

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

Խ Մ Ր Ա Չ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Ս. Բ. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Ն. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսկիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մատեիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Բ. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ֆեր-Գեներիկյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Խմբագրութեան հասցին՝ Երևան-19, Բարեկամութեան, 24դ, հեռ. 56-08-31

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

Հնգհամուր և ֆիզիկական Բիմիա

Մկրյան Տ. Գ., Սարգսյան Է. Ն., Հարությունյան Ս. Ա. — Առումար թիվածնի
եւեկցիայի ուսումնասիրութիւնը մոնտիլանի հետ

8

Օնորգանական և անալիթիկ Բիմիա

Խայտարյան Լ. Ա., Կոստանյան Կ. Ա., Հարությունյան Վ. Վ. — Հայաստանի սեր-
պենտինիանների ջրագրական պրոցեսի կինեմաիկայի հետազոտութիւնը

7

Ասլանյան Կ. Գ., Նաջարյան Ա. Կ., Նիկողոսյան Ռ. Բ. — Մի քանի հազվագյուտ
հողերի այլոմիանանների սինթեզը

13

Աղաջանյան Ա. Ս., Տեր-Աւսրեւյան Կ. Ա., Հարությունյան Ռ. Վ., Բարայան Հ. Գ. —
Գղձի և արծաթի թիոսուֆատային կոմպլեքսի վաքքի ուսումնասիրու-
թիւնը սարքեր պայմաններում

18

Վարդանյան Ս. Վ. — Գրոմ (IV)-ի ամպերաչափական որոշում շնամթիլամիտով

23

Օրգանական Բիմիա

Հակոբյան Ս. Կ., Պետրոսյան Վ. Ա., Միրաբյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. —
Բուտադիենի փոխազդեցութիւնը դիմեթիլֆորմալդեհ-ըլոր և դիմեթիլ-
ացետալդեհ-ըլոր կոմպլեքսների հետ

28

Գյուկչյան Գ. Հ., Թորոսյան Գ. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — Ամոնիումային ազերը ալ-
կիլման եւեկցիաներում: XI. Ջրա-հիմնային միջավայրում շրբորդային
ամոնիումային ազերի ալիլիումը ալիլիհալոգենիդներով

34

Խրիմյան Ա. Պ., Կարապետյան Ա. Վ., Բաղանյան Ծ. Հ. — Չհաղեցած միացու-
թիւնների եւեկցիաներ: LXXII. Ալենիլացետիլենային քլորիդների փոխ-
ազդեցութիւնը ամինների հետ: Ենինային դիմեթիլների նոր սինթեզ

40

Չուխաջյան Է. Հ., Չուխաջյան Էյ. Հ., Մանասյան Լ. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետա-
զոտութիւններ ամինների և ամոնիումային միացութիւնների բնազա-
վառում: CL I. Դիալիլիլի(պրոպարգիլ)(3,4-դիբրու-2,4-պենտադիենիլ)-
և դիմեթիլմեթալիլ(3,4-դիբրու-2,4-պենտադիենիլ) ամոնիումային ազերի
ցիկլումը

46

Կոտոյան Ռ. Հ., Մարկոսյան Ա. Ի., Վարդանյան Ս. Հ. — Տեսարահիդրոպիրանային
շաքքի հալոգենկետոնների սինթեզ

52

Կոտոյան Ռ. Հ., Հակոբյան Լ. Հ., Վարդոնյան Ս. Հ., Մարաշյան Է. Ս. — Տեսորա-
հիդրոպիրանային շաքքի քացախթթութիւնների անոնյալների սինթեզ

58

Վարդանյան Ս. Հ., Հակոբյան Տ. Ռ., Պարոնիկյան Ս. Գ., Պարոնիկյան Գ. Մ. —
Կրաուն-եթերների քիմիա: VIII. Մակրոցիկլերի սինթեզը 5,6-դիօքսուպի-
րիդազիէի և ֆալիհիդրազիէի հիման վրա

64

Կարճ հազորգումներ

Չուխաջյան Գ. Ա., Սարգսյան Է. Լ., Ջանջուլյան Ժ. Լ., Թոսոմյան Ի. Մ., Դավ-
րյան Լ. Մ. — Երբորդային ալիոնոյներէ հոմոգեն-կատալիտիկ զինիդրա-
տացիան

69

Կոստանդյան Մ. Ն., Բաբայան Ս. Գ., Մամեդով Ա. Ա., Խալիլզադե Օ. Կ., Խալիլե
Ա. Տ., Մուսաև Մ. Ռ. — Անգրիզիկառայան բնական ցելուլոզների կատալիտիկ
հատիւթիւնների ուսումնասիրութիւնը

73

Նամակներ խմբագրութեանը

Աղաջանյան Յ. Է., Մինասյան Գ. Գ. — Անհիդրիդային և էլորանհիդրիդային քա-
ցախական և պրոպիոնական թթուների նյութերի փոխազդեցութիւնը
ուրոտրոպիէիով

74

Գյուլնազարյան Ա. Խ., Սահակյան Տ. Ա., Բաբայան Ա. Թ. — Կոմպլեքսային միա-
ցութեան առջացումը 1,4-բիս-արիմեթիլամոնիում-1-բուտանիլի-
բրոմացման ժամանակ

76

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр..

Общая и физическая химия

<i>Мкрян Т. Г., Саркисян Э. П., Арутюнян С. А.</i> — Изучение реакции атомарного кислорода с моносианом	3
---	---

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Хачатрян Л. А., Костанян К. А., Арутюнян В. В.</i> — Исследование кинетики процесса дегидратации серпентинитов Армении	7
<i>Асланян К. Г., Наджарян А. К., Никогосин Р. Б.</i> — Синтез алюминатов некоторых редкоземельных элементов	13
<i>Агаджанян А. Е., Тер-Аракелян К. А., Арутюнян Р. В., Бабаян Г. Г.</i> — Исследование поведения тиосульфатных комплексов меди и серебра при различных условиях	18
<i>Вартанян С. В.</i> — Амперометрическое определение хрома (VI) α -нафтил-амином	23

Органическая химия

<i>Акопян С. К., Петросян В. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Взаимодействие бутадиена с комплексами диметилформамид-хлор и диметиллацетамид-хлор	28
<i>Геокчян Г. Г., Торосян Г. О., Бабаян А. Т.</i> — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XI. Алкилирование четвертичных аммониевых солей галондиными алкилами в водно-щелочной среде	34
<i>Хримян А. П., Карапетян А. В., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LXXII. Взаимодействие аллилацетиленовых хлоридов с амминами. Новый синтез ениновых диаминов	40
<i>Чухаджян Э. О., Чухаджян Э. О., Манасян Л. А., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CL1. Циклизация солей диалкилаллил(пропаргил)(3,4-дихлор-2,4-пентаденил)аммония и диметилметаллил(3,4-дихлор-2,4-пентаденил)аммония	46
<i>Куроян Р. А., Маркосян А. И., Вартанян С. А.</i> — Синтез галогенкетонов тетрагидропиранового ряда	52
<i>Куроян Р. А., Акопян Л. А., Вартанян С. А., Марашян Э. С.</i> — Синтез производных уксусных кислот тетрагидропиранового ряда	56
<i>Вартанян С. А., Акопян Т. Р., Пароникян Е. Г., Пароникян Г. М.</i> — Химия краун-эфиров. VIII. Синтез макроциклов на базе 3,6-диоксопиридазина и фталгидразиды	64

Краткие сообщения

<i>Чухаджян Г. А., Саркисян Э. Л., Джанджулян Ж. Л., Ростомян И. М., Исраелян А. Г., Давтян Л. М.</i> — Гомогенно-каталитическая дегидратация третичных спиртов	69
<i>Костандян М. Н., Бабаян С. Г., Мамедов А. А., Халилзаде О. К., Худиев А. Т., Мусаев М. Р.</i> — Исследование каталитических свойств природных цеолитов Закавказья. I	72

Письма в редакцию

<i>Агаджанян Ц. Е., Минасян Г. Г.</i> — О продуктах взаимодействия ангидридов и хлорангидридов уксусной и пропионовой кислот с уротропином	74
<i>Гюльнзарян А. Х., Саакян Т. А., Бабаян А. Т.</i> — Образование комплексного соединения при бромировании 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутен-дибромиды	76

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Mkrian T. G., Sarkissian E. N., Arutyunian S. A.*—The Investigation of the Reaction between Atomic Oxygen and Monosilane 3

Inorganic and Analytical Chemistry

- Khachatryan L. A., Kostanian K. A., Arutyunian V. V.*—Kinetic Investigations of the Dehydration Process of Serpentinites of Armenia 7
- Aslanian K. G., Nafarian A. K., Nikogosian R. B.*—Synthesis of Some Rare-Earth Metal Aluminates 13
- Agajanian A. E., Ter-Arakellian K. A., Arutyunian R. V., Babayan G. G.*—The Behaviour of Copper and Silver Thiosulphate Complexes in Different Conditions 18
- Vartanian S. V.*—The Amperometric Determination of Cr(VI) with α -Naphthylamine 23

Organic Chemistry

- Akopian S. K., Petrossian V. A., Mirakian S. M., Martirosian G. T.*—Reaction of Butadiene with Chlorine-Dimethylformamide and -Dimethylacetamide Complexes 28
- Gueokchian G. G., Torosian G. O., Babayan A. T.*—Ammonium Salts in Alkylation Reactions. XI. Alkylation of Quaternary Ammonium Salts with Alkyl Halides in Aqueous-Alkaline Solutions 34
- Khramian A. P., Karapetian A. V., Badanian Sh. O.*—Reactions of Unsaturated Compounds. LXXII. Interaction Between Allenylacetylenic Chlorides and Amines. A New Synthesis of Enylic Diamines 40
- Chukhajian E. O., Chukhajian El. O., Manassian L. A., Babayar A. T.*—Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLI. Cyclization of Dialkylallyl(propargyl)(3,4-dichloro-2,4-pentadienyl) and Dimethylmethallyl(3,4-dichloro-2,4-pentadienyl)Ammonium Salts 46
- Kuroyan R. A., Markosian A. I., Vartanian S. A.*—Synthesis of Haloketones of the Tetrahydropyran Series 52
- Kuroyan R. A., Akopian L. A., Vartanian S. A., Marashian E. S.*—Synthesis of Acetic Acid Derivatives of the Tetrahydropyran Series 56
- Vartanian S. A., Akopian T. R., Paronikian Ye. G., Paronikian G. M.*—Crown-Ether Chemistry. VIII. Synthesis of Macrocycles on the Basis of 3,6-Dioxopyridazine and Phthalohydrazine 64

Short Communications

- Chukhajian G. A., Sarkisian E. L., Janjullian Zh. L., Rostomian I. M., Davtian L. M.*—Homogeneous Catalytic Dehydration of Tertiary Alcohols 69
- Kostandian M. N., Babayan S. G., Mamedov A. A., Halizade O. K., Hudlev A. T., Musaev M. R.*—Investigation of the Catalytic Properties of Transcaucasian Natural Zeolites. I 72

Letters to the Editor

- Agajanian Ts. E., Minassian G. G.*—Concerning the Products Obtained by the Interaction of Acetic and Propionic Acid Chlorides and Anhydrides with Urotropin 74
- Gyulnazarian A. Kh., Saakian T. A., Babayan A. T.*—The Formation of a Complex Compound during the Bromination of 1,4-bis-Trimethylammonium-2-Butene Dibromide 76

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.2+547.261

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА
С МОНОСИЛАНОМ

Т. Г. МКРЯН, Э. Н. САРКИСЯН и С. А. АРУТЮНЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 I 1980

В температурном интервале 288—549°К в струевых условиях методом ЭПР изучена кинетика реакции атомарного кислорода с моносиланом. Проведен хроматографический анализ стабильных продуктов реакции.

Для реакции $O + SiH_4 \longrightarrow OH + SiH_3$ получено следующее выражение константы скорости:

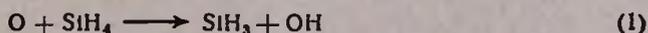
$$K = (1,56 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \exp(-2700 \pm 20,0)/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 6.

Реакции силанов со свободными атомами и радикалами стали изучаться сравнительно недавно, и имеющиеся работы в основном посвящены реакциям отрыва атома водорода алкильными радикалами из молекулы силана и его производных.

Из атомарных частиц изучены реакции атомов водорода и дейтерия с некоторыми силанами [1, 2]. В литературе отсутствуют сведения относительно элементарной реакции атомарного кислорода с SiH_4 , играющей важную роль при окислении и горении моносилана.

В настоящей работе впервые изучена реакция



по примененной нами ранее методике [3].

Экспериментальная часть

Опыты проводились на струевой вакуумной установке, соединенной с радиоспектрометром ЭПР-3 X-диапазона. Атомарный кислород генерировали безэлектродным ВЧ разрядом в 0,5% смеси молекулярного кислорода с гелием. Силан, предварительно очищенный 3-кратной фракционной перегонкой, брался в достаточном избытке для обеспечения про-

текания реакции по псевдопервому порядку. Температурный интервал измерений составлял 288—549°K, времена контакта в реакторе длиной 10 см и диаметром 0,7 см варьировались от $8,7 \cdot 10^{-3}$ до $2,1 \cdot 10^{-2}$ сек, давления в реакторе в разных опытах составляли 0,80—1,34 тор.

Константа скорости реакции $O + SiH_4 \longrightarrow OH + SiH_3$ рассчитывалась по выражению

$$\ln \frac{[O]_i}{[O]_j} = bk [(SiH_4)_j - (SiH_4)_i] \cdot t$$

где $[O]_{i,j}$ и $[SiH_4]_{i,j}$ — концентрации атомарного кислорода и силана, соответственно, t — время контакта, k_1 — константа скорости реакции (1), b — стехиометрический коэффициент.

Экспериментальные данные обрабатывались методом наименьших квадратов.

На рис. 1 представлена зависимость $\ln \frac{[O]_i}{[O]_j}$ от $[\Delta SiH_4] \cdot t$, где $[\Delta SiH_4] = (SiH_4)_j - (SiH_4)_i$

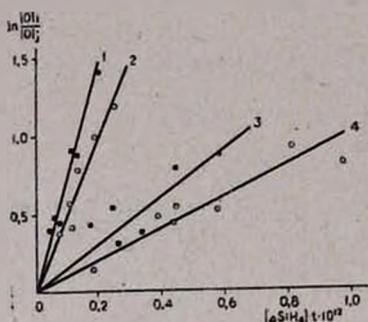
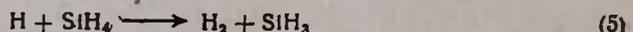
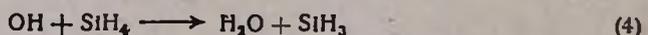
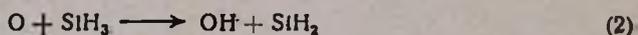


Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{[O]_i}{[O]_j}$ от $[\Delta SiH_4] \cdot t \cdot 10^{12}$ при температурах (°K): 1 — 549, 2 — 481, 3 — 349, 4 — 304.

Как видно из рисунка, прямолинейная зависимость соблюдается во всем температурном интервале, что свидетельствует о правильном подборе условий эксперимента. Из тангенсов углов наклона прямых рассчитаны произведения bk для разных темпе-

ратур. С целью определения коэффициента b было проведено хроматографическое разделение и идентификация стабильных продуктов реакции. Обнаружены водород, вода и дисилан. Это дает основание полагать, что за реакцией (1) следуют быстрые гомогенные реакции:



Поскольку на одну молекулу SiH_4 расходуется три атома O по реакциям (1) — (3), то коэффициент b принят равным трем.

В таблице приведены величины константы скорости реакции (1) для различных температур.

На рис. 2 приведена зависимость константы скорости реакции (1) от температуры в аррениусовских координатах. Из этой зависимости получено следующее выражение для константы скорости:

$$K_1 = (1,56 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \exp(-2700 \pm 200/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (I)$$

Таблица	
T, °K	K · 10 ⁻¹¹ см ³ /моль·сек
288	1,68 ± 0,78
304	1,98 ± 0,6
349	3,0 ± 0,6
400	5,64 ± 1,62
481	9,42 ± 1,8
549	14,52 ± 2,58

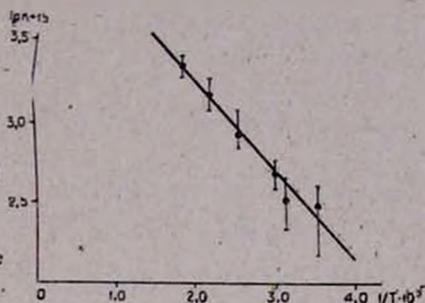


Рис. 2. Зависимость $\lg K + 15$ от $\frac{10^3}{T}$

Сравнение этой величины с выражением константы скорости аналогичной реакции [4]



$$K_6 = 5,94 \cdot 10^{13} \exp(-8760/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (II)$$

показывает, что при примерно одинаковых предэкспоненциальных множителях энергии активации этих реакций значительно различаются.

Следует отметить, что в большинстве работ по изучению реакций атомов H, D и алкильных радикалов с силанами [1, 2, 5] также констатируется повышенная реакционность силанов по сравнению с их углеводородными аналогами, причем, как и в случае реакций (1) и (8), сильно отличаются именно энергии активации.

ԱՏՈՄԱՐ ԹԹՎԱԾՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԼԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄՈՆՈՍԻԼԱՆԻ ՀԵՏ

Տ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Է. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Շիթային սյայմաններում էՊՌ մեթոդով 288—549° ջերմաստիճանային տիրույթում ուսումնասիրվել է ատոմար թթվածնի և մոնոսիլանի տարրական ռեակցիան:

Կատարվել է ռեակցիայի կայուն արգասիքների քրոմատոգրաֆիկ բաժանում և նույնացում, Հայտնաբերվել են ջուր, ջրածին և դիսիլան: Որոշված է $O + SiH_4 \longrightarrow OH + SiH_3$ ռեակցիայի արագության հաստատունը՝

$$K = (1,56 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \exp(-2700 \pm 200/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}:$$

THE INVESTIGATION OF THE REACTION BETWEEN ATOMIC OXYGEN AND MONOSILANE

T. G. MKRIAN, E. N. SARKISSIAN and S. A. ARUTYUNIAN

The elementary reaction of atomic oxygen with monosilane had been studied in the temperature interval of 288—549°K, by ESR in a flow system.

The stable reaction products have been identified chromatographically.

The rate constant of the reaction $O + SiH_4 \longrightarrow OH + SiH_3$ has been measured by the following expression:

$$K = (1,56 \pm 0,3) \cdot 10^{13} \exp(-2700 \pm 200/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Obl, M. S. Sandhu, M. E. Gunning, O. P. Strauz, The Journ. of Phys. Chem., 76, 3911 (1972).
2. I. A. Coufer, K. P. Lynch, J. V. Michael, J. Phys. Chem., 79, 1139 (1975).
3. Т. Г. Мкрян, С. А. Чобанян, Э. Н. Саркисян, А. Н. Баратов, Арм. хим. ж., 31, 72 (1978).
4. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, Изд. «Наука», М., 1970.
5. A. P. Kerr, D. H. Slater, I. C. Young, J. Chem. Soc., (A), 104 (1966).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.676 : 543(479,25)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ
СЕРПЕНТИНИТОВ АРМЕНИИ

Л. А. ХАЧАТРЯН, К. А. КОСТАНЯН и В. В. АРУТЮНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 II 1980

Приведены результаты определения кинетических констант в неизотермических условиях, в частности, энергии активации процесса дегидратации ряда серпентинитов Армении, отличающихся минеральным составом, микротекстурой и строением основного порообразующего минерала. Показано, что величина кажущейся энергии активации находится в пределах 142,18–227,04 кДж/моль. Это дает основание предполагать, что процессы дегидратации этих пород лимитируются диффузионными процессами.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылки 14.

Весьма распространенные магнезиально-силикатные горные породы применяются в качестве дешевого и легко доступного комплексного сырья для получения щелочестойких фильтров [1], огнеупорных, кислото- и щелочестойких керамических изделий [2], в производстве строительных материалов, вяжущего материала [3, 4], как дефторирующие агенты растворов, в сельском хозяйстве для опрыскивания виноградных лоз вместо сульфата магния [5] и т. п. Кроме того, термохимической обработкой [6, 7], разложением кислотой [5] или кислотно-солевым методом [8] из этих пород извлекаются ценные продукты: окиси и соли магния, металлический магний, кремнезем и др. Наши исследования показали целесообразность применения этих пород для получения новых неорганических термостойких полимеров—искусственных асбестов и слюд [9].

В связи с вышесказанным вопрос определения кинетических констант процесса дегидратации магнезиально-силикатных горных пород представляет актуальную задачу. Однако публикации по этому вопросу весьма ограничены [10].

Армянская ССР располагает значительными ресурсами магнезиально-силикатных и близких к ним по составу горных пород, представляющих собой полиминеральные образования. Они представлены в виде серпентинитов и серпентинизированных дунитов, серпентин же присутст-

вует в виде антигорита, хризотила и реже серпофита. В зависимости от преобладания в составе серпентинитов той или иной разновидности серпентина среди них различаются следующие типы: антигоритовые, хризотилловые и антигорит-хризотилловые (серпентиниты смешанного состава), для которых характерна петельчатая, спутанно-волоконистая и чешуйчатая микротекстуры.

В настоящем сообщении приводятся результаты определения кинетических констант, в частности, энергии активации E^* процесса дегидратации ряда серпентинитов Армении, отличающихся химическим, минеральным составами, микротекстурой, а также строением основного порообразующего минерала — серпентина (табл. 1).

Таблица 1

Минеральный состав исходных серпентинитов

Наименование	М и н е р а л	Содержание, %	Микротекстура
Серпентинит-1	Антигорит	75—78	Чешуйчатая, спутанно-волоконистая
	Хризотил	5—8	
	Моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	7—10	
	Магнетит	5—7	
Серпентинит-2	Тонкочешуйчатый антигорит (в том числе ~5% хлорита)	80—85	Чешуйчатая
	Моноклинные пироксены	10—13	
	Магнетит	3—5	
Серпентинит-3	Антигорит	~70	Спутанно-волоконистая
	Хризотил	10—13	
	Моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	10—15	
	Магнетит	3—5	
Серпентинит-4	Хризотил (в том числе ~10% серпофита)	~85	Петельчатая
	Антигорит	следы	
	Моноклинные и ромбические пироксены	~10	
	Магнетит	4—6	

Термографические исследования проводились на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Эрдей. Все дериватограммы получены в одинаковых условиях: величина навески 500 мг, скорость нагрева 10°С/мин и чувствительность записи по ДТА и ДТГ 1/5. На рис. 1 приведены дериватограммы хризотилового (серпентинит-4), антигоритового (серпентинит-2) и смешанного состава (серпентинит-3) серпентинитов. Процесс дегидратации серпентинитов смешанного состава, серпентинита-1 и серпентинита-3 аналогичен, в связи с чем на рис. 1 приведена только де-

риватограмма серпентинита-3 (рис. 1—3). Из рис. 1 видно, что в зависимости от минерального состава и текстуро-структурных особенностей поведение магнезиально-силикатных пород при нагревании различно. В связи с этим нами определены кинетические константы процесса дегидратации для всех пород.

