворителя.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 8 ;

В работе [1] было показано, что скорость реакции окисления триэтанолamina (ТЭА) перекисью бензоила (ПБ) зависит от природы растворителя. Там же отмечалось отсутствие корреляции между константой скорости и диэлектрической проницаемостью растворителя. Высказано предположение о том, что свойством, определяющим скорость реакции ПБ-ТЭА, является основность растворителя. Основанием для такого предположения послужил факт ускорения реакции окисления аминов и аминокислот персульфатом калия под воздействием щелочей и возрастание скорости по мере увеличения концентрации щелочи в растворе [2—6]. Авторы объясняют это тем, что стадией, лимитирующей скорость процесса, является отрыв протона от молекулы амина в комплексе амин-перекись.

Для подтверждения предположения об основности растворителя как фактора, определяющего скорость процесса, следует проследить за изменением константы скорости в зависимости от различных свойств растворителя. В табл. 1 приведены значения константы скорости реакции

ПБ-ТЭА в ряде растворителей, а также его вязкость (η), дипольный момент (μ) и основность*.

Таблица 1

Растворитель	Диоксан	Бензол	Пиридин	Ацетон
$K_{35^\circ} \cdot 10, (\text{л/моль})^{1/2} \cdot \text{мин}^{-1}$	1,72	0,6	10,7	2,17
$\eta, \text{пЗ}$	1,26	0,65	0,97	0,33
μ, D	0	0	2,2	2,85
$\Delta\nu(\text{CH}_3\text{OD}), \text{см}^{-1}$	111,0	24,0	213,0	121,0
$\Delta H^\ddagger, \text{ккал/моль}$	15,8	20,5	13,3	15,6
$-\Delta S^\ddagger, \text{ккал/моль}$	18,7	5,6	23,3	18,9

Из табл. 1 видно, что, действительно, с ростом основности среды увеличивается скорость (с η и μ константа скорости не коррелирует). Если единственным или, по крайней мере, основным свойством растворителя, ответственным за скорость реакции, является его основность, то должен соблюдаться закон линейности свободных энергий (ЛСЭ) в применении к данным системам, т. е. следует ожидать линейную зависимость в координатах $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$. Иначе говоря, ЛСЭ соблюдается, если в сравниваемых реакционных сериях изменяется только одно, тождественное для всех случаев, свойство, связанное с одним и тем же переменным фактором. Если с последним связаны (и реально влияют) несколько переменных свойств, то ЛСЭ соблюдаться не будет. В нашей системе переменным фактором является растворитель, а свойством, изменяющимся в сравниваемых реакционных сериях—его основность.

Результаты по проверке закона ЛСЭ представлены в табл. 1 и на рис. 1. Интересно отметить, что на рис. 1 растворители не только охвачены одной прямой, но и расположились в порядке возрастания их основности. Однако увеличение эффективной скорости реакции с ростом основности растворителя можно объяснить как увеличением скорости иницирования и продолжения цепей, так и замедлением реакции обрыва (реакция ПБ-ТЭА радикально-цепная). В [7, 8] показано, что растворитель участвует непосредственно в акте иницирования, причем чем больше основность растворителя, тем выше скорость генерации радикалов. Заключение это сделано на основании результатов по четырем растворителям: ацетон, пиридин, метилметакрилат (ММА), стирол, принадлежащим к разным классам веществ.

Сочетая результаты по иницированию в мономерных средах со скоростями иницирования в ацетоне и пиридине, вычислив $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta S^\ddagger$ для акта иницирования и построив график $\Delta H^\ddagger_{\text{ин}} - \Delta S^\ddagger_{\text{ин}}$, приходим к заключению, что механизм действия растворителей в акте иницирования

* В качестве меры относительной основности веществ взято смещение частоты колебания $\Delta\nu$ водородсодержащей связи в ИК спектрах протонодонорных соединений в присутствии протонакцептора, основность которого подлежат определению.

един (рис. 2). Но количественный анализ кинетических данных сложных реакций принципиально возможен, если имеются данные об изменении констант скоростей элементарных стадий в зависимости от состава среды. Поэтому нами изучено изменение скорости инициирования в бинарной смеси ацетон-пиридин в зависимости от состава.

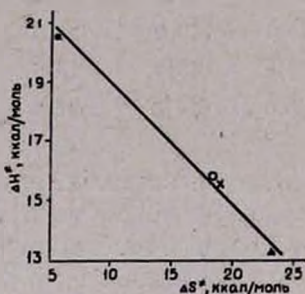


Рис. 1. Закон ЛСЭ в применении к суммарной реакции ПБ—ТЭА в различных растворителях: ● — бензол, ○ — диоксан, x — ацетон, ▲ — пиридин.

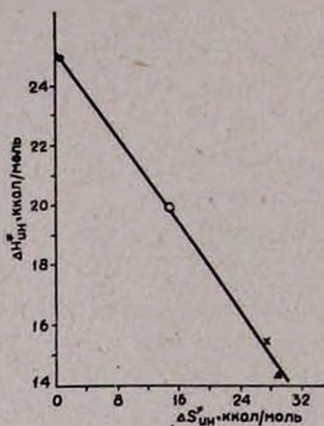


Рис. 2. Закон ЛСЭ в применении к стадии инициирования в различных растворителях: ● — стирол, ○ — метил-метакрилат, x — ацетон, ▲ — пиридин.

Таблица 2

[ПБ] = 0,01 моль/л, [ТЭА] = 0,1 моль/л, $t = 35^\circ$

$N_{\text{пир.}}$	0	0,09	0,19	0,28	0,38	0,48
$K_{\text{ин}} \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	0,45	0,50	0,56	0,61	0,71	0,74
[пир], моль/л	0	1,24	2,48	3,73	4,97	6,21
[ац], моль/л	13,65	12,28	10,92	9,56	8,19	6,82

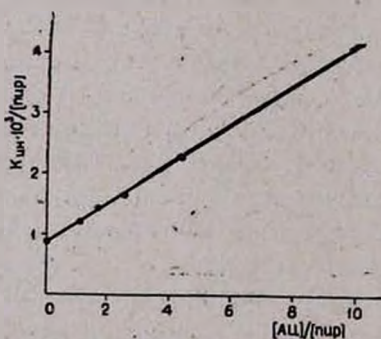


Рис. 3. Порядок по соразвителям в акте инициирования в бинарной смеси ацетон-пиридин.

Из табл. 2 также следует, что с увеличением в смеси доли более основного компонента (пиридина) линейно растет скорость зарождения

цепей. Более того, инициирование в бинарной смеси описывается уравнением

$$K_{ин. см.} = K_{ин. ац.} [ац] + K_{ин. пир} [пир] \quad (1)$$

Порядок по соразработителям в акте инициирования первый (рис. 3).

Соблюдение уравнения (1) говорит, во-первых, об индивидуальном воздействии соразработителей в акте инициирования, во-вторых, о вхождении в состав кинетически активного комплекса одной молекулы растворителя.

ՏԱՐՔԵՐ ԼՈՒԾԻՋՆԵՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈՒԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ՇԴԹԱՆԵՐԻ ՀԱՐՈՒՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Հաստատված է նախկինում արված այն ենթադրությունը, թե բենզոիլ-պերօքսիդ-տրիէթանոլամին ռեակցիայի արագությունը պայմանավորված է լուծիչի հիմնայնությամբ: Այդ հատկությունը ի հայտ է գալիս հարուցման փուլում՝ մտնելով ամին-պերօքսիդային կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքսի բաղադրության մեջ, լուծիչը նպաստում է վերջինի դեպրոտոնացմանը և ազնւտ ադիկալների ծնմանը:

Ացետոն-պիրիդին երկկոմպոնենտ լուծիչում հարուցման արագության հաստատունը նկարագրվում է

$$K_{ac-py} = K_{ac-py} [պիր] + K_{ac-py} [աց]$$

հավասարումով:

Կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքսի մեջ մտնում է լուծիչի մեկ մոլեկուլ: Տարբեր լուծիչներում հարուցման փուլի նկատմամբ կիրառելի է ազատ էներգիաների գծայնության օրենքը, որը արտահայտվում է նրանով, որ $\Delta H_{ac-py}^{\ddagger} - \Delta S_{ac-py}^{\ddagger}$ կախումը գծային է:

THE KINETICS OF THE CHAIN INITIATION IN TRIETHANOLAMINE OXIDATION REACTION WITH BENZOYL PEROXIDE IN DIFFERENT SOLVENTS

B. M. SOGOMONIAN and N. M. BEYLERIAN

The early suggestion made on the dependence of the oxidation reaction rate of triethanolamine with bensoyl peroxide upon the solvent basicity has been confirmed. A correlation between the basicity of the solvent and the chain initiation rate has been determined.

The rate constant in acetone-pyridine binary mixtures may be expressed by the equation $K_{in} = K_{in. ac} [ac] + K_{in. pyr} [pyr]$ showing that the solvent participates in the formation of the kinetically active complex.

According to the experimental data the free energy linear law may be applied to the initiation stage in different solvents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм.ССР 34, 201 (1962).
2. Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Г. А. Есян, ДАН Арм.ССР, 44, 174 (1967).
3. С. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Изв. АН Арм.ССР, 9, 153 (1958).
4. М. Г. Гсворкян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 54 (1969).
5. Т. Т. Гукасян, Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян, ДАН Арм.ССР, 46, 24 (1968).
6. Н. М. Бейлерян, Т. Г. Гукасян, О. А. Чалтыкян, К. А. Касалян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 44 (1968).
7. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 541 (1975).
8. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, Е. М. Луледжян, Арм. хим. ж., 29, 566 (1976).

О РОЛИ РАСТВОРИТЕЛЯ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ТРИЭТАНОЛАМИНА ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА В БИНАРНОЙ СМЕСИ АЦЕТОН-ПИРИДИН

Б. М. СОГОМОНЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 XII 1979

Подтверждено сделанное ранее заключение о том, что аминоспиртовые радикалы, развивающиеся и обрывающиеся кинетические цепи в реакции окисления триэтанолamina перекисью бензоила, сольватированы.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 4.

В работе [1] сделано заключение о том, что растворитель участвует во всех элементарных стадиях радикально-цепного окисления триэтанолamina (ТЭА) перекисью бензоила (ПБ). Роль растворителя в иницировании обсуждена в [2]. В стадии роста и обрыва цепей участие растворителя проявляется в том, что цепи развивают и обрывают сольватированные аминоспиртовые радикалы, отличающиеся своей реакционной способностью в различных растворителях. В настоящем сообщении изложены результаты по исследованию кинетики реакции ПБ-ТЭА в бинарной смеси ацетон-пиридин.

Экспериментальная часть

Константы скорости роста и обрыва цепей определены методом Плюснина и Чиркова [3]. В таблице приведены эти константы в смесях ацетон-пиридин различного состава. Экспериментальные данные не подчиняются известному уравнению

$$\lg K_{AB} = N \lg K_A + (1 - N) \lg K_B \quad (1) \quad [4]$$

выведенному без учета индивидуального взаимодействия между частицами реагентов и растворителем (рис. 1) (K_{AB} , K_A , K_B — константы скорости реакции в смешанном растворителе и растворителях А и В, соответственно).

Если учесть сделанное в [1] предположение о существовании сольватационного равновесия $A + nS \rightleftharpoons A \cdots S_n$, то уравнение скорости роста цепей можно представить как сумму

$$K_{p.см.} = K_{p.пир.} [пир]^m + K_{p.ац.} [ац]^n \quad (2)$$

Элементарные константы роста и обрыва цепи при $t=35^\circ$

$N_{\text{пир.}}$	0	0,09	0,19	0,38	1,0
$K_p, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	6095	4970	4370	3590	2830
$K_{\text{об}} \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	—	298,4	140,7	67,5	26,2

Проверка уравнения (2) на экспериментальных данных показала, что оно соблюдается не при одном определенном значении m и n , равном единице, как это наблюдалось для акта иницирования, а удовлетворяется при

- а. $m = n = 1$; б. $m = 2, n = 1$; в. $m = 1, n = 2$;
г. $m = 2, n = 2$; д. $m = 3, n = 1$; е. $m = 3, n = 2$.

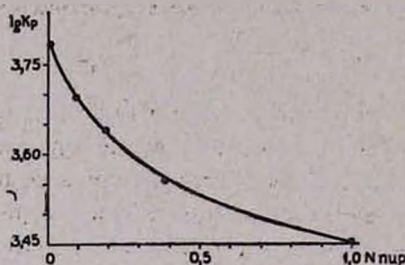


Рис. 1. Применимость уравнения (1) к акту роста цепей в бинарной смеси ацетон-пиридин при $t=35^\circ$.

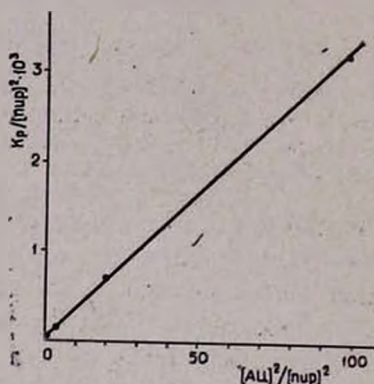


Рис. 2. Порядок по сорастворителям в акте роста цепей в бинарной смеси ацетон-пиридин при $t=35^\circ$.

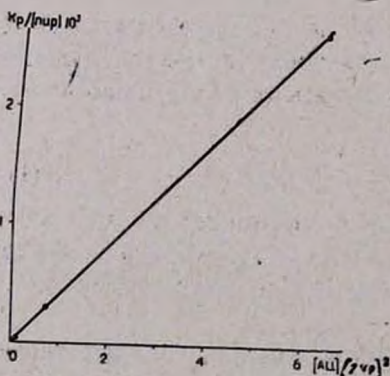


Рис. 3. Порядок по сорастворителям в акте роста цепей в бинарной смеси ацетон-пиридин при $t=35^\circ$.

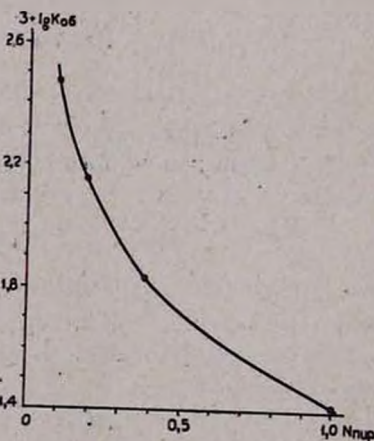


Рис. 4. Применимость уравнения (1) к акту обрыва цепей в бинарной смеси ацетон-пиридин при $t=35^\circ$.

Нами приведены рис. 2 и 3, подтверждающие пункты *г* и *д*. Экспериментальные данные удовлетворяют и всем остальным пунктам. Это значит, что в элементарном акте роста цепи, если он протекает в жидкой фазе, возможно участие не двух (или трех), как это обычно принято считать, если речь идет об элементарном акте в классическом понимании этого термина, а более частиц—в случае, если радикал-носитель цепи сольватирован. Сольватационный эффект должен сказаться и на стадии обрыва. Следовательно, нельзя ожидать соблюдения уравнения (1) и в применении к акту обрыва. Оно, действительно, не соблюдается (рис. 4).

Итак, можно утверждать, что изменение эффективной скорости радикально-цепной реакции между ПБ и ТЭА с изменением растворителя обусловлено участием последнего во всех стадиях сложного цепного процесса.

ԼՈՒՄԻՆԻՍԵՆՏ ԴԵՐԸ ԱՑԵՏՈՆ-ՊԻՐԻԴԻՆԱՑԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԲԵՆԶՈԻԼ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԴԵՄՈՆՍՏՐԱՑԻՆ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Որոշված են շղթաների զարգացման և հատման արագության հաստատունները ացետոն-պիրիդին տարբեր բաղադրության խառնուրդներում ($t=35^\circ$)։ Ցույց է տրված, որ փորձնական տվյալները զարգացման և հատման փուլերի վերաբերյալ չեն բավարարում գրականության մեջ հայտնի

$$\lg K_{AB} = N \lg K_A + (1 - N) \lg K_B$$

հավասարմանը, որը հաշվի չի առնում ռեագենտի և լուծիչի մասնիկների միջև առհասարակ փոխազդեցության ուժերը։

Հաշվի առնելով շղթաները կրող և հատող ամինապիրտային ռադիկալների լուծիչով սովորացվելու հնարավորությունը, դուրս են բերված այդ փուլերի արագությունը նկարագրող հավասարումները։

Պարզված է, որ լուծիչը մասնակցում է շղթաների զարգացման և հատման փուլերում։

THE ROLE OF THE SOLVENT IN TRIETHANOLAMINE—BENZOYL PEROXIDE REACTION IN ACETONE—PYRIDINE BINARY MIXTURES

B. M. SOGOMONIAN and N. M. BEYLERIAN

The specific rate constants of the chain propagation and termination reactions have been determined in acetone—pyridine binary mixtures at 35° .

Corresponding equations have been deduced rendering possible to determine the rate constants mentioned above, taking into account the

possibility of solvation of the aminoalcohol free radicals propagated in the oxidation reaction of triethanolamine with benzoyl peroxide, with the solvent. It has been shown that the solvent also participates in the chain propagation and termination processes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, Е. М. Луледжян, Арм. хим. ж., 29, 566 (1976).
2. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 33, 880 (1980).
3. А. Н. Плюснин, Н. М. Чирков, Теор. и эксп. химия, 2, 277 (1966).
4. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, Изд. «Химия», Л., 1967.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

1. КИНЕТИКА РЕКОМБИНАЦИИ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ H_2O , He , Ar

Ф. А. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 12 XI 1979

Методом ЭПР в струе изучена кинетика рекомбинации атомарного водорода в присутствии H_2O , He , Ar при 297 и 393°K. Константы гомогенной рекомбинации атомарного водорода при 297°K равны

$$K^{\text{H}_2\text{O}} = (28,0 \pm 6,0) \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек},$$

$$K^{\text{He}} = (1,30 \pm 0,20) \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек},$$

$$K^{\text{Ar}} = (2,16 \pm 0,30) \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}.$$

Описан метод изучения кинетики одновременно протекающих квадратичной и линейной рекомбинации атомов в струе.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 17.

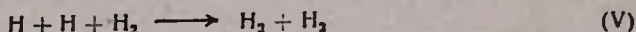
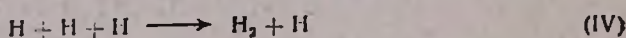
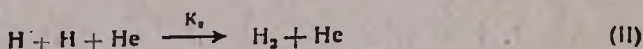
Изучение эффективности различных частиц как третьих тел при гомогенной рекомбинации атомарного водорода имеет большое практическое значение, т. к. атомарный водород является активным центром во многих важных цепных процессах. Реакции гомогенной рекомбинации атомарного водорода были предметом многочисленных исследований [1—12]. Большинство имеющихся в литературе данных относится в основном к высокотемпературной области.

В настоящей работе методом ЭПР в струе изучена кинетика гомогенной и гетерогенной рекомбинации атомарного водорода в присутствии H_2O , He , Ar при 297 и 393°K, а также описан метод изучения кинетики одновременно протекающих квадратичной и линейной рекомбинации атомов в струе.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на струевой вакуумной установке в сочетании со спектрометром ЭПР 2М. Атомарный водород получался в струе H_2 , сильно разбавленной гелием или аргоном при помощи высокочастотного разряда (ВЧ генератор ДКВ-2М). Из зоны разряда газ через сопло по-

ступал в зону реакции, куда через боковое сопло подавался He или Ar из колб вакуумной установки. Концы реакционной трубки проходили через цилиндрический резонатор спектрометра ЭПР, где и измерялась концентрация атомарного водорода. Схема установки аналогична описанной в [12]. В этих условиях в реакторе протекают следующие элементарные реакции:



Реакции (IV) и (V) практически никакой роли не играют из-за малой концентрации H и H₂ по сравнению с He. При условии малой продольной диффузии, когда [13]

$$\frac{K_2 \cdot [\text{H}] \cdot [\text{He}]}{V^2} \cdot D \ll 1$$

кинетика расхода атомов описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{H}]}{dt} = K_1[\text{H}] + K_2[\text{H}]^2 \cdot [\text{He}] \quad (\text{I})$$

где [H] и [He] — концентрации атомов H и He, соответственно; K₁ и K₂ — константы скоростей реакций первого и второго порядка; t — время реакции; V — линейная скорость струи; D — коэффициент продольной диффузии.

Интегрируя уравнение (1) при граничных условиях t=0, [H] = [H]_{t=0}, получим

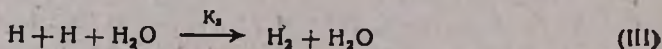
$$[\text{H}]^{-1} = [\text{H}]_{t=0}^{-1} \exp(K_1 \cdot t) + K_1^{-1} \cdot K_2 \cdot [\text{He}] \cdot [\exp(K_1 \cdot t) - 1] \quad (\text{2})$$

где [H]_{t=0} и [H] — концентрации атомарного водорода на входе в зону реакции и в конце реактора (в резонаторе), соответственно.

Из выражения (2) видно, что, если поддерживать постоянным время реакции и концентрацию [He] ≫ [H] и варьировать [H]_{t=0} при постоянном давлении, то [H]⁻¹ должна линейно зависеть от [H]_{t=0}⁻¹.

Таким образом, линейная зависимость [H]⁻¹ от [H]_{t=0}⁻¹ должна служить показателем согласия между экспериментом и уравнением (2), при этом наклон прямой tg α = exp(K₁ · t), откуда можно вычислить K₁, а из отрезка, отсекаемого от оси ординат, легко вычислить K₂.

Если к смеси H + He с бокового сопла добавлять H₂O, то нужно учитывать также следующую реакцию



В этом случае кинетика описывается уравнением

$$[H]^{-1} = [H]_{t=0}^{-1} \cdot \exp(K_1^{H_2O} \cdot t) + \frac{K_2 [He] + K_3 [H_2O]}{K_1^{H_2O}} [\exp(K_1^{H_2O} \cdot t) - 1] \quad (3)$$

где K_2 — константа гомогенной рекомбинации атомарного водорода, когда третьим телом является H_2O ; $K_1^{H_2O}$ — константа гетерогенной рекомбинации H в присутствии H_2O .

Зная K_2 , из линейной зависимости $[H]^{-1}$ от $[H]_{t=0}^{-1}$ легко определить $K_1^{H_2O}$ и K_3 .

Варьирование $[H]_{t=0}$ производилось изменением доли H_2 , подаваемого в разряд. Специальными опытами было показано, что при наших условиях разряд обеспечивает практически полную диссоциацию H_2 , следовательно, концентрацию атомов на входе в зону реакции можно вычислить по выражению

$$[H]_{t=0} = 0,97 \frac{10^{19}}{T} \cdot p \cdot 2 \cdot f_{H_2} \cdot \frac{W}{\sum W}$$

где P — давление, *тор*; T — абсолютная температура; f_{H_2} — мольная доля H_2 , подаваемого в разряд; W — объемная скорость газов, подаваемых из разряда в реактор; $\sum W$ — общая объемная скорость газов в реакторе.

В каждой серии опытов варьировалось только количество H_2 , причем суммарное количество He и H_2 поддерживалось постоянным. Постоянными поддерживались также давление в зоне реакции и количество He (Ag) или H_2O и He (Ag), добавленных в струю атомов H . Это обеспечивало постоянство времени реакции в каждой серии опытов. Концентрация атомарного водорода измерялась ЭПР спектрометром.

При небольших мощностях СВЧ поля концентрация атомарного водорода, как известно, пропорциональна относительной интенсивности линии в спектре ЭПР, т. е.

$$[H] = C_1 \cdot I$$

где I — относительная интенсивность, C_1 — коэффициент пропорциональности.

Для определения C_1 были проведены добавочные эксперименты по гетерогенной рекомбинации по методике, приведенной в [14, 15].

Используемые в опытах He или смесь паров двукратно дистиллированной H_2O с He добавлялись из колб. Система с магнитным клапаном и обратной связью обеспечивала постоянный расход паров H_2O , который измерялся по падению давления в колбе. Скорость подачи H_2 с He , а также концентрация H_2 в смеси регулировались вентилями и определялись реометрами. Использовались электролитический водород, аргон и гелий марки «ч». А (с суммарным содержанием O_2 и N_2 меньше 0,013%). Линейную скорость струи варьировали от 2 до 6 м/сек в различных сериях опытов. Цилиндрический кварцевый реактор с диаметром 1 см, а

также секция разряда обрабатывались плавиковой кислотой. Давление измерялось мембранным манометром с точностью 10^{-3} тор. В различных сериях опытов давление колебалось от 0,5 до 1 тор. Количество атомарного водорода на входе в зону реакции варьировалось от $0,1 \cdot 10^{14}$ до $1,2 \cdot 10^{14}$ молек/см³. В различных сериях опытов количество H₂O колебалось от $0,5 \cdot 10^{14}$ до $6 \cdot 10^{14}$ молек/см³.

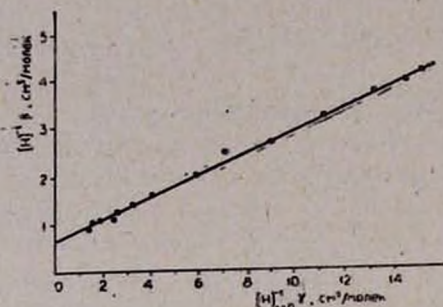


Рис. 1. Зависимость $[H]^{-1}$ от $[H]_0^{-1}$ при $T=297^\circ K$, когда третье тело He. $\beta=0,67 \cdot 10^{13}$, $\gamma=0,52 \cdot 10^{13}$.

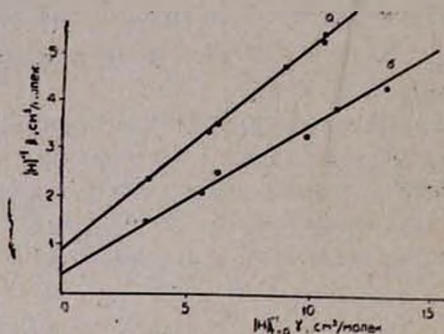


Рис. 2. Зависимость $[H]^{-1}$ от $[H]_0^{-1}$ при $T=297^\circ K$, когда третье тело Ar (а) и H₂O (б). $\beta=0,70 \cdot 10^{13}$, $\gamma=0,61 \cdot 10^{13}$.

Как видно из рис. 1, в условиях наших опытов $[H]^{-1}$ зависит от $[H]_0^{-1}$ линейно в полном согласии с уравнением (1). Из этой зависимости вычислены константы гетерогенной рекомбинации K_1^{He} и гомогенной рекомбинации атомов H, когда третье тело He. На рис. 2 приведена зависимость $[H]^{-1}$ от $[H]_0^{-1}$, когда к смеси добавлялись Ar (а) и H₂O с аргоном (б). Коэффициент гетерогенной рекомбинации атомов водорода γ_H вычисляли по формуле

$$\gamma_H = \frac{dK_1}{V}$$

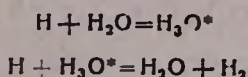
где d — диаметр реакционного сосуда, V — средняя тепловая скорость атомов H [16]. Значения γ_H , K_2 , K_3 приведены в таблице, из которой видно, что молекула H₂O в 13 раз эффективнее, чем молекула Ar. Это

Таблица

Т, °K	$K \cdot 10^{13}, \text{см}^3/\text{молек}^2 \cdot \text{сек}$ $H + H + M = H_2 + M^*$			$\gamma \cdot 10^5$ $H + \text{ст.} \rightarrow \frac{1}{2} H_2$		
	He	Ar	H ₂ O	He	Ar	H ₂ O
297	1,30	2,16	28,0	0,83	0,83	1,3
393	1,10	1,90	22,0	7,25	7,25	11,3

* M=He, Ar, H₂O

объясняется тем, что в этом случае возможно, как указывал Семенов [16], своеобразное химическое взаимодействие с образованием долгоживучего промежуточного комплекса.



В работе [17] теоретически доказано существование радикала H_2O с барьером инверсии 2 ккал/моль. Из таблицы видно также, что вероятность гетерогенной рекомбинации атомов H в присутствии H_2O больше, чем в присутствии Ar . Одно из возможных объяснений катализирующего действия H_2O — образование промежуточного комплекса H_3O^* на поверхности реакционного сосуда. Эти данные хорошо согласуются с кинетическими [1, 9, 10, 12].

ԱՏՈՄԱԿԱՆ ԶՐԱԾՆԻ ԷԼԵՄԵՆՏԱՐ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԸ

1. ԱՏՈՄԱԿԱՆ ԶՐԱԾՆԻ ՌԵԿՈՄԲԻՆԱՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ H_2O , He , Ar -Ի ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

3. 2. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

ԷՊՈՒ մեթոդով ուսումնասիրված է ատոմական ջրածնի ռեկոմբինացիայի կինետիկան H_2O , He , Ar -ի ներկայությամբ 297° և 393°K ջերմաստիճաններում: Ատոմական ջրածնի հոմոգեն ռեկոմբինացիայի արագության հաստատունը 297°K հավասար է՝

$$\begin{aligned} K^{\text{H}_2\text{O}} &= (28 \pm 6) \cdot 10^{-32} \text{ սմ}^6 \cdot \text{մոլեկուլ}^{-2} \cdot \text{վրկ}^{-1} \\ K^{\text{He}} &= (1,30 \pm 0,2) \cdot 10^{-32} \text{ սմ}^6 \cdot \text{մոլեկուլ}^{-2} \cdot \text{վրկ}^{-1} \\ K^{\text{Ar}} &= (2,16 \pm 0,3) \cdot 10^{-32} \text{ սմ}^6 \cdot \text{մոլեկուլ}^{-2} \cdot \text{վրկ}^{-1} \end{aligned}$$

Նկարագրված է ատոմների միաժամանակ ընթացող գծային և քառակուսային ռեկոմբինացիայի կինետիկայի ուսումնասիրման մեթոդ:

THE ELEMENTARY REACTIONS OF ATOMIC HYDROGEN

I. THE RECOMBINATION KINETICS OF ATOMIC HYDROGEN IN THE PRESENCE OF H_2O , He , Ar

F. G. GRIGORIAN

The recombination kinetics of atomic hydrogen in the presence of H_2O , He , Ar at 207° and 397°K has been investigated by means of the ESR method.

The homogeneous recombination rate constant of atomic hydrogen at 297°K was found to be

$$K^{H_2O} = (28 \pm 6) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecul}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$K^{He} = (1.30 \pm 0.2) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecul}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$K^{Ar} = (2.16 \pm 0.3) \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \cdot \text{molecul}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$$

A method of simultaneous first and second order recombination kinetics of atoms has been described.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. S. Larkin, Can. J. Chem., **46**, 1005 (1968); F. S. Larkin, B. A. Thrush, Disc. Farad. Soc., **37**, 112 (1964); F. S. Larkin, B. A. Thrush, 10th Combust. Symp. 1965, 397.
2. G. B. Skinner, G. H. Ringrose, J. Chem. Phys., **42**, 2190 (1965).
3. G. Dixon-Lewis, M. M. Sutton, A. Williams, Disc. Farad. Soc., **33**, 205 (1962).
4. E. M. Bulewicz, C. G. James, T. M. Sugden, Proc. Roy. Soc., A-235, 89 (1956).
5. E. M. Shkott, Trans. Farad. Soc., **54**, 2869 (1958).
6. R. J. McAndree, J. Chem. Phys., **45**, 385 (1966).
7. W. E. Kaskan, Combns. Flam., **2**, 229 (1959).
8. Ф. А. Григорян, II республиканское совещание по химии, Тезисы докладов, Изд. ВГУ, Ереван, 1973, стр. 40.
9. R. E. Roberts, R. B. Bernstein, C. E. Curtis, J. Chem. Phys., **50**, 5163 (1969).
10. H. Eberlus, K. Hoyerman, H. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **73**, 962 (1969).
11. В. В. Азатян, Р. Р. Бородулин, Е. И. Интезарова, ДАН СССР, **858**, 213 (1973).
12. В. В. Азатян, С. Б. Филипов, Л. Б. Романович, Кин. и кат., **9**, 1188 (1968).
13. J. E. Bennett, D. B. Blakmore, Proc. Roy. Soc., A-305, 553 (1968).
14. В. В. Азатян, Ф. А. Григорян, С. Б. Филипов, Кин. и кат., **13**, 1389 (1972).
15. Ф. А. Григорян, канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1975.
16. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958.
17. R. A. Cagli, R. F. W. Bader, Chem. Phys. Lett., **11**, 216 (1971).

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ N-АЛКИЛ-N,N-ДИ(ПОЛИ- ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ)АМИНА МЕТОДОМ ПМР

Г. Д. АКОПЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 II 1980

Изучена концентрационная зависимость изменения протонных химических сдвигов воды и N-алкил-N,N-ди(полиэтиленгликоль)амин-оксамина (ОКА), в системе вода—ОКА. Показано, что сложный характер зависимости протонных сдвигов от концентрации ОКА обусловлен различным его влиянием на состояние воды. Сделано предположение, что в системе вода—ОКА происходят конформационные изменения полиоксэтиленовой (ПОЭ) цепи. Из зависимости сдвига воды от концентрации ОКА рассчитана степень гидратации ОКА (1,5 г H₂O/г ОКА).

Рис. 2, библиографические ссылки 13.

Для количественной трактовки процессов мицеллообразования первоочередное значение имеет изучение гидратации мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ), т. к. структура и форма мицелл тесно связаны с характером гидратации [1—4]. Для исследования подобных проблем широко применяется метод ЯМР [4—10].

В данной работе методом ПМР изучены концентрационные зависимости изменения протонных химических сдвигов в системе вода — ОКА $\left(C_{18}H_{37}N \begin{pmatrix} (CH_2CH_2O)_{60}H \\ (CH_2CH_2O)_{50}H \end{pmatrix} \right)$. Спектры ПМР снимали на спектрометре ЯМР высокого разрешения "Hitachi Perkin-Elmer" R20B с рабочей частотой 60 МГц для протонов при 34°. Ошибка измерения химических сдвигов меньше 1 Гц. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду и ОКА, переосажденный из бутанола. В исследуемых образцах концентрация оксамина всегда превышала критическую концентрацию мицеллообразования. Сигналы от —CH₂ групп углеводородной цепочки ОКА появляются в сильном поле, а концевых CH₃ групп — только в концентрированных растворах. В слабом поле наблюдаются сигналы протонов ПОЭ групп и воды. Химические сдвиги сигналов воды и ПОЭ групп измерены относительно сигнала метиленовых групп алкильного фрагмента.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости протонных химических сдвигов воды (ν_{H_2O}) и ПОЭ группы ($\nu_{-OCH_2CH_2-}$) от концентрации ОКА в

водно-мицеллярном растворе. В области (а) рис. 1 с малым содержанием воды сигнал протонов воды находится в более сильном поле, что объясняется разрушением сетки собственных водородных связей в объеме воды и образованием более слабых водородных связей с атомом эфирного кислорода. При увеличении количества воды начинается образование гидратной оболочки вокруг ПОЭ звеньев. Эта область заканчивается

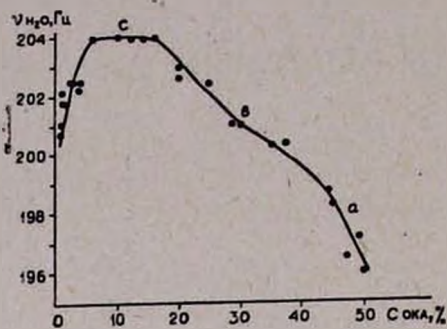


Рис. 1. Зависимость протонного химического сдвига воды ν_{H_2O} в системе H_2O —ОКА от концентрации ОКА.

при концентрации ОКА $\sim 40\%$ ($\sim 1,5 \text{ г } H_2O/\text{г ОКА}$), которая и является степенью гидратации ОКА. Образование гидратной оболочки приводит к поляризации $C-H$ связей ПОЭ звеньев диполями воды, вследствие чего происходит дезэкранирование протонов $C-H$ групп и смещение сигнала в сторону слабого поля (участок а на рис. 2). При дальнейшем оводнении ПОЭ звенья остаются в неизменном окружении до $C_{ОКА} = 6\%$ (участок с, рис. 2). В этой области концентрации, помимо связей

$H_2O \cdots H-C-$, начинают проявляться и превалируют межмолекулярные водородные связи вода-вода (начиная с 18% ; участок с, рис. 1).

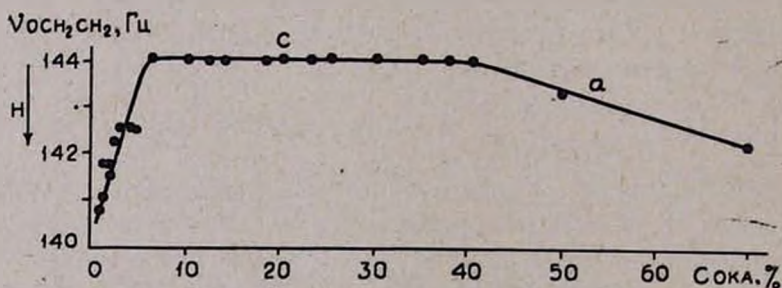


Рис. 2. Зависимость изменения химического сдвига метиленовых протонов $\nu_{OCH_2CH_2}$ ПОЭ групп от концентрации ОКА в системе H_2O —ОКА.

Следует отметить, что в данной системе спад сигнала воды в сторону сильного поля происходит с концентрации ОКА $\sim 18\%$. В случае же полиоксипропилированного гексадеканола—ОС-20 [5], спад сигнала воды в сторону сильного поля при увеличении концентрации ПАВ начинается при $C_{ПАВ} = 40\%$. Эта разница обусловлена большим гидрофильным характером ОКА из-за наличия атома азота и большого числа ПОЭ звеньев. При $C_{ОКА} < 6\%$ (рис. 2) происходит сдвиг сигнала ПОЭ груп-

пы в сторону сильного поля, что говорит о разрыве существующих до этого связей $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}-$. С другой стороны, показано [11], что при

малых концентрациях ОКА имеют место структурные изменения мицеллярной системы, что проявляется перегибом на зависимости плотности и вязкости от концентрации ОКА. Эти данные наводят на мысль, что при $C_{\text{ОКА}} = 6\%$ происходят конформационные изменения ПОЭ цепей. Можно предположить, что при этом конформационном переходе имеет место компактизация ПОЭ цепей, что приводит к вытеснению молекул воды из гидрофобной части ПОЭ звеньев. Другими словами, связи

$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{C}-$ обрываются и сигнал ПОЭ групп сдвигается в сторону сильного поля. Этот процесс компактизации приводит и к структурированию воды при увеличении концентрации ОКА от 0 до 6%, что проявляется сдвигом сигнала воды в сторону слабого поля приблизительно на 4 Гц. Однако не исключено и альтернативное объяснение взаимодействия азота молекулы ОКА с водой, как и в случае алифатических третичных аминов [6]. Следует отметить, что в работах [12, 13] показана возможность существования конформационных переходов для полиоксипропилена в водных растворах.

N-ԱԼԿԻԼ-N,N-ԴԻ(ՊՈԼԻԷԹԻԼԵՆԴԻԿՈՆ)ԱՄԻՆԻ ՀԻԴՐԱՏԱՑԻԱՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՄՈ ՄԵԹՈԴՈՎ

Հ. Դ. ՀԱՎՈԲՅԱՆ Ե Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրի և Nալկիլ-N,N-դի(պոլիէթիլենդիկոն)ամինի պրոտոնների քիմիական շեղումների փոփոխության կոնցենտրացիոն կախվածությունը ջրում—օքսամին համակարգում: Ցույց է տրված, որ օքսամինի կոնցենտրացիայից պրոտոնների շեղման կախվածության բարդ բնույթը պայմանավորված է ջրի վիճակի վրա օքսամինի տարբեր ազդեցությամբ: Արված է ենթադրություն, որ ջրում—օքսամին համակարգում տեղի ունի պոլիօքսիէթիլենային շղթաների կոնֆորմացիոն փոփոխություններ: Օքսամինի կոնցենտրացիայից ջրի պրոտոնների շեղման կախվածությունից հաշված է օքսամինի հիդրատացման աստիճանը (1,5 գ·ջր/գ·օքսամին):

INVESTIGATION OF THE HYDRATATION OF POLYOXYETHYLENATED TERTIARY AMINE BY THE PMR METHOD

G. G. AKOPIAN and Sh. A. MARKARIAN

The dependence of chemical shift changes of water polyoxyethyleneated tertiary amine on their concentration has been studied. It has been shown that the complex of the interaction between water and nature

of the proton shift dependence upon the oxamine concentration was conditioned by the influence of the latter on water. It has been concluded that conformational changes occur in polyoxyethylene chains. The hydration degree of polyoxyethylenated tertiary amine has been determined from the dependence of water proton shift changes upon the polyoxyethylenated amine concentration.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. И. Фукс, В сб. «Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ», Изд. «Фан» УзССР, Ташкент, 1977, стр. 5, 155.
2. H. Elworthy, C. Macfarlane, J. Chem. Soc., 1963, 907.
3. W. Courchence, J. Phys. Chem., 68, 1870 (1964).
4. А. А. Шагинян, О. М. Айвазян, Ю. Е. Налбандян, Л. Г. Мелконян, Ш. А. Маркарян Колл. ж., 39, 605 (1977).
5. Ш. А. Маркарян, Г. П. Пирумян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 224 (1978).
6. Ш. А. Маркарян Дж. А. Петросян, Н. М. Бейлерян, ЖСХ, 19, 460 (1978).
7. В. Д. Зинченко, В. В. Манк, В. А. Моисеев, Ф. Д. Овчаренко, Колл. ж., 38, 44 (1976) 39, 30 (1977).
8. А. Б. Кудрявцев, В. И. Ермаков, П. А. Загорец, ЖСХ, 15, 136 (1974).
9. В. В. Манк, И. М. Соломенцева, А. А. Барян, О. Д. Куриленко, Укр. хим. ж., 40, 23 (1974); Колл. ж., 38, 1080 (1974).
10. J. Crash, F. Noak, Biochim. et Biophys. Acta, 453, 218 (1976).
11. Г. Д. Акопян, Тезисы докладов республиканской конференции молодых ученых «Кинетика и механизм химических процессов», Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1977, стр. 23.
12. Фрэнк А. Бови, ЯМР высокого разрешения макромолекул, Изд. «Химия», М., 1977, стр. 244.
13. K. J. Liu, Macromol., 2, 529 (1969).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПРОТОТРОПНЫЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНОВ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

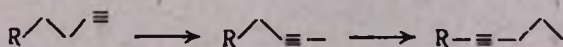
Поступило 23 VII 1980

В в е д е н и е

Среди катиотропных перегруппировок особый интерес представляют прототропные изомеризации ацетиленовых соединений, приводящие в основном к производным кумулированных диенов или изомерных алкинов. Химию прототропных изомеризаций особенно интенсивно начали изучать в последние годы, что обусловлено появлением в арсенале современной органической химии более надежных методов построения и установления структур сложных непредельных молекул. Вопрос прототропии вообще актуален также в связи с изучением сравнительной подвижности протонов при наличии различных внутримолекулярных функций в молекуле. Следует отметить, что в литературе косвенно были освещены прототропные изомеризации ацетиленов [1—4]. При этом мало было обращено внимания на вопросы многоступенчатой прототропной изомеризации, приводящей к структурным изомерам исходных соединений или производным сопряженных диенов. Рассмотрению этого вопроса была посвящена всего одна статья Bushby [5]. Однако накопившийся за последующие годы огромный материал по прототропным изомеризациям ацетиленов требовал его систематизации и обобщения, что мы и предприняли в предлагаемой статье.

I. Прототропия в алкинах

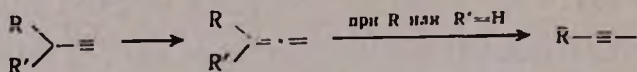
Прототропия в алкинах впервые обнаружена Фаворским в 1886 г. Было установлено, что перемещение тройной связи может протекать по двум направлениям. По первому из них она под влиянием спиртовых щелочей перемещается в центр молекулы, т. е. 1-алкины превращаются в 2- или 3-алкины [6—8] и т. д.



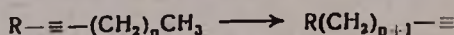
Второе направление прототропии—обратное, осуществляется под действием натрия [9—14].



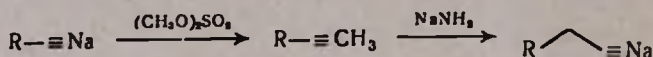
Механизм миграции тройной связи требует участия интермедиата алленового строения [6—8], который в случае дизамещенных терминальных ацетиленов является конечным продуктом.



Впоследствии Бургелем успешно был применен амид натрия для превращения интернал ацетиленов в терминальные изомеры [15—17].



Указанные свойства натрия и его производных в дальнейшем были использованы им для последовательного удлинения углеродной цепи алкинов по схеме [18—19]



Таким образом, реакции прототропной изомеризации алкинов Фаворского и Фаворского—Бургеля явились хорошими методами получения алленов и ацетиленов, широко применяемых в препаративной органической химии [20—22, 24, 25].

Прототропные изомеризации алкинов были частично обсуждены в ранних работах Джекобса [26], а также Левиной и Викторовой [27]. Эти вопросы были затронуты также в работах других авторов, занимающихся химией ацетиленов и алленов [28—33].

1. 1. В углеводородах. Из многочисленных литературных данных известно, что при дегидрогалогенировании поли- и винилгалогенидов сильными основаниями ожидаемые ацетиленовые соединения спонтанно превращаются в изомерные аллены [31, 32]. Было установлено, что дизамещенные ацетилены в основной среде (едкие щелочи + спирт) намного труднее вступают в реакцию прототропной изомеризации, чем их терминальные аналоги [32, 34, 35].

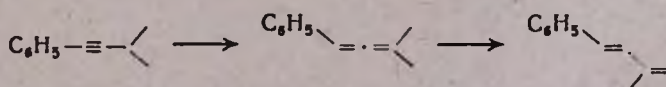
Известно, что прототропная изомеризация пентинов приводит к шести изомерам, которые на основании термохимических расчетов по стабильности располагаются в следующем ряду: 1-пентин < 1,2-пентадиен < 2,3-пентадиен < 2-пентин < 1,4-пентадиен < 1,3-пентадиен. В этой серии наиболее устойчив 1,3-пентадиен. И действительно, установлено, что диены стабильнее ацетиленов и алленов и образуются в условиях термодинамического контроля. Однако обычно проводимые под кинетическим контролем прототропные изомеризации ацетиленов показали, что соотношение продуктов зависит как от природы, так и от количества используемых оснований. Этим обусловлено превращение 1-алкинов в присутствии 4 *n* спиртового раствора едкого кали при 170° в 2-алкины,

в то время как в присутствии трет.бутилата калия в диметилсульфоксиде образуются 3-алкины и т. д., а для получения сопряженных диенов требуются более жесткие условия. Было установлено, что реакция изомеризации терминальных ацетиленов, содержащих более шести углеродных атомов, приводит к сложной смеси непредельных углеводородов [34, 37—40]. Так, в случае гептина получается смесь трех ацетиленов и трех алленов с различным положением непредельной функции в углеродной цепи [41, 42]. При этом, как и ожидалось, в смеси преобладает термодинамически более устойчивый изомер [43, 44]. Сказанное подтверждено и расчетами, сделанными на основе теплот изомеризации [35]. Приведенные данные, термохимические исследования, а также определение потенциалов ионизации ацетиленов [45—50] свидетельствуют о большей устойчивости *бис*-замещенных производных по сравнению с терминальными. С другой стороны, терминальные ацетилены обладают более высокой энергией, чем соответствующие аллены, благодаря чему они часто целиком превращаются в терминальные аллены.

Реакции изомеризации алкинов и алленов обычно проводят в спиртах при 100—140°, иногда и при более высоких температурах в присутствии алкоголятов щелочных металлов или едких щелочей.

Прототропные изомеризации ацетиленовых соединений, как и вообще прототропные изомеризации, являются обратимыми процессами [34, 37—40, 51—56]. Впервые Джекобс, Акави и Коупер на примере пептинов [34], а затем и других ацетиленов [40, 42, 49, 50] показали, что во всех случаях образуется равновесная смесь, где, как и ожидалось, преобладают дизамещенные алкины.

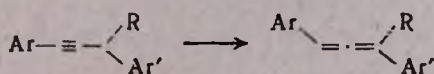
Определенный интерес представляют работы, посвященные превращениям арилзамещенных ацетиленов под действием спиртового раствора едкого кали [57] или алкоголятов щелочных металлов [58] в производные сопряженных диенов.



Интересно, что в случае циклических ацетиленов количество изомеров (аллена и ацетилена) зависит от величины цикла. Как и ожидалось, с увеличением размеров цикла уменьшается содержание аллена и наоборот [35].

бис-Замещенные ацетилены с гетероциклическими заместителями также подвергаются прототропным превращениям [59, 60].

Известно, что наличие в α -положении sp^2 -гибридизированного углерода сильно облегчает процесс прототропии и способствует высокому выходу алленов. Например, ди- или триарилпропины в присутствии щелочной окиси алюминия [pH 9] изомеризуются уже при комнатной температуре [61—64].



Эти, а также нижеприведенные данные показывают, что направление перемещения кратной связи при прототропии непосредственно зависит от электронной природы заместителей. Так, было установлено, что если конечные продукты стабилизируются посредством сопряжения, то прототропия в основном приводит к образованию таких систем [53, 60, 65—73]. Обусловлено это снижением потенциальной энергии системы, т. е. стабилизацией за счет сопряжения. Порой система стабилизируется до такой степени, что основность аминов, например, триэтиламина, достаточна для превращения арилзамещенных ацетиленов в аллены [74]. Обратная картина наблюдается в случае, когда заместитель в пропаргильном положении проявляет электроакцепторность [49, 75—78].

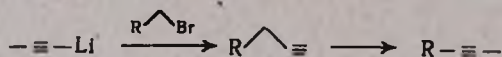
Совсем недавно Брауном с сотр. обнаружен универсальный катализатор для превращения интернальных алкинов в терминальные ацетилены (этим катализатором является 3-аминопропиламид калия). Примечательно, что изомеризация протекает при комнатной температуре и с высокими выходами [79, 80].

Следует отметить, что во многих случаях прототропные изомеризации протекают неселективно и приводят, как уже было сказано, к смеси продуктов, причем часто весьма трудно заранее определить направление перемещения кратной связи. Примечательно, что применение оптически активных оснований (например, *brucine*) способствует асимметричному протеканию процесса, т. е. образованию оптически активных алленов [62].

Для прототропных превращений ацетиленов и алленов были использованы также комплексные катализаторы и окиси металлов. Так, по данным американского патента [81], аллены в присутствии щелочных металлов [Na, K, но не Li], осажденных на окиси алюминия, с хорошими выходами превращаются в монозамещенные ацетилены.