С этой целью нами выбран метод Хоровитца-Метцгера [11], приспособленный для получения экспериментальных данных топочимических процессов на дериватографе [12]. Предложенные им уравнения для расчета кинетических констант следующие:

$$\ln \left[1 - \left(\frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \right)^{1-n} \right] = \ln(1-n) + \frac{E^* \theta}{RT_s^2} \quad (1)$$

или

$$\ln \ln \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} = \frac{E^* \theta}{RT_s^2} \quad (2)$$

при $1 \geq n > 2/3$

$$T - T_s = \theta; \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{E^*}{RT_s^2} \quad (3)$$

$$-1 = -\frac{Z}{q} \frac{RT_s^2}{E^*} \cdot e^{-\frac{E^*}{RT_s^2}} \quad (4)$$

$$C_s = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} = n^{\frac{1}{1-n}} \quad (5)$$

где W_0 — начальный вес, W_t — конечный вес, W_f — вес образца при данной температуре, E^* — энергия активации, n — порядок реакции, R — универсальная газовая постоянная, T_s — температура максимальной скорости реакции, θ — разница в градусах между произвольно выбранной температурой на термогравиметрической кривой (T_θ) и температурой T_s , Z — предэкспоненциальный фактор, необходимый для расчета k , q — скорость нагрева вещества в печи, град/мин, C_s — концентрация вещества, при которой скорость реакции максимальна.

Для различных значений W и θ в координатах

$$\ln \left[1 - \left(\frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \right)^{1-n} \right] - \ln(1-n) \quad \text{или} \quad \ln \ln \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f}$$

θ получается в виде прямой линии, наклон которой равен $\operatorname{tg} \alpha = \frac{E^*}{RT_s^2}$.

Из уравнений (1), (2), (4) и (5) вычисляются значения E^* , Z и n .

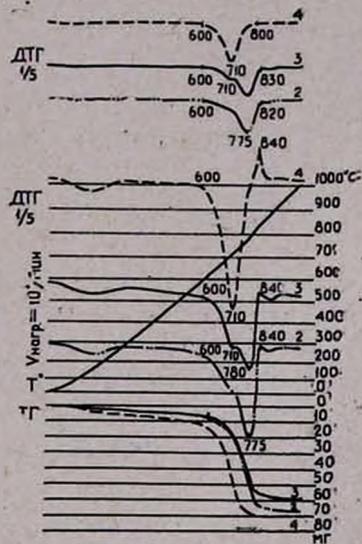


Рис. 1. Дериватограммы: 4 — серпентинита-4, 2 — серпентинита-3; 3 — серпентинита-2.

На рис. 2 представлена зависимость $\ln \left[1 - \left(\frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \right)^{1-n} \right] - \ln(1-n)$ от θ при дегидратации серпентинита-3.

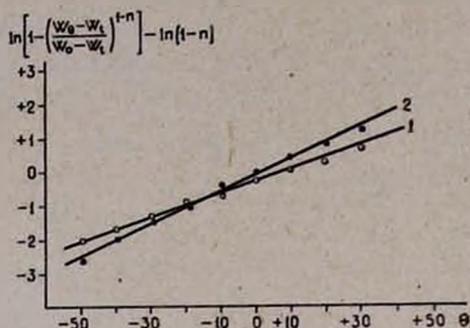


Рис. 2. Зависимость $\ln \left[1 - \left(\frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f} \right)^{1-n} \right] - \ln(1-n)$ от θ (°C) для процесса дегидратации серпентинита-3; 1 — эндоэффект I, 2 — эндоэффект II.

В табл. 2 приведены температурные характеристики, кинетические константы процесса дегидратации исследованных серпентинитов и кажущаяся энергия активации вблизи максимума скорости дегидратации, рассчитанная по трем методам: Хоровитца-Метцгера [11], Пилояна с сотр. [13] и Коатс-Редферна [14]. Метод Пилояна и сотр. [13] наиболее простой и быстрый, однако относительная погрешность составляет 15—20%.

Таблица 2
Температурные характеристики и кинетические параметры процесса дегидратации серпентинитов

Наименование	Эндоэффект	Температурный интервал реакции, °C	T_s (°C)	C_s	n	Z , сек ⁻¹	E^* , ккал моль		
							метод Хоровитца-Метцгера [11]	метод Пилояна с сотр. [13]	метод Коатс-Редферна [14]
Серпентинит-1	I	565—720	715	0,115	0,18	$0,35 \cdot 10^7$	29,20	—	—
	II	720—820	780	0,3414	0,855	$1,48 \cdot 10^{13}$	54,59	—	—
Серпентинит-2		600—820	775	0,286	0,63	$0,8 \cdot 10^{10}$	43,15	36,73	42,57
Серпентинит-3	I	600—725	710	0,1703	0,28	$1,66 \cdot 10^8$	33,45	29,50	—
	II	725—830	780	0,2475		$1,96 \cdot 10^{13}$	53,72	48,67	—
Серпентинит-4		600—800	710	0,333	0,48 0,82	$1,66 \cdot 10^8$	34,80	29,50	30,77

Принятый за основу наших расчетов метод Хоровитца-Метцгера более точный. Относительная погрешность определений составляет 3—7%.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что дегидратация исследованных серпентинитов протекает в интервале 565—830°. Значения величин E^* , определенные вблизи максимума скорости дегидратации серпентинитов по всем трем методам близки между собой. Порядок реакции (n) и предэкспоненциальный множитель (Z) значительно отличаются по величине для пород с различным минеральным составом и микротекстурой. Значение E^* процесса дегидратации антигоритового серпентинита (серпентинит-2) составляет 177,50 кДж/моль, а хризотилового (серпентинит-4)—143,65 кДж/моль. Найденное значение E^* хризотилового серпентинита хорошо согласуется со значением E^* ломкого хризотил-асбеста (140,35 кДж/моль), приведенным в работе [10]. Для эндоэффектов-II серпентинитов смешанного состава (серпентинит-1 и серпентинит-3) повышенное значение $E^* \sim 227$ кДж/моль, по-видимому, обусловлено сложностью процессов, протекающих при их нагревании —одновременно с процессом дегидратации антигорита происходит перестройка структуры хризотила при эндоэффекте-1, а также микротекстурой пород. Полученные значения $E^* = 142—227$ кДж/моль свидетельствуют о том, что дегидратация исследуемых пород происходит не в кинетической, а в диффузионной области.

Таким образом, неизотермический метод может быть применен в первом приближении для изучения кинетики топохимических процессов в породах магнезиально-силикатного состава.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻՏՆԵՐԻ ԶՐԱԶՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԻԱՆ և Վ. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ

Բերված են տարբեր քիմիական և միներալային բաղադրության, միկրոտեքստուրայի, ինչպես նաև տարբեր կառուցվածքի հիմնական ապարազոյացնող միներալի պարունակությամբ սերպենտինիտների ջրազրկման պրոցեսի կինետիկական հաստատունների, մասնավորապես ակտիվացման էներգիայի որոշման արդյունքները ոչ իզոթերմիկ պայմաններում: Ցույց է տրված, որ թվացող ակտիվացման էներգիայի արժեքը 142—227 կՋ/մոլ սահմաններում է, որը հիմք է տալիս ենթադրելու, որ նշված ապարների ջրազրկման պրոցեսը սահմանափակվում է դիֆուզիոն պրոցեսներով:

KINETIC INVESTIGATIONS OF THE DEHYDRATION PROCESS OF SERPENTINITES OF ARMENIA

L. A. KHACHATRIAN, K. A. KOSTANIAN and V. V. ARUTYUNIAN

Results of the determination of kinetic constants in non isothermal conditions, particularly these of activation energies of the dehydration process of some serpentinites of Armenia deferring in mineral compo-

sition, microtexture and structure of the main ore forming mineral have been given.

It has been shown that energy values of the apparent activation are in the range of 142.18—227.04 $k\text{-J/mol}$ leading us to the assumption that the dehydration processes of the ores in question are limited by diffusion processes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. А. Матвеев, В. Ф. Зуева, ЖПХ, 39, 2 (1966).
2. Х. О. Геворкян, О. А. Мартиросян, Г. А. Пилоян, П. А. Товмасын, Изд. АН Арм. ССР, 20, 55 (1967).
3. П. И. Баженов, В. С. Сальникова, В. В. Прокофьева, Эксперимент в технической минералогии и петрографии (по материалам VII Совещания по эксперимент. и тех. мин. и петрографии), М., 1966.
4. О. П. Мчедлов-Петросян, Тр. IV совещ. по эксперимент. минералогии и петрографии, М., вып. 1, 1951, стр. 177.
5. K. V. Rao, D. Purushottam, Indian Mineral, 30, 36 (1976).
6. Г. И. Логинов, Е. М. Иоффе, Физические методы исследования свойств строительных материалов минерального происхождения, Сб. тр. Моск. инж.-стр. института им. В. В. Куйбышева, 1965, стр. 50.
7. М. В. Дарбинян, Изв. АН Арм. ССР, 7, 4 (1954).
8. Г. О. Григорян, Е. М. Хечумян, Дж. И. Алумян, Арм. хим. ж., 30, 927 (1977).
9. Л. А. Хачатрян, Автореферат канд. дисс., Л., 1969.
10. Н. Ю. Банзаракчиев, А. М. Калинин, И. В. Матяш, М. В. Мохосоев, Изв. АН СССР, неорг. матер., 14, 550 (1978).
11. H. H. Horowitz, G. Metzger, Anal. Chem., 35, 1464 (1963).
12. Н. Д. Топор, Вестник МГУ, сер. IV, Геология, 1967, стр. 84.
13. Г. О. Пилоян, О. С. Новикова, О кинетике дегидратации синтетических цеолитов, Изв. АН СССР, неорг. матер., 2, 1298 (1966).
14. A. V. Coats, J. P. Redfern, Nature, 201, 68 (1964).

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 I 1980

Разработан метод синтеза алюминатов редкоземельных элементов взаимодействием расплавленных хлоридных систем $KAlCl_4-K_3LaCl_6$, $KAlCl_4-K_3NdCl_6$ и $KAlCl_4-K_3GdCl_6$ в токе газообразного кислорода при $920-1000^\circ$ и мольном отношении $KAlCl_4 : K_3LnCl_6 = 1$. Синтезированы моноалюминаты РЗЭ $LaAlO_3$, $NdAlO_3$ и $GdAlO_3$, идентифицированные рентгенометрическим, кристаллооптическим и химическим методами.

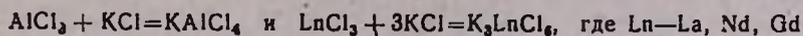
Разработанный метод прост в осуществлении и дает возможность получить алюминаты указанных РЗЭ с заданными размерами кристаллов в пределах от 1—2 до 25—30 мкм.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 13.

Алюминаты редкоземельных элементов отличаются высокой термостойкостью, большой твердостью, химической стойкостью и высокими значениями показателей светопреломления. Благодаря указанным свойствам алюминаты РЗЭ применяются в оптическом приборостроении [1, 2], радиокерамической и полупроводниковой технике [3, 4].

В литературе [5, 6] описан способ получения алюминатов РЗЭ термообработкой окислов при $1600-1700^\circ$. Известны также другие способы, включающие совместное осаждение гидроокисей с дальнейшим разложением твердого продукта реакции [7—9] или выпариванием соответствующих солей с последующим прокаливанием осадка [10—12].

Нами разработан способ получения алюминатов РЗЭ взаимодействия в присутствии кислорода хлоридных расплавов, состоящих из $AlCl_3$ и одного из хлоридов: $LaCl_3$, $NdCl_3$, $GdCl_3$. Для снижения давления паров и повышения термической устойчивости расплавов безводные хлориды предварительно расплавлялись с KCl при $750-850^\circ$ с образованием труднолетучих комплексных соединений по реакции

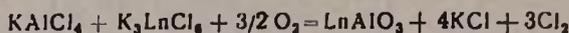


Полученные соединения плавятся при следующих температурах: $KAlCl_4 - 182$, $K_3LaCl_6 - 625$, $K_3NdCl_6 - 690$, $K_3GdCl_6 - 825^\circ$.

Для получения мономинеральных осадков алюминатов лантана, неодима и гадолиния хлоралюминат калия смешивался с хлорлантаноидом калия при мольном отношении $KAlCl_4 : K_3LnCl_6 = 1$, и полученная смесь расплавлялась в реакторе в токе сухого азота. В связи с высокой агрессивностью реакционной смеси для проведения экспериментов применялся реактор, изготовленный из спеченного корунда.

Реакционная смесь нагревалась до заданной температуры, после чего прекращалась подача азота и в течение 50 мин пропускался кислород (расход 8—16 л/ч на 100 г смеси), высушенный над $CaCl_2$ и поступающий непосредственно в расплав через корундовую трубку. Кислород подается в количестве около 150% стехиометрической нормы, т. к. некоторая его часть удаляется из реакционной смеси в результате частичного взаимодействия с хлоридным расплавом.

При этом в расплаве протекает реакция



После завершения реакции полученная смесь охлаждается, образующийся алюминат РЗЭ отмывается от KCl дистиллированной водой и сушится. Степень протекания реакции определяется измерением количества выделившегося хлора, а также определением состава и количества образующегося продукта.

Было изучено влияние температуры и скорости подачи кислорода на скорость образования, структурные характеристики и размеры частиц образующихся фаз. Процесс образования алюминатов РЗЭ исследован в интервале температур 920—1000° через каждые 20°. Полученные продукты исследовались рентгенометрическим, кристаллооптическим и химическим методами.

Таблица 1

Зависимость количества образовавшегося алюмината РЗЭ от температуры и расхода кислорода при продолжительности процесса 50 мин

Состав исходного расплава	Температура, °С	Скорость образования алюмината РЗЭ (мг/мин) при расходе кислорода	
		8 л/ч	16 л/ч
$KAlCl_4 - K_3LaCl_6$	920	26,6	47,7
	940	43,4	76,2
	960	60,1	99,3
	980	75,7	120,5
	1000	87,8	135,1
$KAlCl_4 - K_3NdCl_6$	920	20,1	44,8
	940	38,8	70,6
	960	53,2	94,5
	980	67,6	112,2
	1000	74,1	123,0
$KAlCl_4 - K_3GdCl_6$	920	17,4	40,7
	940	33,3	65,5
	960	45,9	88,1
	980	53,1	102,4
	1000	56,9	108,9

Данные табл. 1 показывают, что с повышением температуры процесса от 920 до 1000° для всех трех изученных составов расплава $\text{KAlCl}_4\text{—K}_2\text{LaCl}_6$, $\text{KAlCl}_4\text{—K}_2\text{NdCl}_6$ и $\text{KAlCl}_4\text{—K}_2\text{GdCl}_6$ скорость реакции возрастает примерно в 3 раза, а с увеличением скорости подачи кислорода от 8 до 16 л/ч на 100 г смеси — в 1,5–2 раза. С повышением температуры процесса происходит также увеличение размеров кристаллов алюминатов РЗЭ от 1–2 до 25–30 мкм.

Рентгеновское исследование показало, что в результате реакции образуются соответственно моноалюминаты лантана, неодима и гадолиния (рис.) рентгеновские характеристики которых хорошо совпадают с данными [13]. Указанные алюминаты РЗЭ кристаллизуются в кубической сингонии со структурой типа перовскита. При микроскопическом исследовании было установлено, что полученные алюминаты РЗЭ представлены изотропными кубическими кристаллами с высокими показателями светопреломления, что весьма характерно для алюминатов РЗЭ. Данные химического анализа, показатели светопреломления и плотности полученных алюминатов РЗЭ приводятся в табл. 2.

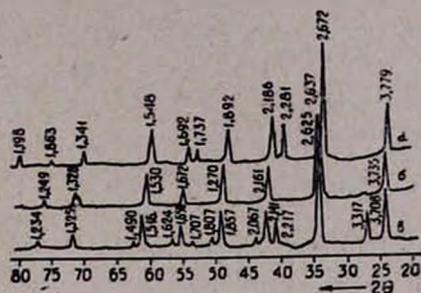


Рис. Дифрактограммы моноалюминатов РЗЭ: а — GdAlO_3 , б — NdAlO_3 , в — LaAlO_3 .

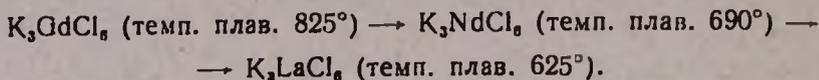
Таблица 2
Значения плотности, показателей преломления и химических анализов алюминатов РЗЭ

Вещество	Плотность, г/см ³	Показатель преломления	Результаты химического анализа, %	
			Al_2O_3	Ln_2O_3
LaAlO_3	5,84	1,98	23,91	76,08
NdAlO_3	6,90	2,012	23,38	76,54
GdAlO_3	7,05	2,025	21,96	78,02

На основании полученных данных процесс образования алюминатов РЗЭ в изученных условиях в общих чертах можно представить следующим образом. При нагревании хлоридного расплава до определенной температуры протекает диффузия составных частей расплава к поверхности пузырьков кислорода, во многих точках расплава образуются ассоциации комплексных ионов, состоящих из ионов кислорода, алюминия и РЗЭ. Они существуют кратковременно, распадаясь и вновь возникая в различных точках расплава. С повышением температуры наиболее устойчивые из них становятся центрами кристаллизации, и происходит рост

кристаллов. При этом активные комплексные ионы и, возможно, другие компоненты расплава скорее попадают на поверхность растущего кристалла, чем образуют новые, самостоятельные зародыши, и, таким образом, практически прекращается дальнейшее образование новых центров кристаллизации. В пользу такого механизма свидетельствует тот факт, что полученные алюминаты РЗЭ при данной температуре достаточно монодисперсны.

Из данных табл. 1 следует также, что скорость реакции расплавов возрастает в ряду:



Здесь, очевидно, важную роль играет вязкость расплавленной среды. При одинаковых условиях расплавы с низкой температурой плавления обладают пониженной вязкостью, что способствует ускорению диффузионных процессов, в результате чего увеличивается скорость образования алюминатов РЗЭ.

Разработанный метод прост в осуществлении и дает возможность получить алюминаты РЗЭ заданного гранулометрического состава в пределах от 1—2 до 25—30 мкм с одновременной регенерацией хлора из хлоридных расплавов. Регенерированный хлор может быть использован для хлорирования исходных окислов с получением чистых хлоридов металлов.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՑ ՀՈՂԵՐԻ ԱՆՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Կ. Գ. ԱՍԼԱՆՅԱՆ, Ա. Կ. ՆԱԶԱՐԻԱՆ և Ռ. Բ. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ

Մշակվել է մի քանի հազվագյուտ հողերի ալյումինատների ստացման եղանակ $\text{KAlCl}_4\text{—K}_3\text{LaCl}_6$, $\text{KAlCl}_4\text{—K}_3\text{NdCl}_6$, $\text{KAlCl}_4\text{—K}_3\text{GdCl}_6$ քլորիդային հալոցքների «այրման» ճանապարհով թթվածնի հոսքում, $920\text{—}1000^\circ$ շերմաստիճանում և $\text{KAlCl}_4:\text{K}_3\text{LnCl}_6 = 1$ մոլ. հարաբերության դեպքում:

Սինթեզվել են հետևյալ հազվագյուտ հողերի մոնոալյումինատները՝ LaAlO_3 , NdAlO_3 և GdAlO_3 , որոնք ուսումնասիրվել են ռենտգենոմետրիկ, բյուրեղաօպտիկական և քիմիական եղանակներով:

Եղանակը բավականին պարզ է և հնարավորություն է տալիս ստանալ հազվագյուտ հողերի ալյումինատներ, որոնց բյուրեղների մեծությունը հնարավոր է կարգավորել 1—2-ից մինչև 25—30 միկրոնի սահմաններում:

SYNTHESIS OF SOME RARE-EARTH METAL ALUMINATES

K. G. ASLANIAN, A. K. NAJARIAN and R. B. NIKOGOSSIAN

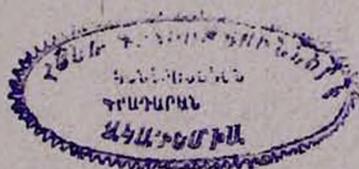
A method of preparation of rare-earth metal aluminates has been proposed consisting in the "burning" of fused chloride systems $\text{KAlCl}_4\text{—}$

K_3LaCl_6 , $KAlCl_4-K_3NdCl_6$, and $KAlCl_4-K_3GdCl_6$ in a stream of oxygen in a temperature range of 920–1000°C and a mol. ratio of $KAlCl_4:K_3LnCl_6=1$. The following monoaluminates of rare-earth elements have been prepared: $LaAlO_3$, $NaAlO_3$, and $GdAlO_3$, which have been identified by X-ray, crystalloptical and chemical methods.

This method has been found to be simple in handling and renders possible to prepare in the aluminates in question with crystal dimensions ranging from 1–2 up to 25–30 microns.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. А. Арсеньев, К. Э. Бинерт, ЖПС, 17, 1087 (1972).
2. И. А. Бондарь, В. И. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 785.
3. Л. П. Морозв, Е. С. Лукин, Т. В. Ефимовская, А. В. Смоля, Стекло и керамика, № 8, 28 (1978).
4. Х. С. Багдасаров, Г. А. Богомолова, М. М. Гриценко, А. А. Каминский, Кристаллография, 17, 415 (1972).
5. Н. А. Година, Э. К. Келер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 24.
6. E. Fritzsche, T. Tensmeyer, Journ. Amer. Ceram. Soc., 50, 167 (1967).
7. F. Aldred, A. White, Trans. Brit. Ceram. Soc., 58, 200 (1960).
8. П. П. Будников, В. И. Кушаковский, В. С. Белеванцев, ДАН СССР, 165, 1075 (1965).
9. К. И. Портной, Н. И. Тимофеева, Изв. АН СССР, неорг. матер, 1, 1598 (1965).
10. С. Г. Тресвятский, В. И. Кушаковский, В. С. Белеванцев, Атомная энергетика, 9, 219 (1960).
11. Т. П. Майдукова, Л. С. Волощина, в сб. «Методы получ. материалов для электронной техники», Харьков, 1976, стр. 56.
12. Н. А. Торопов, И. А. Бондарь, Л. Н. Лазарев, Ю. И. Смолин, Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги, Изд. «Наука», 1971, стр. 52.
13. Американская рентгенометрическая картотека JCPOS, 1973.



ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И СЕРЕБРА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

А. Е. АГАДЖАНЫАН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН, Р. В. АРУТЮНЯН и
 Г. Г. БАБАЯН

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

Поступило 15 IX 1979

Изучено влияние кислотности раствора, температуры и концентрации на устойчивость тиосульфатных комплексов меди и серебра. Показано, что $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ начинает разлагаться при $\text{pH} < 2$ и $\text{pH} > 8$, а $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ устойчив в интервале pH от 2 до 13,5.

С помощью электрофореза на бумаге и ионообменной хроматографии изучено состояние ионов меди в кислой среде. Показана возможность отдельного выделения серебра и меди из технологических тиосульфатных растворов.

Рис. 4, библиографических ссылок 10.

В литературе очень мало сведений об устойчивости тиосульфатных комплексов меди и серебра. Имеются указания лишь о том, что они разлагаются разбавленными сильными кислотами [1—3], причем при разложении тиосульфатного комплекса серебра выделяется сульфид серебра и образуется серная кислота. В работах [4, 5] приводятся величины констант нестойкости тиосульфатных комплексов серебра и меди:

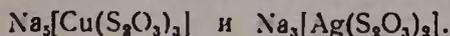
$$K_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}} = 3,5 \cdot 10^{-14}, \quad K_{[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}} = 1,44 \cdot 10^{-14}$$

Целью настоящей работы является определение условий отдельного выделения меди из содержащих серебро технологических растворов.

Экспериментальная часть

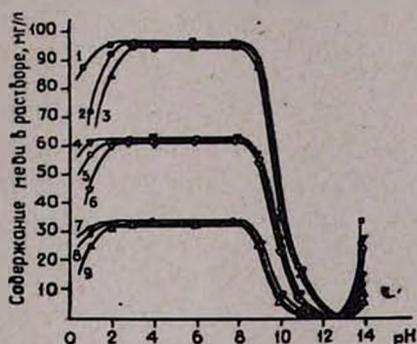
Тиосульфатный комплекс серебра был приготовлен следующим образом: к раствору азотнокислого серебра прибавлялось эквивалентное количество 0,1 M раствора едкого натра и после перемешивания — рассчитанное количество раствора тиосульфата натрия, приготовленного из соли марки «ч.» [9]. Комплекс меди был приготовлен непосредственным взаимодействием растворов сульфата меди и тиосульфата натрия [5, 6].

Во всех опытах соотношения тиосульфата натрия и сульфата меди или азотнокислого серебра выбирались таким образом, чтобы получить тиосульфатные комплексы меди и серебра, соответствующие формулам



Опыты по изучению устойчивости тиосульфатного комплекса меди и серебра в зависимости от pH среды, температуры и концентрации проводились в реакторе с магнитной мешалкой при 25, 50 и 75°. Кислотность растворов определялась с помощью pH-метра «рН-262» со стеклянным электродом. Растворы тиосульфатных комплексов готовились с содержанием серебра (мг/л): 122,5; 227,5; и 350 и меди: 115,5; 220,5 и 332,5. pH исходных растворов тиосульфатных комплексов серебра и меди соответственно равны ~10,8 и ~6,8. Кислотность растворов в течение всего опыта поддерживалась постоянной с помощью буферных растворов [7]. В каждом опыте бралось по 20 мл раствора тиосульфатного комплекса требуемой концентрации и к нему добавлялось 50 мл буферного раствора для поддержания pH среды.

Рис. 1. Зависимость устойчивости $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ от кислотности раствора, температуры и концентрации. Кр. 1, 4, 7, при 25°; 2, 5, 8 — 50°; 3, 6, 9 — 75°. C_{Cu} , исх., мг/л: 1, 2, 3 — 95; 4, 5, 6 — 61; 7, 8, 9 — 31.



Время перемешивания раствора во всех опытах составляло 1 ч, а отстоя—15 ч. После этого раствор отфильтровывался и в нем определялось содержание меди и серебра с помощью атомно-абсорбционного анализатора «Спектр-1». Содержание меди в растворе определялось также колориметрически с помощью диэтилдитиокарбамата натрия [8].

Тиосульфатный комплекс меди в щелочной среде (рис. 1) разлагается, начиная с pH 8, а при pH 13 содержание меди в растворе снижается до минимума.

Присутствие меди в растворе при pH 14 объясняется амфотерным свойством гидроксида двухвалентной меди [3]. Окисление одновалентной меди в комплексе, возможно, осуществляется кислородом воздуха.

Тиосульфатный комплекс меди разлагается и в кислой среде (рис. 1, кр. 1—9). В зависимости от температуры раствора разложение $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ в солянокислой среде происходит с образованием как хлорида меди (II), так и сульфида меди (II) [2].

При температуре раствора 25° (кр. 1, 4, 7) комплекс разлагается с образованием растворенного соединения меди, в котором медь находится

в катионной форме, а с повышением температуры, особенно при 75° (кр. 3, 6, 9), комплекс разлагается с образованием сульфида меди.

Установлено, что с повышением температуры комплекс начинает разлагаться при более высоком значении рН раствора (рис. 1, кр. 3, 6, 9). Состояние ионов меди при рН от 0 до 3 было изучено электрофорезом на бумаге. Для подтверждения результатов электрофореза была изучена сорбция тиосульфатного комплекса меди в статических условиях на анионите АВ-17 в СI-форме при 25°, в зависимости от кислотности раствора в интервале рН от 0 до 6.

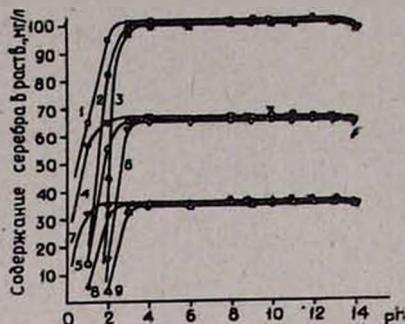
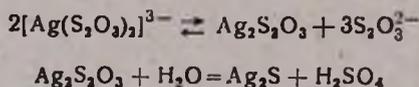


Рис. 2. Зависимость устойчивости $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ от кислотности раствора, температуры и концентрации. Кр. 1, 4, 7 при 25°; 2, 5, 8 — 50°; 3, 6, 9 — 75°. C_{Ag} , мкс., мг/л: 1, 2, 3 — 99; 4, 5, 6 — 65; 7, 8, 9 — 33.

Установлено, что, если при рН раствора от 0 до 1 почти не происходит сорбции ионов меди, то после $pH \geq 2$ количество сорбированной меди не зависит от кислотности раствора. В отличие от тиосульфатного комплекса меди, комплекс серебра устойчив в щелочной среде независимо от его концентрации и температуры раствора в исследуемом интервале (рис. 2). Тиосульфатный комплекс серебра разлагается в кислой среде и процесс разложения комплекса ускоряется с повышением температуры (кр. 3, 6, 9). Механизм разложения можно представить следующим образом [10]:



Изменение концентрации почти не влияет на устойчивость тиосульфатного комплекса серебра в интервале рН от 0 до 14. Исследования показали, что тиосульфатный комплекс серебра при температурах раствора от 25 до 75° и концентрации от 33,0 до 100 мг/л серебра устойчив в интервале рН от 3 до 13,5. С целью изучения взаимного влияния тиосульфатных комплексов меди и серебра на их устойчивость были приготовлены смеси их растворов так, чтобы сумма равных массовых концентраций меди и серебра после добавления буферного раствора составляла 33, 65 и 100 мг/л. Поскольку величина рН раствора тиосульфатного комплекса серебра равна $\sim 10,8$, а в такой среде происходит разложение тиосульфатного комплекса меди, то для его предотвращения рН раствора тиосульфатного комплекса серебра предварительно был доведен до 3,5 с помощью 0,1 *н* раствора соляной кислоты. Кислотность

приготовленных смесей тиосульфатных комплексов меди и серебра находилась в интервале рН от 3,5—5,0. Ход исследований аналогичен вышеописанному.

Как видно из рис. 3 и 4, устойчивость тиосульфатного комплекса меди и серебра в кислой области рН почти не изменялась.

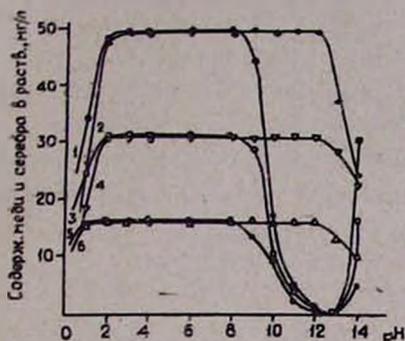


Рис. 3. Зависимость устойчивости $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ от кислотности раствора и концентрации при температуре раствора 25°C . Кр. 1, 2, 5 соответствуют $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$; 2, 4, 6 — $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Сисх., Ме, мг/л: 1, 2 — 50; 3, 4 — 33; 5, 6 — 17.

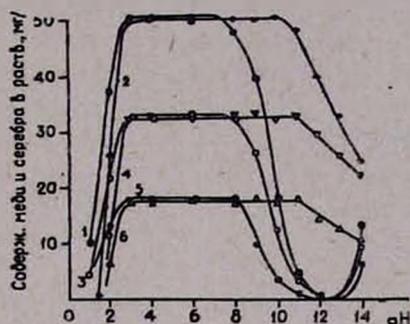


Рис. 4. Зависимость устойчивости $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ и $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ от кислотности раствора и концентрации при температуре раствора 75°C . Кр. 1, 3, 5 соответствуют $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$; 2, 4, 6 — $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Сисх., Ме, мг/л: 1, 2 — 50; 3, 4 — 33; 5, 6 — 17,5.

Устойчивость тиосульфатного комплекса серебра при рН 12 и температуре раствора 25° (рис. 3, кр. 2, 4, 6) начинает резко падать, чего не наблюдалось в растворах, содержащих только комплекс серебра. По-видимому, имеет место соосаждение комплекса серебра с $\text{Cu}(\text{OH})_2$. С повышением температуры раствора устойчивость тиосульфатного комплекса серебра в щелочной области рН понижается (рис. 4, кр. 1, 4, 6).

Устойчивость тиосульфатных комплексов серебра и меди почти не зависит от их концентрации в интервалах от 17,5 до 50 мг/л. Кривые устойчивости тиосульфатного комплекса меди в присутствии комплекса серебра в щелочной среде (до рН 13) почти сохраняют свой прежний вид, с той лишь разницей, что с повышением температуры раствора комплекс меди начинает разлагаться при более низком значении величины рН (рис. 4, кр. 1, 3, 5).

Из проделанной работы следует, что тиосульфатные комплексы меди и серебра при совместном их присутствии в растворе не разлагаются только при рН от 3 до 7,5, независимо от концентрации и температуры раствора в выбранном интервале.

ՊՂՆՁԻ ԵՎ ԱՐՄԱՔԻ ԹԻՈՍՈՒԼՖԱՏԱՏԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՎԱՐՔԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏԵՐԱՔԵՐ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵՆՅԱՆ, Ռ. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են պղնձի և արծաթի թիոսուլֆատային կոմպլեքսի կա-
յունության կախվածությունը լուծույթի թթվայնությունից, ջերմաստիճանից
և կոնցենտրացիայից: Պարզված է, որ $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ քայքայվում է $pH < 2$
և $pH > 8$ սահմաններում, իսկ $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ կայուն $pH 2 \div 13,5$ միջակայ-
քում: Էլեկտրոֆորեզ թղթի վրա և իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի
եղանակներով ուսումնասիրել է պղնձի իոնի վիճակը թթվային միջակայ-
քում: Ցույց է տրվել տեխնոլոգիական թիոսուլֆատային լուծույթից արծաթի
և պղնձի բաժանման հնարավորությունը:

THE BEHAVIOUR OF COPPER AND SILVER THIOSULPHATE
COMPLEXES IN DIFFERENT GONDITIONS

A. E. AGAJANIAN, K. A. TER-ARAKELIAN, R. V. AROUTYUNIAN
and G. G. BABAYAN

The dependence of the stability of copper and silver thiosulphate complexes upon the solution activity, temperature and concentration has been investigated. It has been found that $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ decomposes between a pH interval of 2—8, while $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ is stable in the range of 2~13.5 pH values. The state of copper ions in acid media has been studied by electrophoresis and ion-exchange chromatography.

The possibility of separating copper and silver from industrial thiosulphate solutions has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Y. Mercus, Acta chem. Scand, 11, 69 (1957).
2. Л. И. Рябчиков, В. Ф. Осипова, ЖАХ, 11, 278 (1956).
3. Г. Реми, Курс неорганической химии, т. II, 1966, стр. 434.
4. H. Chateau, J. Pouradler Compt. rend., 240, 1882 (1955).
5. В. Ф. Торопова, И. А. Сиротина, Т. И. Лисова, Уч. зап. Казанского гос. ун-та, 115, 43 (1955).
6. Д. И. Рябчиков, В. Г. Сильниченко, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 19 (1947).
7. Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, Изд. «Химия», М., 1971, стр. 223.
8. Научные записки ГИНЦВЕТМЕТ, 1971, стр. 151.
9. В. Ф. Торопова, Т. И. Лисова, ЖОХ, 24, вып. 3, 423 (1954).
10. А. Б. Даванкова, В. М. Лауфер, Л. Б. Зубакова, Теория и практика сорбционных процессов, Тр. НИИ хроматографии ВГУ, Воронеж, вып. 2, 1968, стр. 89.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА (VI)
 α -НАФТИЛАМИНОМ

С. В. ВАРТАНЯН

Ереванский государственный университет

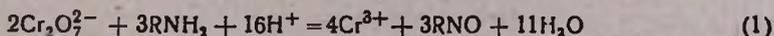
Поступило 17 VII 1979

Исследована возможность амперометрического титрования $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона α -нафтиламинном (α -НА) в щавелевокислой среде. Показано, что оно осуществимо на фоне 0,05 *н* щавелевой кислоты с применением платинового электрода. Титрование проводят при 0,5—0,7 В. Реакция сильно ускоряется при 40—50° и особенно в присутствии катализатора Mn^{2+} -иона. Прямая пропорциональность между концентрацией $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона и диффузионным током наблюдается в интервале концентрации $3,4 \cdot 10^{-4}$ — $1,35 \cdot 10^{-1}$ мг/мл. Разработан амперометрический метод определения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона, апробированный на стандартных образцах легированной стали. Мешает перманганат-ион.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 6.

Большая часть методов амперометрического определения хрома (VI) основана на его титровании солью Мора на платиновом электроде по току окисления железа (II) [1]. Возможность применения других общеизвестных восстановителей ограничена, поскольку соответствующие реакции не обладают необходимой для амперометрического титрования скоростью.

Ранее α -НА был применен при амперометрическом определении рения (VII) [2], золота (III) [3], церия (IV) [4], марганца (VII) и ванадия (V) [5]. Было установлено, что при титровании перманганат- и ванадат-ионов в сернокислой среде бихромат-ион не мешает определению, т. е. не взаимодействует с α -НА. Позднее было показано, что взаимодействие $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона с α -НА имеет место в присутствии винной, щавелевой и бензойной кислот [6]. В этих средах в присутствии Mn^{2+} -иона в качестве катализатора скорость взаимодействия $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона с α -НА становится мгновенной, что и было положено в основу фотометрического определения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона. Последнее оказалось возможным, поскольку при взаимодействии $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона с α -НА



наблюдается интенсивная окраска образующегося нитрозосоединения. Исходя из вышесказанного представлялось интересным выяснить воз-

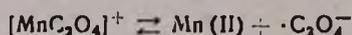
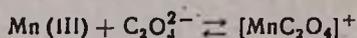
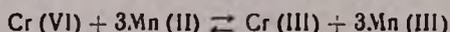
возможность амперометрического определения $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона α -НА в щавелевокислой среде в присутствии катализатора Mn^{2+} -иона.

Экспериментальная часть

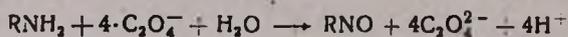
0,1 *n* раствор бихромата калия готовили из фиксанала растворенным в соответствующем объеме дистиллированной воды. Раствор α -НА был получен растворением точной навески перекристаллизованного препарата в спирте и хранился в темной склянке (в этих условиях раствор α -НА сохраняет свой титр без изменения в течение 15 дней).

Амперометрическое титрование бихромат-иона α -НА проводили на собранной амперометрической установке по току восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -иона на вращающемся платиновом электроде. Электродом сравнения служил меркуриодидный стандартный электрод. Были сняты вольт-амперные кривые фона—щавелевой кислоты и бихромат-иона* (рис. 1). Титрование проводили при 0,5—0,7 В на фоне 0,05 *n* щавелевой кислоты. Рассмотрено влияние кислотности. Установлено, что при добавлении сильной кислоты реакция замедляется.

При титровании предварительно нагретого до 40—50° раствора в присутствии Mn^{2+} -иона реакция резко ускоряется и процесс титрования заканчивается за 3—5 мин что, согласно литературным данным [7], можно объяснить катализирующим влиянием Mn^{2+} -иона на процесс окисления оксалата бихромат-ионами. Процесс может быть представлен следующими стадиями:



Дальнейшее участие α -НА, вероятно, можно выразить следующей схемой:



Как следует из рис. 2, конечная точка титрования соответствует мольному отношению $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} : \alpha\text{-НА} = 1 : 1,5$. В процессе титрования в исследуемом растворе появляется интенсивная окраска нитрозосоединения. На основании вышеизложенного суммарную реакцию бихромат-иона с α -НА можно выразить вышеприведенным уравнением (1). Прямая пропорциональность между концентрацией бихромат-иона и диффузионным током наблюдается вплоть до $1,35 \cdot 10^{-3}$ мг/мл Cr ($\text{Sr} = 0,026$). Нижний предел определения хрома составляет $3,4 \cdot 10^{-4}$ мг/мл Cr ($\text{Sr} = 0,058$). При титровании меньших количеств хрома абсолютная ошибка определения заметно возрастает (получаются заниженные результаты), несмотря на

* α -НА не дает электродной реакции.

то, что значения $S_{г}$ при этом вполне приемлемы. Это, по-видимому, можно объяснить замедлением процесса при переходе к малым концентрациям.

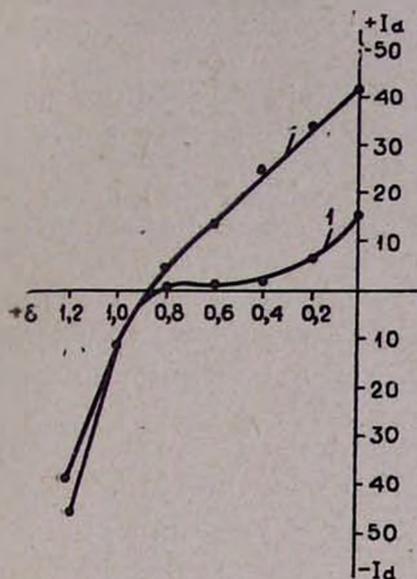


Рис. 1. Вольт-амперные кривые: 1 — щавелевой кислоты (0,05 μ), 2 — $K_2Cr_2O_7$ на фоне 0,05 μ щавелевой кислоты ($[K_2Cr_2O_7] = 1,33 \cdot 10^{-4}$ М).

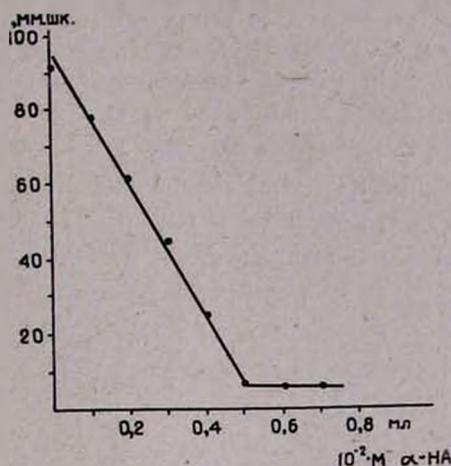


Рис. 2. Кривая титрования $1,33 \cdot 10^{-4}$ М $K_2Cr_2O_7$ α -НА ($V_{конеч.} = 25$ мл).

Для определения воспроизводимости метода амперометрического титрования бихромат-иона α -НА была произведена математическая обработка полученных данных (табл. 1).

Таблица 1
Воспроизводимость результатов определения бихрома α -НА ($p = 0,95; n = 9$)

Взято Cr_7 , μg	Найдено \bar{c}	S
0,0086	0,0085	0,0005
0,0173	0,0171	0,0006
0,0865	0,0865	0,0197
0,1730	0,1716	0,0014
0,3460	0,3377	0,0021
3,4600	3,5030	0,0750

Таблица 2
Избирательность амперометрического определения $Cr_2O_7^{2-}$ -иона α -НА ($[Cr_2O_7^{2-}] = 3,36 \cdot 10^{-6}$ г-ион/25 мл)

И о н	$K = \frac{[ион]}{[Cr_2O_7^{2-}]}$
Mg^{2+}	120
Fe^{3+} *	300
Co^{2+}	66
Cu^{2+}	33
Ni^{2+}	33
Al^{3+}	33
VO_3^-	36

* В присутствии фторида.

Выяснена возможность амперометрического определения бихромат-иона α -НА (при $+0,7 В$) в присутствии некоторых сопутствующих хрому элементов в легированных сталях. Результаты приведены в табл. 2.

Определению мешает перманганат-ион. Разработанная методика апробирована при определении хрома в стандартных образцах легированной стали.

Ход определения. Навеску (0,1—0,2 г) пробы растворяют в 20—25 мл H_2SO_4 (1:5), в присутствии $AgNO_3$ окисляют хром персульфатом до хрома (VI), предварительно нейтрализовав исследуемый раствор до pH 1—2. Избыток персульфата разлагают кипячением, для восстановления MnO_4^- -иона раствор фильтруют через бумажный фильтр и разбавляют его до 100—250 мл. В аликвотной части раствора проводят амперометрическое титрование $Cr_2O_7^{2-}$ -иона на платиновом микроэлектроде при 0,7 В, на фоне 0,05 М щавелевой кислоты при 40—50° в присутствии катализатора $Mn(II)^*$ (табл. 3).