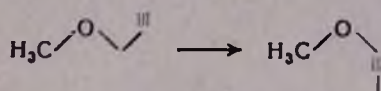


Как показывают вышеприведенные данные, а также сообщения ряда других авторов [82—85], многие реакции ацетиленовых соединений в присутствии оснований протекают через промежуточное образование алленов. В связи с этим интересно отметить, что при нуклеофильном замещении ацетиленидом лития [86] происходит частичная изомеризация образующихся 1-алкинов в 2-алкины.

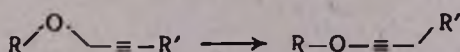


Обычно представляется, что при прототропии ацетиленов сначала происходит отрыв протона под действием основания и дальнейшее связывание последнего с третьим углеродом системы [34, 87]. На основании экспериментальных данных допускается, что в некоторых случаях процесс носит внутримолекулярный характер [88].

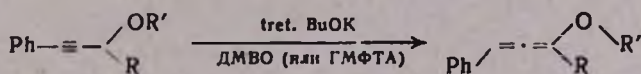
1. 2. В эфирах и тиоэфирах. Еще в 1959 г. Аренсом и Нуи было установлено, что метилпропаргильный эфир при нагревании с твердым едким кали превращается в метилпропинильный изомер [89].



Позже было сообщено о подобной изомеризации алкильных и арильных эфиров пропаргильного типа, осуществляемой в сильнощелочной среде [90, 91].

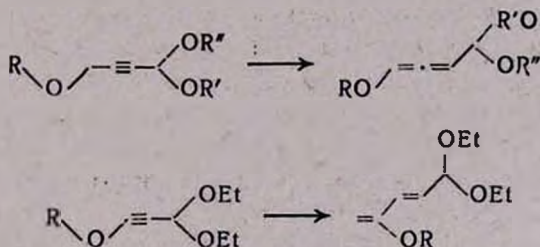


Выбором агента изомеризации и подходящего растворителя перегруппировку α -ацетиленовых эфиров удалось остановить на стадии образования алленовых эфиров [92].

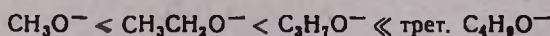


Прототропия ацетиленовых бис-эфиров с помощью бутиллития протекает с образованием бутатриеновых эфиров [93].

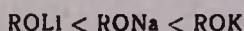
Было установлено, что ацетали подобного строения изомеризуются в производные аллена или диена [93].



Следует отметить, что, по мнению Мантione, для превращения ацетиленовых эфиров в алленовые изомеры необходимо применение сильных оснований [94]. При этом было установлено, что для данного металла алколят-ионы по своей эффективности в качестве изомеризационных агентов могут располагаться в следующем ряду [95, 96]:



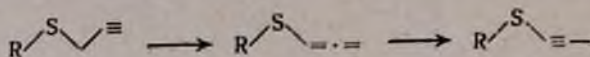
а для данного спирта алколяты располагаются в такой последовательности:



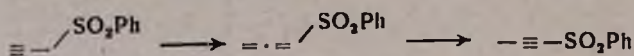
Исходя из этих данных авторы заключают, что трет.бутилат калия—наиболее подходящий катализатор для прототропной изомеризации [96, 97].

Как и ожидалось, аллены в качестве конечных продуктов реакции можно выделить в том случае, если превращение их в производные пропина протекает медленно [98].

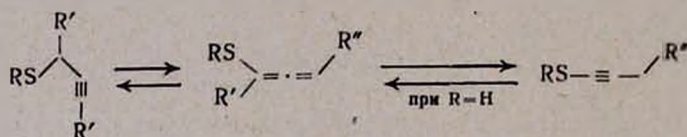
Функционально замещенные ацетилены сравнительно легко подвергаются прототропии. Это наглядно видно на примере непредельных тиоэфиров, для изомеризации которых достаточно нагревание до 40° [99].



Аналогично ведут себя пропаргильные сульфозифы [72, 100].

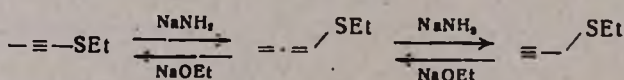


Подобно пропаргильным эфирам, при прототропии ацетиленовых тиоэфиров образующиеся промежуточные алленовые соединения, в зависимости от характера заместителей и условий реакции, можно выделить или превратить в алкилтиоэфиры [71, 73, 90, 101—105].



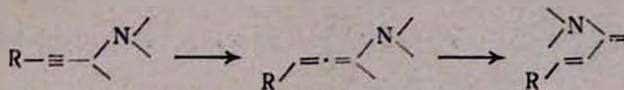
Причем интересно, что α-замещенные алкилтиоэфиры целиком превращаются в алленовые даже в присутствии каталитических количеств оснований. Некоторым авторам [88] удалось, используя амиды щелочных металлов, превратить ацетиленовые эфиры в алленовые с приличными выходами. Здесь уместно заметить и то, что применение эквимолекулярных количеств амидов щелочных металлов создает возможность алкилирования алленового карбаниона различными электрофилами [101—103]. В случае незамещенных аналогов реакция протекает медленно и вследствие образования ацетиленидов равновесие смещается в сторону терминальных ацетиленов.

Следует отметить, что иногда о прототропии пропаргильных эфиров в алленовые судят без их выделения, по данным ИК спектроскопии [106] и по их превращениям в производные кротонового альдегида [107]. В ряде случаев, особенно при проведении прототропии в присутствии амидов натрия, калия, а также алкиллития, получается термодинамически менее стабильный конечный продукт. Это специально исследовано на примере алкилтиоэфиров [102, 108—113], где показано, что сначала образуется металлоорганическое производное алленового эфира, которое можно гидролизовать в соответствующие аллены. Последние, в свою очередь, при помощи этих же оснований превращаются в пропаргильный тиоэфир. Далее выяснено, что промежуточный аллен и конечный тиоэфир в присутствии слабых оснований легко превращаются в исходное соединение.

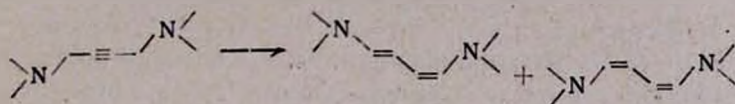


Наконец, отметим, что в литературе имеются данные о прототропных бис-пропаргильных сульфидов [100, 110, 110], причем подчеркивается, что реакция протекает хорошо в присутствии трет.бутилата калия.

1.3. В аминах, спиртах и кетонах. Ацетиленовые амины также вступают в реакцию прототропной изомеризации. Так, было установлено, что 1-бутиламин-3 [116] или его производные [117] в присутствии щелочных металлов превращаются в диенамины.

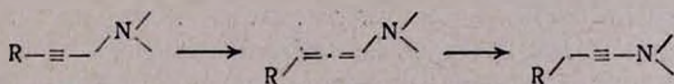


Подобным образом производные ацетиленовых аминов [118] посредством прототропии изомеризуются в диенамины. Примечательно, что ацетиленовые диамины в присутствии щелочных металлов [119] и трет.бутилата калия в диметилсульфоксиде [120] гладко переходят в дисиамины.



Анжело [120] установил, что 1,4-бис-дифениламинобутин дает при этом смесь *цис-цис*- и *цис-транс*-диаминодиенов в соотношении 3 : 7. Им приводится подробная схема указанного превращения.

В последние годы было установлено, что в присутствии амидов щелочных металлов в жидком аммиаке пропаргильные амины с хорошими выходами изомеризуются в инамины [22, 59, 68, 121, 122].



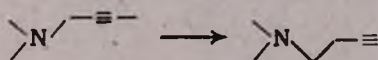
Следует отметить, что в ряде случаев были выделены промежуточные енамиты алленового строения [68].

Для прототропных изомеризаций подобного типа были использованы различные основания, растворители. В частности, Кадыо с сотр. [69] удалось варьированием пары растворитель—основание составить ряд по возрастанию их эффективности.

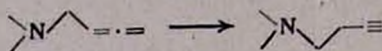
$$(\text{KOH или } \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa})-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \ll \text{KOH}-\text{ТГФ} \ll \text{KOH}-\text{ДМСО} < \text{трет. } \text{C}_4\text{H}_9\text{OK}-\text{ДМСО}$$

Отметим, что первый пример получения инамина из пропаргил-аминов прототропной изомеризацией последних принадлежит Цаугу с сотр. [123].

Из приведенного видно, что тройная связь перемещается вдоль цепи к азоту. Относительно обратного перемещения кратной связи в ацетиловых аминах в литературе имеется единственное сообщение с описанием данного процесса в присутствии натрия [124, 125].

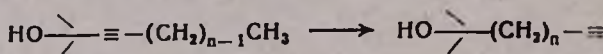


Аналогично 4-диалкиламино-1,2-бутадиен приводит к тому же амину [126].

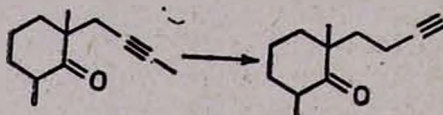


Известно, что ряд непредельных спиртов и кислот является феромонами животных [127]. Для синтеза двух из них — "bombykol" ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) и "megatonic Acid" ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) — в качестве предшественников

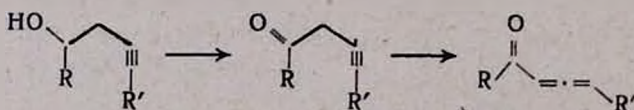
применяются терминально замещенные ацетиленовые спирты, которые, в свою очередь, получают прототропной изомеризацией более доступных вицинально замещенных алкинолов с помощью 3-аминопропиламида калия [128—130].



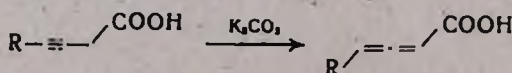
Подобным образом метилпропаргилциклогексанон при кипячении с амидом натрия в толуоле изомеризуется в 1-бутинилциклогексанон [131].



Среди реакций прототропных изомеризаций ацетиленовых соединений в аллены особый интерес представляют также те, которые протекают спонтанно при превращениях функционально замещенных ацетиленов. В качестве примера к сказанному можно привести образование алленильных кетонов при окислении ряда пропаргильных спиртов окисью хрома [132—139].

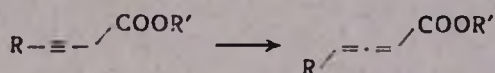


1.4. В кислотах и других производных. Электроноакцепторные группы (нитрильная, карбоксильная) в соседстве с углеродом, связанным с мигрирующим протоном, придают ему большую подвижность [53, 65, 132, 140—143]. Весьма интересно, что α,β -алленовые кислоты получают в ощутимых количествах лишь при изомеризации ацетиленовых кислот, содержащих в качестве заместителя водород, фенильную и карбоксильную группы [53—55].



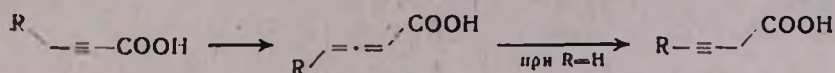
Возможно, алкильные группы в этом положении дестабилизируют промежуточный алленовый карбанион, вследствие чего дальнейшая прототропия становится невозможной.

В отличие от ацетиленовых кислот, их эфиры довольно гладко вступают в реакцию прототропной изомеризации [52, 53, 56, 144].



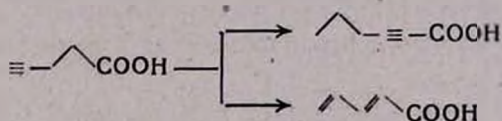
Приведенные превращения обычно проводят в присутствии углекислого калия.

α,β -Непредельные кислоты способны подвергаться прототропии лишь в присутствии сильных оснований, например, амида натрия, и конечными продуктами при этом являются β,γ -непредельные кислоты [145].



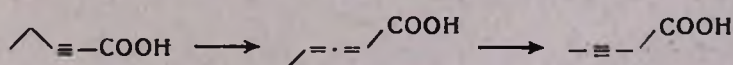
В противоположность этому арил- или карбоксилзамещенные β,γ -ацетиленовые кислоты хорошо изомеризуются в алленовые аналоги [146—148].

По сообщениям Джонса и сотр., 1-бутинилкарбоновая кислота (γ -ацетиленовая кислота) в присутствии едкого кали превращается в смесь диеновой и этилпропиоловой кислот [65].



Имеются данные о том, что изомеризации аналогичного типа протекают и в присутствии едкого натра [22].

Интересно, что прототропия этилпропиоловой кислоты— α,β -ацетиленовой кислоты—в присутствии едкого натра приводит к β,γ -ацетиленовой кислоте [77].



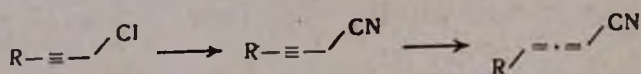
На основании кинетики реакции, а также наблюдаемого изотопного эффекта (при проведении изомеризации в D_2O) авторы пришли к выводу, что процесс протекает через промежуточный карбанион.

Ввиду того, что часто прототропные изомеризации протекают нерегиоселективно и приводят к смеси продуктов, трудно бывает заранее определить направление перемещения кратной связи. Например, совершенно неожиданно нижеприведенное равновесие смещено в сторону образования β,γ -непредельной кислоты [65, 77].

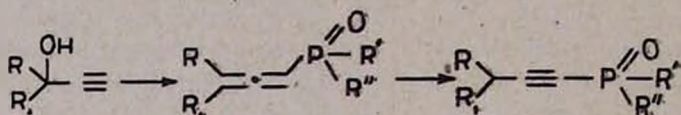


Весьма важно, что ацетиленовые кислоты с бис-замещенной тройной связью в присутствии 3-аминопропиламида калия изомеризуются с образованием смеси труднодоступных непредельных кислот с терминальной ацетиленовой группировкой [128].

Наконец, имеется ряд сообщений о том, что при реакциях нуклеофильного замещения первичных пропаргильных галогенидов [140—142, 149] наблюдается спонтанное превращение образующихся ацетиленовых кислот в алленовые.



Значительный интерес представляет подобного типа прототропия алленилфосфонатов—продуктов взаимодействия производных трехвалентного фосфора с пропаргильными спиртами в присутствии органических оснований, в алкинилфосфонаты [150—166].

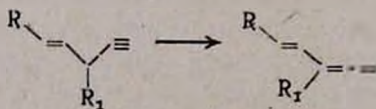


Отметим также, что, аналогично вышеприведенным ацетиленовым соединениям, в соответствующие алленовые аналоги изомеризуются кислород-, кремний-, селен-, теллурсодержащие ацетилены [90, 91, 98, 121, 167—169]. Прототропные изомеризации указанного типа соединений рекомендуется проводить при помощи амида натрия [101, 170, 172] или лития [170, 171].

II. Прототропия в енинах и диинах

Большой интерес представляют прототропные изомеризации в высокопредельных системах. Это фактически наиболее рациональный метод получения алленовых соединений, одновременно содержащих в молекуле и другие кратные связи.

II. 1. В углеводородах. В соседстве с винильной группой протон приобретает сравнительную подвижность, чем и объясняется довольно легкая изомеризация алкенилацетиленов в производные винилаллена [51, 173—176].



Изучением кинетики указанного превращения, протекающего в спиртовых растворах едких щелочей, было выяснено, что реакция описывается уравнением второго порядка, куда входят концентрации основания и енина. Эти данные, а также определение ряда других пара-

метров привели авторов к заключению, что процесс протекает с промежуточным образованием карбаниона пропаргил-алленильного типа [177—180]. Было выяснено, что прототропные изомеризации соединений приведенного строения протекают селективно и при умеренных условиях получают винилаллены с большой степенью чистоты [177, 178].

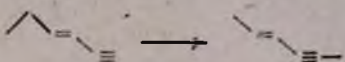
Сообщается, что при проведении изомеризации аллилацетилен в так называемых суперосновных средах (трет.бутилат калия в ДМСО) реакция не останавливается на стадии образования винилаллена. Продуктами реакции являются сопряженные енины [181]



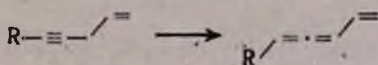
в то время как при нагревании в присутствии едкого натра в метаноле то же самое соединение образует винилаллен с хорошим выходом [181].



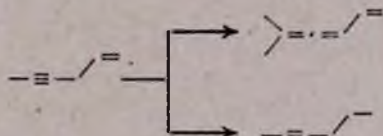
Аналогично в ДМСО в присутствии трет.бутилата калия 3-гексен-1-ин изомеризуется в 4-гексен-2-ин [182].



Высокая подвижность водорода в 1,4-енинах была использована также для превращения алкилаллилацетиленов в еналлены [147, 148, 177].

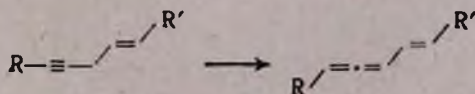


Весьма важно сообщение [88, 181] о том, что изомеризация метилаллилацетилен в аналогичных условиях не останавливается на стадии образования винилаллена. Так, было установлено, что метилаллилацетилен можно целиком превратить в метилпропенилацетилен [183—184].



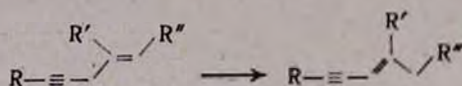
Анализ кинетических кривых позволил авторам заключить, что щелочная изомеризация 1-гексен-4-ина, приводящая к образованию 1,3,4-гексатриена и 2-гексен-4-ина, протекает как параллельно-последовательный процесс. Установлено также, что в щелочной среде винилаллен изомеризуется в 2-гексен-4-ин [183].

По данным многих авторов [148, 173, 176, 180], в ряде случаев имела возможность выделения первичных продуктов прототропии—1,5-замещенных аллилацетиленов.

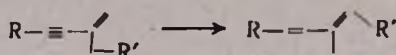


При этом было зафиксировано также образование продуктов более глубокого превращения—производных гексатриена [175].

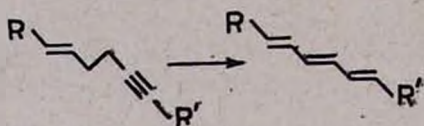
Для превращения алкил(арил), алкенил(изоалкенил)ацетиленов в сопряженные енины в качестве катализатора успешно использован диметилсульфинилкарбанион в ДМСО [185].



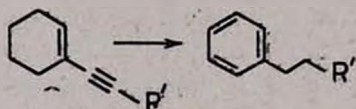
Сопряженные енины с гемминально замещенной двойной связью при нагревании в присутствии оснований посредством прототропии превращаются в структурные изомеры с тризамещенной винильной группой [186, 187].



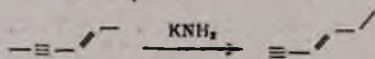
В литературе имеются данные относительно изомеризации 1,5-енинов в сопряженные триены [188].



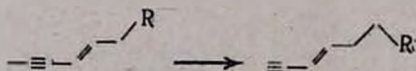
Принципиальное значение имеет также использование реакции протропной изомеризации для синтеза производных бензола [182, 182].



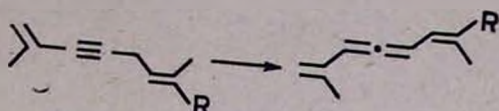
Как видно, прототропные превращения всех приведенных енинов приводят к производным дизамещенного ацетилена. Относительно перемещения тройной связи в конец цепи посредством прототропии имеется очень мало работ. Сообщается, что подобного типа изомеризация осуществляется, как и ожидалось, в условиях реакции Фаворского-Бургеля в присутствии избытка амида калия [189].



Было установлено также, что фениллитий или амид натрия способны превратить 1-фенил-2-гексен-4-ин в винилацетилен с терминальной ениновой группой [190].

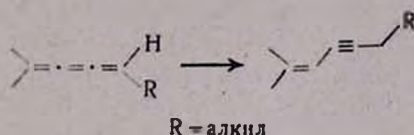


Исследование прототропии винилацетиленов показало, что для протекания реакции достаточно вакуумная перегонка в присутствии основания. При этом получают диеналлены [191]

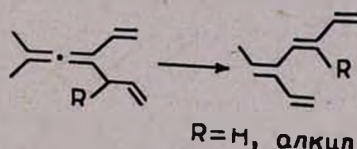


Следует отметить, что при жестких условиях диеналлен превращается в смесь диенинов [192].

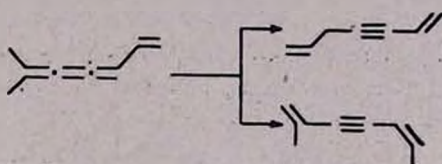
С другой стороны, бутатриены нижеприведенного строения в присутствии оснований в ДМСО или в трет.бутиловом спирте превращаются в екины [193].



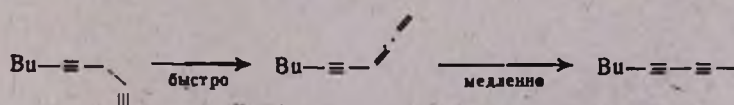
В аналогичных условиях аллилпентатриены изомеризуются в сопряженные тетраены [193].



Своеобразным примером прототропии является также катализируемая основанием изомеризация диметилвинилбутатриена в смесь диметилвинилвинилацетилена и изопропенилпропенилацетилена [192, 194].

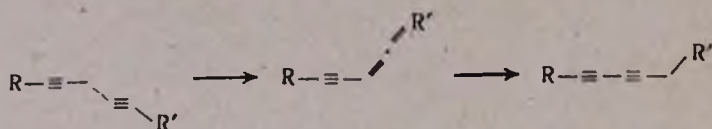


Экспериментальные данные однозначно подтвердили, что этинильная группировка намного больше способствует прототропии. Свидетельством тому—чрезвычайно быстрый переход пропаргилацетилена в алленацетилен и уже более медленное превращение последнего в сопряженный диин [195].



Несмотря на это, в литературе имеется сообщение о том, что трудно остановить реакцию прототропной изомеризации 1,4-диенов на стадии

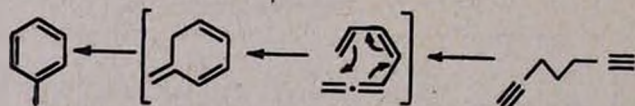
образования этинилалленов, т. к. они гладко переходят в 1,3-диины [195, 196]. Однако, по данным ряда авторов, бис-замещенные 1,4-диацетиленовые углеводороды в присутствии оснований легко изомеризуются в иналлены. Последние, в свою очередь, также посредством прототропии превращаются в сопряженные диины [43, 195, 197—199].



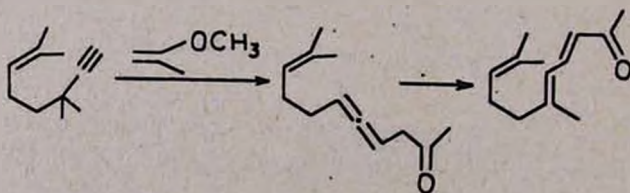
Как правило, изомеризацию проводят в присутствии алкоголятов щелочных металлов, причем при мягких условиях реакцию можно остановить на стадии образования иналлена [195, 197]. При нагревании [195, 197] или применении более сильных оснований [195, 197] получаются сопряженные диины. Здесь важно и то обстоятельство, что в случае монозамещенных 1,4-диацетиленов перемещение водорода происходит в направлении терминально замещенной тройной связи. При наличии двух заместителей продуктами прототропии являются более сопряженные иналлены или диины. Кроме того, кинетические исследования [43] показали, что прототропия арилзамещенных 1,4-диенов, по сравнению с алкильными аналогами, протекает намного быстрее, причем в случае последних особенно замедлена вторая стадия изомеризации. Это позволяет, выбором соответствующих заместителей, реакцию остановить на стадии иналленов.

Из приведенных примеров видно, что во многих случаях мы имеем дело с многоступенчатой прототропией, при которой в основном получают термодинамически устойчивые изомеры, однако истинный маршрут миграции протона предугадать трудно. Особого внимания заслуживает то обстоятельство, что в условиях прототропной изомеризации в ряде случаев, в частности в производных диацетиленов, наряду с перемещением протона происходит циклизация в арены [169, 200].

Процесс представляется протекающим по схеме

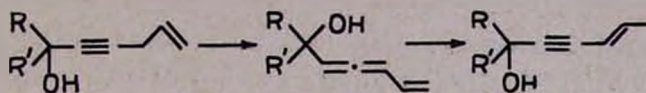


Производные ацетиленовых углеводородов легко превращаются в соответствующие диены, что и было успешно применено для получения псевдоинона [201].



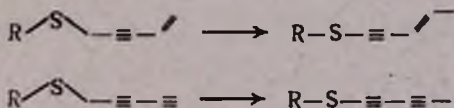
Эти реакции были использованы в циклических системах для построения ануленов [189, 202].

II. 2. В спиртах, эфирах, тиоэфирах и аминах. Из литературных данных [51, 173, 175, 176] известно, что диметил- и метилэтилаллилацетиленовые карбинолы при кипячении с 5% метанольным раствором едкого натра в течение нескольких часов или в присутствии амида лития в жидком аммиаке образуют смесь еналлиеновых и пропенилацетиленовых карбинолов с исходными спиртами.

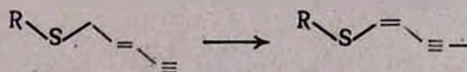


Совсем недавно было показано, что аллилацетиленовые карбинолы уже при перегонке в присутствии каталитического количества едкого кали превращаются в еналлиеновые карбинолы [203, 204], при проведении изомеризации в присутствии трет.бутилата калия, при умеренных условиях; продуктами реакции становятся пропенилацетиленовые карбинолы. Здесь важно подчеркнуть то обстоятельство, что при наличии хлорвинильной группировки, независимо от условий прототропии, процесс останавливается на стадии образования еналлиеновых карбинолов [203, 204].