Таблица 3

Правильность результатов анализа.
Проверка по стандартным образцам (СО) стали ($n=3$)

№ СО	Аттестованное содержание Cr, %	$m, г$	$m', мг$	\bar{c}	S	$\bar{c} \pm \delta$ ($p=0,95$)
131	1,00	0,2000	0,2000	0,2007	0,0017	$0,2007 \pm 0,0042$
391a	10,86	0,2000	2,1707	2,1528	0,0031	$2,1528 \pm 0,0076$
337	0,737	0,2000	0,1474	0,1450	0	0
134	24,00	0,1000	0,2400	0,2404	0,0041	$0,2404 \pm 0,0100$

ՔՐՈՄ (VI)-Ի ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ α -ՆԱՎԹԻԼԱՄԻՆԱՎ

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Քրոմնշկաթթվի միջավայրում հետազոտվել է քրոմ (VI)-ի ամպերաչափական տիտրման հնարավորությունը α -նավթիլամինով:

Պարզվել է, որ 0,05 և քրոմնշկաթթվի ֆոնի և պլատինե միկրոէլեկտրոդի կիրառմամբ հնարավոր է տիտրել Cr (VI)-ը: Տիտրումները իրականացվում են 0,5—0,7 Վ տակ Cr (VI)-ի $3,4 \cdot 10^{-4} - 1,35 \cdot 10^{-1}$ մգ/մլ կոնցենտրացիաների համար: Ռեակցիան խիստ արագանում է 40—50°-ում և Mn (II) կատալիզատորի ներկայությամբ: Մշակվել է $Cr_2O_7^{2-}$ -իոնների որոշման ամպերաչափական եղանակ, որը կիրառվել է ըզգիրացված պողպատների ստանդարտ նմուշներում քրոմի որոշման նպատակով:

* 1—2 капли насыщенного раствора.

THE AMPEROMETRIC DETERMINATION OF Cr(VI) WITH α -NAPHTHYLAMINE

S. V. VARTANIAN

The possibility of an amperometric titration of Cr(VI) with α -naphthylamine in the presence of oxalic acid has been investigated. It has been found possible to titrate Cr(VI) in a 0,05 N oxalic acid medium and within an interval of 0,5—0,7 v using a platinum microelectrode. The reaction was promoted significantly in the presence of Mn(II) at 40—50°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. О. А. Сонгина. Амперометрическое титрование. Изд. «Химия», М., 1967, стр. 339.
2. В. М. Тараян, С. В. Вартанян, Г. Н. Шолошникова. ДАН Арм. ССР, 56, 92 (1973).
3. С. В. Вартанян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 26, 211 (1973).
4. С. В. Вартанян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 27, 469 (1974).
5. С. В. Вартанян, В. М. Тараян, Зяв. лаб., 41, 1, 15 (1975).
6. С. В. Вартанян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 29, 303 (1976).
7. T. J. Kemp, W. A. Waters, J. Chem. Soc., 3193, (1964).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.315.2.24 : 546.13—541 : 49 : 542.951.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БУТАДИЕНА С КОМПЛЕКСАМИ
 ДИМЕТИЛФОРМАМИД-ХЛОР И ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД-ХЛОР

С. К. АКОПЯН, В. А. ПЕТРОСЯН, С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван
 Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 21 III 1980

Изучено взаимодействие бутадиена с комплексами диметилформамид-хлор и диметилацетамид-хлор при $-5 \div -35^\circ$. Показано, что эти комплексы легко присоединяются к бутадиену с образованием смеси солей хлористых N,N-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиметилена)-, N,N-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиметилена)-, N,N-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиэтилиден)- и N,N-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиэтилиден)аммония.

Библ. ссылок 7.

Данные последних лет по хлорированию олефинов показывают, что в полярных растворителях наиболее вероятны тримолекулярные схемы реакции, включающие образование донорно-акцепторного комплекса галоген-олефин, который далее в результате согласованного процесса превращается в продукты реакции [1].

Установлено, что при увеличении полярности растворителя реакция протекает через δ -комплекс, минуя стадию образования π -комплекса. При этом образование продукта сопряженного присоединения представляется как следствие взаимодействия образовавшегося карбокатиона с молекулой растворителя [2].

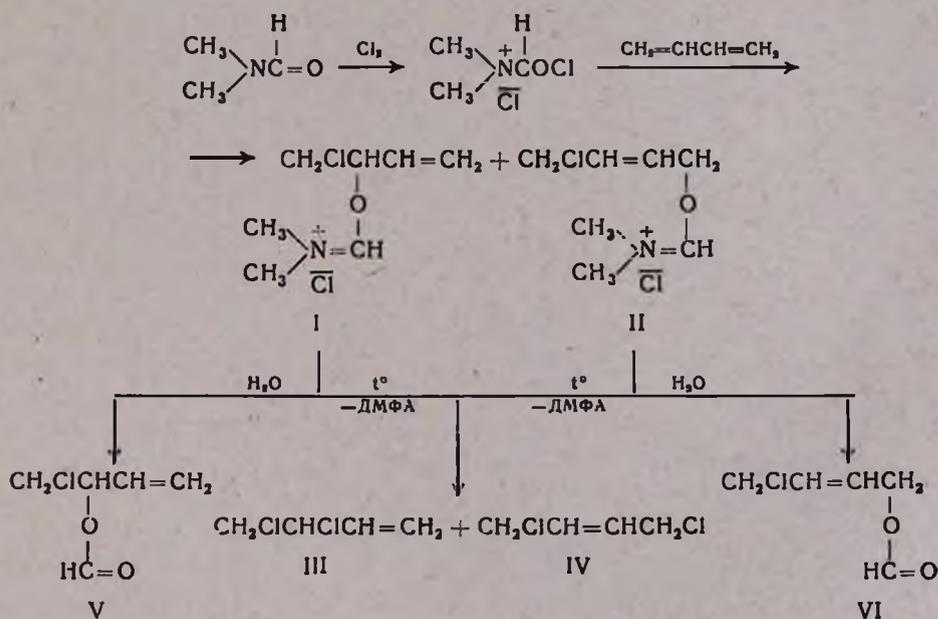
В случае растворителей, способных в мягких условиях реагировать с галогеном, эта схема не состоятельна, т. к. фактически первым актом реакции является образование комплекса галоген-растворитель [3, 4].

В серии работ по хлорированию сопряженных диенов в диметилформамиде (ДМФА) нами было установлено, что при этом, наряду с повышением селективности процесса в зависимости от температуры взаимодействия, имеет место и сопряженное присоединение с участием растворителя. Снижение температуры благоприятствует протеканию реакции в сторону образования продуктов сопряженного присоединения [5—7].

Нами было сделано предположение, что первоначально ДМФА с хлором образует весьма реакционноспособный комплекс, являющийся источником электрофильного хлора. В подтверждение сказанному было показано, что при взаимодействии хлора с ДМФА при $-40 \div -10^\circ$ и осаждении сухим эфиром получается белый кристаллический, весьма неустойчивый комплекс, выделяющий при разложении хлор (т. разл. $> -10^\circ$). О полной связанности хлора с ДМФА судили по отсутствию хлора при пропускании через реакционную смесь охлажденного азота, а о выходе аддукта и его составе—по количеству возвратившегося ДМФА.

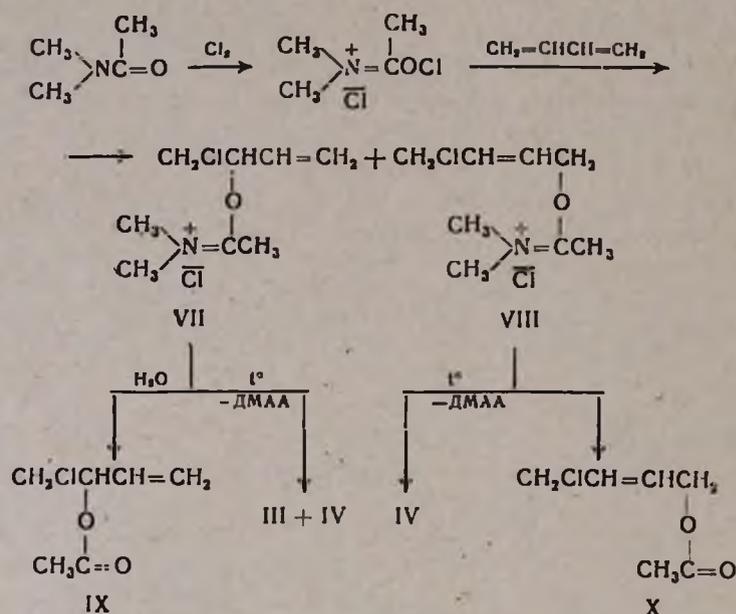
Установлено, что избыток ДМФА полностью возвращается, а его количество, вошедшее в реакцию, соответствует составу 1 : 1. Из-за неустойчивости продукта взаимодействия ДМФА и хлора реакция с бутадиеном была изучена без его выделения. Через ДМФА при -40° пропускали хлор из расчета образования 30—50% раствора аддукта в ДМФА с прикапыванием его в раствор бутадиена в ДМФА при $-55 \div -50^\circ$. Разложением водой образовавшихся продуктов присоединения—иммониевых солей, с выходом до 78% были выделены ожидаемые формоксипроизводные, а нагреванием реакционной смеси до $20\text{—}25^\circ$ —дихлорбутены с почти количественным выходом [7].

На основании полученных данных нами предлагается следующая схема реакции:



Аналогично протекает хлорирование в среде N,N-диметилацетамида (ДМАА). В отличие от ДМФА, в случае ДМАА нами выделен сравнительно устойчивый аддукт (т. разл. $> +5^\circ$), который при стоянии также отщепляет хлор, превращаясь в другое солеобразное соединение, не способное в дальнейшем реагировать с бутадиеном. По данным элемент-

ного анализа, это солеобразное соединение является аддуктом ДМАА и хлора состава 2 : 1 (строение последнего в настоящее время изучается). Легкостью перехода аддукта с составом 1 : 1 к аддукту состава 2 : 1 можно объяснить факт понижения общего выхода продуктов реакции при взаимодействии бутадиена с предварительно выделенным и растворенным в ДМАА комплексом. При общем выходе продуктов реакции 55% содержание продуктов сопряженного присоединения в реакционной смеси составило 84%. Взаимодействие бутадиена с 30—50% раствором аддукта в ДМАА без предварительного его выделения при $-40 \div -38^\circ$ приводит к увеличению до 62% выхода продуктов сопряженного присоединения, в то время как при хлорировании бутадиена в ДМАА газообразным хлором в тех же условиях выход продуктов сопряженного присоединения не превышал 34,7%.



Термическое разложение VII приводит к эквимольной смеси III и IV, а VIII—к IV. Гидролиз VII и VIII приводит количественно к соответствующим ацетоксипроизводным IX и X.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на приборе «Цвет-102» с детектором по теплопроводности, газ-носитель—гелий, скорость 60—65 мл/мин, $l=3000$ мм. Насадка—4% апиезона L и 4% карбовакса 20М на целите 545. ИК спектры сняты на спектрометре «Хильгер».

Взаимодействие ДМФА с хлором. В 44,3 г (0,6 моля) ДМФА при -40° пропускали 14,5 г (0,204 моля) хлора в течение 20—25 мин. Затем в реакционную смесь барботировали охлажденный азот со скоростью

10—12 л/ч; на выходе не обнаружили растворенного хлора. Реакционную смесь разбавляли охлажденным до -40° сухим эфиром, осажденную соль отделяли. После отгонки эфира получено 28,9 г (98,3%) непрореагировавшего ДМФА.

Хлорирование бутадиена в ДМФА. а) В 84 г (1,15 моля) ДМФА пропускали при -40° 26 г (0,366 моля) сухого хлора в течение 45 мин. Полученный раствор с помощью охлаждаемой капельной воронки прикапывали в течение 30 мин при -55° — -50° в раствор 23 г (0,43 моля) бутадиена в 40 г (0,55 моля) ДМФА. Затем в реакционную смесь подавали раствор 18 г (1 моль) воды в 30 г (0,4 моля) ДМФА, перемешивали 30 мин и сливали в воду. Органический слой отделяли, водный дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl_2 . После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 46,7 г (97,7%) смеси, содержащей (по ГЖХ) III (12,1%), IV (7,3%), V (54,8%) и VI (25,8%), кипящей при 45 — $98^{\circ}/40$ мм, а также 0,6 г (1,6%) высших хлоридов, кипящих при 100 — $153^{\circ}/40$ мм [7].

б) Аналогично предыдущему 10 г (0,18 моля) бутадиена хлорировали раствором 12,5 г (0,176 моля) хлора в 40 г (0,54 моля) ДМФА при -55° — -50° . Реакционную смесь выдерживали при 20 — 25° 3 ч и сливали в воду. Органический и водный слой обрабатывали аналогично предыдущему. Получено 21,7 г (98,6%) смеси III и IV в соотношении 1 : 1,7, кипящей при 45 — $78^{\circ}/40$ мм. Выход по бутадиену 100%.

Взаимодействие ДМАА с хлором. В 56 г (0,64 моля) ДМАА барботировали 16,3 г (0,23 моля) сухого хлора в течение 25 мин. Убедившись в отсутствии несвязанного хлора (как и в случае ДМФА), реакционную смесь разбавляли эфиром и выдерживали при -5° — 0° 45 мин, отделяли соль, сушили в вакууме и отгоняли эфир. Получено 35,4 г (97,5%) аддукта и 35,1 г непрореагировавшего ДМАА.

Хлорирование бутадиена в ДМАА. а) Через раствор 30 г (0,55 моля) бутадиена в 165 г (1,9 моля) ДМАА в течение 1 ч при -40° — -38° пропускали 36,5 г (0,514 моля) сухого хлора. Реакционную смесь разбавляли охлажденным до -30° сухим эфиром до полного высаждения смеси иммониевых солей, которую промывали эфиром и сушили в вакууме. Смесь солей хлористых N,N-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиэтилиден)иммония (VII) и N,N-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиэтилиден)иммония (VIII) растворяли в холодной воде, затем постепенно при перемешивании доводили температуру до 80° . Образовавшийся органический слой отделяли, водный после охлаждения экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой, сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 18,7 г (24,5%) 3-ацетокси-4-хлор-1-бутена (IX) с т. кип. 64 — $67^{\circ}/40$ мм, n_D^{20} 1,4450, d_4^{20} 1,0859. Найдено %: С 48,09; Н 5,95; Cl 24,30. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 48,48; Н 6,06; Cl 23,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740 (C=O), а также 7,8 г (10,2%) 1-ацетокси-4-хлор-2-бутена (X) с т. кип. 76 — $78^{\circ}/15$ мм, n_D^{20} 1,4625, d_4^{20} 1,1263. Найдено %: С 48,10; Н 5,83; Cl 24,06. $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 48,48; Н 6,06; Cl 23,90. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1740.

(C=O). Эфирный слой, образовавшийся при высаждении солей, промывали водой, высушивали над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 24 г (37,4%) смеси III и IV в соотношении 1:0,8, кипящей при 45—78°/40 мм, а также 17,3 г (18,7%) смеси тетрагидрбутанов и трихлорацетатов, кипящей при 105—160°/40 мм.

б) 10,2 г (0,19 моля) бутадиена хлорировали раствором 7 г (0,098 моля) хлора в 40 г (0,46 моля) ДМАА аналогично хлорированию в ДМФА при —40÷—38°. Реакционную смесь обрабатывали аналогично предыдущему. Получено 9 г (61,6%) смеси IX и X в соотношении 2:1, кипящей при 67—112°/40 мм, 2,5 г (20,3%) смеси III и IV в соотношении 1:0,8, кипящей при 45—78°/40 мм, а также 1 г (9%) высших хлоридов.

в) 5,8 г (0,036 моля) аддукта растворяли в 20 г (0,23 моля) ДМАА при —15° и полученный раствор прикапывали при перемешивании и —55÷—50° к раствору 3,2 г (0,06 моля) бутадиена в 10 г (0,115 моля) ДМАА. Реакционную смесь обрабатывали аналогично предыдущему. Получено 2,8 г (45,3%) смеси IX и X в соотношении 2:1, кипящей при 67—112°/40 мм, а также 0,4 г (10%) смеси III и IV в соотношении 1:0,8, кипящей при 45—78°/40 мм.

Термическое разложение VII и VIII. а) 12 г (0,056 моля) VII выдерживали при 50° 2 ч. Реакционную смесь выливали в воду, органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой, сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 6,9 г (98,5%) смеси III и IV в соотношении 1:1, кипящей при 45—78°/40 мм. б) 17,5 г (0,08 моля) смеси VII и VIII в соотношении 2:1, определенной путем перевода смеси количественно в смесь ацетоксипроизводных, разложили аналогично предыдущему. Получено 9,7 г (97,1%) смеси III и IV в соотношении 1:2, кипящей при 45—78°/40 мм.

Термическое разложение аддукта ДМАА-хлор. 35,4 г (0,224 моля) аддукта ДМАА-хлор состава 1:1 выдерживали при 40° в течение 4 ч. Выделение хлора определяли пропусканием выделившегося газа через водный раствор КJ. Получено 27,4 г (99,8%) аддукта ДМАА-хлор состава 2:1 с т. пл. 78°. Найдено %: С 39,84; Н 8,10; N 11,68; Cl 28,32. $[2\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{Cl}_2$. Вычислено %: С 39,18; Н 7,34; N 11,42; Cl 28,97.

ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻՂ-ՔԼՈՐ
ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼԱՑԵՏԱՄԻՂ-ՔԼՈՐ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ս. Կ. ՀԱՎՈՐԱՆ, Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ Լ Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բուտադիենի փոխազդեցությունը դիմեթիլֆորմամիդ-քլոր և դիմեթիլացետամիդ-քլոր կոմպլեքսների հետ—55—35°-ում:

Ցույց է տրվել, որ այդ կոմպլեքսները հեշտուլիամբ միանում են բուտադիենին՝ N,N-դիմեթիլ-3-(4-քլոր-)-բուտենօքսիմեթիլեն), N,N-դիմեթիլ-1-(4-

3-2-բուտադիենի կոմպլեքսները) - N, N-դիմեթիլ-3-(4-քլոր-1-բուտադիենի կոմպլեքսները) - և N, N-դիմեթիլ-1-(4-քլոր-2-բուտադիենի կոմպլեքսները) իմոնիումի խառնուրդները առաջացմամբ:

REACTION OF BUTADIENE WITH CHLORINE-DIMETHYL-FORMAMIDE AND -DIMETHYLACETAMIDE COMPLEXES

S. K. AKOPIAN, V. A. PETROSSIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The reaction between butadiene and chlorine-dimethylformamide and -dimethylacetamide complexes at -55 — -35° has been studied.

These complexes have been shown to be easily added to butadiene to form mixtures of immonium N,N-dimethyl-3-(4-chloro-1-butenoxymethylene), immonium N,N-dimethyl-1-(4-chloro-2-butenoxymethylene) immonium N,N-dimethyl-3-(4-chloro-1-butenoxyethylidene), immonium N,N-dimethyl-1-(4-chloro-2-butenoxyethylidene).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Г. Б. Сергеев, Ю. А. Сергучов, В. В. Смирнов, Усп. хим., 42, 1545 (1973).
A. de Roocker, P. de Radzitzky, Bull. soc. chim, Belges, 79, 531 (1973).
В. А. Петросян, Э. С. Саркисян, Е. А. Горбулева, Л. А. Абрамян, Г. В. Акопян, Арм. хим. ж., 30, 527 (1977).
А. Т. Бабалян, А. Х. Гюльназарян, Т. А. Саакяч, Дж. В. Григорян, Г. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 655 (1979).
С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 395 (1977).
С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, В. Дж. Тоноян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30 734 (1977).
С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 890 (1979).

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

XI. АЛКИЛИРОВАНИЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Г. Г. ГЕОКЧЯН, Г. О. ТОРОСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 V 1980

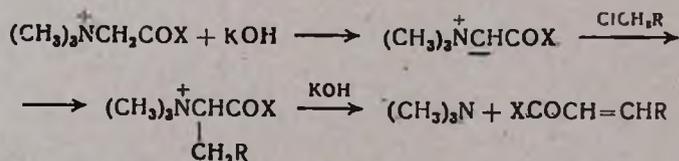
Осуществлено алкилирование бромистых солей триметилфенацил- и -ацетиламмония хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном в водно-щелочной среде.

Реакция сопровождается дальнейшим β -отщеплением, приводящим к образованию α -непредельного кетона.

Библ. ссылок 9.

В 1954 г. одним из нас совместно с Гамбарян было открыто каталитическое действие четвертичных аммониевых солей (ЧАС) в реакциях алкилирования элемент-Н кислот галоидными алкилами в водно-щелочной среде [1—5]. Недавно нами было установлено, что в реакциях термического алкилирования четвертичными аммониевыми солями в роли С-Н кислоты может выступать и четвертичная аммониевая соль [6].

Интересно было выяснить возможность использования в роли С-Н кислот ЧАС и при алкилировании в водно-щелочной среде. С этой целью нами изучено взаимодействие бромистых солей триметилфенацил- (I) и -ацетиламмония (II) с хлористым бензилом и 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии водной щелочи. Следовало ожидать, что и в этом случае вслед за алкилированием ЧАС последует β -отщепление. И действительно, в результате нагревания в течение 1 ч на кипящей водяной бане смеси эквимольных количеств ЧАС и алкилгалогенида с двойным мольным количеством 40% водного раствора едкого кали были получены продукты алкилирования-расщепления. Реакция представляется схемой

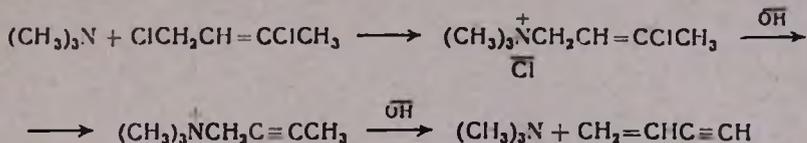


I. X=C₆H₅, II. X=CH₃; R=C₆H₅, CH=CClCH₃.

Как халкон, так и бензальацетон обладают *цис* конфигурацией, о чем свидетельствуют константы взаимодействия винильных протонов в ПМР спектре (8,1 и 8,0 Гц, соответственно).

Наряду с основными продуктами реакции получают и продукты гидролиза алкилгалогенидов—бензиловый и 3-хлоркротиловый спирт, соответственно.

При взаимодействии соли I с 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии 40% водного раствора едкого кали наблюдается также выделение винилацетилен. Образование последнего представляется схемой [9]



Показано, что реакцию алкилирования можно проводить и в разбавленном водном растворе едкого кали (0,6 *n*), насыщенном хлористым калием. В этих условиях выделения винилацетилен не наблюдается.

Во всех опытах ~50% исходной соли возвращается обратно.

На примере взаимодействия соли I с хлористым бензилом показано, что при замене водного раствора щелочи порошкообразным едким кали заметных изменений в результатах не наблюдается*.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20, ПМР—на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. ТСХ осуществлена на пластинках силуфол UV-254 в системе растворителей *n*-бутанол—этанол—уксусная кислота—вода, 10:7:3:2 (проявление парами йода).

Общее описание алкилирования-расщепления четвертичных аммониевых солей алкилгалогенидами в водно-щелочной среде. В реакционную колбу, соединенную с системой поглотителей с титрованным количеством соляной кислоты, помещаются эквимольные количества ЧАС и алкилгалогенида. При перемешивании и нагревании на кипящей водяной бане в течение 15—20 мин к реакционной смеси добавляется двойное мольное количество 40% водного раствора едкого кали. Нагревание и перемешивание продолжается еще 40—45 мин, реакционная смесь охлаждается и экстрагируется эфиром, эфирная вытяжка сушится и эфир отгоняется. Перегонкой остатка выделяются продукты реакции. Обратным титрованием содержимого поглотителей определяется количество летучих аминов. В водном слое реакционного остатка титрованием определяется количество образовавшегося ионного галоида. Нейтрализацией водного слоя, выпариванием досуха и экстрагированием абсолютным спиртом выделяется непрореагировавшая часть исходной соли.

* Приносим благодарность Г. А. Папояну за обсуждение данных спектров ПМР.

а. *Взаимодействие бромистого триметилфенацетиламмония (I) с хлористым бензилом.* Из 7,74 г (0,03 моля) соли I, 3,8 г (0,03 моля) хлористого бензила и 0,06 моля 40% водного раствора NaOH получено 2,5 г (40%) бензилиденацетофенона; т. кип. 185—187°/2 мм, т. пл. 62° [7] R, 0,58 (система бензол:эфир, 5:1). ИК спектр, ν , см⁻¹: 730, 770, 1585, 1600, 3070 (фенильная группа, сопряженная с винильной), 1661 (карбонильная группа). ПМР спектр, δ , м. д., $\text{PhCH}=\text{CHCOPh}$
2 Б А I
6,38(A), 6,89(B), 6,67(1), 6,98(2), 8,1 (CH=CH). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 185—186°. Найдено %: N 14,65, C₂₁H₁₆N₄O₄. Вычислено % N 14,43,

Выделено также: 0,56 г (8,7%) димера халконата, т. пл. 225—226° [7]; 0,38 г (10%) хлористого бензила, т. кип. 65—66°/12 мм, n_D^{20} 1,5390 [8]; 0,65 г (20%) бензилового спирта, т. кип. 78—79°/6 мм, n_D^{20} 1,5395 [8]

В водном слое установлено образование 0,021 г ат ионного галогенида в поглотителях найдено 0,011 моля триметиламина. Из водного слоя обратно получено 4,2 г (53%) соли I, R, 0,52, т. пл. 190—192°, смешанная проба с исходной солью плавится при 190—191°.

б. Опыт проведен аналогично предыдущему с той разницей, что взято 2-кратное мольное количество хлористого бензила, а общая продолжительность реакции 2 ч. Реагенты взяты в следующих количествах: 7,74 г (0,03 моля) соли I, 7,6 г (0,06 моля) хлористого бензила и 0,06 моля 40% водного раствора едкого кали.

Получено: 2,7 г (43,3%) халкона, 0,85 г (16%) димера халкона, 0,51 г (6,8%) хлористого бензила, 2,1 г (33%) бензилового спирта, 0,01 моля триметиламина. Образовалось 0,054 г ат ионного галогенида. Обратно получено 4,0 г (52,3%) исходной соли I.

Взаимодействие соли I с хлористым бензилом в присутствии порошкообразного едкого кали. Смесь 7,74 г (0,03 моля) соли I, 3,8 г (0,03 моля) хлористого бензила и 3,4 г (0,06 моля) хорошо измельченного едкого кали нагревалась при 60° 1 ч. Реакционная колба была соединена с системой поглотителей с титрованной соляной кислотой. К реакционной смеси добавили воду, экстрагировали четыреххлористым углеродом и сушили над CaCl₂. После отгонки растворителя и перегонки остатка получено: 3,2 г (50%), халкона, 0,6 г (16%): хлористого бензила, 0,7 г (22%) бензилового спирта и 0,18 г (3,3%) дибензилового эфира. В поглотителях найдено 0,0135 моля триметиламина. В водном слое установлено образование 0,022 г ат ионного галогенида. Из водного слоя обратно получено 3,3 г (42,6%) исходной соли с M титр. 254.

Взаимодействие соли I с хлористым бензилом в присутствии насыщенного хлористым калием водного раствора едкого кали. Опыт проведен по общему описанию с той разницей, что вместо 40% водного раствора едкого кали взято 92 мл 0,6 M водного раствора едкого кали, содержащего 0,199 моля хлористого калия.

Из 7,1 г (0,0275 моля) соли I, 3,5 г (0,0275 моля) хлористого бензила и 0,055 моля едкого кали после охлаждения реакционной смеси, экстрагирования четыреххлористым углеродом, высушивания и перегонки получено: 3,3 г (53%) халкона, 0,52 г (13%) хлористого бензила, 0,45 г (13%) бензильного спирта. В поглотителях найдено 0,0133 моля амина. В водном слое установлено образование 0,019 г-ат ионного галогенида. Из водного слоя обратно получено 3 г (42,2%) исходной соли I, M титр. 252.

Взаимодействие соли I с 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ). Опыт проведен по общему описанию с той разницей, что после поглотителей с соляной кислотой был помещен поглотитель с раствором Илосвая, с которым выделяющийся в ходе реакции (побочной) винилацетилен дал желтый осадок.

Из 12,9 г (0,05 моля) соли I, 7,5 г (0,06 моля) ДХБ и 0,1 моля 40% водного раствора едкого кали получено 2,4 г (24%) 3-хлоркротилиден-ацетофенона с т. кип. 135–140°/2 мм. Найдено %: С 69,73; Н 5,33. $C_{12}H_{11}OCl$. Вычислено %: С 70,1; Н 5,82. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 64–67°. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1510, 1600, 1670, 1685, 3075. Получено также 0,54 г (8,5%) 3-хлоркротилового спирта с т. кип. 80–82°/25 мм, n_D^{20} 1,4700; и 1 г (10%) ди-3-хлоркротилового эфира с т. кип. 72–75°/12 мм, n_D^{20} 1,4835. Наблюдалось смолообразование. В водном слое установлено образование 0,055 г-ат ионного галогенида, в поглотителях—0,015 моля амина. Из водного слоя обратно получено 8 г (62%) исходной соли I, M титр. 255.

Взаимодействие соли I с 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии 0,63 н водного раствора едкого кали, насыщенного хлористым калием. Опыт проведен аналогично описанию для хлористого бензила. Реагенты взяты в следующих количествах I—8,77 г (0,034 моля), ДХБ—4,25 г (0,034 моля) и 107 мл 0,63 н раствора едкого кали, содержащего 0,214 моля хлористого калия. Продолжительность опыта 40 мин. Имело место смолообразование. Выделения винилацетилена не наблюдалось.

Получено 1,85 г (27%) 3-хлоркротилиденацетофенона, 0,4 г (10%) 3-хлоркротилового спирта и 0,7 г (12%) ди-3-хлоркротилового эфира. В водном слое обнаружено образование 0,027 г-ат ионного галогенида, в поглотителях—0,005 моля амина. Из водного слоя обратно получено 6,3 г соли, M титр. 250. По ТСХ 2 точки с R_f 0,52 (исходной соли I) и 0,46.

Взаимодействие бромистого триметилацетониламмония (II) с хлористым бензилом. Опыт проведен по общему описанию. Из 5,88 г (0,03 моля) соли II, 3,79 г (0,03 моля) хлористого бензила и 0,06 моля 40% водного раствора едкого кали получено 1,18 г (27%) бензилиденацетона с т. кип. 126–130°/9 мм [7]. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 760, 1575, 1595, 3070 (фенильная группа, сопряженная с винильной), 1675 (карбонильная группа). ПМР спектр, δ , м. д. $PhCH=CHCOMe$: 2,95 (CH_3), 6,78 ($=CHC=O$), 7,15 (C_6H_5), 8,0 ($CH=CH$). 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 205–207°. Найдено %: N 17,54. $C_{16}H_{14}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,18.

Получено также 0,43 г (11%) хлористого бензила и 0,75 г (23%) бензилового спирта.

Из водного слоя обратно получено 2,9 г (50%) исходной соли II, R_f 0,58, т. пл. 89—91°, т. пл. см. пр. 90—91°. В водном слое обнаружено образование 0,013 г-ат ионного галогена, в поглотителях—0,007 моля амина.

Взаимодействие соли II с 1,3-дихлор-2-бутеном. Опыт проведен по общему описанию. Из 5,88 г (0,03 моля) соли II 3,75 г (0,03 моля) ДХБ и 0,06 моля 40% водного раствора едкого кали получено 0,71 г (16,7%) 3-хлоркروتилденацетона с т. кип. 112—115°/2 мм. Найдено %: С 57,76; Н 6,01. C_7H_9OCl . Вычислено %: С 58,13; Н 6,23. 2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 46—47°. Найдено %: N 17,54. $C_{13}H_{13}N_4O_4Cl$. Вычислено %: N 17,26.

В водном слое обнаружено образование 0,02 г-ат ионного галогена, в поглотителях—0,0054 моля амина. Из водного слоя обратно получено 2,6 г (33,3%) соли II, R_f 0,58, т. пл. 90—92°, т. пл. см. пр. 89—91°.

ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԸ ԱԼԿԻԼՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

XI. ՋՐԱ-ՉԻՄԵՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԱԿԻԼՈՒՄԸ ԱԿՎԻԶԱԼՈՊԵՆԻԿՆԵՐՈՎ

Գ. Հ. ԳՅՈՎԱԶՅԱՆ, Գ. Ն. ԹՈՐՈՍՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ջրա-չիմնային միջավայրում իրականացվել է տրիմեթիլֆենացիլ- և ացետոնիլամոնիում բրոմիդների ալկիլումը բենզիլքլորիդով և 1,3-դիքլոր-2-բուտենով: Ռեակցիան ուղեկցվում է հետագա β -ճեղքմամբ, բերելով α -չհագեցած կետոնների առաջացման:

Ցույց է տրվել, որ ռեակցիան կարելի է իրականացնել ինչպես կծու կալիումի նոսր (0,6 Ն) ջրային լուծույթում, որը հագեցված է կալիումի քլորիդով, այնպես էլ փոշի կծու կալիումով:

AMMONIUM SALTS IN ALKYLATION REACTIONS

XI. ALKYLATION OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS WITH ALKYL HALIDES IN AQUEOUS-ALKALINE SOLUTIONS

G. G. GUEOKCHIAN, G. O. TOROSSIAN and A. T. BABAYAN

The alkylation of trimethylphenacylammonium and acetonylammonium bromides with benzyl chloride and 1,3-dichloro-2-butene in an aqueous-alkaline solution has been realized. The alkylated salts undergo subsequent β -cleavage forming α -unsaturated ketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Иино Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
2. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм.ССР, 81, 8 (1955).
3. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
4. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм.ССР, 28, 67 (1959).
5. С. Л. Парпеян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
6. А. Т. Бабаян, Г. О. Торосян, Г. Г. Геокчян, ДАН Арм.ССР, 3, 179 (1980).
7. Словарь орг. соед., т. I, ИЛ. М., 1949, стр. 242, 415.
8. Справочник химика, т. II, Изд. «Химия», 1971, стр. 480, 482.
9. А. Т. Бабаян, Н. Г. Виртачян, Изв. АН Арм.ССР, физ.-мат., ест. и тех. науки, 6, 39 (1952).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЛЕНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДОВ
 С АМИНАМИ. НОВЫЙ СИНТЕЗ ЕНИНОВЫХ ДИАМИНОВ

А. П. ХРИМЯН, А. В. КАРАПЕТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

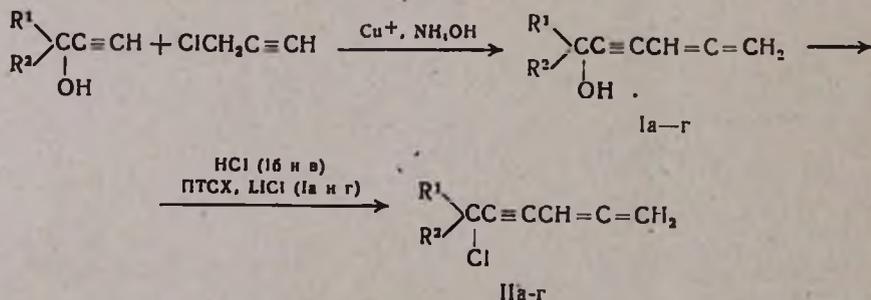
Поступило 12 V 1980

Синтезированы различные алленилацетиленовые хлориды из соответствующих спиртов. Показано, что взаимодействие первичных, вторичных и третичных алленилацетиленовых хлоридов с диметиламином и пиперидином приводит к ениновым диаминам. В случае третичных хлоридов предполагается, что реакция протекает с промежуточным образованием винилбутатриеновых аминов, которые, в зависимости от применяемого амина и условий реакции, подвергаются либо нуклеофильному присоединению либо прототропной изомеризации.

Библ. ссылки 3.

С целью разработки метода синтеза ениновых диаминов—потенциально физиологически активных соединений [1], в настоящей работе нами изучено взаимодействие алленилацетиленовых хлоридов II со вторичными аминами.

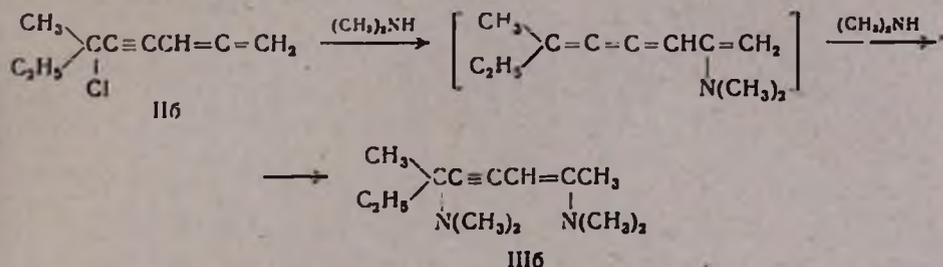
Синтез хлоридов II осуществлен из соответствующих карбинолов I, полученных, в свою очередь, конденсацией ацетиленовых спиртов с хлористым пропаргилом [2].



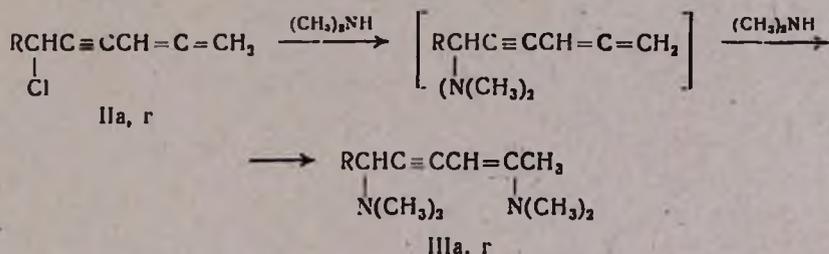
а. $R^1=R^2=H$; б. $R^1=CH_3$, $R^2=C_2H_5$; в. $R^1, R^2=(CH_2)_3$; г. $R^1=C_3H_7$, $R^2=H$

Показано, что взаимодействие третичного хлорида IIб с диметиламином при -10° и соотношении реагентов 1 : 4 приводит к ениновому

диамину IIIб. Методом ИК спектроскопии зафиксирован промежуточный винилбутатриеновый амин (полоса 2050 см^{-1}). По аналогии с винилацетиленовыми хлоридами [3] можно предположить, что на первой стадии происходит замещение с 1,5-перегруппировкой, с последующим присоединением второй молекулы амина к винилбутатриеновому интермедиату.



Первичный и вторичный алленилацетиленовые хлориды IIа и г в тех же условиях не образуют винилбутатриенового интермедиата, хотя и в конечном итоге приводят к виниловым диаминам III а и г. Здесь, по-видимому, имеет место замещение без переноса реакционного центра с последующим присоединением амина по алленовой группировке.



Интересный путь стабилизации промежуточного неустойчивого винилбутатриенового амина (полоса 2050 см^{-1} в ИК спектре сырой смеси) зафиксирован при реакции 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ина с диэтиламином.

Показано, что осуществление процесса при -10° и соотношении реагентов 1:2 приводит с 40% выходом к 1,5-диметил-1,5-гексадиен-3-инилдиэтиламину IV—продукту катализируемой диэтиламином протропной изомеризации промежуточного винилбутатриенового амина. При увеличении мольной доли диэтиламина (соотношение хлорид:амин=1:4) наряду с указанной реакцией удается наблюдать ранее описанный нами вариант превращения интермедиата—нуклеофильное присоединение второй молекулы амина с образованием Va. Однако в отличие от аналогичных реакций с диметиламином и пиперидином [1] нам не удалось найти условий, позволяющих выделить Va в чистом виде.

1) $(\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2)$, 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,9 т (3H, $J=7$ Гц), 1,55 м (4H). 3,12 с (1H), 4,4 т (1H, $J=6$ Гц), 4,9—5,5 м (3H).

6-Хлор-1,2-нонадиен-4-ин (IIг). 6,3 г (0,033 моля) *n*-толуолсульфохлорида растворяют в 20 мл ДМФА, содержащего 2,3 г (0,03 моля) сухого пиридина. К полученной смеси в токе азота при 25—28° добавляют раствор 4 г (0,03 моля) Iг в 5 мл ДМФА. Смесь перемешивают 4 ч при 25°, затем прибавляют 5 г безводного LiCl и перемешивают 2 ч при 40—50° в атмосфере азота. Далее к смеси прибавляют 40 мл воды и экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают водой, разб. HCl, водой и высушивают над CaCl_2 . После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделено 2,8 г (60,9%) Iг, т. кип. 58—60°/1 мм, n_D^{20} 1,5130. Чистота 93% по ГЖХ. Найдено %: С 70,47; Н 7,27. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$. Вычислено %: С 69,9; Н 7,11. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1950, 850 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$), 2240 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,9 т; (3H, $J=7$ Гц), 1,2—2 м (4H), 4,6 м (1H), 4,9—5,5 м (3H).

6-Хлор-1,2-гексадиен-4-ин (IIа). Получают аналогично предыдущему из 0,61 моля Ia действием 0,11 моля *n*-толуолсульфохлорида в 40 мл ДМФА, содержащего 0,1 моля пиридина, с последующей обработкой смеси 12 г сухого LiCl. Выход 63%, т. кип. 44—45°/2 мм, n_D^{20} 1,5480. Чистота 95% по ГЖХ. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1950, 850 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$), 2250 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 4,25 м (2H), 4,9—5,5 м (3H).

6-Хлор-6-метил-1,2-октадиен-4-ин (IIб). 4,5 г (0,033 моля) карбинола Ib насыщают хлористым водородом (1,2 г) при 0 + —5°. Обработавшуюся воду отделяют, верхний слой промывают водой, высушивают над CaCl_2 , перегоняют. Получают 4,1 г (82%) IIб, т. кип. 40—41°/1 мм, n_D^{20} 1,5148. Чистота 95% по ГЖХ. Найдено %: С 70,20; Н 6,78; Cl 22,71. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$. Вычислено %: С 69,90; Н 7,12; Cl 22,97. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1940, 850 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$), 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,09 т (3H, $J=7$ Гц), 1,78 с (3H), 1,9 кв (2H, $J=7$ Гц), 4,9—5,5 м (3H).

5-(1-Хлорциклогексил)-1,2-пентадиен-4-ин (IIв). Из 4 г (0,037 моля) карбинола Iv и 1,27 г (0,037 моля) HCl аналогично предыдущему получают 3,4 г (51%) IIв, т. кип. 80—82°/1 мм, n_D^{20} 1,5420. Чистота 96% по ГЖХ. Найдено %: С 73,28; Н 7,19; Cl 19,85. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}$. Вычислено %: С 73,12; Н 7,20; Cl 19,66. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1950, 855 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$), 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,3—1,8 м (6H), 1,8—2,2 м (4H), 4,9—5,5 м (3H, м).

N,N,N',N'-Тетраметил-6-метил-2-октен-4-ин-2,6-диамин (IIIб). К раствору 1,5 г (0,01 моля) хлорида Ib и 7 мл абс. эфира прибавляют при —10° 1,8 г (0,04 моля) диметиламина (DMA). Смесь выдерживают при 0° 1 сутки и еще 1 сутки при 20°. Затем ампулу вскрывают, содержимое фильтруют, осадок промывают абс. эфиром, эфирный слой добавляют к фильтрату. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 1,1 г (55,5%) IIIб, т. кип. 98°/1 мм.

d_D^{20} 1,5341. Найдено %: С 74,65; Н 11,54; N 13,78. $C_{13}H_{21}N_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 11,73; N 13,26. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (CH=C), 2190 (C≡C). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,87 т (\underline{CH}_2-CH_2 , $J=7$ Гц), 1,2 с (\underline{CH}_3C), 1,6 кв (\underline{CH}_2CH_2 , $J=7$ Гц), 1,98 с ($\underline{CH}_2C=$), 2,15 с [$\underline{CN}(\underline{CH}_3)_2$], 2,70 с [$=CN(\underline{CH}_3)_2$], 4,07 с (1H).

N,N,N',N'-Тетраметил-4-гексен-2-ин-1,5-диамин (IIIa). Из 1,68 г (0,015 моля) хлорида IIa и 2,7 г (0,06 моля) ДМА в 6 мл абс. эфира аналогично предыдущему получают 1,5 г (60%) IIIa, т. кип. 107°/3 мм, d_D^{20} 1,5390. Найдено %: С 72,79; Н 10,84; N 17,75. $C_{10}H_{21}N_2$. Вычислено %: С 72,29; Н 10,84; N 16,86. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 3060 (CH=C), 2200 (C≡C). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,97 с (3H), 2,14 с (6H), 2,70 с (6H), 3,23 (2H, $J=2$ Гц), 4,03 т (1H, $J=2$ Гц).

N,N,N',N'-Тетраметил-2-нонен-4-ин-2,6-диамин (IIIg). Из 1 г (0,0064 моля) хлорида IIg и 1,1 г (0,0256 моля) ДМА в 5 мл абс. эфира аналогично предыдущему выделено 0,2 г (17%) IIIg (основная масса при перегонке осмолилась), т. кип. 58–60°/1 мм, d_D^{20} 1,5270. Найдено %: С 74,45; Н 11,27; N 13,05. $C_{13}H_{21}N_2$. Вычислено %: С 75,00; Н 11,54; N 13,45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610, 3050 (CH=C), 2200 (C≡C). ПМР спектр, δ , м. д.: 0,9 м (3H), 1,5 м (4H), 2,03 с (3H), 2,15 с (6H), 2,75 с (6H), 3,2 м (1H), 4,1 д (1H, $J=2$ Гц).