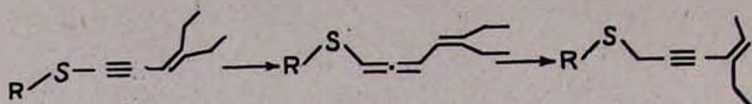
Аналогично пропаргильным тиоэфирам [102], винилпропаргильные [205] и этинилпропаргильные тиоэфиры [90] в присутствии основных агентов хорошо подвергаются прототропии с образованием производных ацетиленовых тиоэфиров.



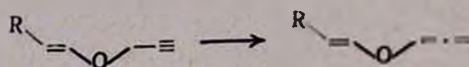
Этинилаллильные тиоэфиры также изомеризуются под действием этилата натрия в производные винилового тиоэфира [205].



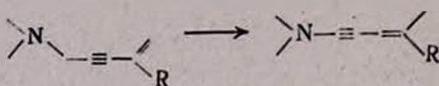
Прототропные изомеризации соединений подобного типа являются многостадийными процессами и, как уже сказано, весьма трудно установить истинный маршрут реакции. Однако, в отличие от превращений 1,4-ениновых и диеновых углеводородов, в данном случае промежуточные еналлиены невозможно было изолировать [194, 197], ибо последние очень быстро изомеризуются в сопряженные диены. Несмотря на это, при обратном перемещении кратных связей были выделены продукты первичного превращения. Так, например, Аренс и сотр. [205] показали, что нижеприведенный ениновый тиоэфир в присутствии этилата натрия через интермедиат алленового строения превращается в винилпропаргильный тиоэфир.



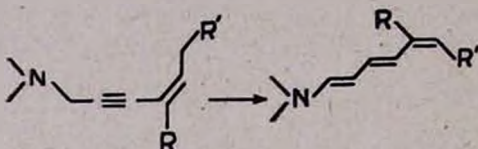
Важно отметить, что, по данным ряда авторов, алкенилпропаргильные эфиры также легко изомеризуются в алленовые аналоги [206—209].



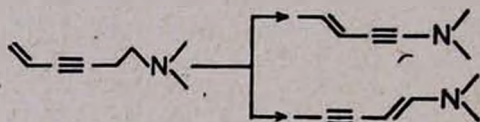
Аренсом и сотр. было показано, что винилпропаргильные амины, в зависимости от степени замещенности двойной связи, в присутствии трет.-бутилата калия в диметилсульфоксиде превращаются либо в производные инаминов, либо енаминов [210]. Так, изоалкенилпропаргильные амины гладко изомеризуются в инамины



а ениновые амины с тризамещенной кратной связью в аналогичных условиях—в енамины.

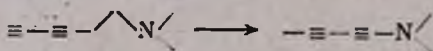


Здесь интересен тот факт, что сам винилпропаргильный амин образует смесь ин- и енаминов по схеме



В работе авторы приводят подробную схему этих превращений.

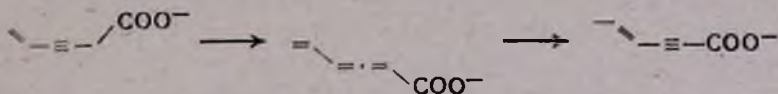
Не менее важна прототропная изомеризация этинилпропаргильных аминов и производных инаминов. [59].



II.3. В кислотах и других производных. Ранес было сказано, что электроакцепторные группы в соседстве с кратной связью способствуют прототропии. Поэтому в ряду эфиров этинилаллильных кислот прототропия осуществляется значительно легко и приводит к еналленовым производным [146].



Преобразования подобного типа гладко осуществляются во многих, намного более сложного строения, непредельных кислотах [211—214]. Заслуживает внимания прототропия винилпропаргиловой кислоты, которая в присутствии карбоната калия может быть остановлена на стадии образования винилаллена [215].



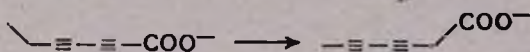
Последний, подвергаясь дальнейшей изомеризации, под действием водного раствора едкого кали образует пропенилацетиленовую кислоту.

Трудно представить, что при прототропии в единах еналлены являются единственными интермедиатами. Правда, в некоторых случаях они даже были выделены и идентифицированы. В действительности же реакция протекает более сложно и не исключается возможность образования других промежуточных соединений.

Диацетиленовые кислоты также вступают в реакцию прототропной изомеризации [216], причем по сравнению с ацетиленовыми аналогами [53, 65] процесс протекает в более мягких условиях.

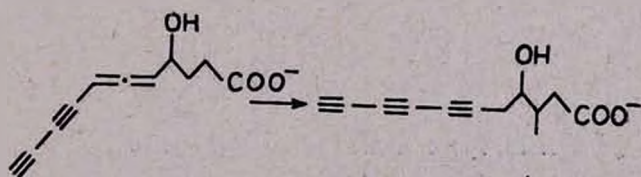


Интересно, что в случае интернальных диацетиленов прототропия протекает в обратном направлении [198].



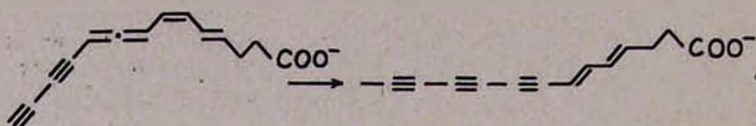
Известно также, что посредством прототропной изомеризации триацетиленовые кислоты легко превращаются в свои структурные изомеры [198, 217—218].

Природные ацетиленовые соединения, особенно кислоты, также вступают в реакцию прототропной изомеризации. Так, уже при комнатной температуре в присутствии едких щелочей они претерпевают структурные изменения [87, 219].



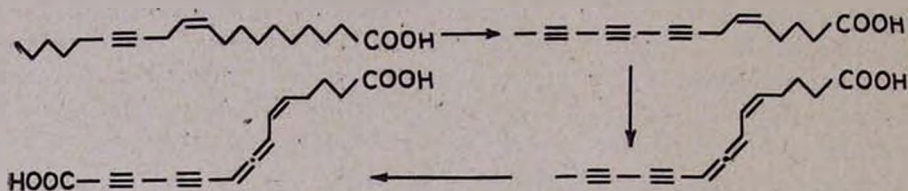
Направление прототропии, приводящее к триацетилену, по всей вероятности, обусловлено тем, что из двух sp^2 -гибридизированных водородов при аллене более подвижным является водород в соседстве с этинильной группой.

В природных алленилацетиленовых соединениях имеются примеры перемещения водорода в обратном направлении [220, 221].

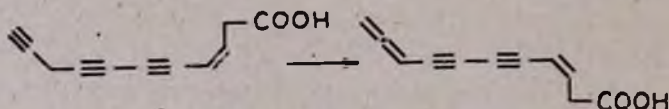


Особого внимания заслуживает то, что при прототропии имеет место обращение *цис*-заместителя при кратной связи на *транс* положение.

Предполагается, что биосинтез некоторых природных алленовых соединений, в частности крепениновой (сгерепенис) кислоты, осуществляется через прототропию [222]. Она представляется следующей схемой:



Интересным примером прототропии является превращение С-дрозофилина в Д-дрозофилин [199].



Наконец, отметим, что явление прототропии в ацетиленовых соединениях было умело использовано в синтезе изополлиенов—близких аналогов витамина А и β-ионов [176, 223].

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. В. Джекобс, Органические реакции, т. 5, М., Изд. «Мир», 1951, стр. 7.
2. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, Реакции и методы исследования органических соединений, т. 7, М., Изд. «Химия» 1958, стр. 7.
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, усп. хим., 36, 1563 (1967).
4. J. H. Wotiz, Propargylic rearrangements in "Chemistry of acetylenes". Ed. by H. G. Viehe. Marcel Dekker, N. Y., 1969.
5. R. I. Bushby, Quart. Rev., 24, 585 (1970).
6. А. Е. Фаворский, ЖРХО, 19, 414 (1887).
7. А. Е. Фаворский, ЖРХО, 20, 518 (1888).
8. А. Е. Фаворский, Избр. тр., Изд. АН СССР, 1961, стр. 42.
9. А. Е. Фаворский, ЖРХО, 18, 319 (1886).
10. А. Е. Фаворский, ЖРХО, 19, 553 (1887).
11. А. Е. Фаворский, ЖРХО, 20, 445 (1888).
12. А. Е. Favorsky, J. Pr. Chem., 37, 382 (1888).
13. А. Е. Фаворский, ЖРХО, 20, 445 (1918).

14. А. Е. Фаворский, Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 979.
15. М. Bourquel, Compt. rend., 177, 823 (1923).
16. М. Bourquel, Compt. rend., 178, 1984 (1924).
17. М. Bourquel, Ann. chim., 3, 191, 325 (1915).
18. М. Bourquel, Compt. rend., 179, 686 (1925).
19. М. Bourquel, Compt. Rend., 178, 777 (1924).
20. А. W. Johnson, The chemistry of the acetylenic compounds, Vol. I, II, E. Arnold and Co, London, 1946, 1947.
21. T. F. Rutledge, Acetylenic compounds. Preparation and substitution reactions, N-Y, 1968.
22. L. Brandsma, Preparative acetylenic chemistry, Elsevier Publ. Comp. Amsterdam, London, New York, 1971.
23. L. Ottier, These doct. etat. sci. phys. Univ. Paris, 1974, 112p. РЖХ, ЗЖ, 84 (1976).
24. Дж. Ф. Арнс, Усп. орг. хим., 2, 113 (1964).
25. R. S. Atkinson, Acetylenes, alkanes, allenes and alkenes, Aliphatic Chem., Vol. 2, London, 1974, p. 3. R. Horst, Diss. doct., Techn. Univ. München, 1976, 11; РЖХ, 21ж, 81Д (1977).
26. T. L. Jacobs, Org. reactions, Vol. V, 1949, p. 1—78.
27. Г. Р. Мхитарян, канд. дис., Ереван, 1980.
28. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, Усп. хим. 27, 162 (1958).
29. А. А. Петров, А. В. Федорова, Усп. хим., 33, 3 (1964).
30. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Усп. хим., 36, 553 (1967).
31. М. В. Мавров, В. Ф. Кучеров, Реакции и методы исследования органических соединений, М., Изд. «Химия», 1970, стр. 90.
32. D. R. Taylor, Chem. Rev., 67, 317 (1967).
33. И. З. Эгенбург, Усп. хим., 47, 900 (1978); В. И. Есафов, Тр. Уральск. ун-та, Орган. химия, 3, 49 (1975).
34. T. L. Jacobs, R. Akawle, R. G. Cooper, J. Am. Chem. Soc., 73, 1273 (1951).
35. W. R. Moore, H. R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 85, 86 (1963).
36. S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Colden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, Chem. Rev., 69, 279 (1969).
37. C. D. Hurd, R. E. Chirst, J. Am. Chem. Soc., 59, 2161 (1937).
38. J. Balvet, B. Wojtkowiak, R. Romanet, Bull. soc. chim. France, 1963, 978.
39. A. J. Hubert, J. Chem. Soc., 1965, 3118.
40. J. H. Wotiz, W. E. Billups, J. Org. Chem., 31, 2069 (1966).
41. W. Smadja, Compt. rend., 256, 2426 (1963).
42. W. Smadja, Ann. chim., 10, 105 (1965).
43. I. M. Mathai, H. Tantguchi, S. I. Miller, J. Am. Chem. Soc., 89, 115 (1967).
44. H. D. Harlan, H. W. Temple, I. D. Wicks, Texas J. Sci., 18, 166 (1966).
45. Л. В. Гурович, Г. В. Караченцев, Ю. А. Кондратьев, В. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потанов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и родство к электрону, Изд. «Наука», 1974, стр. 351.
46. Я. Я. Виллем, Р. И. Пиквер, О. В. Сакс. Материалы III Всесоюз. конф. по спектроскопии вакуумного ультрафиолета и взаимодействию излучения с веществом, Харьков, 1962.
47. Ф. И. Вилесев, Успехи фотоники, сб. ЛГУ, Л., № 1, 1969, стр. 5.
48. P. Carlier, I. E. Dubois, P. Masclet, C. Mouvier, J. Electro spectroscopie and Related phenomena, 7, 55 (1965).
49. W. Smadja, Compt. rend., 258, 5461 (1964).
50. B. Wojtkowiak, R. Romanet, Bull. soc. chim. France, 1962, 805.
51. J. Blanc-Guenee, M. Duchon, L'Engenieries, M. Miocque, Bull. soc. chim. France, 1964, 693.
52. R. Vessiere, M. Verny, Compt. rend., 261, 1868 (1965).

53. G. Eglinton, E. R. H. Jones, S. H. Mansfield, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1954, 3197; G. Le Gras, doctoral thesis, Dlx-Marseille, 1966).
54. G. H. Mansfields, M. C. Whitting, J. Chem. Soc., 1956, 4761.
55. J. C. Grolg, M. Moyle, J. Chem. Soc., 1963, 5356; M. Bourquel, Compt. rend., 188, 1211 (1928); 192, 686 (1931).
56. J. C. Grolg, M. Moyle, J. Chem. Soc., 1963, 3712.
57. А. Н. Чирко, К. И. Иванов, И. Г. Тищенко, Т. И. Гурко, ЖОрХ, 10, 2040 (1974).
58. A. N. Kurtz, H. F. Hamid, пат. США, 3432498; РЖХ 11и47п (1970).
59. J. L. Dumont, Compt. rend., 261, 1710 (1965).
60. A. I. Hubert, H. Reimlinger, J. Chem. Soc., (C), 1968, 606.
61. T. L. Jacobs, S. Singer, J. Org. Chem., 17, 475 (1952).
62. T. L. Jacobs, D. Danker, J. Org. Chem., 22, 1424 (1957).
63. K. Schlogl, A. Mohar, Monatsh. Chem., 93, 861 (1962).
64. T. L. Jacobs, D. Danker, S. Singer, Tetrah., 20, 2177 (1964).
65. E. R. H. Jones, G. H. Whithman, M. C. Whithing, Chem. Soc., 1954, 3201.
66. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
67. R. Skowronski, Compt. rend., 265, 606 (1967).
68. A. I. Hubert, H. G. Vlehe, J. Chem. Soc., (C), 1968, 228.
69. J. L. Dumont, W. Chodkiewicz, P. Cadot, Bull. soc. chim. France, 1967, 1197.
70. US patent 3439038; [C. A., 1969, 71, 13131].
71. G. Pourcelot, C. Georgouls, Bull. soc. chim. France, 1964, 866.
72. C. I. M. Stirling, J. Chem. Soc., 1964, 5856.
73. G. Pourcelot, P. Cadot, Bull. soc. chim. France, 1966, 3016.
74. R. Kuhn, D. Rewicki, Chem. Ber., 98, 2611 (1965).
75. R. Mantlone, M. L. Martin, G. J. Martin, H. Normont, Bull. soc. chim. France, 1967, 2912.
76. J. Cumerman, Grolg, M. Moyle, J. Chem. Soc., 1963, 4402.
77. R. I. Bushby, G. H. Whitham, J. Chem. Soc., (B), 1969, 67; M. Julla, C. Descolins, Bull. soc. chim. France, 1964, 2541.
78. R. Mantlone, Compt. rend., 267, 90 (1968).
79. C. A. Brown, Chem. Commun., 1975, 222.
80. C. A. Brown, A. Jamashita, J. Am. Chem. Soc., 97, 891 (1975).
81. S. W. Novis, Ir. Пат. США, 3671605; РЖХ, 9и10п (1973).
82. C. C. Chang, R. J. Kones, J. Am. Chem. Soc., 92, 7517 (1970).
83. I. Iwai, in "Mechanisms of molecular migration", Ed. B. S. Thyagarajan, I. Willey, N-Y, Vol. 2, 1969, p. 73.
84. А. Т. Бабалян, Внутримолекулярные перегруппировки солей четырехзамещенного аммония, Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1976.
85. Ш. О. Бадакян, Канд. дисс., Ереван, 1960.
86. J. H. P. Tuman, Synth. Commun., 5, 21 (1975).
87. J. D. Bu Lock, E. R. H. Jones, P. R. Leeming, J. M. Thompson, J. Chem. Soc., 1965, 3767.
88. D. J. Cram, F. Willey, H. P. Fischer, H. M. Relles, D. A. Scott, J. Am. Chem. Soc., 88, 2759 (1966).
89. I. R. Nool, I. F. Arens, Rec. trav. chim., 78, 284 (1959).
90. G. Pourcelot, Compt. rend., 260, 2847 (1965).
91. P. Cresson, Compt. rend., 261, 1707 (1965).
92. R. Mantlone, A. Alves, Compt. rend., 268(C), 997 (1969).
93. R. Mantlone, Bull. soc. chim. France, 1969, 4523.
94. R. Mantlone, Bull. soc. chim. France, 1969, 4514.
95. W. Smadja, Compt. rend., 257, 3950 (1963).
96. G. Franzke, Nahrung, 3, 238 (1959).
97. T. J. Wallace, J. E. Nofmann, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc., 85, 2739 (1963).
98. C. I. M. Stirling, J. Chem. Soc., 1964, 5856.
99. D. E. O'Connor, W. I. Lyness, J. Am. Chem. Soc., 86, 3840 (1964).

100. G. Smith, C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc., 1971 (C), 1530.
101. L. Brandsma, C. Jonker, M. H. Berg, Rec. trav. chim., 84, 560 (1965).
102. L. Brandsma, H. E. Wlgers, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 82, 1040 (1963).
103. P. P. Montijn, L. Brandsma, Rec. trav. chim., 83, 456 (1964).
104. G. Pourcelot, P. Cadot, A. Wellemart, Compt. rend., 252, 1630 (1961).
105. G. Pourcelot, M. Le Quan, M. P. Simontin, P. Cadot, Bull. soc. chim. France, 1962, 1278.
106. M. I. Martin, R. Mantione, G. I. Martin, Tetrah. Lett., 1965, 3185.
107. L. Skattebol, J. Org. Chem., 31, 1554 (1966).
108. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 88, 609 (1969).
109. A. Schaap, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 86, 393 (1967).
110. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 87, 916 (1968).
111. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 87, 1179 (1968).
112. G. A. Wildschut, J. H. van Boom, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 87, 1447 (1968).
113. J. Ohta, J. Hirose, Tetrah. Lett., 1968, 2483.
114. J. Meljer, L. Brandsma, Rec. trav. chim. 91, 578 (1972).
115. J. S. P. Cheng, E. Dominquez, P. J. Garratt, S. B. Neoh, Tetrah. Lett., 1978, 691.
116. E. Müller, Methoden der org. chem., 11/1, 1957, 1025.
117. M. I. Farmer, W. E. Billups, R. B. Greenlee, A. N. Kurtz, J. Org. Chem., 31, 2885 (1966).
118. L. E. Overman, C. K. Marlowe, J. A. Clizbe, Tetrah. Lett., 1979, 599.
119. M. F. Fegley, N. M. Bortnick, C. H. McKeever, J. Am. Chem. Soc., 79, 4140 (1957).
120. J. d'Angelo, Bull. soc. chim. France, 1970, 2415.
121. H. Normant, R. Mantione, Compt. rend., 259, 1635 (1964).
122. J. L. Dumont, G. Pourcelot, C. Georgoullis, Bull. chim. soc. France, 1971, 1101.
123. H. E. Zaug, L. R. Swett, G. R. Stone, J. Org. chem., 23, 1389 (1958).
124. A. T. Бабалян, Н. Г. Вартамян, ЖОХ, 20, 2789 (1956).
125. A. T. Бабалян, Г. М. Мкрян, Н. Г. Вартамян, ДАН Арм. ССР, 19, 83 (1964).
126. С. А. Вартамян, Ш. О. Бадамян, Изв. АН Арм. ССР, 15, 232 (1962).
127. A. Henrick, Tetrah., 33, 1845 (1977).
128. J. C. Lindhoudt, G. L. van Mourik, H. J. J. Pabon, Tetrah. Lett., 1976, 2565.
129. C. A. Brown, A. Jamachita, Chem. Commun., 1976, 959.
130. El-ichi Negishi, G. Lew, T. Hochida, Chem. Commun., 1973, 874.
131. D. Calne, F. N. Tuller, J. Org. Chem., 34, 222 (1969).
132. E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, C. Whitting, J. Chem. Soc., 1954, 3208.
133. M. Bertrand, Compt. rend., 244, 1790 (1957).
134. M. Bertrand, I. Le Gras, Compt. rend., 255, 1305 (1962).
135. M. Bertrand, I. Le Gras, Bull. soc. chim. France, 1962, 2136.
136. I. H. Wotiz, D. E. Mancuso, J. Org. Chem., 22, 207 (1957).
137. F. Gaudemar, M. Delepine, Compt. rend., 242, 2471 (1956).
138. F. Bardone-Gaudemar, Ann. chim., 1958, 52.
139. L. Cromble, A. G. Jacklin, Lipids, J. Chem. Soc., 1955, 1740, 1748.
140. P. Kurtz, H. Gold, H. Disselnkötter, Ann. chim., 624, 1 (1959).
141. P. Kurtz, Pat. Germ. 1064504 (1959); [C. A., 55, 11307 (1961)].
142. L. I. Smith, J. S. Swenson, J. Am. Chem. Soc., 79, 2962 (1957).
143. W. R. Moore, R. C. Bertelson, J. Org. Chem., 27, 4182 (1962).
144. М. В. Маслов, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, 1984, 1494.
145. J. C. Graig, M. Moyle, J. Chem. Soc., 1963, 4402.
146. W. D. Celmar, I. A. Solomous, J. Am. Chem. Soc., 75, 3430 (1953).
147. M. Bertrand, Compt. Rend., 247, 824 (1958).
148. M. Bertrand, J. Pasternak, J. C. Traynard, J. Le Gras, A. Guilleminat, Ann. Fac. Sci. Marseille, 35, 85 (1964).
149. I. H. Woelz, E. S. Hudak, J. Org. Chem., 19, 1580 (1954).
150. A. P. Boisselle, N. A. Meinhardt, J. Org. Chem., 27, 1828 (1962).

151. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Д. Н. Яковенко, ЖОХ, 33, 3443 (1963).
152. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ЖОХ, 3, 707 (1963).
153. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, ДАН СССР, 151, 1110 (1963).
154. Ю. А. Кондратьев, В. В. Тарасов, А. С. Васильев, Н. М. Ивакина, С. З. Ивин, ЖОХ, 38, 1791 (1968).
155. Я. С. Арбисман, Ю. А. Кондратьев, С. З. Ивин, ЖОХ, 37, 509 (1967).
156. В. Н. Пастушков, Э. С. Вдовина, Ю. А. Кондратьев, С. З. Ивин, В. В. Тарасов, ЖОХ, 38, 1408 (1968).
157. В. М. Игнатъев, Т. Н. Тимофеева, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 39, 2439 (1969).
158. Ю. А. Кондратьев, В. В. Тарасов, Н. М. Ивакина, С. З. Ивин, В. Н. Пастушков, ЖОХ, 38, 2590 (1968).
159. В. М. Игнатъев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 36, 1505 (1966).
160. В. М. Игнатъев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 37, 1898 (1967).
161. В. М. Игнатъев, Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 37, 2135, 1505 (1967).
162. Н. М. Ивакина, Ю. А. Кондратьев, С. З. Ивин, ЖОХ, 37, 1691 (1967).
163. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, ЖОХ, 38, 677 (1968).
164. А. Н. Пудовик, О. С. Дурова, ЖОХ, 38, 1460 (1966).
165. В. Н. Пастушков, Я. С. Арбисман, Ю. А. Кондратьев, С. З. Ивин, А. С. Васильев, ЖОХ, 38, 1405 (1968).
166. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 1174 (1964).
167. J. H. Boom, P. P. Montijn, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 84, 31 (1965).
168. R. West, P. A. Carney, I. C. Minev, J. Am. Chem. Soc., 87, 3788 (1965).
169. P. P. Montijn, A. Kupecz, L. Branasma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 88, 958 (1969).
170. H. E. Wjlters, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. Chim., 85, 601 (1966).
171. A. Schaap, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 84, 1200 (1965).
172. J. H. van Boom, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 85, 580 (1966).
173. С. К. Пиренян, Ф. С. Киноян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 23, 140 (1970).
174. J. A. Gauttel, Bull. Soc. chim. France, 1968, 2651; J. Blanc-Guenee, M. D. d'Engeniers, M. Mlocque, Bull. soc. chim. France, 1964, 7.
175. K. L. Mikolajczak, M. O. Bagby, R. B. Bates, I. A. Wolff, J. Org. Chem., 30, 2983 (1965).
176. W. Oroshnik, A. D. Mebane, G. Karmas, J. Am. Chem. Soc., 75, 1050 (1953).
177. J. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1971, 947.
178. J. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1971, 4316.
179. J. Grimaldi, Doct. Sci. phys. Fac. sci. Univers. Aix-Marseille, 1970, p. 90.
180. A. Cozzone, J. Grimaldi, M. Bertrand, Bull. soc. chim. France, 1966, 1656.
181. L. Skattebol, Tetrah., 25, 4933 (1969).
182. I. P. C. M. Van Dongen, A. J. De Jong, H. A. Selling, P. P. Montijn, J. H. Van Boom, L. Brandsma, Rec. trav. chim., 86, 1077 (1967).
183. Я. М. Слободин, И. З. Эгенбург, ЖОХ, 7, 1761 (1971).
184. Я. М. Слободин, И. З. Эгенбург, ЖОХ, 9, 1791 (1970).
185. I. Kleln, S. Brenner, Tetrah., 26, 5807 (1970).
186. Э. Е. Капаян, Э. С. Восканян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 24, 78 (1971).
187. Г. М. Мкрян, Э. Е. Капаян, Э. С. Восканян, А. А. Назарян, ЖОХ, 7, 1101 (1971).
188. F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, J. Am. Chem. Soc., 83, 1675 (1961); F. Sondheimer, J. Pure and Appl. Chem., 7, 363 (1963); F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, I. Gaoni, J. Am. Chem. Soc., 83, 1682 (1961).
189. J. H. van Boom, P. P. Montijn, M. H. Berg, L. Branasma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 84, 813 (1965).
190. А. А. Петров, В. К. Корнер, ЖОХ, 34, 1868 (1964); Cumarman Craig, R. I. Young, J. Chem. Soc., (C), 1966, 578.
191. Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 21, 501 (1978).

192. Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, А. П. Хримян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 32, 113 (1979).
193. М. С. Саресян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 30, 1000 (1977).
195. Ш. О. Баданян, Ф. С. Киноян, Г. Р. Мхитарян, Арм. хим. ж., 31, 878 (1978).
195. W. J. Gensler, J. Gasella, J. Am. Chem. Soc., 80, 1376 (1958); A. J. Hubert, A. J. Anclaux, Bull. Soc. chim. Belg., 77, 513 (1968).
196. Grolzaleau-Miglinac, Compt. rend., 248, 1190 (1959).
197. H. Horf, Chem. Ber., 104, 3083 (1971); H. Taniguchi, I. M. Mathai, S. I. Miller, Tetrah. 22, 867 (1966).
198. R. I. Bushby, G. H. Whithman, J. Chem. Soc., (B), 1970, 563.
199. E. R. H. Jones, P. R. Leeming, W. A. Remers, J. Chem. Soc., 1960, 2257; E. R. H. Jones B. L. Shan, M. C. Whiting, Chem. Soc., 1964, 3212.
200. G. Eglinton, I. A. Lardy, R. H. Raphael, G. A. Sim, J. Chem. Soc., 1964, 1154; R. Wolovsky, F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc., 84, 2827 (1962).
201. G. Saucy, R. Marber, Helv. Chim. Acta, 50, 1158 (1967); G. Eglinton, R. A. Raphael, R. G. Willis, J. A. Zabkiewicz, J. Chem. Soc., 1964, 2547.
202. F. Sondheimer, The annulenes In Proceedings of the Royal. Soc., A, 297, 173 (1967).
203. Ф. С. Киноян, Г. Р. Мхитарян, Ш. О. Баданян, Авт. свид. СССР № 647300, Бюлл., изобр. № 6, 1979.
204. Ф. С. Киноян, Г. Р. Мхитарян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 28, 29 (1975).
205. J. H. van Boon, L. Brahdsta, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 87, 97 (1968).
206. Б. А. Трофимов, А. С. Атавин, В. И. Лавров, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 37, 743 (1967).
207. Т. С. Кузнецова, В. М. Власов, Н. И. Синькина, Сб. научн. и метод. труд. Ярослав. гос. пед. ин-та, вып. 151, 1975, стр. 67.
208. А. С. Атавин, В. И. Лавров, О. Н. Сидорова, Б. А. Трофимов, ЖОХ, 7, 235 (1971).
209. М. Р. Кулибеков, А. К. Торбань, ЖОХ, 7, 2275 (1971).
210. W. G. Galesloot, M. J. A. De Ble, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 89, 575 (1970).
211. W. J. Gensler, G. R. Thomas, J. Am. Chem. Soc., 73, 4601 (1951).
212. W. J. Gensler, A. P. Mahadevan, J. Am. Chem. Soc., 78, 167 (1956).
213. H. M. Walborky, R. H. Davls, D. R. Howton, J. Am. Chem. Soc., 73, 2590 (1951).
214. J. M. Osbond, P. G. Philpott, J. C. Wickens, J. Chem. Soc., 1961, 2779.
215. G. H. Mansfield, D. Phil, thesis, Manchester, 1954.
216. R. J. Bushby, D. Phil, thesis, Oxford, 1968.
217. J. M. Thompson, D. Phil, thesis, Manchester, 1954.
218. R. C. Cambil, J. N. Gardner, E. R. H. Jones, G. Lowe, Read, J. Am. Chem. Soc., 1963, 2056.
219. R. E. Bew, I. R. Chapman, E. R. H. Jones, B. E. Lowe, G. Lowe, J. Chem. Soc., 1963, 2056.
220. W. D. Celmer, I. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., 74, 3838 (1952).
221. W. D. Celmer, I. A. Solomons, J. Am. Chem. Soc., 75, 1372 (1952).
222. J. D. Bu'Lock, Compt. phys. chem., 1966, 79.
223. W. Oroshnik, G. Karmas, A. D. Mebane, J. Am. Chem. Soc., 77, 295 (1952).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

VII. ПОЛУЧЕНИЕ И ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ 1,2,3- ТРИГАЛОГЕН-2-БУТЕНОВ

Р. А. КАЗАРЯН, Э. Е. КАПЛЯНЯН, Н. А. ПАПАЗЯН и Г. М. МКРЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

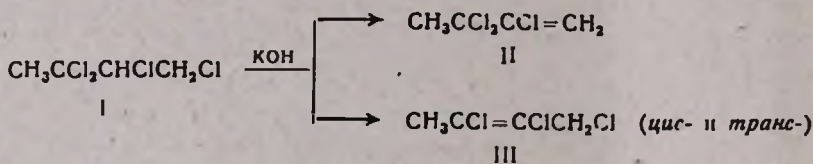
Поступило 28 XII 1979

Получены 1,2,3-тригалоген-2-бутены с высокими выходами дегидрогалогенированием 1,2,3,3-тетрагалогенбутанов под действием водных растворов едкого натра в присутствии хлористого диметилакилбензиламмония с дальнейшей изомеризацией образующегося при этом побочного 2,3,3-тригалоген-1-бутена в 1,2,3-тригалоген-2-бутен.

При дегидрогалогенировании 1,2,3-тригалоген-2-бутенов водной щелочью в присутствии указанного катализатора происходит только 1,4-отщепление галогеноводородов с образованием 2,3-дигалоген-1,3-бутадиенов.

Библ. ссылок 7.

Согласно работе [1], при дегидрохлорировании 1,2,3,3-тетрахлорбутана (I) едким кали в метаноле при 10—15° образуются 2,3,3-трихлор-1-бутен (II) (55,4%), *транс*- и *цис*-1,2,3-трихлор-2-бутены (III) с выходами 11,2 и 25,2%, соответственно*, по схеме



О дегидрогалогенировании 1,3-дихлор-2,3-дибромбутана (IV) в литературе нет указаний.

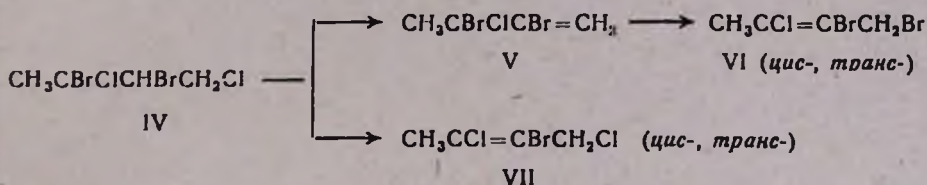
Нами показано, что 1,2,3-тригалоген-2-бутены можно получить с высокими выходами дегидрогалогенированием 1,2,3,3-тетрагалогенбутанов под действием 20—25% водного раствора едкого натра в присутствии каталитических количеств (0,5—1%) поверхностно-активного вещества с дальнейшей изомеризацией нежелательных 2,3,3-тригалоген-1-бутенов в 1,2,3-тригалоген-2-бутены. В качестве поверхностно-активно-

* Авторами ошибочно принята *транс*-форма за *цис*-форму и наоборот [2, 3].

по вещества применен хлористый диметилалкилбензиламмоний—катамин АБ (где алкильная группа—смесь алкильных радикалов с C_{10} — C_{18}), являющийся эффективным катализатором межфазового переноса [4].

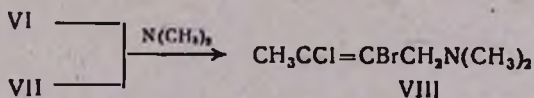
В результате дегидрохлорирования тетрахлорбутана I получают трихлориды II, *транс*- и *цис*-III с выходами 46,5, 34,6 и 13,3%, соответственно. Показано, что при нагревании при 135—140° в течение 7—8 час. трихлорид II как в чистом виде, так и в смеси почти полностью изомеризуется в *цис*- и *транс*-III, которые удается получить с выходами 31,1 и 63%, соответственно.

В отличие от тетрахлорбутана I, дегидрогалогенирование дихлордибромбутана IV, согласно данными ГЖХ анализа, приводит к 4 соединениям, по-видимому, из-за изомеризации 3-хлор-2,3-дибром-1-бутена (V) в 3-хлор-1,2-дибром-2-бутен (VI).



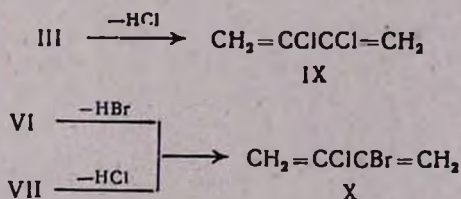
В результате получены соединения VI (*цис*- и *транс*-) и VII (*цис*- и *транс*-) с выходами 63,1 и 19,4%, соответственно.

Строение VI доказано получением из него диметил-2-бром-3-хлор-2-бутениламина (VIII) [5] в *цис*- и *транс*- формах, которые по ГЖХ совпали с *цис*- и *транс*-изомерами диметил-2-бром-3-хлор-2-бутениламина, синтезированного из VII [5].



Согласно [1], 2,3-дихлор-1,3-бутадиен (IX) получается с 28% выходом при кипячении трихлорбутена III с водным раствором едкого кали. При действии спиртовых растворов едкого кали на трихлорбутен III [3] происходит одновременно 1,4-отщепление хлористого водорода с образованием дихлорбутадиена IX и замещение атома хлора, приводящее к 1-алкокси-2,3-дихлор-2-бутену. Из *транс*-III получается 46—51% дихлорбутадиена IX, а из *цис*-III—всего 18%.

Показано, что 1,4-отщепление галогеноводородов от тригалогенбутенов III, VI и VII можно осуществить действием 5—10% водным раствором щелочей (едкого натра или кали), взятых в количестве



1,25—1,5 моля на 1 моль трипалоенбутена в присутствии 0,5—1% катамина АБ, при 85—95° с одновременной отгонкой продуктов реакции из реакционной среды. При этом IX получается из III с выходом до 94%, X—из VI с 60,2, из VII—с 51,6, а из смеси VI и VII—с 55,5% выходами.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ реакционных смесей и идентификацию продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром: разделительной колонкой служил стальной капилляр диаметром 3 мм и длиной 2,5 м, карбовакс 20М (5%), алиезон К (5%) на целите 545. Газ-носитель—гелий, 20—60 мл/мин, 100—120°.

1,2,3-Трихлор-2-бутены (III). а). К смеси 196 г I и 4 г 50% водного раствора катамина АБ при 35—40° и перемешивании прибавляли 400 г 20% водного раствора едкого натра. Перемешивание продолжали 2 часа. Отделяли масло, которое промывали водой, высушивали над хлористым кальцием и подвергали ректификации на эффективной лабораторной колонке (60 теорет. тарелок) с повторной ректификацией промежуточных фракций. Выделили 74,2 г (46,6%) II, т. кип. 134°/680 мм; n_D^{20} 1,4804 (по [2], т. кип. 47°/30 мм, n_D^{20} 1,4815); 55,1 г (34,6%) *транс*-III (с чистотой 97,5% по ГЖХ), т. кип. 66—67°/30 мм, n_D^{20} 1,4990; 21,1 г (13,3%) *цис*-III (с чистотой 97% по ГЖХ), т. кип. 80°/30 мм, n_D^{20} 1,5060 (по [3], *транс*-III, т. кип. 66—67°/30 мм, n_D^{20} 1,4990; *цис*-III, т. кип. 80°/30 мм, n_D^{20} 1,5080).

Выделенное количество трихлорбутена II нагревали при 135—140° 8 час. Ректификацией на эффективной лабораторной колонке выделяли 44,4 г (59,6%) *транс*-III и 27,7 г (37,3%) *цис*-III. Суммарные выходы *транс*- и *цис*-III составляют 99,5 г (62,5%) и 48,9 г (30,7%), соответственно. б). Аналогично смесь трихлорбутенов, полученных при дегидрохлорировании тетрахлорбутана I и содержащих по ГЖХ, трихлориды II, *цис*-III и *транс*-III в процентных отношениях 49,5 : 35,6 : 13,8, отделяли от воды и без ректификации нагревали при 135—140° 8 час. Ректификацией выделили 105,3 г (63%) *транс*-III и 49,6 г (31,1%) *цис*-III.

1,3-Дихлор-2-бром-(VII) и 3-хлор-1,2-дибром-2-бутены (VI). К смеси 126 г IV и 1,25 г 50% водного раствора катамина АБ прибавляли 235 г 20% водного раствора едкого натра и перемешивали при 20—25° 1,5 часа. После обычной обработки получили 101 г смеси изомерных тригалогенбутенов (VII и VI). Ректификацией выделили 95 г (91,4%) трудно разделимой смеси *цис*- и *транс*-VII и *цис*- и *транс*-VI (по ГЖХ, процентное отношение VII к VI составляет 25:75). Ректификацией на эффективной лабораторной колонке выделили 21 г (19,4%) смеси *цис*- и *транс*-VII (в процентном отношении 5 : 95 по ГЖХ), т. кип. 54—56°/8 мм, 75—77°/24 мм, n_D^{20} 1,5305 (по [5], т. кип. 75—80°/24 мм, n_D^{20} 1,5380); 57 г (63,1%) смеси *цис*- и *транс*-VI (в соотношении 19 : 81 по ГЖХ), т. кип. 90—100°/24 мм, 72—79°/8 мм, n_D^{20} 1,5590. Найдено %: Cl 13,96; Br 63,82. $C_4H_5ClBr_2$. Вычислено %: Cl 14,28; Br 64,34.

Диметил-2-бром-3-хлор-2-бутениламин (VIII). а). Через раствор 20,4 г (0,1 моля) VII (по ГЖХ, смесь 5% *цис*- и 95% *транс*-изомеров) в 30 мл безводного эфира при 20° пропускали избыток диметиламина в течение 2 час. Реакционную смесь обрабатывали 20% раствором соляной кислоты. Водный слой обрабатывали K₂CO₃, многократно экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки сушили над КОН и фракционированием выделили 13,5 г (63,5%) VIII (смесь 3% *цис*- и 97% *транс*-изомеров), т. кип. 81—82°/20 мм, n_D^{20} 1,5005, т. пл. пикрата 150° (по [5], т. кип. 81—83°/20 мм, n_D^{20} 1,4994, т. пл. пикрата 153—154°). б). Аналогично из 24,8 г (0,1 моля) VI (смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 19:81) перегонкой выделили 13,3 г (63,1%) VIII (21% *цис*- и 79% *транс*-изомеров). Фракционированием выделили 10 г (47,5%) *транс*-VIII (с чистотой 97%), т. кип. 81—82°/20 мм, n_D^{20} 1,5005, т. пл. пикрата 150°; 0,8 г *цис*-VIII (с чистотой 96,5%), т. кип. 92°/20 мм, n_D^{20} 1,5070, d_4^{20} 1,3967, т. пл. пикрата 170°.

Полученные *цис*- и *транс*-изомеры VIII по ГЖХ оказались идентичными соответствующим изомерам VIII, полученным из VII (опыт а).

2,3-Дихлор-1,3-бутадиен (IX). а). К раствору 40 г едкого натра в 360 г воды, содержащему 1,6 г 50% водного раствора катамина АБ, прибавляли 80 г *транс*-III, содержащего 0,4 г нитрозодифениламина. Смесь перемешивали при 85—95° и одновременно через дефлагматор отгоняли продукты реакции. Отгонявшееся масло отделяли от воды, стабилизировали 0,5 г нитрозодифениламина, высушивали над CaCl₂. Фракционированием выделили 52,4 г (85,2%) IX, т. кип. 40—42°/80 мм, n_D^{20} 1,4880 (по [6], т. кип. 40—42°/80 мм, n_D^{20} 1,4881). Выделили также 1,8 г (2,2%) исходного *транс*-III. б). Аналогично при дегидрохлорировании 80 г *цис*-III получили 47,4 г (77,1%) IX и 9,2 г (11,5%) исходного *цис*-III. в). Аналогично при дегидрохлорировании 80 г смеси *цис*- и *транс*-III (по ГЖХ в процентном отношении 61,6:38,4, соответственно) получили 49,9 г (81,2%) IX и 5,8 г (7,3%) смеси *цис*- и *транс*-III, содержащей в основном (83,5%) *цис*-III. г) Аналогично при дегидрохлорировании 80 г *цис*- и *транс*-III действием 35 г едкого кали в 315 г воды получили 56,5 г (91,4%) IX.

2-Хлор-3-бром-1,3-бутадиен (X). а). К раствору 40 г едкого натра в 780 г воды, содержащему 1,2 г 50% водного раствора катамина АБ, прибавляли 118,7 г (0,5 моля) смеси VI и VII (по ГЖХ в процентном отношении 75:25) и 0,5 г нитрозодифениламина. Смесь перемешивали 1,5 часа при 85—90° и одновременно через дефлегматор отгоняли продукты реакции. Выделили 46,4 г (55,4%) X, т. кип. 50—52°/50 мм, n_D^{20} 1,5265 (по [7], т. кип. 50—52°/50 мм, n_D^{20} 1,5290). б). Аналогично при дегидробромировании 59,7 г (0,2 моль) VI действием 16 г едкого натра в 310 г воды получили 20,1 г (60,2%) X, а при дегидрохлорировании 40,8 г (0,02 моль) VII—17,2 г (51,6%) X.

1,2,3,3-Տետրահալոգենբուտանները կծու նատրիումի ջրային լուծույթում դիմեթիլալկիլբենզիլամոնիումի քլորիդի կատալիտիկ ազդեցությամբ դեհիդրոհալոգենացմամբ, և ռեակցիայի ընթացքում առաջացած կադմանակի արգասիքի՝ 2,3,3-եռհալոգեն-1-բուտենի հետագա իզոմերումով ստացվել են 1,2,3-եռհալոգեն-2-բուտենները:

Հիմքի ջրային լուծույթում նշված կատալիզատորի ներկայությամբ 1,2,3-եռհալոգեն-2-բուտենների դեհիդրոհալոգենացման ժամանակ տեղի ունի միայն հալոգենաջրածնի պոկում, որի ընթացքում 55—94% ելքով առաջանում են 2,3-դիհալոգեն-1,3-բուտադիեններ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

VII. PREPARATION AND DEHYDROHALOGENATION OF 1,2,3-TRIHALOGEN-2-BUTENES

R. A. KAZARIAN, E. Ye. KAPLANIAN, N. A. PAPAZIAN
and G. M. MKRIAN

1,2,3-Trihalogen-2-butenes have been obtained in high yields by the dehydrohalogenation of 1,2,3,3-tetrahalogenobutanes with aqueous solutions of sodium hydroxide in the presence of dimethylalkylbenzylammonium chloride and further isomerization of the formed by-product 2,3,3-trihalogen-1-butene.

The dehydrohalogenation of 1,2,3-trihalogen-2-butenes by aqueous alkaline solutions and in the presence of the mentioned catalyst brings to the elimination of hydrogen halide with the formation of 2,3-dihalogen-1,3-butadienes in 55—94% yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. M. Thomas, C. A., 47, 4894 (1953)].
2. L. F. Hatch, J. J. Amico, J. Am. Chem. Soc., 73, 4393 (1951); Դ. Մ. Մկրյան, Դ. Գ. Րաֆաելյան, Լ. Կ. Արուստյան, Ն. Ա. Փափազյան, Արմ. քիմ. ժ., 25, 129 (1972).
3. Ր. Ա. Կազարյան, Է. Ե. Կափլանյան, Դ. Մ. Մկրյան, ԶՕՐԽ, 12, 1665 (1976).
4. Կ. Ա. Կուրցինյան, Ն. Մ. Րոստոմյան, Ա. Ե. Կալայձյան, Դ. Ա. Կուրաձյան, Արմ. քիմ. ժ., 32, 945 (1979).
5. Մ. Ե. Խորան, Վ. Ն. Կոստ, ԺԱՆ ՍՍՏՐ, 137, 1133 (1961).
6. W. H. Carothers, G. J. Berchet, J. Am. Chem. Soc., 55, 2004 (1933); пат. США 1965369 (1932); [Zbl, 1935, 1, 3724].
7. Ա. Ա. Փետրով, Վ. Օ. Բաբայան, ԶՕՐԽ, 34, 2633 (1964).

АЛКИЛИРОВАНИЕ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

VII. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА

С. Л. ПАРАВЯН, Г. О. ТОРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1979

Установлено, что при алкилировании ацетоуксусного эфира 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей образуется смесь продуктов моно- и диалкилирования с высоким общим выходом. Положительное влияние на алкилирование имеют увеличение объема алкильной группы в аммониевой соли и повышение температуры реакции.

Табл. 4, библи. ссылок 5.

Ранее было показано, что в присутствии четвертичных аммониевых солей (ЧАС) ацетоуксусный эфир (АУЭ) алкилируется 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ) в водно-щелочной среде с образованием продуктов моно- и диалкилирования [1, 2]. В дальнейшем в литературе появилось много сообщений, посвященных алкилированию С-Н кислот с $pK_a \leq 22$ в так называемой «двухфазной системе» [3].

Настоящее сообщение посвящено дальнейшим исследованиям по алкилированию АУЭ ДХБ. На примере алкилирования фенола нами было показано, что с увеличением объема алкильной группы в аммониевой соли повышается выход продуктов алкилирования [4]. Из табл. 1 видно, что аналогичная закономерность наблюдается и в случае алкилирования АУЭ.

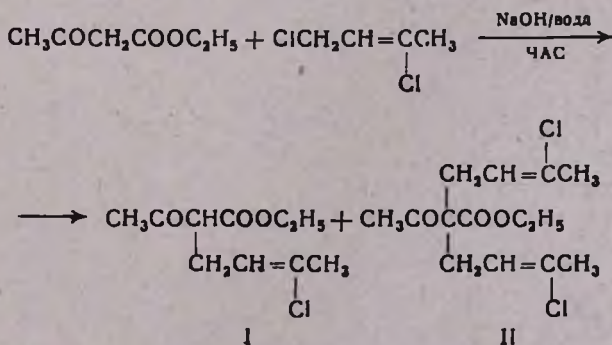


Таблица 1

Алкилирование АУЭ 1,2-эквимольным количеством ДХБ под действием водного раствора едкого натра на кипящей водяной бане в течение 30 мин.

Катализатор (ЧАС)	Концен- трация щелочи, %	Выход продук- тов, %		Отношение моноалки- лирования к диалкили- рованию
		моно-	ди-	
—	1	19	1	20,0
Хлористый диметилдбензиламмоний		42	10	5,2
Катамин АБ $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\begin{matrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_{10}^+\text{C}_{18} \end{matrix}\text{Cl}^-$		40	23	2,7
—	10	28	14	3,0
Хлористый триэтилбензиламмоний		40	21	2,9
Хлористый диэтиламилбензиламмоний		39	21	2,9
Хлористый диэтилноилбензиламмоний		32	27	2,2
Катамин АБ		66	10	7,6
Хлористый диэтилбензилцетиламмоний		35	42	1,8
Хлористый диметилдбензиламмоний		56	18	4,1

Повышение температуры реакции (табл. 2) незначительно увеличивает процент алкилирования, но меняет соотношения моно- и диалкилированного продуктов.

Таблица 2

Влияние температуры на алкилирование АУЭ 1,2-эквимольным количеством ДХБ в присутствии катамина под действием 10 н раствора едкого натра в течение 30 мин

Темпера- тура смеси, °C	Выход продуктов, %		Отношение моноалки- лирования к диалкили- рованию
	моно-	ди-	
30	11	35	1,3
60	48	18	3,7
90	66	10	7,6

По принятому в литературе механизму алкилирования [3] применение органических растворителей должно способствовать повышению выхода продуктов. Однако данные табл. 3 противостоят этому выводу.

Результаты табл. 4 показывают, что скорость реакции образования диалкилированного продукта выше скорости реакции образования моноалкилированного и что основная часть АУЭ алкилируется в течение первых 10 мин.

Таблица 3

Алкилирование АУЭ 1,2-эквивалентным количеством ДХБ с добавлением 20 мл органического растворителя в присутствии катамина, под действием 10 н раствора едкого натра на кипящей водяной бане в течение 30 мин.

Органический растворитель	Выход продуктов, %		Отношение моноалкилирования к диалкилированию
	моно-	ди-	
—	66	10	7,6
Бензол	13	22	1,6
Хлороформ	39	21	2,9
Этанол*	26	27	2,0
Этанол**	40	28	2,4

* Гомогенная среда.

** Опыт проведен в отсутствие воды.

Таблица 4

Алкилирование АУЭ двойным мольным количеством ДХБ в присутствии катамина под действием 10 н раствора едкого натра на кипящей водяной бане.

Продолжительность, мин		Выход продуктов, %		Отношение моноалкилирования к диалкилированию
прикапывания щелочи	реакции	моно-	ди-	
8	10	1	66	1,02
13	20	3	73	1,04
20	30	9	75	1,12

Экспериментальная часть

Опыты проводились при мольном соотношении АУЭ, ДХБ, щелочи и ЧАС 1 : 1,2 : 2 : 0,1 (если в таблицах не указаны иные). Смесь АУЭ, ДХБ и ЧАС (и органический растворитель в опытах табл. 3) интенсивно перемешивали в колбе на кипящей водяной бане, водный раствор щелочи прикапывали в течение 20 мин. (по возможности равномерно). Нагревание продолжали еще 10 мин., реакционную смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт сушили, эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Моноалкилированный продукт: 3-хлорбутен-2-илацетоуксусный эфир, т. кип. 105—111°/2 мм, n_D^{20} 1,4673, d_4^{20} 1,0962 [1]. Диалкилированный продукт: ди(3-хлорбутен-2-ил)ацетоуксусный эфир, т. кип. 141—152°/1 мм, n_D^{20} 1,4882, d_4^{20} 1,1267 [5].