Взаимодействие 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ина с диэтил-амином (ДЭА). а) Смесь 4,5 г (0,03 моля) хлорида, 10 мл абс. эфира и 4,45 г (0,06 моля) ДЭА заправляют в ампулу при -10° и выдерживают при этой температуре 1 сутки. Затем ампулу вскрывают, содержимое отфильтровывают, осадок промывают абс. эфиром и после удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 2,2 г (40%) 1,5-диметил-1,5-гексадиен-3-инилдиэтиламина (IV), т. кип. 115°/1 мм, d_D^{20} 1,5650. Найдено %: С 81,06; Н 11,04; N 8,08. $C_{12}H_{20}N$. Вычислено %: С 81,35; Н 10,73; N 7,90. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 870, 3100 ($\underline{CH}_2=C$), 1610, 3060 (CH=C), 2170 (C≡C). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,04 т (\underline{CH}_2-CH_2 , 6H, $J=7$ Гц), 1,79 м ($\underline{CH}_2=C(\underline{CH}_3)$), 2,0 с ($\underline{CH}_3C=$), 3,12 кв (\underline{CH}_2CH_2 , 4H, $J=7$ Гц), 4,1 с (CH=), 4,87 м ($\underline{CH}_2=$).

б) Из 3 г (0,021 моля) хлорида и 6 г (0,084 моля) ДЭА в 10 мл абс. эфира аналогично предыдущему выделяют 2,5 г смеси IV и *N,N,N',N'*-тетраэтил-6-метил-2-гептен-4-ин-2,6-диамина Va (в соотношении 1:1 по ПМР), т. кип. 113–122°/1 мм. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 870, 1600, 3100 ($\underline{CH}_2=C$), 1610, 3060 (CH=C), 2170 (C≡C). ПМР спектр наряду с сигналами соединения IV содержит также сигналы V: 1,02 т (\underline{CH}_2CH_2NC , $J=7$ Гц), 1,10 т ($\underline{CH}_2CH_2NC=$, 6H, $J=7$ Гц), 1,32 с [$\underline{CH}_2)_2C$], 2,07 с ($\underline{CH}_2C=$), 2,62 кв (\underline{CH}_2CH_2NC , $J=7$ Гц), 3,19 кв ($\underline{CH}_2CH_2NC=$, $J=7$ Гц), 4,05 с (CH=C).

6-Метил-2-гептен-4-ин-2,6-дипиперидин (V6). К смеси 3 г (0,021 моля) 6-хлор-6-метил-1,2-гептадиен-4-ина и 10 мл абс. эфира добавляют 7,1 г (0,084 моля) пиперидина при -8° . Через день смесь отфильтровывают, соль промывают абсолютным эфиром и эфирный слой добавляют к фильтрату. После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме выделяют 5 г (87%) V6, т. кип. $130^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,5520. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1600 (CH=C), 2200 (C≡C). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,30 с (6H), 1,55 м (12H), 1,97 с (3H), 2,52 м (4H), 2,95 м (4H), 4,3 с (1H).

ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXII. ԱԼԵՆԻԼԱԿԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ: ԵՆԻՆԱՅԻՆ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ՍԻՆԹԵԶ

Ա. Պ. ԽՐԻՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Համապատասխան սպիրտներից սինթեզված են տարբեր ալենիլացետիլենային քլորիդներ: Յուրյ է տրված, որ առաջնային, երկրորդային, երրորդային ալենիլացետիլենային քլորիդների և դիմեթիլամինի ու պիպերիդինի փոխազդեցությունից առաջանում են ենինային դիամիններ: Ենթադրվում է, որ երրորդային քլորիդների դեպքում ռեակցիան ընթանում է միջանկյալ վինիլըռուտատրիենային ամինների առաջացմամբ, որոնք կախված ռեակցիայի պայմաններից և օգտագործվող ամինից ենթարկվում են կամ նուկլեոֆիլ միացման, կամ պրոտոտրոպ իզոմերման:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXII. INTERACTION BETWEEN ALLENYLACETYLENIC CHLORIDES AND AMINES. A NEW SYNTHESIS OF ENYNIC DIAMINES

A. P. KHRIMIAN, A. V. KARAPETIAN and Sh. O. BADANIAN

Various allenylacetylenic chlorides have been obtained from correspondent alcohols. It has been shown that the reaction of primary, secondary, and tertiary chlorides with dimethylamine and piperidine leads to the formation of enynic diamines. Apparently in the case of tertiary chlorides, vinylbutatrienic amines are formed as intermediates, which further undergo either nucleophilic addition or prototropic isomerization, depending upon the nature of the amine and the reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Химия диацетиленов, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 345.
2. L. Bradsm, Preparative acetylenic chemistry, Elsevier publishing, company, Amsterdam, 1971, 54.
3. С. А. Вартамян, Ш. О. Баданян, А. В. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 547 (1963).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛІ. ЦИКЛИЗАЦИЯ СОЛЕЙ ДИАЛКИЛАЛЛИЛ (ПРОПАРГИЛ) (3,4-ДИХЛОР-
 2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ)АММОНИЯ И ДИМЕТИЛМЕТАЛЛИЛ-
 (3,4-ДИХЛОР-2,4-ПЕНТАДИЕНИЛ)АММОНИЯ

Э. О. ЧУХАДЖЯН, Эл. О. ЧУХАДЖЯН, Л. А. МАНАСЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

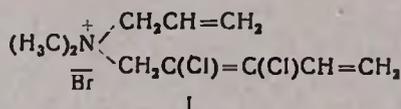
Поступило 10 IV 1980

Внутримолекулярной термической циклизацией солей диалкилаллил(пропаргил)-
 (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония и диметилметаллил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)-
 аммония получены 2,2-диалкил-4,5-дихлортетрагидро- и -дигидроизониндолиннвые со-
 ли. Водно-щелочным расщеплением бромистого 2,2-диметил-4,5-дихлор-3а,6-дигидровзо-
 индолинния получен N,N-диметил-3,4-дихлор-2-метилбензиламин.

Табл. 1, библи. ссылок 1.

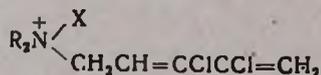
Ранее было показано, что бромистые соли диэтилаллил(пропаргил)-
 (2,3-дихлор-2,4-пентадиенил) аммония подвергаются циклизации-дегидро-
 хлорированию как в присутствии щелочи, так и в ее отсутствие при
 длительном нагревании в водном растворе [1].

В продолжение этих исследований выяснено, что бромистый диме-
 тилаллил (2,3-дихлор-2,4-пентадиенил) аммоний (I),



в отличие от диэтильного аналога, не циклизуется ни в присутствии вод-
 ной щелочи, ни в ее отсутствие.

Настоящая работа посвящена изучению циклизации солей диал-
 килаллил(пропаргил) (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)- (II-V) и диметил-
 металлил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) аммония (VI).

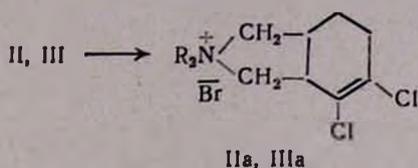


II. R₂=(CH₃)₂, X=CH₂CH=CH₂; III. R₂=(C₂H₅)₂, X=CH₂CH=CH₂;

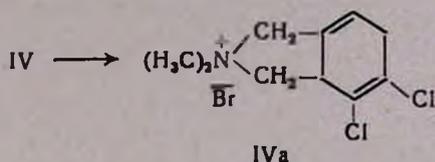
IV. R₂=(CH₃)₂, X=CH₂C≡CH; V. R₂=(C₂H₅)₂, X=CH₂C≡CH;

VI. R₂=(CH₃)₂, X=CH₂C(CH₃)=CH₂

Выявлено, что диметил- (II) и диэтилаллил (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)аммониевые соли (III) циклизируются при 50—55-часовом нагревании в диметилформамидном (140°) и водном (90°) растворах в отсутствие щелочи с 95 и 90% выходами, соответственно.

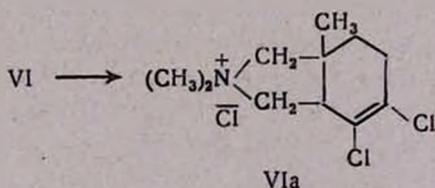


Бромистый диметилпропаргил (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) аммоний (IV), в отличие от аллильного аналога, циклизуется только в диметилформамидном растворе. Выход 90%.



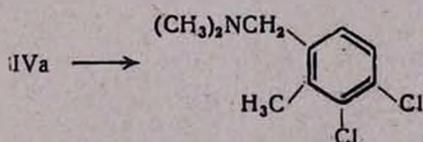
При длительном нагревании в водном растворе исходная соль возвращается в неизменном виде. Бромистый диэтилпропаргил (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) аммоний (V) не циклизуется даже при нагревании в диметилформамидном растворе.

Для циклизации хлористой соли диметилметаллил (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) аммония (VI) требуется длительное нагревание. После 70—75-часового нагревания в водном растворе циклический продукт получается лишь с 40—45% выходом.

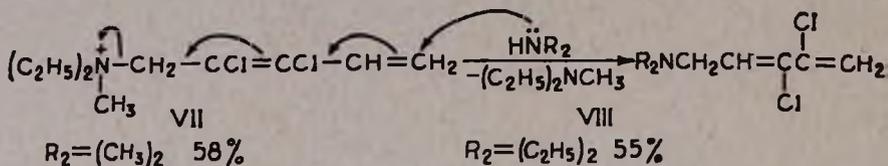


Остальная часть исходной соли возвращается в неизменном виде. Следует отметить, что соли II—VI, в отличие от солей диэтилпропаргил (аллил) (2,3-дихлор-2,4-пентадиенил) аммония [1], в присутствии водной щелочи подвергаются расщеплению, однако продукты расщепления нам не удалось идентифицировать.

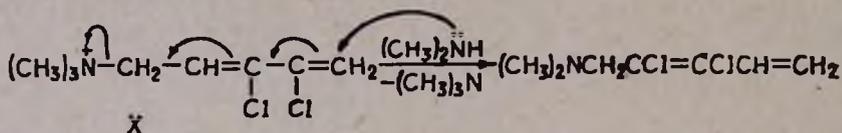
Водно-щелочное расщепление продукта циклизации соли IV—2,2-диметил-4,5-дихлор-3а,6-дигидроизоиндолина (IVa), протекает очень гладко с образованием хроматографически чистого N,N-диметил-3,4-дихлор-2-метилбензиламина с 82% выходом.



Исходные диметил(диэтил) (3,4-дихлор-2,4-пентадиенил) амины (VII, VIII) получены взаимодействием бромистой соли диэтилметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония (IX) с эквимолярным количеством вторичных аминов.



При взаимодействии бромистой соли триметил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония (X) с эквимолярным количеством диметиламина получен диметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)амин с 57% выходом.



Испытуемые соли получены взаимодействием соответствующих аминов с непредельными галогенидами в среде эфира и ацетонитрила. Амины, соли и продукты их циклизации описываются впервые.

Экспериментальная часть

ИК спектры солей и аминов сняты на спектрофотометре UR-20, образцы готовились в виде прессованных пластинок или в вазелиновом масле. Индивидуальность аминов доказана с помощью ГЖХ на хроматографе «Хром-31» (колонка—аписзон 5%, твин—10% на целите, скорость гелия 60—80 мл/мин, $l=1,2$ м, $d=6$ мм). Индивидуальность циклических продуктов доказана с помощью ТСХ на силуфоле UV-254. В качестве растворителя применялась смесь бутанол-этанол-уксусная кислота-вода, 10:5:1:3.

Диметил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)амин. К раствору 27 г (0,09 моля) бромистого диэтилметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония (IX) в 30 мл воды прибавляют 15 мл 33% водного раствора диметиламина. Через 2 ч экстрагированием выделяют аминный продукт. Эфирный экстракт высушивают над MgSO_4 . После отгонки эфира остаток подвергают вакуумной перегонке. Получено 9,3 г (58%) диметил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)амин с т. кип. 49—50°/2—3 мм, d_4^{20} 1,112, n_D^{20} 1,5050. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 46,70; Н 6,03; N 7,84; Cl 39,21. $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}$. Вычислено %: С 46,67; Н 6,11; N 7,78; Cl 39,44. По данным ИК спектра, соединение содержит концевую винильную группу (900, 3050 см^{-1}) и сопряженную двойную связь (1540, 1590, 1600 см^{-1}). Пикрат плавится при 88—91°. Найдено %: С 38,25; Н 3,63; N 13,26; Cl 17,57. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_7$. Вычислено %: С 38,14; Н 3,42; N 13,69; Cl 17,36.

Диэтил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)амин. Опыт аналогичен предыдущему. Взаимодействием 25 г (0,082 моля) бромистого диэтилметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония в 34 мл воды с 6 г (0,082 моля) диэтил-аминя получено 9,5 г (55%) хроматографически чистого диэтил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)амин с т. кип. $63-65^{\circ}/2-3$ мм. d_4^{20} 1,0739, n_D^{20} 1,5030. Найдено %: С 52,13; Н 7,20; N 6,51; Cl 34,26. $C_9H_{15}Cl_2N$. Вычислено %: С 51,92; Н 7,21; N 6,73; Cl 34,10. По данным ИК спектра, соединение содержит сопряженную двойную связь (890, 1595, 1600, 1630 cm^{-1}) и концевую винильную группу (930, 965, 980, 3120 cm^{-1}). Пикрат плавится при $76-77^{\circ}$. Найдено %: С 41,71; Н 4,20; N 13,16; Cl 16,21. $C_{15}H_{18}Cl_2N_4O_7$. Вычислено %: С 41,18; Н 4,11; N 12,81; Cl 16,24.

Диметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)амин. Опыт аналогичен предыдущему. Взаимодействием 18,2 г (0,066 моля) бромистого триметил(3,4-дихлор-2,4-пентадиенил)аммония в 18 мл воды с 9 мл 33% (0,066 моля) водного раствора диметиламина получено 6,9 г (57%) диметил(2,3-дихлор-2,4-пентадиенил)амин с т. кип. $45-46^{\circ}/2-3$ мм, d_4^{20} 1,117, n_D^{20} 1,5125. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 46,97; Н 6,45; N 7,65; Cl 40,39. $C_7H_{11}Cl_2N$. Вычислено %: С 46,67; Н 6,11; N 7,78; Cl 39,44. По данным ИК спектра, соединение содержит сопряженную двойную связь (1580, 1620 cm^{-1}), концевую винильную группу (820, 850, 890, 950, 980, 1840, 3030, 3110 cm^{-1}). Пикрат плавится при $109-110^{\circ}$. Найдено %: С 38,23; Н 3,33; N 13,83; Cl 17,58. $C_{13}H_{14}Cl_2N_4O_7$. Вычислено %: С 38,14; Н 3,42; N 13,69; Cl 17,36.

Общая методика циклизации солей II-IV и VI в соли IIa-IVa и VIa. а) в водном растворе. Водный раствор испытуемых солей II, III, VI нагревают при $90-92^{\circ}$ 55 ч. В случае соли VI продолжительность нагревания увеличивается до 75 ч. Под низким давлением отгоняют воду до суха. Продукты циклизации перекристаллизуют из абс. этанола. Бромистый 2,2-диметил-4,5-дихлортетрагидроизоиндолиний очень плохо растворяется в этаноле, поэтому его перекристаллизуют из воды. R_f IIa 0,57; R_f IIIa 0,56; R_f VIa 0,6.

б) в диметилформамидном растворе. Диметилформамидный раствор испытуемых солей (II-IV и VI) нагревают при 140° 50-55 ч, затем под низким давлением отгоняют растворитель. R_f IVa 0,6.

Водно-щелочное расщепление бромистого 2,2-диметил-4,5-дихлор-3а,6-дигидроизоиндолиния (IVa). К раствору 2 г (0,0067 моля) бромистого 2,2-диметил-4,5-дихлор-3а,6-дигидроизоиндолиния в 3 мл воды прибавляют 3-кратное мольное количество 25% водного раствора едкого кали. Расщепление проводят с отгонкой. Температуру реакционной смеси поддерживают от 115 до 130° . Продолжительность расщепления 1 ч. Реакционную смесь и дистиллят экстрагируют эфиром, эфирные вытяжки промывают соляной кислотой. Подщелочением солянокислого раствора получают 1,2 г (82%) N,N-диметил-3,4-дихлор-2-метилбензиламина с т. кип. $135^{\circ}/2$ мм, d_4^{20} 1,1769, n_D^{20} 1,5440. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 55,20; Н 5,90; N 6,61; Cl 33,03. $C_{10}H_{13}Cl_2N$.

Таблица

Циклизация солей II—IV и VI в соли IIa—IVa и VIa

Исходная соль (т. пл., °C)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		ИК спектр, см^{-1} (УФ спектр, $\mu\text{м}$)	Продукт циклизации (т. пл., °C)	Выход, %	Найдено, %		ИК спектр, см^{-1}
	Hal	N		Hal	N				Hal	N	
Бромистый диметилаллил- (3,4-дихлор-2,4-пентади- енил)аммоний II	26,22	4,62	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BrCl}_2\text{N}$	26,58	4,65	930, 960, 990, 1580, 1600, 1635, 3090 (238)	Бромистый 2,2-диметил- 4,5-дихлор-1a,3a,6,7-тет- рагидронзондоллиний (269—270) IIa	95	26,78	4,57	1635
Бромистый диэтилаллил- (3,4-дихлор-2,4-пентади- енил)аммоний (154—155) III	24,75	4,56	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BrCl}_2\text{N}$	24,31	4,25	970, 1610, 1615, 3120 (232)	Бромистый 2,2-диэтил- 4,5-дихлор-1a,3a,6,7-тет- рагидронзондоллиний (182—183) IIIa	95	24,05	4,18	1630
Бромистый диметилпропар- гил(3,4-дихлор-2,4-пента- диенил)аммоний (219—220) IV	26,85	4,67	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrCl}_2\text{N}$	26,85	4,68	1590, 1600, 2130, 3090 (250)	Бромистый 2,2-диметил- 4,5-дихлор-3a,6-дигидро- изондоллиний (215—216) IVa	90	26,20	4,65	1650
Хлористый диметилметал- лил(3,4-дихлор-2,4-пента- диенил)аммоний VI	13,13	5,07	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{N}$	13,12	5,17	890, 1590, 1640, 3010, 3080 (233)	Хлористый 1a,2,2-триме- тил-4,5-дихлор-1a,3a,6,7- тетрагидронзондоллиний (256—257) VIa	60	13,30	5,01	1640

* Гигроскопична.

В Вычислено %: С 55,02; Н 6,00; N 6,42; Cl 32,56. По данным ИК спектра, соединение содержит ароматическое (1580, 1590, 3070 cm^{-1}) и 1,2,3,4-тетразамещенное бензольное кольца (810, 1830 cm^{-1}). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , $m\mu$: 250. Пикрат плавится при 140—143°. Найдено %: С 42,40; Н 3,35; N 12,70. $C_{16}H_{10}Cl_2N_4O_7$. Вычислено %: С 42,94; Н 3,58; N 12,53.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

СЛІ. ԴԻԱԿԻԼԼԻԼ (ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ) (3,4-ԴԻՔԼՈՐ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ) և ԴԻՄԵԹԻԼՄԵԹԱԼԼԻ- (3,4-ԴԻՔԼՈՐ-2,4-ՊԵՆՏԱԴԻԵՆԻԼ) ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՑԻԿԼՈՒՄԸ

Է. Ն. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ, Է. Ն. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ, Լ. Ն. ՄԱՆԱՍՅԱՆ և Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Վերահիշյալ աղերի թերմիկ ներմուկոլային ցիկլմամբ ստացվել են 2,2-դիալկիլ-4,5-դիքլորտետրահիդրո- և դիհիդրոզոլոլինիումային աղեր: 2,2-Դիմեթիլ-4,5-դիքլոր-3a,6-դիհիդրոզոլոլինիումային աղի շրահիմնային ճեղքմամբ ստացվել է N,N-դիմեթիլ-3,4-դիքլոր-2-մեթիլբենզիլամին:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

СЛІ. CYCLIZATION OF DIALKYLALLYL(PROPARGYL)(3,4-DICHLORO-2,4-PENTADIENYL) AND DIMETHYLMETHALLYL(3,4-DICHLORO-2,4-PENTADIENYL)-AMMONIUM SALTS

E. O. CHUKHAJIAN, E. O. CHUKHAJIAN, L. A. MANASSIAN and A. T. BABAYAN

2,2-Dialkyl-4,5-dichlorotetrahydro- and dihydrozoloindolinium salts have been obtained by a thermal cyclization of the title ammonium salts. N,N-Dimethyl-3,4-dichloro-2-methylbenzylamines have been obtained by an aqueous-alkaline cleavage of 2,2-dimethyl-4,5-dichloro-3a,6-dihydrozoloindolinium salts.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Э. О. Чухаджян, Р. П. Бабаян, ЖОрХ, 10, 1638 (1974).

СИНТЕЗ ГАЛОГЕНКЕТОНОВ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО РЯДА

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

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

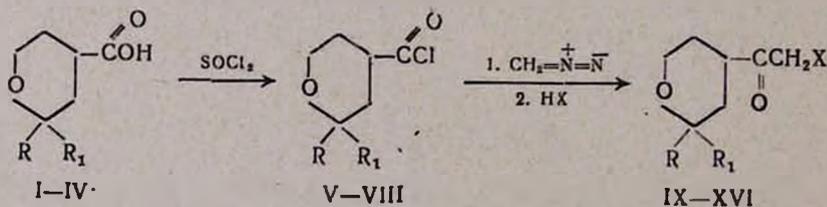
Поступило 7 V 1980

На основе алкилзамещенных тетрагидропиран-4-карбоновых кислот разработаны методы получения хлорметил- и бромметилкетонов тетрагидропиранового ряда.

Табл. 2, библи. ссылок 7.

α -Галогенкарбонильные соединения тетрагидропиранового ряда описаны в двух работах. Первая из них относится к получению 4-тетрагидропиранилбромметилкетона [1], другая—к синтезу 4-бром-4-формилтетрагидропиранов [2].

Целью настоящей работы была разработка доступного метода синтеза 2-моно- или дизамещенных 4-тетрагидропиранилгалогенметилкетонов. Для синтеза вышеуказанных соединений в качестве исходных продуктов были использованы 2-алкил (диалкил) тетрагидропиран-4-карбоновые кислоты [3, 4]. Соответствующие хлорангидриды V—VIII были получены взаимодействием карбоновых кислот I—IV с хлористым тиоцианом [3]. Взаимодействием синтезированных хлорангидридов с диазостаном получены диазокетоны, которые без выделения из реакционной среды превращались под действием галогеноводородных кислот в соответствующие галогенметилкетоны IX—XVI.



I, V, IX, XIII. R=R₁=CH₃; II, VI, X, XIV. R=CH₃, R₁=C₂H₅;
 III, VII, XI, XV. R=H, R₁=*изо*-C₃H₇; IV, VIII, XII, XVI. R=H, R₁=C₃H₇.

Чистота кетонов определена хроматографически: время их удерживания приведено в табл. 2, а структура доказана данными ИК ($\nu_{C=O}$ 1735—1740 см⁻¹) и ПМР спектров, в последних протоны галогенметиль-

ной группы проявляются в виде синглета при 4,10 (IX), 4,22 (X), 4,0 (XI) и 3,83 м. д. (XIII).