ԱԼԿԻԼՈՒՄ ԶՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

VII. ԱՅԵՏՈՔԱՑԱՆԱԹՔՎԱԿԱՆ ՆԹԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ

Ս. Լ. ՊԱՌԱՎՅԱՆ, Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ չորրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ չրահիմնային միջավայրում ալկիլացիայի առաջացումը 1,3-դիքլոր-2-բուտենով ալկիլման ժամանակ գոյացող մեծ ելքով ստացվում են մոնո- և դիալկիլման արգասիքներ։ Հաստատված է, որ ռեակցիայի ելքի վրա դրականորեն են ազդում ջերմաստիճանի բարձրացումը և չորրորդային ամոնիումային աղում ալկիլ խմբի մեծացումը։

AQUEOUS-PHASE ALKYLATION IN THE PRESENCE
OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS

VII. ALKYLATION OF ETHYL ACETOACETATE

S. L. PARAVIAN, G. O. TOROSSIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown that the aqueous-phase alkylation of ethyl acetoacetate with 1,3-dichloro-2-butene in the presence of quaternary ammonium salts leads to the formation of mono- and dialkylation in high overall yields. It has been established that the reaction yields are increased at higher temperatures and by the presence of heavier alkyl groups in the quaternary ammonium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Т. Бабаян, Нина Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
3. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174, (1977).
4. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
5. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм. ССР, 28, 67 (1959).

СИНТЕЗ ЭФИРОВ 6-МЕТИЛ-4-КАРБЭТОКСИ-7-ОКСООКТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ш. А. КАЗАРЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский медицинский институт
 Ереванский государственный университет

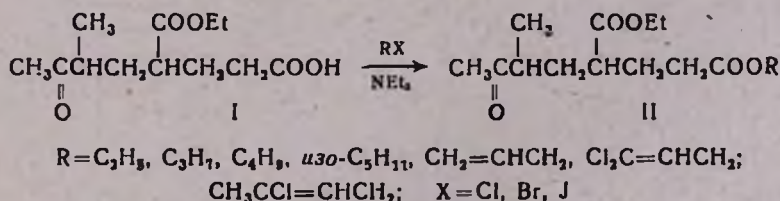
Поступило 10 XI 1977

Взаимодействием 6-метил-4-карбэтоксн-7-оксооктановой кислоты с галогенопроизводными различного строения в присутствии триэтиламина получены соответствующие эфиры.

Табл. 1, библи. ссылок 4.

Одним из наиболее удобных методов получения сложных эфиров кислот является их алкилирование алкилгалогенидами в присутствии третичных аминов [1, 2]. Ранее нами была показана применимость этого метода к различным дикарбоновым кислотам, в частности для получения различных смешанных эфиров [2], потенциальных пластификаторов, селективных растворителей и т. д.

В настоящей работе мы приводим данные по алкилированию одной из наиболее доступных кетодикарбоновых кислот—6-метил-4-карбэтоксн-7-оксооктановой кислоты (I) [3]. Опыты показали, что эту кислоту можно алкилировать галогенопроизводными так же легко, как и описанные ранее дикарбоновые кислоты [2].—нагреванием компонентов в присутствии небольшого избытка триэтиламина в течение 3—4 час.



При этом образуются смешанные кетоэфиры с высокими выходами (табл.). Строение эфиров II подтверждено ИК спектроскопически и встречным синтезом—взаимодействием хлорангирида I со спиртами. Хлорангидрид III получен взаимодействием I с хлористым тиоилом в абсолютном бензоле. Эфир II ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) получен также прямой этери-

факцией I этиловым спиртом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Индивидуальность полученных продуктов проверена методом ТСХ.

Экспериментальная часть

Исходная кетокислота I получена по прописи [3]. 1,1,3-Трихлорпропен приготовлен из 1,1,1,3-тетрахлорпропана по [4]. ИК спектры сняты на приборе UR-10. Для всех кетоэфиров найдены интенсивные полосы поглощения при $\nu_{\text{C=O (кет.)}}$ 1710, 1715, 1720; ν_{COC} 1230, 1245, 1260; для аллиловых, дихлораллиловых и хлоркротиловых эфиров также $\nu_{\text{C=C}}$ 1640, 1670; ν_{CCl} 860, 880 см^{-1} . ТСХ проведена на окиси алюминия II ст. активности, для γ,γ -дихлораллилового эфира — в системе гексан:этилацетат:бензол = 20:2:5, а для остальных эфиров — гексан:этилацетат = 20:2,5. Проявление парами иода.

Эфиры 6-метил-4-карбэтоксн-7-оксооктановой кислоты (II). а) К смеси 6,1 г (0,025 моля) I и 4 мл триэтиламина при перемешивании и охлаждении прикапывают 0,025 моля галогенопроизводного. Смесь перемешивают 0,5 часа при комнатной температуре, затем нагревают 2—3 часа на водяной бане при 85—95°. После охлаждения добавляют воду до растворения осадка и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты соединяют, промывают 5% раствором соды, затем водой. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме.

б) Опыт проводят аналогично (а), лишь с той разницей, что после завершения реакции смесь охлаждают, добавляют эфир (бензол) и перемешивают 3—5 мин. Соль триэтиламина фильтруют, фильтр промывают эфиром (бензолом), из фильтрата удаляют растворитель, остаток перегоняют в вакууме (табл.).

Таблица

Эфиры 6-метил-4-карбэтоксн-7-оксогексановой кислоты (II)

R	Выход, % а (б)	Т. кип., °C/1 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
					C	H	Cl	C	H	Cl	
C_2H_5	90 (93)	133—134	1,4440	1,030	61,54	8,90	—	61,76	8,82	—	0,70
C_3H_7	85 (89)	140	1,4450	1,010	63,65	9,00	—	63,93	9,09	—	0,60
C_4H_9	84 (86)	146	1,4470	1,0082	64,00	9,30	—	64,00	9,31	—	0,50
<i>изо</i> - C_5H_{11}	85 (88)	150—151	1,4460	1,000	65,12	9,66	—	64,96	9,55	—	0,45
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	80 (81)	141	1,4540	1,0371	63,48	8,46	—	63,34	8,45	—	0,54
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$	87 (90)	165—166	1,4739	1,1755	51,02	6,32	20,00	50,92	6,26	20,10	0,52
$\text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2$	70 (75)	165—166	1,4681	1,1044	57,70	7,50	10,42	57,70	7,52	10,60	0,66

Хлорангидрид 6-метил-4-карбэтокси-7-оксооктановой кислоты (III). Смесь 12,2 г (0,05 моля) I, 7,2 г (0,06 моля) хлористого тионила и 50 г абс. бензола кипятят до прекращения выделения газов. Отгоняют бензол и избыток хлористого тионила, остаток перегоняют в вакууме. Выход 10,7 г (83%), т. кип. 136°/1 мм, n_D^{20} 1,4733, d_4^{20} 1,1356, MR_D 64,88, выч. 64,53. Найдено %: Cl 13,64. $C_{12}H_{16}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 13,52.

Бутиловый эфир 6-метил-4-карбэтокси-7-оксооктановой кислоты. К 3 г (0,04 моля) сухого бутанола прикапывают 10,5 г (0,04 моля) хлорангидрида III. Смесь нагревают на водяной бане 3—4 часа, охлаждают, выливают в холодную воду и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают раствором соды, затем водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме при 138—139°/0,5 мм, выход 9,65 г (80%), n_D^{20} 1,4470, R_f 0,5.

Этиловый эфир 6-метил-4-карбэтокси-7-оксооктановой кислоты. Смесь 7,4 г (0,03 моля) I, 10—15 мл абс. этилового спирта, 30 мл бензола и 0,1 г п-толуолсульфокислоты кипятят до окончания выделения воды. Охлаждают, разбавляют эфиром, эфирный раствор нейтрализуют раствором соды, промывают водой, сушат над сульфатом магния и перегоняют. Выход 7,4 г (90%), т. кип. 140°/2 мм, n_D^{20} 1,4440, R_f 0,7.

6-ՄԵԹԻԼ-4-ԿԱՐԲԵՏՈՔՍԻ-7-ՕՔՍՈՕԿՏԱՆԱԲԵՏԻԼԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Շ. Հ. ՂԱԶԱՐԻԱՆ, Վ. Ս. ԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴԻԱՆ

6-Մեթիլ-4-կարբեթօքսի-7-օքսոօկտանաթթվի և հալոգենածանցյալների փոխազդեցությունից տրիէթիլամինի ներկայությամբ ստացված են համապատասխան էսթերներ բարձր ելքերով:

SYNTHESIS OF 6-METHYL-4-CARBETOXY-7-OXOOCTANOIC ACID ESTERS

Sh. A. KAZARIAN, V. S. ARUTYUNIAN and M. B. ORDIAN

The corresponding esters have been obtained in high yields by the condensation of 6-methyl-4-carbethoxy-7-oxooctanoic acid with halogen derivatives of various structure in the presence of triethylamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США 37957000, РЖХ, 4Н144 П (1975).
2. В. С. Арутюнян, Л. О. Ростомян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 31, 341 (1978).
3. В. С. Арутюнян, Ш. А. Казарян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 30, 62 (1977).
4. А. Н. Несмеянов, Н. А. Семенов, Изв. АН СССР, 1959, 2120.

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ТРИХЛОРБРОММЕТАНА И ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ К ХЛОРИЗОПРЕНУ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Р. М. ИСПИРЯН, Ф. А. МАРТИРОСЯН, Р. Н. ЕНГИБАРЯН,
С. И. ОГАНЕСЯН и В. О. БАБАЯН

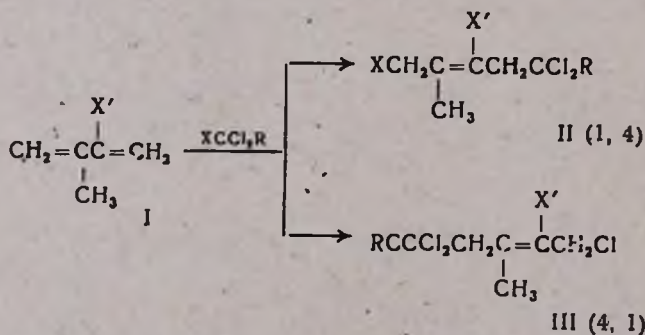
Армянской педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 6 III 1979

Присоединением трихлорбромметана и этилового эфира трихлоруксусной кислоты к хлоризопрену получены 1-бром-2-метил-3-хлор-4-трихлорметил-2-бутен и 1,3,5-тетрахлор-2-метил-5-карбэтоксн-2-пентен, взаимодействием которых со вторичными и третичными аминами получены соответствующие третичные амины и четвертичные аммониевые соли.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

Из литературных данных известно, что присоединение трихлорбромметана и этилового эфира трихлоруксусной кислоты к бутадиену, изопрену и хлоропрену протекает в присутствии закиси меди [1]. В продолжение исследований в области галогенсодержащих диеновых соединений [2—5] в настоящей работе описывается реакция хлоризопрена с трихлорбромметаном и этиловым эфиром трихлоруксусной кислоты в присутствии гидроперекиси изопропилбензола или закиси меди, приводящая к смеси продуктов в 1,4-(80%) и 4,1-(20%) присоединения (по ГЖХ).



а. X=Br; R=Cl; X'=Cl; б. X=Cl; R=COOC₂H₅; X'=Cl

Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии, а направление присоединения—кванто-химически

ми расчетами (табл. 1), согласно которым, при радикальном присоединении свободный радикал в основном должен атаковать первый углеродный атом 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена, имеющий наименьшую энергию радикальной локализации и наивысшую свободную валентность.

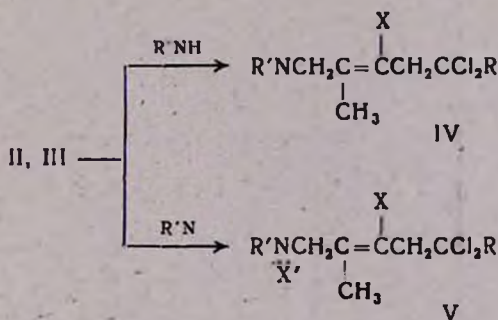
Таблица 1

Распределение зарядов и энергий локализации
в молекуле 2-метил-3-хлор-1,3-бутадиена

Z_r	1	2	3	4
Q_r	-0,019	-0,067	+0,011	+0,053
Z_r^-	1,633	2,716	2,597	1,573
Z_r^+	1,595	2,316	2,597	1,690
Z_r^+	1,614	2,516	2,596	1,631
F_r	0,851	0,292	0,417	0,843

ИК спектр соединений *a*, *в*, см^{-1} : 1620 (C=C), углерод-бром связи 600 (C—Br), 710 (C—Cl), *б*—(эфиры галогеналкановых кислот) 1650 (C=C), 1750—1700, 1280, 1200 (COOC₂H₅), 710 (CCl). ПМР спектр, τ , м. д.: 1,1—1,2 с (CH₂), 2,2—2,3 (CH₂), 4,75—4,9 т (CH).

Взаимодействием как соединений *a* и *б*, так и продуктов присоединения трихлорбромметана и этилового эфира трихлоруксусной кислоты к изопрену со вторичными и третичными аминами синтезированы амины IV и аммониевые соли V.



IV. X'=Cl, Br; X=H, Cl; R=Cl, COOC₂H₅; R'=(C₂H₅)₂—; —(CH₂)₅, —(CH₂)₄O;

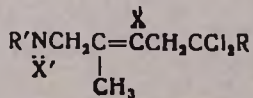
V. X'=Cl, Br; X=H, Cl; R=Cl, —COOC₂H₅; R'=(C₂H₅)₃, (CH)₃.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводился на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Колонка—силиконовое масло на целите 545, длина 3 м, газ-носитель—гелий, 60 мл/мин, 180—240°. Соединения IV синтезированы по методике [1, 8].

X	X'	R	R'	Выход, %
Cl	—	Cl	$(C_2H_5)_2$	60,3
Cl	—	Cl	C_4H_9O	64,5
Cl	—	$COOC_2H_5$	$(C_2H_5)_2$	60
H	—	Cl	$(C_2H_5)_2$	60,5
H	—	Cl	C_4H_9O	62
H	—	$COOC_2H_5$	$(C_2H_5)_2$	61,5
H	Br	Cl	$C_5H_9—$	90,4
H	Br	Cl	$(C_2H_5)_3—$	87,5
H	Cl	$COCC_2H_5$	$C_5H_9—$	87,2
H	Cl	$COOC_2H_5$	$(C_2H_5)_3—$	88,7

Таблица 2



Т. перег., °C/мм	Т. пл., °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %		Вычислено, %	
				N	Cl	N	Cl
112—113/3	—	1,5040	1,2314	5,18	48,13	4,77	48,46
128—130/3	—	1,5288	1,2831	4,73	46,08	4,57	46,25
—	166—168	—	—	11,09	8,85	11,21	8,55
130/5	—	1,4905	1,1275	5,48	41,37	5,41	41,19
132/5	—	1,5140	1,2405	5,14	38,74	5,16	39,08
122/2	—	1,5180	1,2048	5,38	22,85	4,99	23,09
—	135—131	—	—	4,29	53,14	4,05	53,88
—	—	—	—	3,49	50,02	3,81	50,74
—	—	—	—	4,27	30,63	4,13	31,49
—	—	—	—	4,01	28,97	3,98	29,82

Присоединение трихлорбромметана к хлоризопрену. Смесь 0,5 моля хлоризопрена, 0,5 моля трихлорбромметана, 1 г гидрохинона, 0,5 г CuCl_2 и 3 мл гидроперекиси изопропилбензола нагревалась при 100° 6 час. Затем добавили воду, смесь экстрагировали эфиром, высушили над хлористым кальцием. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Получили 9,3 г (62%) смеси продуктов 1,4-(80%) и 4,1-(20%) присоединения по ГЖХ. Т. кип. $119^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5460, d_4^{20} 1,6613. Найдено %: Cl + Br 76,37. $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrCl}_4$. Вычислено %: Cl + Br 76,81.

Присоединение этилового эфира трихлоруксусной кислоты к хлоризопрену. Аналогично из 0,5 моля этилового эфира трихлоруксусной кислоты и 0,5 моля хлоризопрена получили 8,24 г (53,3%) смеси продуктов 1,4- и 4,1-присоединения. Т. кип. $120-122^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,5060, d_4^{20} 1,4273. Найдено %: Cl 47,65. $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_2$. Вычислено %: Cl 48,29.

Взаимодействие III со вторичными аминами. Смесь 0,05 моля III и 0,1 моля вторичного амина оставили при комнатной температуре на 12 час., затем прибавили 50 мл 10% соляной кислоты. Непрореагировавший исходный продукт экстрагировали эфиром. Водный раствор нейтрализовали поташом и амин экстрагировали эфиром. Константы полученных третичных аминов приведены в табл. 2.

Взаимодействие III с третичными аминами. В трехгорлую колбу поместили 0,05 моля III, растворенного в 25 мл метанола, затем при перемешивании по каплям прибавляли 0,05 моля третичного амина. Смесь нагревали при 50° 10 час. Осадок отфильтровали, несколько раз промыли эфиром. Константы полученных четвертичных аммониевых солей приведены в табл. 2.

ՏՐԻԺԼՈՐՐՐՈՄՄԵԹԱՆԻ ԵՎ ՏՐԻԺԼՈՐՔԱՅԱԽԱԹՔՎԻ ԷԹԻԼԵԹԵՐԻ
ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒՄԸ ՔԼՈՐԻԶՈՊՐԵՆԻ ՀԵՏ ԵՎ ԿՈՆԴԵՆՍՄԱՆ
ԱՐԳԱՄԻՔԵՆՐԻ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Բ. Մ. ԻՍԳԻՐՅԱՆ, Ֆ. Ա. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Ն. ՆԵԳԻԱՐՅԱՆ,
Ա. Խ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Հ. ԲԱՔԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տրիքլորբրոմմեթանի և տրիքլորքացախաթթվի էթիլ-
եթերի կոնդենսումը քլորիզոպրենի հետ: Ստացված են համապատասխան
1-բրոմ-2-մեթիլ-3-քլոր-4-տրիքլորմեթիլ-2-բուտեն և 1,3,5,5-4-տետրաքլոր-
2-մեթիլ-5-կարբէթոքսի-2-պենտեն:

Ուսումնասիրվել է կոնդենսման արգասիքների փոխազդեցությունը երկրոր-
դային և երրորդային ամինների հետ, որի արդյունքում ստացվում են համա-
պատասխան երրորդային ամիններ և չորրորդային ամոնիումային աղեր:

THE CONDENSATION OF TRICHLOROBROMOMETHANE AND ETHYL TRICHLOROACETATE WITH CHLOROISOPRENE AND SOME TRANSFORMATIONS OF THE CONDENSATION PRODUCTS

R. M. ISPIRIAN, F. A. MARTIROSSIAN, P. N. YENGIBARIAN,
S. I. OGANNESSIAN and V. O. BABAYAN

The condensation of trichlorobromomethane and ethyl trichloroacetate with chloroisoprene has been studied. The corresponding 1-bromo-2-methyl-3-chloro-4-trichloromethyl-2-butene, 1,5,5-trichloro-2-methyl-5-carbetoxy-2-pentene, and 1,3,5,5-tetrachloro-2-methyl-5-carbetoxy-2-pentene have been obtained.

The interaction of the condensation products with secondary and tertiary amines has been investigated, as a result of which the corresponding tertiary amines and quaternary ammonium salts have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ш. О. Баданян, А. И. Стенанян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 24, 498 (1971); 29, 245 (1976).
2. А. А. Петров, В. О. Бабаян, ЖОХ, 53, 2633 (1964).
3. В. О. Бабаян, А. А. Петров, ЖОрХ, 5, 421 (1969).
4. Р. М. Испириан, Ф. А. Мартиросян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 25, 313 (1972).
5. Р. М. Испириан, Ф. А. Мартиросян, В. О. Бабаян, Арм. хим. ж., 29, 942 (1976).
6. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков, Изд. «Мир», М., 1965.
7. Ю. А. Кругляк, В. С. Квакуш, Г. Г. Дядкина, В. И. Хильченко, Методы вычислений в квантовой химии, Изд. «Наукова думка», Киев, 1967.
8. И. Б. Афанасьев, И. В. Мамонтова, С. В. Пригода, Г. И. Самохвалов, ЖОрХ, 4, 776 (1968); 7, 866 (1971).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТАЛИМИДА С АЛКИЛГЛИЦИДИЛМАЛОНОВЫМИ ЭФИРАМИ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XII 1979

Взаимодействием алкилглицидилмалоновых эфиров с фталимидом получен ряд функционально замещенных 4-бутанолидов.

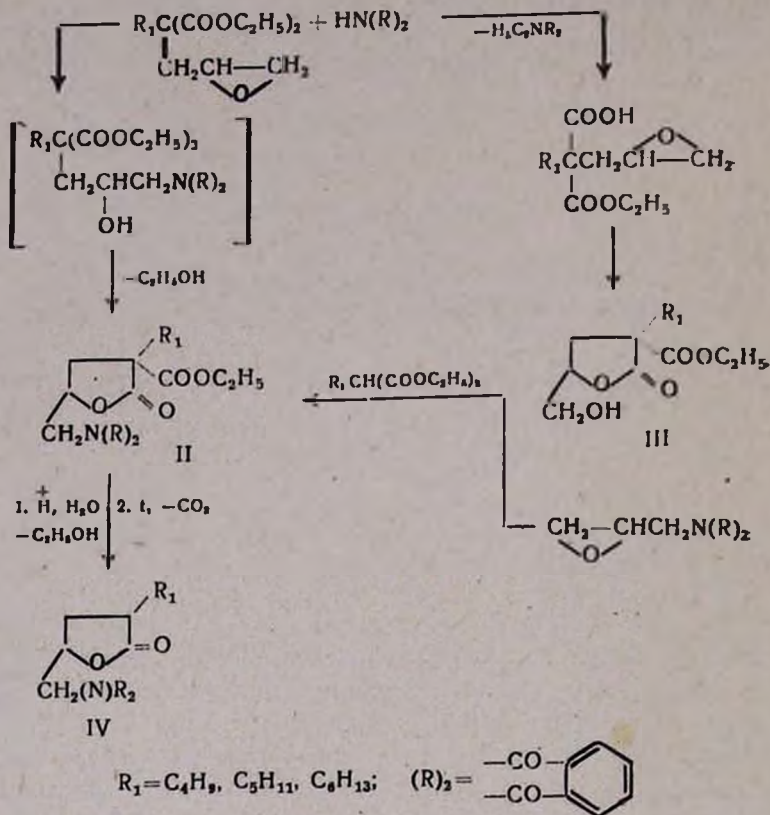
Табл. 1, библиография 8.

Ранее нами было показано, что при раскрытии α -окисного кольца алкилглицидилмалоновых эфиров соединениями с подвижным атомом водорода происходит внутримолекулярная переэтерификация промежуточных веществ с образованием замещенных 4-бутанолидов [1]. По литературным данным, α -окисное кольцо раскрывается также фталимидом [2].

Настоящая работа посвящена изучению реакции алкилглицидилмалоновых эфиров I с фталимидом при 200°. Показано, что после раскрытия α -окисного кольца фталимидом по Красускому происходит внутримолекулярная переэтерификация с образованием 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-фталимидометил-4-бутанолидов (II) в качестве основного продукта (47—60%). Наряду с бутанолидами II выделены также продукты взаимодействия фталимида с этоксикарбонильной группой [5] алкилглицидилмалоновых эфиров—описанные в литературе 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-оксиметил-4-бутанолиды (III) [3]. Кислотным гидролизом с последующим декарбоксилированием II ($R_1 = C_4H_9$) получен 2-бутил-4-фталимидометил-4-бутанолид (IV, $R_1 = C_4H_9$). Бутанолиды II получены также взаимодействием 2,3-эпоксипропил-N-фталимида с алкилмалоновыми эфирами.

Бутанолиды II представляют собой темно-желтую, очень вязкую массу, хорошо растворимую в эфире, ацетоне, хлороформе, спирте и не растворимую в воде.

Структура бутанолидов II подтверждена физико-химическими константами, данными элементного и ИК спектрального анализов. ИК спектры, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1600 (фенильная группа), 1730 (сложноэфирная C=O), 1775 (C=O пятичленного лактона), 1720 (фталимидная C=C).



Экспериментальная часть

Синтез алкилглицидилмалоновых эфиров I описан ранее [4]. Чистота продуктов проверялась ТСХ в системе гексан—ацетон (3 : 2).

2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-фталимидометил-4-бутанолиды (II. а) Эквимолярную смесь (по 0,03 моля) фталимида и алкилглицидилмалонового эфира I нагревали 2,5—3 часа при 200°. Непрореагировавший фталимид отфильтровали, а остаток подвергли фракционной перегонке. Первая фракция—0,3—0,7 г (102—106°/0,7 мм), при стоянии кристаллизуется, т. пл. 76° (из петролейного эфира), представляет собой N-этилфталимид, по литературным данным, т. пл. 78° [8]. Вторая фракция—2-алкил-2-этоксикарбонил-4-оксиметил-4-бутанолиды (III): III, $R_1 = \text{C}_4\text{H}_9$, выход 19,6%, т. кип. 125—130°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4697; III, $R_1 = \text{C}_5\text{H}_{11}$, выход 13,7%, т. кип. 165—170°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4675; III, $R_1 = \text{C}_6\text{H}_{13}$, выход 18,6%, т. кип. 165°/0,5 мм, n_D^{20} 1,4661. Третья фракция—2-алкил-2-этоксикарбонил-4-фталимидометил-4-бутанолиды II (табл.).