Экспериментальная часть

ГМР спектры сняты на спектрометре «Varian T-60», в качестве стандарта применялся ТМС. ИК спектры сняты на приборе UR-20, ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» по методу [5]. 2,2-Диметил-, 2-метил-2-этил-, 2-изопропилтетрагидропиран-4-карбоновые кислоты (I—III) описаны в работах [3, 4].

2-Пропилтетрагидропиран-4-карбоновая кислота (IV). К 31,2 г (0,2 моля) 2-пропил-4-формилтетрагидропирана [6] при охлаждении водой прикапывают 31,6 г (0,2 моля) перманганата калия в 700 мл воды с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. Реакционную смесь оставляют на 6 ч, отфильтровывают от двуокиси марганца, промывают теплой водой. Фильтрат упаривают до 80—100 мл, подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 26,8 г (77,8%) карбоновой кислоты IV с т. кип. 122—123°/1,5 мм, n_D^{20} 1,4600, d_4^{20} 1,0940. Найдено %: С 62,86; Н 9,47. $C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: С 62,77; Н 9,36. ИК спектр, cm^{-1} : 1720 (C=O), 3300—3200 (ОН).

Хлорангидрид 2,2-диметилтетрагидропиран-4-карбоновой кислоты (V) описан в [3]. VI—VIII получены аналогично (табл. 1).

Таблица 1

Хлорангидриды 2-алкил(диалкил)тетрагидропиран-4-карбоновых кислот (VI—VIII)

Соединение	R	R ₁	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
							С	Н	Cl	С	Н	Cl
VI	CH ₃	C ₂ H ₅	70	83/3	1,4710	1,1060	56,51	7,80	18,36	56,68	7,92	18,59
VII	H	изо-C ₃ H ₇	77	71—72/2	1,4670	1,0910	56,80	8,07	18,63	56,68	7,92	18,59
VIII	H	C ₃ H ₇	71	83—84/2	1,4660	1,0928	56,72	7,83	18,41	56,68	7,92	18,59

2-Алкил(диалкил)-4-тетрагидропиранилхлорметилкетоны (IX—XII). К охлажденному льдом и солью эфирному раствору диазометана, полученному из 41 г (0,4 моля) N-нитрозометилмочевинны [7], при перемешивании прикапывают 0,1 моля хлорангидрида в 100 мл абс. эфира с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 0°. После этого перемешивают еще один час при комнатной температуре, охлаждают до —5° и прикапывают 100 мл 36% соляной кислоты. На следующий день содержимое колбы нагревают при 30° в течение часа, эфирный слой отделяют, промывают 5% раствором поташа, сушат над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 2).

Галогенкетоны (IX—XVI)

Соединение	R	R ₁	X	Выход, %	T. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Время удерживания, мин/°C
IX	CH ₃	CH ₃	Cl	82	117—120/6	1,4810	1,1324	3,2/156
X	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	85	123—124/5	1,4770	1,1470	2,8/176
XI	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	Cl	86	114—115/3	1,4785	1,1004	2,9/176
XII	H	C ₃ H ₇	Cl	78	129—130/5,5	1,4740	1,0930	3,2/176
XIII	CH ₃	CH ₃	Br	80	114—116/4	1,4950	1,2024	4,3/156
XIV	CH ₃	C ₂ H ₅	Br	70	130—132/5	1,4945	1,2005	4,0/176
XV	H	<i>изо</i> -C ₃ H ₇	Br	86	134—137/6	1,4820	1,2775	3,9/176
XVI	H	C ₃ H ₇	Br	92	132—134/4	1,4810	1,2755	4,3/176

Таблица 2

Найдено, %			Вычислено, %		
С	Н	Hal	С	Н	Hal
56,78	8,11	18,34	56,69	7,92	18,56
58,49	8,21	17,40	58,67	8,37	17,32
58,80	8,52	17,15	58,67	8,37	17,32
58,46	8,45	17,24	58,67	8,37	17,32
45,83	6,58	33,71	45,98	6,43	33,98
48,30	6,98	31,91	48,20	6,88	32,07
48,14	6,72	32,22	48,20	6,88	32,07
48,07	6,67	32,16	48,20	6,88	32,07

2-Алкил(диалкил)-4-тетрагидропиранилбромметилкетоны (XIII—XVI). Бромкетоны получают аналогично хлоркетонам с той разницей, что после получения diazoкетона вышеописанным способом вместо соляной кислоты прикапывают бромистоводородную. Обрабатывают тем же способом (табл. 2).

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՀԱՆՐԱՆԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ռ. Հ. ԿՈՒՐՈՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ և Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ալկիլտեղակալված տետրահիդրոպիրան-4-կարբոնաթթուների բազայի վրա ճշակված է 2-ալկիլ(դիալկիլ)-4-տետրահիդրոպիրանհալոգենմեթիլկետոնների սինթեզի մեթոդները:

SYNTHESIS OF HALOKETONES OF THE TETRAHYDROPYRAN SERIES

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

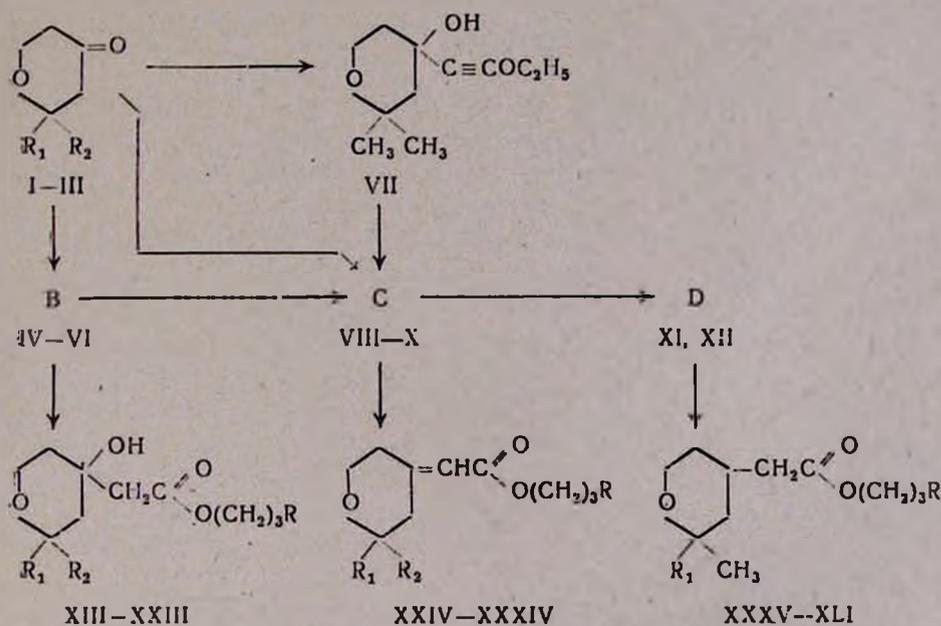
Methods for the synthesis of 2-alkyl(dialkyl)-4-tetrahydropyranhalomethylketones have been elaborated using alkyl substituted tetrahydropyran-4-carboxylic acids as starting materials.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Burger, Пат. США, № 2.400.913 (1946).
2. Р. А. Куроян, К. Э. Слакова, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 717 (1977).
3. Р. А. Куроян, Ф. В. Дангян, Н. С. Арутюнян, С. А. Вартамян, Э. С. Марашян, Арм. хим. ж., 29, 447 (1976).
4. А. П. Емгоян, Р. А. Куроян, К. С. Лусарарян, ХГС, 1979, 311.
5. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
6. Р. А. Куроян, Н. С. Арутюнян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 30, 516 (1977).
7. «Общий практикум по органической химии», под ред. А. Н. Коста, Изд. «Мир», М., 1965, стр. 532.

нативой является реакция алкоксиацетиленов с кетонами [4] с последующей изомеризацией алкоксиэтинилкарбинола VII, однако данная конденсация с пираноном идет всего лишь с 15% выходом. Использовались также β -оксиэфиры IV—VI, дегидратация которых, по данным ГЖХ, приводит к эндоциклическому (46%) и экзоциклическому (54%) изомерам.

Чистые экзоциклические эфиры VIII—X (C) с хорошими выходами получены при использовании реакции Виттига-Хорнера [5] взаимодействием пиранонов I—III с диэтиловым эфиром карбоксиметилфосфоновой кислоты [6] в среде сухого ДМФА. В ИК спектре экзоциклическая непредельная связь поглощает при 1660 см^{-1} . При ГЖХ анализе получен только один изомер. Гидрированием эфиров непредельных кислот VIII—X, полученных каждым из вышеприведенных способов, в присутствии Pt-катализатора по Адамсу при давлении водорода 50 ат синтезированы эфиры насыщенных кислот (D); в их ИК спектре полностью исчезает поглощение непредельной связи.



Полученные эфиры со структурами B, C, D гидролизуются до соответствующих натриевых солей, взаимодействием которых с γ -аминопропилхлоридами в ДМФА получены аминоэфиры XIII—XXIII, XXIV—XXXIV и XXXV—XLI. Структура полученных соединений подтверждена ИК спектрами и определением молекулярной массы некоторых аминоэфиров масс-спектрометрическим методом.

Биологические исследования полученных аминоэфиров проведены на наркотизированных уретаном с хлоралозой кошках и на интактных белых мышях. О благоприятном влиянии этих соединений на кровоснабжение миокарда судили по увеличению объемной скорости коронарного

кровотока. Измерение коронарного кровотока производили по методу [9].

Исследования показали, что при внутривенном введении этих соединений в дозах 1,3 мг/кг наблюдается увеличение объемной скорости коронарного кровотока на 40—70 и более процентов в течение 2—3 ч.

Среди изученных соединений наиболее активными оказались гидрохлориды γ -диэтиламинопропилового эфира 2,2-диметил-4-окси-4-тетрагидропиранилуксусной кислоты, γ -N-пиперидилпропилового эфира 2,2-диметил-4-окси-4-тетрагидропиранилуксусной кислоты и γ -N-морфолилпропилового эфира 2,2-диметил-4-тетрагидропиранилуксусной кислоты, которые в дозах 1 мг/кг увеличивают объемную скорость коронарного кровотока на $78 \pm 8,4$, $62 \pm 8,9$, $50 \pm 11,7\%$, соответственно.

В указанных дозах эти соединения не оказывают заметного влияния на системное артериальное давление.

Средняя смертельная доза у гидрохлоридов указанных соединений сравнительно невысокая. Она составляет 810, 660 и 1480 мг/кг, соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры получены на приборе UR-20, хроматографический анализ проведен по методу [7]. Расход газа-носителя (азота) 0,18—0,2 л/ч, температура колонки 120—150°, масс-спектры получены на приборе МХ-1303.

2-Алкил(диалкил)-4-окси-4-карбэтоксиметилтетрагидропираны IV—VI. К 20 г (0,3 г-ат) цинка при перемешивании добавляют 20 мл раствора, полученного из 50 г (0,29 моля) этилового эфира бромуксусной кислоты, 0,29 моля одного из пиранов I—III, 100 мл бензола, 50 мл толуола, и нагревают до начала реакции. Прикапывают остальную часть раствора с такой скоростью, чтобы жидкость слабо кипела. Нагревание продолжают еще 2 ч при 60—70°, охлаждают льдом, добавляют 250 мл 15% раствора серной кислоты. Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителей остаток перегоняют в вакууме. Выходы и константы β -оксиэфиров IV—VI приведены в табл. 1.

2,2-Диметил-4-окси-4-этоксипиперидилтетрагидропиран (VII). К реактиву Гриньяра, полученному из 2,4 г магния и 11,9 г бромистого этила в 50 мл сухого эфира, при комнатной температуре медленно прикапывают 7,2 г свежеперегнанного этоксиацетилена [8] в 15 мл абс. эфира. Через 0,5 ч при —10—(—15°) прикапывают 12,8 г 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она в 10 мл абс. эфира. Перемешивают 2 ч и еще 1 ч при комнатной температуре. Постепенно приливают 100 мл воды, эфирный слой отделяют, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,9 г (14,9%) алкоксипиперидилкарбоната. Т. кип. 110—112°/5 мм, n_D^{20} 1,4680. Найдено %: С 66,45; Н 8,94. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 66,60; Н 9,90.

β-Оксиэфиры IV—VI и амилоэфиры XIII—XXIII

Соединение	R ₁	R ₂	R	Выход, %	Т. кип, °С/мм.и	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида (оксалата), °С
								C	H	N	C	H	N	
IV	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	62	118—120/3	1,4598	1,0417	62,40	9,93		62,60	9,56		
V	C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	67	126,4	1,4584	1,0326	62,37	10,00		62,60	9,56		
VI	CH ₃	H	C ₂ H ₅	50	118/6	1,4621	1,0876	59,33	8,89		59,41	9,20		
XIII	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	53	155—158/4	1,4692	1,0330	62,01	10,25	5,56	61,53	9,89	5,12	98—100
XIV	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	59	168—170/3	1,4680	1,0300	62,79	10,15	4,55	62,00	10,20	4,60	128—130
XV	CH ₃	CH ₃		60	186—189/3	1,4835	1,0581	64,90	9,61	4,90	65,10	9,90	4,40	116—117
XVI	CH ₃	CH ₃		56	193—196/3	1,4840	1,1030	61,23	9,07	4,02	60,90	9,20	4,40	118—120
XVII	CH ₃	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	45	155—160/2	1,4657	1,0219	62,67	10,84	4,23	62,71	10,10	4,88	—
XVIII	CH ₃	C ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	55	168—170,3	1,4692	1,0081	65,04	10,74	4,65	64,76	10,47	4,76	(64—65)
XIX	CH ₃	C ₂ H ₅		49	185—190/3	1,4816	1,0136	65,38	10,00	4,18	65,87	10,09	4,28	(88—90)
XX	CH ₃	C ₂ H ₅		65	205—208,5	1,4858	1,0861	61,94	9,23	4,84	62,06	9,42	4,25	(83—85)
XXI	C ₃ H ₇	H	N(C ₂ H ₅) ₂	49	170/2	1,4652	1,0207	64,35	10,50	4,26	64,76	10,47	4,44	(44)
XXII	C ₃ H ₇	H		43	214—215/5	1,4808	1,0342	65,95	10,07	4,40	66,05	10,01	4,28	(81)
XXIII	C ₃ H ₇	H		51	210—212/4	1,4818	1,0751	61,70	9,25	4,63	62,00	9,42	4,25	(70—72)

Алкил(диалкил)-4-карбэтоксиметилидентетрагидропираны VIII—X.
а) В колбу помещают 80 мл диметилформамида, 13,5 г (0,06 моля) диэтилового эфира карбэтоксиметилфосфоновой кислоты [6] и при перемешивании прикапывают 4,08 г (0,06 моля) алкоголята натрия в 30 мл спирта. Смесь перемешивают 1 ч и прикапывают 0,06 моля одного из пиронов I—III с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. Нагревают при 70—80° 6—7 ч, добавляют 400 мл воды, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выходы и константы приведены в табл. 2.

б) Смесь 9 г (0,04 моля) 2,2-диметил-4-окси-4-карбэтоксиметил-тетрагидропирана и 18 г бисульфата калия нагревают при 100—110° 4 ч. Растворяют в воде, экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 6,3 г (75,0%) смеси эндо- и экзо-изомеров эфира непредельной кислоты. Т. кип. 75—78°/2 мм, d_4^{20} 1,0015, n_D^{20} 1,14620. Найдено %: С 66,72; Н 9,20. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 66,63; Н 9,14.

в) Раствор 2,9 г алкоксиэтинилкарбинола VII в 15 мл эфира встряхивают с 10 мл 0,1 н соляной кислоты. Через 0,5 ч эфирный слой промывают холодным 5% раствором поташа и водой, сушат над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 2,4 г (89,6%) непредельного эфира VIII. Т. кип. 85—87°/2 мм, n_D^{20} 1,4630. Найдено %: С 66,53; Н 8,99. $C_{11}H_{18}O_3$. Вычислено %: С 66,63; Н 9,14. $m/e=198$.

2,2-Диалкил-4-карбэтоксиметилтетрагидропираны XI, XII. В автоклав для гидрирования помещают 0,3 моля одного из эфиров VIII, IX, полученных способом а или б предыдущего опыта, 200 мл абс. этанола в присутствии платинового катализатора и при 45° и 50 ат гидрируют 48 ч. Катализатор фильтруют, этанол отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Константы приведены в табл. 3.

γ -N,N'-Диметиламинопропиловый эфир 2-метил-2-этил-4-окси-4-тетрагидропиранилуксусной кислоты (XIII). Смесь 8 мл 20% раствора едкого натра и 4,6 г (0,02 моля) β -оксидэфира IV нагревают при 30° 2 ч. Экстрагируют эфиром, водный слой упаривают досуха и перекристаллизуют из абс. ацетона. К полученной таким образом натривой соли IV добавляют 30 мл ДМФА, 0,02 моля γ -N,N'-диметиламинопропилхлорида и при перемешивании нагревают 8 ч при 100—110°. Растворитель отгоняют, остаток экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат над сульфатом магния. После удаления эфира перегоняют в вакууме. Остальные аминсэфиры получены аналогично (табл. 1).

Аминсэфиры XIV—XXIII, XXIV—XXXIV и XXXV—XLI получены аналогично, данные приведены в таблицах.

Эфиры непредельных кислот VIII—X и аммоноэфиры XXIV—XXXIV

Соединение	R ₁	R ₂	R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида (оксалата), °С
								С	Н	N	С	Н	N	
VIII	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	50	88/4	1,4635	1,0020	66,94	8,95		66,63	9,14		
IX	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	61	90/2	1,4645	0,9890	67,63	9,80		67,92	9,49		
X	C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	82	95/2	1,4690	0,9940	67,60	9,30		67,92	9,49		
XXIV	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	51	136—138/3	1,4682	0,9835	65,91	9,72	5,45	65,88	9,80	5,49	72
XXV	CH ₃	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	62	156—158,4	1,4680	0,9708	67,70	10,03	4,91	67,84	10,29	4,95	65—66
XXVI	CH ₃	CH ₃		65	187—188/7	1,4841	1,0129	69,20	9,90	4,56	69,10	9,80	4,74	86—88
XXVII	CH ₃	CH ₃		79	181—183/4	1,4855	1,0536	64,50	9,32	4,65	64,60	9,09	4,70	103
XXVIII	CH ₃	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	48	152/5	1,4682	0,9773	68,71	10,97	5,26	69,39	10,40	5,39	(102)
XXIX	CH ₃	C ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	52	148—150/3	1,4703	0,9742	68,40	10,41	5,17	68,68	10,43	4,72	(88)
XXX	CH ₃	C ₂ H ₅		46	195—200/6	1,4852	1,0076	69,38	10,39	4,13	69,90	10,03	4,53	63—65
XXXI	CH ₃	C ₂ H ₅		63	195/4	1,4848	1,0494	65,73	8,61	4,87	65,55	8,20	4,45	(60—61)
XXXII	C ₃ H ₇	H	N(CH ₃) ₂	42	162/5	1,4750	0,9625	65,81	9,92	5,88	66,87	10,02	5,18	68
XXXIII	C ₃ H ₇	H	N(C ₂ H ₅) ₂	49	170/4	1,4738	0,9725	69,02	10,07	4,91	68,64	10,42	4,70	—
XXXIV	C ₃ H ₇	H		58	180—183/3	1,4898	1,0513	65,68	8,52	4,65	65,55	8,20	4,45	79

Таблица 3

Эфиры уксусных кислот XI, XII и аммоноэфиры XXXV—XLI

Соединение	R ₁	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм.ст.	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида (оксалата), °C
							C	H	N	C	H	N	
XI	CH ₃	C ₂ H ₅	67	76/3	1,4550	0,9849	65,53	10,30		65,34	9,97		
XII	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	59	91—92/2	1,4521	0,9756	67,39	9,86		67,29	10,28		
XXXV	CH ₃	N(CH ₃) ₂	48	135—138/4	1,4625	0,9787	65,50	10,82	5,58	65,37	10,50	5,44	78—79
XXXVI	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	50	166—168/5	1,4645	0,9768	67,90	10,90	5,02	67,72	11,23	4,91	58—60
XXXVII	CH ₃		48	205—207/8	1,4820	1,0068	64,40	9,61	4,71	64,21	9,69	4,68	99—100
XXXVIII	CH ₃		49	186—188/8	1,4810	1,0025	68,83	10,58	4,81	68,68	10,43	4,72	80—82
XXXIX	C ₂ H ₅	N(CH ₃) ₂	44	146—150/4	1,4612	0,9692	66,28	10,20	5,24	65,99	10,69	5,12	(104)
XI	C ₂ H ₅	N(C ₂ H ₅) ₂	46	152—153/3	1,4638	0,9278	68,67	11,23	4,86	68,11	11,02	4,67	(90)
XLI	C ₂ H ₅		51	207—210/7	1,4815	1,0470	65,40	9,61	4,62	65,09	9,92	4,47	(102)

ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՔԱՑԱԽԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ԱԾԱՆՑՏԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ռ. Հ. ԿՈՒՌՅԱՆ, Լ. Հ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ Ե Է. Ս. ՄԱՐԱՇՅԱՆ

Մինթեզված են տետրահիդրոպիրանային շարքի քացախաթթուների և չհագեցած թթուների մի շարք ածանցյալներ: Կենսաբանական փորձարկումները ցույց են տվել, որ սինթեզված մի քանի ամինոթերերը ցուցաբերում են սրտի պսակաձև անոթները լայնացնող հատկություն:

SYNTHESIS OF ACETIC ACID DERIVATIVES OF THE
TETRAHYDROPYRAN SERIES

R. A. KUROYAN, L. A. AKOPIAN, S. A. VARTANIAN
and E. S. MARASHIAN

A number of acetic acid and unsaturated acid derivatives of the tetrahydropyran series have been synthesized.

Biological tests have shown that several of the synthesized amino esters display coronary vasodilating properties.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Р. А. Куроян, С. А. Минасян, Арм. хим. ж., 26, 255 (1973).
2. С. А. Вартамян, С. А. Минасян, Р. А. Куроян, Арм. хим. ж., 27, 233 (1974).
3. Р. А. Куроян, Л. А. Акопян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 726, (1975).
4. Дж. Ф. Арнс, Успехи орг. химии, т. 2, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 113.
5. L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, Ber., 91, 61 (1958).
6. J. Wollinsky, K. J. Erickson, J. Org. Chem., 30, 2208 (1965).
7. Р. А. Куроян, С. А. Минасян, С. А. Вартамян, Арм. хим. ж., 28, 209 (1975).
8. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, В. П. Виноградов, ЖОХ, 28, 460 (1980).