б) Из 0,03 моля алкилмалонового эфира, 0,036 моля 2,3-эпокси-пропил-N-фталимида и 0,036 моля этилата натрия по методу [7] получили 2-бутил-2-этоксикарбонил-4-фталимидометил- и 2-амил-2-этоксикарбонил-4-фталимидометил-4-бутанолиды.

2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-фталимидометил-4-бутанолиды (II)

Метод полу- чения	R	Выход, %	Т. кип., °C/0,5 мм	n_D^{20}	Найдено/вычислено, %			R_f
					C	H	N	
а б	C_4H_9	52	220—222	1,5290	64,00	6,30	3,90	0,61
			199—222	1,5285	64,34	6,10	3,80	
а б	C_5H_{11}	47	229—232	1,5281	65,10	6,60	3,80	0,59
			227—231	1,5280	65,06	6,46	3,60	
а	C_6H_{13}	60	235—237	1,5249	66,50	6,80	3,71	0,58
					66,00	6,73	3,49	

2-Бутил-4-фталимидометил-4-бутанолид (IV, $R_1=C_4H_9$). Смесь 0,006 моля II ($R=C_4H_9$) и 9,3 мл 3 н соляной кислоты кипятити 2 часа, отделили водный слой и экстрагировали этилацетатом. Органический слой и экстракты соединили и обработали поташом до нейтральной реакции. Под вакуумом удалили этилацетат, реакционную массу нагревали при 180—190° до завершения выделения углекислого газа, затем охладили до 60° и добавили 6,3 мл этилового спирта. При охлаждении выпали белые кристаллы IV ($R=C_4H_9$) с т. пл. 82° (из спирта, по литературным данным, т. пл. 85° [6]).

ԱԼԿԻԼԳԼԻՑԻԴԻԼՄԱԼՈՆԱԹԺԻԻ ԴԻԷԹԻԼԵՍԹԵՐԵՆԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՏԱԼԻՄԻԴԻ ՀԵՏ

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊԻԱՆ, Գ. Ռ. ՀԱՄԲԱՐՏՈՒՄԻԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴԻԱՆ

Ցույց է տրվել, որ էթիլմոնոկուլյար հալաբերությամբ ալկիլգլիցիդիլ-մալոնաթթվի դիէթիլէսթերների և ֆտալիմիդի փոխազդեցությունից 200° 3 ժամ տաքացնելու պայմաններում ստացվում են 2-ալկիլ-2-էթօքսիկարբոնիլ-4-ֆտալիմիդոմեթիլ-4-բուտանոլիդներ:

CONDENSATION OF DIETHYL ALKYLGLYCIDYLAMALONATES
WITH PHTHALIMIDE

E. G. MESROPIAN, G. P. AMBARTSOUMIAN and M. T. DANGIAN

Heating for three hours at 200°C a mixture of diethyl alkylglycidyl malonates with equimolecular amounts of phthalimide leads to the formation of 2-alkyl-2-ethoxycarbonyl-H-phthalimidomethyl-4-butanolides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Г. Б. Амбарцумян, Ю. А. Бунятыан, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 950 (1974).
2. В. Baker, Marie V. Querry, R. Pollikoff, J. Org. Chem., 17, 68 (1952).
3. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, Науч. тр. ЕГУ, ХН, 44, 35 (1954); 60, 17 (1957).
4. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 904 (1969); Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, Ю. А. Бунятыан, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 713 (1970).
5. Л. А. Саакян, Канд. дисс., Ереван, 1969 г.
6. С. В. Аракелян, М. Т. Дангян, М. Г. Залинян, С. Л. Саркисян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 439 (1962); С. В. Аракелян, Ж. Т. Бояджян, М. С. Крамер, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 19, 810 (1966).
7. Titus, Craig, Golumbic, Migton, Wempeh, Elderfield, J. Org. Chem., 13, 50 (1948).
8. Словарь органических соединений, т. III, ИЛ, М., 1949, стр. 476.

УДК 547.491.8.07 (098.8)

СИНТЕЗ И ГИДРОЛИЗ 2-ЦИАНМЕТОКСИ-4-N-МЕТИЛ-N- ЦИАНАМИНО-6-ДИАЛКИЛАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

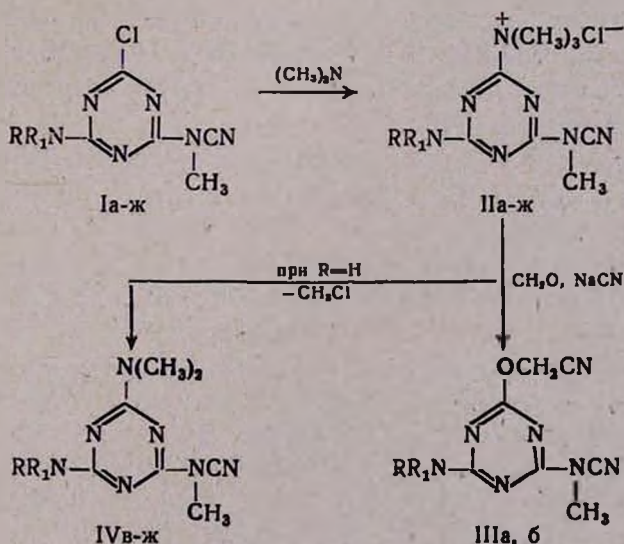
Поступило 10 I 1980

Изучено щелочное омыление 2-цианметокси-4-N-метил-N-цианамино-6-диалкиламино-*симм*-триазинов.

Библ. ссылок 7.

В литературе описаны многие 2-цианамино-4,6-алкил (диалкил) ами-
 но-*симм*-триазины, проявляющие высокую гербицидную избирательную
 активность, а также различные *симм*-триазинилацетонитрилы и соот-
 ветствующие кислоты, активные по действию на центральную нервную
 систему [1—5].

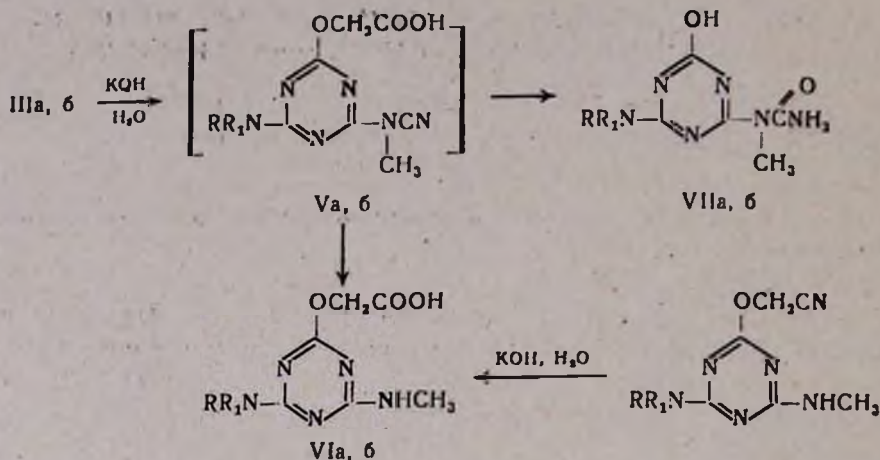
В наших ранних работах описаны цианметокси-*симм*-триазины и
 триазинилоксиуксусные кислоты [6], являющиеся стимуляторами роста
 растений. Вышесказанные данные навели на мысль о получении произ-
 водных *симм*-триазинов, в которых цианметоксильная группа сочеталась
 бы с N-метил-N-цианаминогруппой. В этой связи нами синтезированы 2-
 цианметокси-4-N-метил-N-цианамино-6-диалкиламино-*симм*-триазины III
 по схеме



а. $\text{R}=\text{R}_1=\text{CH}_3$; б. $\text{R}=\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$; в. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$; г. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{изо-C}_2\text{H}_5$;
 д. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{отоп-C}_4\text{H}_9$; е. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{трет-C}_4\text{H}_9$; ж. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}_1=\text{изо-C}_4\text{H}_9$.

Было установлено, что соединения I, содержащие алкиламиногруппу, под действием триметиламина при комнатной температуре образуют диметиламинопроизводные IV, что указывает на неустойчивость промежуточно образующихся солей II, отщепляющих хлористый метил.

Изучалось также щелочное омыление соединений III. При этом удалось выделить не ожидаемые кислоты V, а продукты их превращений VI и VII [7].



Строение полученных кислот доказано встречным синтезом—щелочным омылением 2-цианметокси-4-метиламино-6-диалкиламино-симм-триазинов, и подтверждено данными ИК и масс-спектров.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, масс-спектры—на спектрометре MX-1303. ТСХ проведена на пластинках оилуфол 254, элюент—ацетон-гексан, 1 : 2 или 1 : 1, проявление растворами 2% AgNO_3 и 0,4% БФС.

Хлориды 2-(4-N-метил-N-цианамино-6-диалкиламино-симм-триазинил)триметиламмония (IIa, б) получают по ранее описанному способу [6]. IIa с выходом 90%, т. разл. 131—132°. Найдено %: Cl 13,40; N 35,93. $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_7$. Вычислено %: Cl 13,07; N 36,09. IIб с выходом 94%, т. разл. 125—126°. Найдено %: Cl 11,72; N 33,08. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{ClN}_7$. Вычислено %: Cl 11,85; N 32,72.

2-Цианметокси-4-N-метил-N-цианамино-6-диалкиламино-симм-триазины (IIIa, б) получают по ранее разработанному способу [6]. IIIa с выходом 91%, т. пл. 150—152°. Найдено %: C 46,51; H 4,92; N 41,70. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено %: C 46,35; H 4,72; N 42,06. R_f 0,59. IIIб с выходом 80%, т. пл. 80—82°. Найдено %: C 50,10; H 5,30; N 37,30. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено % C 50,57; H 5,74; N 37,56. R_f 0,41.

Гидролиз IIIa. Смесь 2,33 г (0,01 моля) IIIa и 1,32 г (0,02 моля) едкого кали в 8 мл воды нагревают с обратным холодильником 4 часа до прекращения выделения аммиака. Нерастворившуюся часть—VIIa, фильтруют. Выход 0,9 г (47,2%), т. разл. 205—207° (кипячением в октане). Найдено %: С 39,92; Н 6,01; N 40,00. $C_7H_{12}N_5O$. Вычислено %:

С 39,62; Н 5,66; N 39,62. M^+ 212. ИК спектр, cm^{-1} : 1660 (C=O, CNH), 3340, 3280, 3160—3180 (NH и OH). Фильтрат подкисляют, доводя pH до 4, и отсасывают VIa с выходом 0,9 г (39,6%), т. пл. 193—195° (этанол). Найдено %: С 41,90; Н 5,48; N 30,45. $C_8H_{13}N_5O_3$. Вычислено %: С 42,29; Н 5,72; N 30,83. R_f 0,50. M^+ 227.

Смешанная проба с образцом, полученным в результате гидролиза 2-цианметокси-4-метиламино-6-диметиламино-симм-триазина, депрессии температуры плавления не дает.

Гидролиз IIIб. Аналогично из 2,6 г (0,01 моля) IIIб и 1,32 г (0,02 моля) едкого кали в 8 мл воды получают 0,8 г (33,3%) VIIб, т. разл. 153—154° (кипячением в октане). Найдено %: С 45,51; Н 7,00; N 35,22. $C_6H_{16}N_6O_2$. Вычислено %: С 45,00; Н 6,66; N 35,00. M^+ 240. ИК спектр,

cm^{-1} : 1660 (C=O, CNH), 3210, 3290, 3340, 3450 (NH и OH). Подкислением фильтрата получают 1,04 г (41%) соединения, VIб, т. пл. 66—68° (этанол). Найдено %: С 47,39; Н 6,94; N 27,70. $C_{10}H_{17}N_5O_3$. Вычислено %: С 47,05; Н 6,66; N 27,45. R_f 0,39. M^+ 255.

2-Диметиламино-4-N-метил-N-цианамино-6-втор-бутиламино-симм-триазин (IVг). К 4,8 г (0,02 моля) Id в 50 мл абс. бензола при охлаждении добавляют 1,2 г (0,02 моля) триметилamina в 10 мл абс. бензола. Реакционную смесь оставляют на ночь, затем отсасывают и высушивают в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Получают 3,4 г (68%) IVг с т. пл. 98—100°. Найдено %: С 53,24; Н 7,91; N 39,00. $C_{11}H_{19}N_7$. Вычислено %: С 53,01; Н 7,60; N 39,35. M^+ 249.

Аналогично получают IVг с выходом 65%, т. пл. 72—74°. Найдено %: С 51,49; Н 6,30; N 40,90. $C_{10}H_{17}N_7$. Вычислено %: С 51,09; Н 7,00; N 41,70. M^+ 235.

2-ՑԻԱՆՄԵԹԻԼՕՔՍԻ-4-N-ՄԵԹԻԼ-N-ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-6-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆԱ-
ՏԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԻԴՐՈԼԻԶ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶՅԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱՋՅԱՆ

Ստացված է 2-ցիանմեթիլօքսի-4-N-մեթիլ-N-ցիանամինա-6-դիալ-
կիլամինա-սիմ-տրիազինների սինթեզը և նրանց հիմնային հիդրոլիզը:

Հաստատված է, որ սպասվող թթուների փոխարեն ստացվում են նրանց
դեգինացված ածանցյալները և խորը փոխարկման արգասիքները:

SYNTHESIS AND SUBSEQUENT HYDROLYSIS OF 2-CYANOMETHYLOXY-4-N-METHYL-N-CYANAMINO-6-DI- ALKYLAMINO-*s*-TRIAZINES

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

Synthesis and basic saponification of the title compounds have been realized. It has been established that instead of the expected acids the decyanated derivatives and products of deeper splitting were obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. R. Galgi, Бельг. пат., 609808 (1962); [С. А., 59, 6423 (1963)].
2. E. Knuesli, Пат. СССР, 166617 (1964); [С. А., 62, 11837 (1965)].
3. H. Schylz, W. Schwarte, Пат. ФРГ, 1172684 (1964); [С. А., 61, 10692 (1964)].
4. T. Tsuda, S. Takai, T. Tsukahara, [С. А., 64, 12702 (1966)].
5. С. В. Соколовская, В. Н. Соколова, О. Ю. Магидсон, ЖОХ, 27, 765 (1957).
6. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хвм. ж., 24, 354 (1971).
7. Е. Н. Зильберман, Реакции нитрилов, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 92.

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

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

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 10 I 1980

Установлено, что цианаминохлортриазины и соответствующие четвертичные аммониевые соли при взаимодействии с сульфидом или гидросульфидом натрия вместо ожидаемых меркаптопроизводных образуют меркапто-*смм*-триазинилмочевины. Показано, что 2-хлор-4-цианамино-6-алкил(диалкил)амино-*смм*-триазины под действием эфиров тиогликолевой кислоты превращаются в карбалкоксиметилтиопроизводные цианамино-*смм*-триазинов.

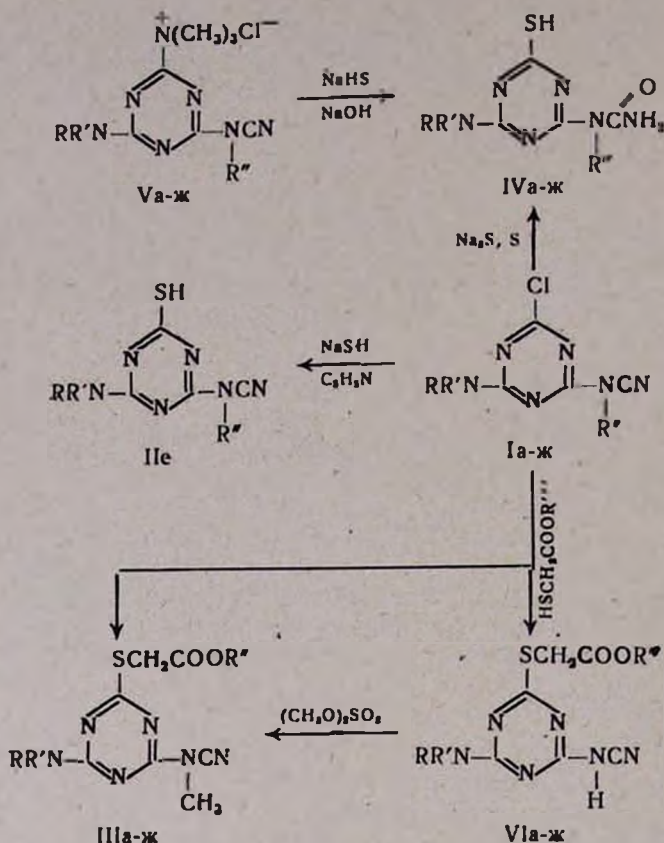
Табл. 3, библи. ссылки 3.

В работе [1] были приведены данные по синтезу алкил(диалкил)-амино-*смм*-триазинилмеркаптоуксусных кислот, интересных в качестве потенциальных физиологически активных соединений.

В настоящей работе намечался синтез цианамино- и N-метилцианамино-*смм*-триазинилмеркаптоуксусных кислот из хлор-*смм*-триазинов через меркаптопроизводные (II) с последующей конденсацией с эфирами хлоруксусной кислоты. Однако было найдено, что I под действием водного раствора сульфида натрия и серы [2], наряду с обменной реакцией атома хлора на сульфгидрильную группу, присоединяют элементы воды по месту циангруппы и образуют в конечном счете меркапто-*смм*-триазинилмочевины (III). Те же соединения образуются из соответствующих четвертичных аммониевых солей при низкой температуре.

С целью подавления реакции по месту циангруппы превращение соединений I в II осуществлено в среде сухого пиридина. Однако этот способ может быть распространен только на диметиламинопроизводное.

Для разработки более удобного и общего способа синтеза соединений VI изучено взаимодействие I с эфирами тиогликолевой кислоты. Установлено, что указанная реакция протекает более гладко и намеченные соединения получаются с хорошими выходами.



- а. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; б. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{изо-C}_3\text{H}_7$; в. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{нор-C}_4\text{H}_9$;
 г. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{трет-C}_4\text{H}_9$; д. $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{изо-C}_4\text{H}_9$; е. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$;
 ж. $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; для I–V. $\text{R}''=\text{H}$, CH_3 ; для IV–VI. $\text{R}''=\text{CH}_3$, C_2H_5

ИК спектр соединений **VIa-ж**, ν , см^{-1} : 1700, 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1510–1620 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.), 3100–3240 (NH).

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. Чистота соединений контролировалась ТСХ на пластинках силифол UV-254, элюент—ацетон-гексан; 4 : 1 или 2 : 1, проявление растворами 2% AgNO_3 и 0.4% БФС.

2-Меркапто-4-N-метил-N-цианамино-6-диметиламино-симм-триазин (IIe). К 2,1 г (0,01 моля) **Ie** в 5 мл пиридина добавляют 0,6 г (0,01 моля) гидросульфида натрия и реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 3 дня. Приливают 15 мл воды, отфильтровывают осадок выпавшего **IIe**, промывают водой. Выход 1,5 г (72%), т. пл. 174–175°. Найдено %: С 40,60; Н 4,31; N 40,30. Вычислено %: С 40,00; Н 4,80; N 40,00. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1545–1570 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.).

2-Меркапто-4-диметиламино-симм-триазирил-6-N-метилмочевина (IIIe) а) Смесь 2,1 г (0,01 моля) Ie, 0,19 г (0,006 г-ат) серы и 0,8 г (0,01 моля) сульфида натрия в 10 мл воды кипятят при перемешивании 1 час. Прибавляют 0,4 г (0,01 моля) едкого натра в 0,4 мл воды и продолжают кипячение еще 15 мин. Фильтруют, фильтрат подкисляют до pH 3 и фильтруют осадок выпавшего IIIe. Выход 1,4 г (61%), т. разл. 160—162°. Найдено %: N 36,57; S 14,63. $C_7H_{12}N_6OS$. Вычислено %: N 36,84; S 14,03. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=O амид.), 1540—1600 (C=N сопр.), 3320 (NH). б) К раствору 0,6 г (0,01 моля) гидросульфида натрия в 3 мл воды при перемешивании и охлаждении до 0—5° приливают раствор 2,7 г (0,01 моля) Ve в 5 мл воды. Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 часа, прозрачный раствор подкисляют и фильтруют. Выход 1,3 г (57%) IIIe, т. разл. 159—160°. Смешанная проба образцов, полученных способами а) и б), депрессии температуры плавления не дает.

2-Карбэтоксиметилтио-4-цианамино-6-этиламино-симм-триазин (IV, $R''=H$). К 2,0 г (0,01 моля) Ia в 5 мл пиридина при охлаждении до 0—5° добавляют 1,2 г (0,01 моля) этилового эфира тиогликолевой кислоты [3]. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 2 дня, затем приливают 15 мл воды и отсасывают продукт реакции. Выход 2,7 г (96%), т. пл. 152—154° (октан). Найдено %: N 28,98; S 11,53. $C_{10}H_{14}N_6O_2S$. Вычислено %: N 29,79; S 11,35. R_f 0,43.

Выходы и физико-химические константы этого ряда соединений приведены в табл. 1.

2-Карбэтоксиметилтио-4-N-калийцианамино-6-этиламино-симм-триазин (VII). К суспензии 0,66 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 10 мл сухого ацетона прибавляют 2,8 г (0,01 моля) соответствующего I, перемешивают при комнатной температуре 2—3 часа. Приливают 30 мл сухого эфира и отсасывают полученную соль. Выход 3,0 г (94%), т. разл. 150—152°. Найдено %: N 26,61; S 10,43. $C_{10}H_{13}KN_6O_2S$. Вычислено %: N 26,28; S 10,00. R_f 0,52.

Аналогично получены другие соединения этого ряда (табл. 2).

2-Карбэтоксиметилтио-4-N-метил-N-цианамино-6-изо-бутиламино-симм-триазин (VIд, табл. 3). а) К 3,48 г (0,01 моля) калиевой соли IVд, полученного по вышеприведенному описанию, в 20 мл ацетона прибавляют 1,3 г (0,01 моля) диметилсульфата. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 3 часа, фильтруют, фильтрат упаривают на 2/3, к остатку приливают 50 мл воды и отсасывают VIд. Выход 2,75 г (85%), т. пл. 80—82° (октан). Найдено %: N 26,20; S 10,08. $C_{13}H_{20}N_6O_2S$. Вычислено %: N 25,93; S 9,88. R_f 0,40.

б) К 2,4 г (0,01 моля) Id в 5 мл пиридина при охлаждении до 0—5° добавляют 1,2 г (0,01 моля) этилового эфира тиогликолевой кислоты. Обработкой получают VIд. Выход 2,6 г (80%), т. пл. 80—81° (октан). Смешанная проба образцов, полученных способами а) и б), депрессии температуры плавления не дает.

Таблица 1

2-Карбалкоксиметилтио-4-цианаминно-6-алкил(диалкил)амино-сим-м-триазины (IV)

R''	R'	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
					N	S	N	S	
CH ₃	C ₂ H ₅	H	67	138—140	31,50	12,57	31,34	12,31	0,37
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	97	130—132	30,04	11,63	29,79	11,35	0,35
CH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	H	69	96—97	28,20	11,05	28,37	10,81	0,42
CH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	97	134—136	28,53	10,48	28,37	10,81	0,50
CH ₃	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	80	138—139	28,13	10,90	28,37	10,81	0,39
CH ₃	CH ₃	CH ₃	75	145—146	31,61	12,52	31,34	12,31	0,40
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	91	140—142	28,60	10,59	28,37	10,81	0,35
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	96	152—154	28,97	11,53	29,79	11,35	0,43
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	97	130—132	28,45	11,02	28,37	10,81	0,47
C ₂ H ₅	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	H	96	100—102	27,18	9,50	27,10	10,32	0,53
C ₂ H ₅	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	97	125—127	27,51	10,34	27,10	10,32	0,58
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	96	147—149	26,78	9,80	27,10	10,32	0,45
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	95	170—171	29,45	11,30	29,79	11,35	0,55
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	94	127—129	27,31	10,26	27,10	10,32	0,62

Таблица 2

2-Карбалкоксиметилтио-4-N-калийцианаминно-6-алкил(диалкил)-амино-сим-м-триазины (VII)

R'''	R'	R	Выход, %	Т. разл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
					N	S	N	S	
CH ₃	C ₂ H ₅	H	86	108—110	27,74	10,66	27,45	10,46	0,61
CH ₃	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	84	167—169	26,47	10,43	26,25	10,00	0,65
CH ₃	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	H	98	156—157	25,32	9,74	25,15	9,58	0,72
CH ₃	<i>трет</i> -C ₄ H ₉	H	98	240—241	25,29	9,83	25,15	9,58	0,70
CH ₃	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	68	162—163	24,96	9,40	25,15	9,58	0,63
CH ₃	CH ₃	CH ₃	97	213—215	27,61	10,90	27,45	10,46	0,76
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	90	205—207	25,00	9,32	25,15	9,58	0,64
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	94	150—152	26,61	10,49	26,28	10,00	0,52
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	H	98	145—146	25,28	9,87	25,15	9,58	0,59
C ₂ H ₅	<i>втор</i> -C ₄ H ₉	H	93	93—96	24,48	9,49	24,14	9,19	0,46
C ₂ H ₅	<i>изо</i> -C ₄ H ₉	H	95	146—147	24,35	9,31	24,14	9,19	0,70
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	95	56—58	24,38	9,38	24,14	9,19	0,43

2-Карбэтоксиметилтио-4-N-метил-N-цианаминно-6-диметиламино-сим-м-триазин (VIe). Смесь 2,1 г (0,01 моля) IIe и 0,4 г (0,01 моля) NaOH в 10 мл ацетона перемешивают при комнатной температуре 2 часа

до полного образования меркаптида натрия. Добавляют 1,3 г (0,01 моля) этилхлорацетата и смесь нагревают при 50—60° 4 часа. Фильтруют, фильтрат упаривают на 2/3, из остатка VI осаждают водой. Выход 2 г (70%), т. пл. 86—87°. Найдено %: N 29,14; S 11,74. C₁₁H₁₆N₆O₂S. Вычислено %: N 29,37; S 11,18.

Таблица 3

2-Карбалкоксиметилтио-4-N-метил-N-цианамино-6-алкил(диалкил)-амино-сим-триазины (VI)

R ^m	R ^r	R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %		R _f
					N	S	N	S	
CH ₃	C ₂ H ₅	H	68	109—110	29,95	11,48	29,79	11,35	0,47
CH ₃	изо-C ₄ H ₉	H	63	65—67	26,88	10,00	27,10	10,32	0,38
CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	82	44—46	27,39	10,68	27,10	10,32	0,56
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	76	94—95	28,68	11,00	28,37	10,81	0,38
C ₂ H ₅	изо-C ₃ H ₇	H	79	105—107	27,17	10,63	27,10	10,32	0,44
C ₂ H ₅	втор-C ₄ H ₉	H	74	67—69	26,19	10,31	25,93	9,88	0,48
C ₂ H ₅	трет-C ₄ H ₉	H	83	75—77	25,57	9,63	25,93	9,88	0,53
C ₂ H ₅	изо-C ₄ H ₉	H	85	80—82	26,20	10,08	25,93	9,88	0,40
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	89	86—88	28,47	10,95	28,60	10,81	0,37
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	77	45—46	25,01	10,33	25,93	9,88	0,57

* Выходы приведены для способа а).

2-ԿԱՐԲԱԼԿՕՔՍԻՄԵԹԻԼԹԻՈ-4-N-ՄԵԹԻԼ-N-ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-6-ԱԼ-ԿԻԼ(ԴԻԱԼԿԻԼ)ԱՄԻՆԱ-ՍԻՄ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶԻԱՆ և Կ. Ա. ԷԼԻԱԶԻԱՆ

Հաստատված է, որ ցիանամինաքլորտրիազինները և համապատասխան չորրորդային ամոնիումային աղերը նատրիումի սուլֆիդի կամ հիդրոսուլֆիդի հետ փոխազդելիս սպառվող մերկապտատածանցյալների փոխարեն, ստացվում են մերկապտատտրիազինիկ միջանյութեր:

Ցույց է տրված, որ 2-քլոր-4-ցիանամինա-6-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-սիմ-տրիազինները թիոզիկոլաթթվի էսթերների հետ փոխազդելիս առաջացնում են սիմ-տրիազին կարբալոքսիմեթիլթիոածանցյալներ:

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

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

Interaction of cyanamino-chloro-triazines and the corresponding quaternary ammonium salts with sodium sulphide or hydrosulphate leads

to the formation of mercapto-s-triazinyl-carbamides instead of the expected mercaptoderivatives.

It has been shown that 2-chloro-4-cyanamino-6-alkyl(dialkyl)amino-s-triazines formed carbalkoxymethylthioderivatives of s-triazine when esters of thioglycolic acid.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Дж. А. Мецбурян, Арм. хим. ж., 24, 264 (1971).
2. *Sheinke Walter, Kern Edgar*, Пат. ГДР 112586 (1975), РЖХ, 8, 217 (1976).
3. Словарь орг. соедин., ИЛ, М., том. III, 1949, стр. 752.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.1063+543.272.5

НОВЫЙ ВАРИАНТ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ
 В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Р. А. МЕГРОЯН и А. А. КОЧАРЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 10 I 1980

Известно [1], что для микроопределения серы в органических соединениях в качестве окислителя применяют перманганат калия в запаянных стеклянных трубках с сжиганием в течение 1 часа при 400—500°. Однако этот метод имеет свои недостатки: длительность сжигания и неточность анализа вследствие неполного сжигания полимеров, гетероциклических соединений и соединений с содержанием серы более 20%.

В настоящей работе разработан новый вариант определения серы в органических соединениях различного строения и элементного состава. В качестве окислителя используется порошок перманганата калия, продукт термического разложения которого служит катализатором сжигания и поглотителем окислов серы. Навески вещества берутся в кварцевой пробирке.

Обнаружено, что использование при анализе серуорганических соединений порошка перманганата калия в качестве окислителя и увеличение температуры сжигания до 750—820° приводит к полному их окислению с образованием сульфата. При этих условиях продолжительность сжигания веществ сокращается до 10—15 мин. Влияние температуры на полноту сжигания было замечено также при совместном микроопределении N, S и N, Gal, S [2, 3]. Опыты показали, что уменьшение размера кварцевых гранул, применяющихся в качестве разбавителя [2], до 0,1—0,3 мм приводит к более равномерному сжиганию без вспышки.

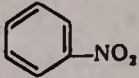
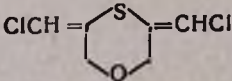
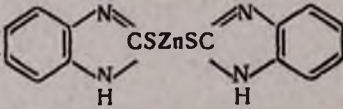
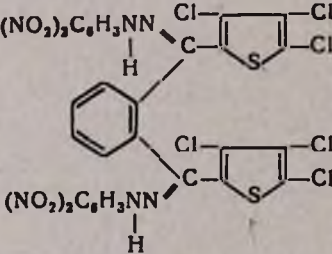
Таким образом, предложенный вариант позволяет устранить вышеуказанные недостатки, уменьшить количество исследуемого вещества и реактивов. Он эффективен, прост, имеет хорошую воспроизводимость, а также позволяет осуществить быстрый серийный анализ.

Экспериментальная часть

Вещества окисляют в кварцевой пробирке (открытой или с притертой пробкой) размером 100×9 мм. Навеску (3—6 мг) помещают в пробирку, добавляют 25—30 мг порошка перманганата калия, 1—1,5 г гранулированного кварца (величина гранул 0,1—0,3 мм), содержимое пробирки перемешивают осторожным встряхиванием, добавляют еще 0,5 г гранулированного кварца. Пробирку помещают в электропечь типа МА-6к или СУОЛ-0,15. 0,6/12МР и сжигают при 750—820° 10—15 мин.

Таблица

Результаты определения серы в органических соединениях

Вещество	n	S, %			
		вычислено	$\bar{x}$	Sr	$\pm \sigma$
$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CCOOH}$ $\quad \quad \quad \text{NH}_2$	6	21,49	21,44	0,132	$\pm 0,138$
$\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 	5	10,97	10,90	0,148	$\pm 0,18$
$\text{ClCH}=\text{S}=\text{CHCl}$ 	5	16,24	16,15	0,139	$\pm 0,23$
	5	17,63	17,61	0,085	$\pm 0,13$
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	5	42,05	42,10	0,108	$\pm 0,14$
	5	7,39	7,41	0,086	$\pm 0,10$

n — число определений; $\bar{x}$ — среднее арифметическое значение результатов
 Sr — стандартное отклонение; $\pm \sigma$ — абсолютная ошибка среднего арифметического результата.

Количественное определение содержания серы осуществляют по ранее описанному методу [2], с той лишь разницей, что фильтрат подкисляют 0,5 н раствором HNO_3 по фенолфталеину до обесцвечивания, добавляя 2—3 капли избытка (рН 3—4).

Метод был проведен на ряде серусодержащих органических соединений с различной структурой и свойствами. Точность определения серы $\pm 0,2$ абс. %. Результаты анализов приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Абрамян, Р. С. Саркисян, Изв. АН Арм. ССР, XII, 16, 131 (1963).
2. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, ЖАХ, 30, 817 (1975).
3. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 29, 1059 (1976).

УДК 547.233.3+547.298.1+547.528.141

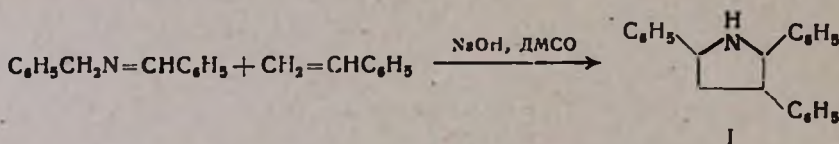
АЛКИЛИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА и N,N-ДИАЛКИЛАМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВНЫХ АГЕНТОВ

А. Ц. МАЛХАСЯН, Э. М. НАЗАРЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 II 1980

Недавно нами было установлено [1], что N-бензилиденбензиламин в присутствии каталитических количеств едкого натра в апротонном дипольном растворителе—диметилсульфоксиде (ДМСО), легко подвергается аннионному 3+2-циклоприсоединению с образованием 2,3,5-трифенилпирролидина (I).



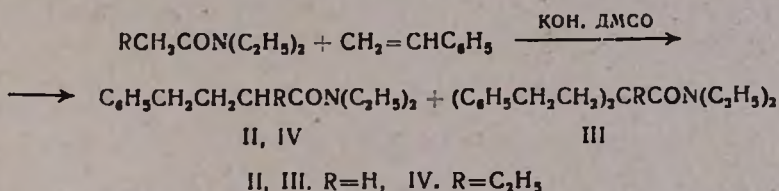
С целью выяснения роли растворителя в этой реакции в настоящей работе изучена зависимость между выходом 2,3,5-трифенилпирролидина и дипольным моментом растворителя (в ряду исследованных растворителей значения дипольных моментов изменялись в интервале 0—5,5 D).

Оказалось, что максимальный выход I (93%) получается при использовании растворителя с наибольшим значением дипольного момента — гексаметилфосфортриамида (ГМФТА, μ_D 5.5). Далее следуют 1-метил-2-пирролидон — 89% (μ_D 4.1), ДМСО — 88% ([1], μ_D 3.9) и N,N-диметилацетамид — 84% (μ_D 3.8). При применении тетрагидрофурана (μ_D 1.7) и бензола ([1], μ_D 0.0) образования I не наблюдается.

Из вышесказанного можно заключить, что циклоалкилирование N-бензилиденбензиламина и стирола происходит лишь при высоких значениях дипольного момента растворителя.

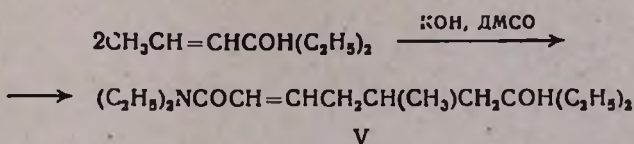
Следует отметить, что при замене едкого натра более основным едким кали в ДМСО выход I повышается до 91%, а при использовании гидроокиси лития циклоприсоединения не происходит. Еще большее значение выхода I (96%) наблюдается при осуществлении реакции в присутствии избытка едкого кали в среде ДМСО (суперосновная среда [2]).

На основании последнего результата нами изучено алкилирование N,N-диэтиламидов уксусной и масляной кислот стиролом в суперосновной среде. Установлено, что в случае N,N-диэтилацетамида получают моно- и ди- α -С-алкилированные продукты с суммарным выходом 67% (27% N,N-диэтиламида 4-фенилмасляной кислоты (II), [3] и 40% N,N-диэтиламида 2-(2'-фенилэтил)-4-фенилмасляной кислоты (III), [3]), причем суммарный выход продуктов алкилирования значительно уступает полученному для N,N-диметилацетамида.



Учитывая большую электродонорность этильных групп в N,N-диэтилацетамиде по сравнению с метильными в N,N-диметилацетамиде, можно заключить, что по мере уменьшения стабильности α -С-карбаниона выход продуктов реакции снижается. В подтверждение этому установлено, что в случае N,N-диэтиламида масляной кислоты (в молекуле которой α -С-карбанион дестабилизируется также наличием соседней этильной группы) образования диалкилированного продукта не наблюдается, а выход моноалкилированного—N,N-диэтиламида 2-этил-4-фенилмасляной кислоты (IV) [4], составляет 40%.

Изучена также димеризация N,N-диэтиламида кротоновой кислоты в суперосновной среде. Установлено, что при этом выход бис-N,N-диэтиламида 5-метил-2-гептендиовой кислоты (V) намного ниже (31%), чем в случае применения каталитических количеств натрия [5].



В аналогичных условиях N,N-диэтиламид метакриловой кислоты не подвергается циклодимеризации [5]. Этот факт можно объяснить меньшей основностью едкого кали по сравнению с натрием, из-за чего металлирования исходного амида кислоты не происходит.

Экспериментальная часть

Алкилирование N-бензилиденбензиламина стиролом в присутствии каталитических количеств гидроокисей щелочных металлов. Смесь 0,05 моля N-бензилиденбензиламина, 0,1 моля стирола, 0,5 г едкого натра (или 0,7 г едкого кали, или 0,3 г гидроокиси лития) в 15 мл растворителя перемешивали при 60° 3 часа. Перегонкой в вакууме выделили

1, которое идентифицировали по ГЖХ с заведомыми образцами. Физико-химические константы I—V приведены в [3—5].

Алкилирование N-бензилиденбензиламина и N,N-дизамещенных амидов карбоновых кислот стиролом в суперосновной среде. Смесь 0,05 моля субстрата, 0,1 моля стирола, 5,0 г едкого кали в 15 мл ДМСО перемешивали при 60 (N-бензилиденбензиламин) или 120° (в остальных случаях) 3 часа. Перегонкой в вакууме выделили I—V.

ГЖХ проводили на приборе ЛХМ—8МД (газ-носитель—гелий, скорость 50—60 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 200—280°, неподвижная фаза—апиезон L на хромосорбе W.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 952 (1979).
2. Б. А. Трофимов, Тезисы докладов VI Всесоюзн. научн. конференции по химии ацетилена и его производных, Баку, 1979, стр. 3.
3. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).
4. Г. Г. Сукиасян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 771 (1976).
5. А. Ц. Малхасян, Г. Г. Сукиасян, Р. Т. Григорян, А. П. Енгоян, Г. Т. Мартиросян, ДАН Арм.ССР, 66, 156 (1978).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.127+547.539

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ
 ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В литературе имеется ряд теоретических и экспериментальных работ, посвященных влиянию магнитного поля (МП) на скорости радикальных реакций. В этих работах эксперименты проведены непосредственно в МП. Нами впервые обнаружено, что эффект МП имеет место при окислении предварительно намагниченных органических соединений (стеариновая кислота, холестерил бензоат, изопропилбензол и изопропанол).

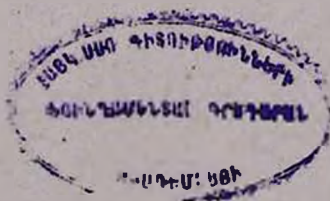
В исследованиях при комнатной температуре магнитной обработке подвергалась реакционная смесь, содержащая субстрат-растворитель (хлорбензол)—инициатор (азодиизобутиронитрил)—кислород. За окислением следили по поглощению кислорода на манометрической установке в интервале 62—85°. В качестве МП использовали электромагнит спектрометра РЯ-2303. Напряженность МП варьировали от 4000 до 14000 Э.

Опыты показали, что намагниченная таким образом реакционная смесь «помнит» действие МП в течение 3—4 час., что выражается изменением скорости окисления. Выяснилось, что намагниченные образцы исследованных соединений окисляются примерно в 2 раза медленнее, чем необработанные.

Р. Л. ВАРДАНЯН,
 Г. В. ПАРСЯН

Горисский физико-технический отдел
 АН ВНИИ „ИРЕА“

Поступило 21 V 1980



այստասնի քիմիական գիտությունը Սովետական կարգերի հաստատման 60 տարեկներին

877

Հեղեղաճուր և ֆիզիկական ֆիմիա

Սոդոմոնյան Բ. Մ., Բելյերյան Ն. Մ. — Ցարերը լուծիչներում բնագոյի պերօքսիդով արեթթանոլամինի օքսիդացման ռեակցիայում չգթանների հարուցման կինետիկական օքսիդացման փուլերը

880

Սոդոմոնյան Բ. Մ., Բելյերյան Ն. Մ. — Լուծիչի գերը աղետոն-պերիդինային միջավայրում բնագոյի պերօքսիդով արեթթանոլամինի օքսիդացման ռեակցիայում

885

Գրիգորյան Յ. Հ. — Ատոմական ջրածնի էլեմենտար ռեակցիաները: I. Ատոմական ջրածնի ռեկոմբինացիայի կինետիկական H_2O , He , Ar -ի ներկայությամբ

889

Հակոբյան Հ. Դ., Մարգարյան Շ. Ա. — N -Ալկիլ- N,N -գի(պոլիէթիլենգլիկոլ)ամինի հիդրատացիայի ռեակցիայի փուլերը ՄՄՌ մեթոդով

895

Օրգանական ֆիմիա

Բաղդյան Շ. Հ., Մխիթարյան Գ. Ռ., Բինոյան Յ. Ա., Վարդապետյան Ս. Կ. — Ացետիլենների պոլիմերացիայի իզոմերիզացիաները

899

Ղազարյան Ռ. Ա., Ղափլանյան Է. Ս., Փափազյան Ն. Ա., Մկրյան Գ. Մ. — Հետազոտություններ չհագեցած միացությունների բնագավառում: VII. 1,2,2-Նուրբուդեն-3-բուտենների ստացումը և դեհիդրոհալոգենացումը

923

Պառավյան Ս. Լ., Բորոսյան Գ. Հ., Բաբայան Ա. Բ. — Ալկիլում ջրային միջավայրում չորրորդային ամոնիումային աղերի ներկայությամբ: VII. Ացետոնացացիաթթվական եթերի ալկիլումը

927

Ղազարյան Շ. Հ., Հարությունյան Վ. Ս., Օրդյան Մ. Բ. — Ծ-Մեթիլ-4-կարբոթթթթթ-7-օքսոսկոտանթթթթի էթերների սինթեզ

931

Իսպիրյան Ռ. Մ., Մարտիրոսյան Յ. Ա., Նեգիբարյան Հ. Ն., Հովհաննիսյան Ա. Խ., Բաբայան Վ. Հ. — Տրիքլորբրոմմեթանի և տրիքլորբացացիաթթթթի էթիլէթերի կոնդենսումը ջրիզոպրոպիլի հետ և կոնդենսման արգասիքների որոշ փոփոխումները

934

Մեսրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Դանդյան Մ. Ց. — Ալկիլլիթցիլիմալոնթթթթի դիէթիլէթերների փոխադեցությունը ֆտալիմիդի հետ

939

Դովլարյան Վ. Վ., Պիվազյան Վ. Ա., Էլիազյան Կ. Ա. — 3-Ցիանմեթիլթթթթ-4- N -մեթիլ- N -ցիանամինա-6-գիալկիլամինա-օիմ-տրեպտենների սինթեզ և հիդրոլիզ

943

Դովլարյան Վ. Վ., Պիվազյան Վ. Ա., Էլիազյան Կ. Ա. — 2-Կարբալկոթթթթթթթթթթթթթթթ-4- N -մեթիլ- N -ցիանամինա-6-ալկիլ(գիալկիլ)ամինա-օիմ-տրեպտենների

947

Կարճ հաղորդումներ

Մեղրոյան Ռ. Ա., Քաջարյան Ա. Ա. — Օրգանական միացություններում ծծմբի միկրոտրոպման նոր տարրեր

953

Մուխամյան Ա. Ց., Նազարյան Է. Մ., Միրաքյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Բ. — N -Բենզիլլիդենդիմալինի և կարբոնթթթթթթթթթթթթթթթ N,N -գիալկիլամինների ալկիլումը ստերոլով հիմնային ազնուների առկայությամբ

956

Նամակներ խմբագրությանը

Վարդանյան Ռ. Լ., Փարսյան Գ. Վ. — Մազնիսական դաշտի ալկիլությունը օրգանական միացությունների օքսիդացման արագությամբ

959

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Химическая наука Армении за 60 лет Советской власти 847

Общая и физическая химия

- Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М.* — Кинетическая закономерность иницирования цепей при окислении триэтанолamina перекисью бензоила в различных растворителях 880
- Согомонян Б. М., Бейлерян Н. М.* — О роли растворителя в реакции окисления триэтанолamina перекисью бензоила в бинарной смеси ацетон-пиридин 885
- Григорян Ф. А.* — Элементарные реакции атомарного водорода. I. Кинетика рекомбинации атомарного водорода в присутствии H_2O , He, Ag . . . 889
- Акопян Г. Д., Маркарян Ш. А.* — Изучение гидратации N-алкил-N,N-ди-(полиэтиленгликоль)amina 895

Органическая химия

- Баданян Ш. О., Мхитарян Г. Р., Киоян Ф. С., Вардапетян С. К.* — Прототропные изомеризации ацетиленов 899
- Казарян Р. А., Капланян Э. Е., Папазян Н. А., Мкрян Г. М.* — Исследования в области ненасыщенных соединений. VII. Получение и дегидрогалогенирование 1,2,3-тригалоген-3-бутенов 922
- Паравян С. Л., Торосян Г. О., Бабаян А. Т.* — Алкилирование в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей. VII. Алкилирование ацетоуксусного эфира 927
- Казарян Ш. А., Арутюнян В. С., Ордян М. Б.* — Синтез эфиров 6-метил-4-карбэтоксн-7-оксооктановой кислоты 931
- Испирян Р. М., Мартиросян Ф. А., Екзигбарян Р. Н., Оганесян С. И., Бабаян В. О.* — Присоединение трихлорбромметана и этилового эфира трихлоруксусной кислоты к хлоризопрену и некоторые превращения полученных продуктов 934
- Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Дангян М. Т.* — Взаимодействие фталнимиды с алкилглицидилмалоновыми эфирами 939
- Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А.* — Синтез и гидролиз 2-цианметоксн-4-N-метил-N-цианаминно-6-диалкиламино-сим-триазинов . . 943
- Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А.* — 2-Карбалкокснметилтио-4-N-метил-N-цианаминно-6-алкил(диалкил)амино-сим-триазины . . . 947

Краткие сообщения

- Мегроян Р. А., Кочарян А. А.* — Новый вариант микроопределения серы в органических соединениях 953
- Малхасян А. Ц., Назарян Э. М., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.* — Алкилирование N-бензиденбензиламина и N,N-диалкиламинов карбоновых кислот стиролом в присутствии основных агентов 956

Письма в редакцию

- Вардапетян Р. Л., Парсян Г. В.* — Влияние магнитного поля на скорость окисления органических соединений 959

CONTENTS

The Chemistry of Armenian for 60 years of Soviet Power	77
--	----

General and Physical Chemistry

Sogomonian B. M., Beylerian N. M. — The Kinetics of the Chain Initiation in Triethanolamine Oxidation Reaction with Benzoyl Peroxide in Different Solvents	880
Sogomonian B. M., Beylerian N. M. — The Role of the Solvent in Triethanolaminobenzoyl Peroxide Reaction in Acetone-Pyridine Binary Mixtures	885
Ortgorian F. A. — The Elementary Reactions of Atomic Hydrogen. I. The Recombination Kinetics of Atomic Hydrogen in the Presence of H_2O , He, Ar	889
Akopian G. D., Markarian Sh. A. — Investigation of the Hydration of Polyoxyethylenated Tertiary Amine by the PMR Method	895

Organic Chemistry

Badanian Sh. O., Mkhitarian G. R., Kinoyan F. S., Vartapetian S. K. — Prototropic Isomerizations of Acetylene	899
Kazarian R. A., Kaplanian E. Ye., Papazian N. A., Mkrian G. M. — Investigations in the Field of Unsaturated Compounds. VII. Preparation and Dehydrohalogenation of 1,2,3-Trihalogen-2-butenes	922
Paravian S. L., Torossian G. O., Babayan A. T. — Aqueous-Phase Alkylation in the Presence of Quaternary Ammonium Salts. VII. Alkylation of Ethyl Acetoacetate	927
Kazarian Sh. A., Arutyunian V. S., Ordian M. B. — Synthesis of 6-Methyl-4-carboxy-7-oxooctanoic Acid Esters	931
Isirlian R. M., Martrossian F. A., Yengibarian P. N., Ogannesian S. I., Babayan V. O. — The Condensation of Trichlorobromomethane and Ethyl Trichloroacetate with Chloroisoprene and Some Transformations of the Condensation Products	934
Mesropian E. G., Ambartsoumian G. B., Dangian M. T. — Condensation of Diethyl Alkylglycidylmalonates with Phthalimide	939
Dovlatian V. V., Pivazian V. A., Ellazian K. A. — Synthesis and Subsequent Hydrolysis of 2-Cyanomethoxy-4-N-methyl-N-cyanamino-6-dialkylamino-s-triazines	943
Dovlatian V. V., Pivazian V. A., Ellazian K. A. — 2-Carbalkoxymethylthio-4-N-methyl-N-cyanamino-6-alkyl(dialkyl) amino-s-triazines	947

Short Communications

Megroyan R. A., Kocharian A. A. — A New Variant for the Determination of Sulphur in Organic Compounds'	953
Malkhasian A. Ts., Nasarian E. M., Mirakian S. M., Martrossian G. T. — Alkylation of N-Benzylidene and N,N-Dialkyl Amides of Carboxylic Acids with Styrene in the Presence of Basic Agents	956

Letters to the Editor

Vardanian R. L., Parsian G. V. — The Influence of the Magnetic Field on the Oxidation Rate of Organic Compounds	959
---	-----