ХИМИЯ КРАУН-ЭФИРОВ

VIII. СИНТЕЗ МАКРОЦИКЛОВ НА БАЗЕ 3,6-ДИОКСОПИРИДАЗИНА И ФТАЛГИДРАЗИДА

Վ. А. ВАРТАНЯН, Т. Р. АКОПЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН և Գ. М. ПАРОНИКЯՆ

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

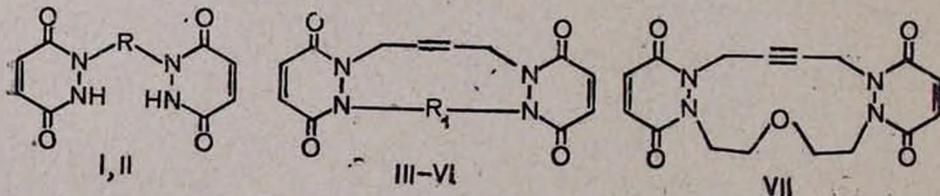
Поступило 6 XII 1979

Синтезированы некоторые краун-эфиры бензопиридазинового ряда и макроциклы пиридазинового ряда, содержащие двойные и тройные связи. Исследованы их генетические свойства.

Табл. 1, библиографических ссылок 4.

В развитие наших исследований в области синтеза и изучения биологических свойств новых краун-эфиров [1, 2] в настоящей работе осуществлен синтез новых макроциклов на базе 3,6-диоксопиридазина и фталгидразида.

При взаимодействии 3,6-диоксопиридазина [3] с 1,4-дихлорбутеном-2 образуется 1,4-ди(3',6'-диоксопиридазинил-1')бутин-2 (I), а с транс-1,4-дихлорбутеном-2 — транс-1,4-ди(3',6'-диоксопиридазинил-1')бутен-2 (II). Соединения I и II вводили в реакцию с дихлоридами ди-, три-, тетраэтиленгликолей с транс-1,4-дихлорбутеном-2 в водно-спиртовой среде в присутствии гидроксида калия с образованием макроциклов и их комплексов: 1,2,7,8-ди(3',6'-диоксопиридазо)-1,2,7,8-тетрааза-11-окса-циклотридека-4-ен-КCl (III); 1,2,7,8-ди(3',6'-диоксопиридазо)-1,2,7,8-тетрааза-11,14-диокса-циклогексадека-4-ен-КCl (IV); 1,2,7,8-ди(3',6'-диок-

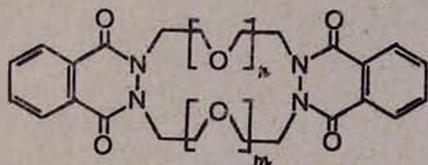


- I. $R = CH_2C \equiv CCH_2$. II. $R = CH_2CH = CHCH_2$. *III. $R = CH_2CH_2OCH_2CH_2$.
 *IV. $R_1 = (CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2$. *V. $R_1 = (CH_2CH_2O)_3CH_2CH_2$.
 VI. $R_1 = CH_2CH = CHCH_2$.

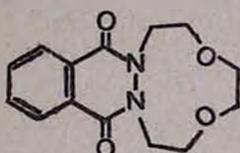
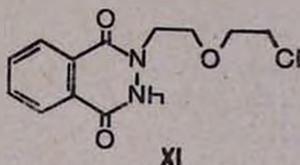
* Выделены в виде комплекса с KCl (1:1).

сопиридазо) - 1,2,7,8-тетрааза 11, 14, 17-триоксациклононадека-4-си КС1 (V); 1,2,7,8-ди(3',6'-диоксопиридазо)-1,2,7,8-тетраазациклододека-4,10-диен (VI); 1,2,7,8-ди(3',6'-диоксопиридазо)-1,2,7,8-тетрааза-11-оксацикло-тридека-4-ии (VII), содержащих двойные и тройные связи.

С использованием фталгидрида [4] синтезированы краун-эфиры: 1,2,8,9-(дифталил)тетрааза-5,12-диоксациклотетрадекан (VIII); 1,2,8,9-(фталил)тетрааза-5,12,15-триоксациклопентадекан (IX); 1,2,11,12-(дифталил)тетрааза-5,8,15,18-тетраоксациклододекан (X) и 1,2-(фталил)-диаза-5,8-диоксациклодекан (XII), содержащие одно или два кольца бензопиридазина. При взаимодействии фталгидрида с β,β' -дихлорэтиловым эфиром получено нециклическое соединение XI.

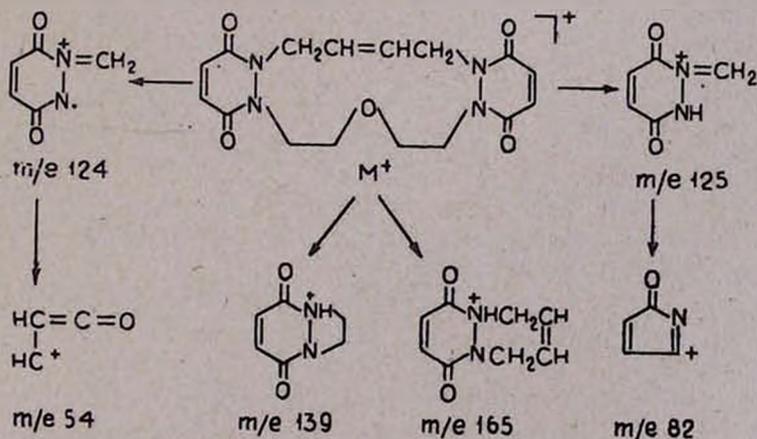


VIII. $n=m=1$
IX. $n=1; m=2$
X. $n=m=2$



XII

Чистота синтезированных соединений проверена ТСХ, структуры подтверждены данными элементного анализа, ИК и масс-спектрометрическими. Так, в масс-спектре III, наряду с пиком молекулярного иона, присутствует ряд характеристических фрагментов, происхождение которых не противоречит предложенным структурам.



ИК спектр краун-эфиров, см^{-1} : 1680—1690 (C=O), 1140 (COC), 1620 (C=C) 2260 (C=C), 1600 (ароматическое кольцо).

Спектральные данные по краун-эфирам VIII—XII подтверждают литературные [5], согласно которым, в присутствии оснований под действием алкилгалогенидов происходит N-замещение.

Исследовано мутагенное действие синтезированных соединений. В отношении ауксотрофных микроорганизмов *Escherichia Coli* P-678 thr⁻ и *Actinomyces rimosus* 222 lys⁻ соединения I—VII, IX—XI оказали высокую мутагенную активность. Соединения VIII и XII в отношении кишечной палочки проявили антимутагенное действие. Они снизили спонтанную мутацию соответственно на 29,4 и 46,6%.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эВ и температуре напуска на 40—50° ниже температуры плавления вещества. ИК спектры сняты на приборе ИР-20. Температуры плавления определены на столике Бюэциус РНМК-05. ТСХ проведена на пластинках силуфол УФ-254 в системах: пиридин—вода—этилацетат (15:1:1) для I, пиридин—вода (15:1) для VII, а для остальных соединений пиридин—вода (30:1). Проявление ультрафиолетом. R₁ в пределах 0,65—0,77.

1,4-Ди(3',6'-диоксопиридазил-1')бутин-2. (I). Суспензию 22,6 г (0,2 моля) 3,6-диоксопиридазина в 200 мл этанола нагревают до кипения и по каплям прибавляют раствор 11,2 г (0,2 моля) гидроокиси калия в 100 мл 75% этанола. Кипятят в течение 1 ч, добавляют по каплям 12,3 г (0,1 моля) 1,4-дихлорбутина-2 и продолжают кипячение в течение 30—32 ч. Осадок отфильтровывают, отгоняют растворитель и к остатку прибавляют 100 мл воды. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой, затем ацетоном, сушат и перекристаллизовывают из воды (табл.).

Транс-1,4-ди(3',6'-диоксопиридазил-1')бутен-2. (II). Первую часть реакции проводят аналогично I. После 30—32-часового кипячения осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой, эфиром и сушат. Перекристаллизовывают из смеси пиридин-спирт, 1:2, (табл.).

Получение III—VII. Суспензию 0,01 моля I или II в 50 мл этанола нагревают до кипения и медленно по каплям прибавляют раствор 0,02 моля гидроокиси калия в 40 мл 75% этанола. Кипятят в течение часа и медленно прибавляют по каплям 0,01 моля соответствующего дихлорида. Кипятят в течение 40—42 ч, отфильтровывают осадок и отгоняют растворитель. К остатку прибавляют 20 мл воды, нейтрализуют соляной кислотой и выпавшие кристаллы фильтруют. Водный слой экстрапируют эфиром и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 20 мл абс. этанола, фильтруют от хлористого калия, отгоняют этанол и остаток сушат в эксикаторе (табл.).

Получение VIII—X. Смесь 0,05 моля 3,8-диоксобензопиридазина в 200 мл ДМФА нагревают при 90—95° 2 часа и медленно прибавляют по каплям раствор 0,025 моля соответствующего дихлорида в 50 мл ДМФА. Смесь кипятят 20 ч. После охлаждения прибавляют 0,05 моля гидроксида

лития, нагревают при 90—95° 2 ч, медленно прибавляют по каплям раствор 0,025 моля соответствующего дихлорида в 50 мл ДМФА. Смесь кипятят 30 ч. Осадок отфильтровывают и отгоняют ДМФА. Остаток промывают эфиром и растворяют в 100 мл хлороформа. Выпавшие кристаллы непрореагировавшего 3,8-диоксобензопиридазина фильтруют, хлороформный раствор промывают водой и отгоняют хлороформ. Остаток кристаллизуется. Перекристаллизовывают из этанола (табл.).

Таблица

Соединения I—XII

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
I	36	246—247*	52,44	3,71	20,21	52,56	3,67	20,43
II	67	230—232	52,40	4,52	20,17	52,17	4,38	20,31
III	29	244—245*	45,54	4,60	13,60	45,76	4,32	13,34
IV	49	265—266*	46,31	4,71	12,32	46,50	4,98	12,05
V	75	260—261*	48,27	5,31	11,44	48,14	5,25	11,23
VI	18	204—205	58,66	4,70	17,00	58,53	4,79	17,06
VII	82	316—317*	55,67	4,56	16,02	55,78	4,68	16,27
VIII	26	192—193	62,15	5,39	12,02	62,06	5,20	12,07
IX	12	178—180	62,76	5,15	11,08	62,64	5,66	11,24
X	5	218—220	60,74	5,75	9,95	60,85	5,83	10,14
XI	3	117—118	53,89	5,08	10,59	53,63	4,87	10,42
XII	36	36—37	60,63	5,82	10,42	60,84	5,82	10,13

* Плавится с разложением.

3,8-Диоксо-2-(3'-окса-5'-хлорпентил)бензопиридазин (XI). Суспензию 8,1 г (0,05 моля) фталгидразида в 100 мл спирта нагревают до кипения и медленно прибавляют 2,8 г (0,05 моля) гидроокиси калия. Смесь кипятят в течение часа, прибавляют 7,15 г (0,05 моля) 3-окса-1,5-дихлорпентана и продолжают кипячение 18—20 ч, осадок отфильтровывают и отгоняют растворитель. Остаток растворяют в 50 мл воды и экстрагируют хлороформом, отгоняют хлороформ, к остатку добавляют 20 мл эфира, выпавшие кристаллы фильтруют и сушат. Перекристаллизовывают из воды (табл.).

1,2-(Фталил)диаза-5,8-диоксациклодекан. (XII). Суспензию 0,8 г (0,1 моля) пидрида лития в 100 мл ДМФА нагревают до 90—95° и медленно прибавляют по каплям раствор 8,1 г (0,05 моля) фталгидразида и 9,35 г (0,05 моля) 1,8-дихлор-3,6-диоксооктана в 100 мл ДМФА. Смесь кипятят 30 ч, отфильтровывают осадок, отгоняют растворитель, остаток растворяют в 100 мл хлороформа, промывают водой и сушат над безводным сернистым магнием. Отгоняют хлороформ и к остатку приливают 20 мл абс. ацетона. Выпавшие кристаллы промывают небольшим количеством ацетона и сушат, перекристаллизовывают из смеси ацетон-хлороформ (3:1) (табл.).

ԿՐԱՈՒՆ-ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱ

VIII. ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 3,6-ԳԻՕՔՍՈՊԻՐԻԴԱԶԻՆԻ ԵՎ ՖՏԱԼԶԻԴԻՆԻՆԻ
ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ս. Հ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Տ. Ռ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ Ե Գ. Մ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Ստացված են մի քանի կրաուն-եթերներ բենզոպիրիդազինի շարքի և պիրիդազինի շարքի մակրոցիկլեր, որոնք պարունակում են կրկնակի և եռակկապեր: Ուսումնասիրված են նրանց դենետիկական հատկությունները:

CROWN-ETHER CHEMISTRY

VIII. SYNTHESIS OF MACROCYCLES ON THE BASIS OF
3,6-DIOXOPYRIDAZINE AND PHTHALOHYDPAZINE

S. A. VARTANIAN, T. R. AKOPIAN, Ye. G. PARONIKIAN
and G. M. PARONIKIAN

Several crown-ethers of the benzopyridazine and pyridazine series containing double and triple bonds have been synthesized,

The genetic properties of these compounds have been investigated

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Арм. хим. ж., 31, 349 (1978).
2. С. А. Вартамян, Т. Р. Акопян, Е. Г. Пароникян, Д. А. Аваксян, Арм. хим. ж., 32, 19 (1979).
3. R. H. Mizzoni, P. O. Spoerri, J. Am. Chem. Soc., 73, 1873 (1951).
4. H. D. K. Drew, H. H. Hatt, J. Chem. Soc., 1937, 16.
5. Гетероциклические соединения, под ред Р. Эльдерфильда, ИЛ, М., т. 6, 1960, стр. 187.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.934 : 547.36

ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРАТАЦИЯ
 ТРЕТИЧНЫХ СПИРТОВ

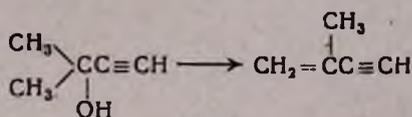
Г. А. ЧУХАДЖЯН, Э. Л. САРКИСЯН, Ж. Л. ДЖАНДЖУЛЯН,
 И. М. РОСТОМЯН, А. Г. ИСРАЕЛЯН и Л. М. ДАВТЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 12 VII 1979

В продолжение исследований по подбору активных катализаторов превращений ацетиленовых соединений нами была найдена комплексная гомогенно-каталитическая система, состоящая из трех компонентов: CuCl , диметилформамида (ДМФА) и CCl_4 , отличающаяся специфическим для ацетиленовых соединений поведением [1].

При исследовании превращений 3-метил-1-бутин-3-ола (I) в присутствии вышеназванной системы оказалось, что, вопреки ожиданиям, вместо обычных для ацетиленовых соединений процессов олигомеризации под действием переходных металлов [2,3] протекает процесс дегидратации в изопропенилацетилен.



Каталитическая активность найденной системы подробно изучена на примере превращений I и проверена на спиртах этого ряда (табл. 1)

Таблица 1

Дегидратация третичных спиртов под влиянием гомогенно-каталитической системы CuCl —ДМФА— CCl_4 . Взято: 10,5 г CuCl , 15,6 мл ДМФА, 2 мл CCl_4 , 30 мл спирта

Исходный спирт	Продукты реакции	Выход, %	Полимер, %
3-Метил-1-бутин-3-ол	изопропенилацетилен	73	1,5
3-Метил-1-бутен-3-ол	изопрен	52	—
Третичный амиловый спирт	смесь изоамиленов	55	—

Каталитическая смесь, состоящая из $\text{CuCl} + \text{DMFA} + \text{CCl}_4$ в мольном отношении 5:10:1, готовилась следующим образом: хлористую медь растворяли в ДМФА и медленно прикапывали четыреххлористый углерод; при этом температура смеси самопроизвольно повышалась до 70° . Цвет ее быстро переходил от зеленого в темно-коричневый и раствор становился гомогенным. Приготовленная таким образом каталитическая система при $75-85^\circ$ дегидратирует вышеуказанные третичные спирты в соответствующие ненасыщенные соединения (табл. 1).

Дегидратирующая способность комплексной каталитической системы была изучена в зависимости от природы галогенида меди и характера азотсодержащего компонента (табл. 2,3).

Таблица 2
Зависимость дегидратирующей способности каталитической смеси от природы галогенида. Взято: 0,1 моля галогенида меди, 15,6 мл ДМФА, 2 мл CCl_4 , 30 мл спирта (I)

Галогенид меди	Выход, %	
	изопрпенил-ацетилена	полимера
CuCl	73	1,5
CuBr	49	1,8
CuI	4	0,5

Таблица 3
Зависимость дегидратирующей способности каталитической системы* от характера азотсодержащего компонента

Азотсодержащий компонент	Выход, %	
	изопрпенил-ацетилена	полимера
Диметилформамид	73	1,5
Пиридин	следи	10,0
N-Метилпирролидон	36	смола
Триэтиламин	7	.

* Другими компонентами каталитической системы являются CuCl и CCl_4 в тех же соотношениях, что и в табл. 1.

Таким образом, замена хлористой меди на бромистую и иодистую приводит к снижению дегидратирующей способности системы. В случае иодистой меди наблюдалось слабое растворение соли в ДМФА и, следовательно, было затруднено образование гомогенно-каталитической системы. Не исключается здесь и роль стерического фактора.

Замена ДМФА как компонента каталитической системы на третичные амины оказала отрицательное влияние на ход реакции.

В ряде опытов вместо CCl_4 был использован хлороформ, но в большем количестве, чем CCl_4 . Выходы изопропенилацетилена при этом колебались в пределах 20—30%. Попытка заменить CCl_4 в системе на хлористый калий, аммоний или гидрохлорид диметилформамида не увенчалась успехом. Было показано, что осуществить дегидрохлорирование 3-метил-3-хлор-1-бутена в отсутствие CCl_4 не удастся. В тех же условиях карбинол (I) образует изопропенилацетилен с выходом не выше 10%.

Измерение кислотности катализатора показало, что среда является сильно кислой. Ниже приводится картина изменения pH по мере смешения компонентов каталитической системы.

Компонент	pH
ДМФА	11,5
ДМФА + CuCl	6,3
ДМФА + CuCl + CCl_4	0,85

Экспериментальная часть

В реакционную колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой, присходящим холодильником, соединенным с охлаждаемым приемником, помещали 10,5 г CuCl , 15,6 мл ДМФА и в течение 5—10 мин прикапывали 2 мл CCl_4 . При этом наблюдалось повышение температуры (60—70°). Через 15 мин каталитическая смесь считалась готовой (снижение температуры до температуры окружающей среды). Дегидратацию проводили при 75—85°. При перемешивании прикапывали 30 мл соответствующего спирта в течение 40 мин. Интенсивный отгон продукта реакции начинался через 10—15 мин от начала прикапывания спирта. Основное количество продукта реакции отгонялось за 2 часа, для полного извлечения реакционная смесь перемешивалась еще 30 мин. Содержимое приемника сушили над MgSO_4 и ректифицировали. Чистота продуктов реакции определялась хроматографически. Строение продуктов реакции установлено идентификацией по ГЖХ с заведомо известными образцами, а также сравнением физико-химических констант заведомо известных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян, Э. Л. Саркисян, К. А. Кургиян, Ж. Л. Джанджулян, Л. С. Авакян, М. Е. Селимян, А. А. Бахтамян, Авт. свид. № 571470 (1972), Бюлл. изобр. № 33 (1977).
2. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Т. С. Элбакян, ЖОрХ, 6, 1119 (1972).
3. Г. А. Чухаджян, Э. Л. Саркисян, Л. М. Давтян, С. С. Арустамян, Л. Н. Мелконян, Арм. хим. ж., 28, 758 (1975).

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ЗАКАВКАЗЬЯ. I

М. Н. КОСТАНДЯН, С. Г. БАБЯН, А. А. МАМЕДОВ, О. К. ХАЛИЛЗАДЕ
 А. Т. ХУДИЕВ и М. Р. МУСАЕВ

Ереванский отдел неорганических материалов ВНИИ «ИРЕА»
 Институт нефтехимических процессов АН Азерб. ССР, Баку

Поступило 10 IV 1979

В последнее десятилетие наблюдается все возрастающий интерес к природным нерудным материалам, которые в некоторых случаях по сравнению с синтетическими имеют ряд существенных преимуществ (низкая себестоимость, малые производственные затраты, высокая термостойкость, химическая устойчивость к разным агрессивным средам и т. д.).

В связи с этим ставится задача использования природных цеолитов в разных областях народного хозяйства.

Целью настоящей работы было сравнительное исследование каталитической активности природных цеолитов Закавказья в реакции дегидратации 1-гексанола.

Опыты проводили в проточном режиме на неподвижном слое катализатора (размеры гранул 3×3 мм). Катализатор перед опытом регенерировали в интервале $520-560^\circ$ продувкой сухим воздухом в течение 2 ч (табл.).

Оказалось, что 1-гексанол на исследованных образцах при 250° дегидратируется всего на 25—28 вес.%. При этом степень изомеризации 1-гексена составляет 75—78 вес.%. В результате изомеризации образуются только *цис*- и *транс*-изомеры 2-гексена. 3-гексены появляются в катализате лишь при 300° , но и в этом случае основным продуктом является *транс*-2-гексен.

Выше 350° получается равновесная смесь *n*-гексенов, количественное превращение спирта наблюдается при 450° .

Таким образом, установлено, что природный цеолит-клиноптилолит без предварительной химической активации катализирует реакцию дегидратации 1-гексанола и изомеризацию образующегося 1-гексена. Образцы, взятые из месторождений Новый Кохб (Арм. ССР), Ай-Даг (Азерб. ССР) и Хекордзула (Груз. ССР), по дегидратирующей и изомеризирующей активности практически не отличаются.

Выявлено, что после длительной работы природный цеолит-клиноптилолит при 520–650° восстанавливает первоначальную каталитическую активность.

Таблица

Дегидратация 1-гексанола на природном клиноптилолите, взятом из различных месторождений Закавказья. $V_{кат.} = 20$ мл, $V_{сп.} = 10$ мл, об. ск. — 0,5 ч⁻¹

Месторождение	Т-ра реакции, °С	Степень дегидратации, вес. %	Углеводородный состав катализата, вес. %				
			1-гексен	2-гексен		3-гексен	
				цис	транс	цис	транс
Ай-Даг	250	25,0	24,8	24,9	50,3	—	—
	300	65,0	15,0	22,9	46,9	6,0	9,2
	350	70,0	11,6	16,5	40,2	6,0	25,7
	400*	96,0	11,0	15,2	40,4	5,9	27,5
	450*	100,0	10,9	15,0	40,6	5,3	28,2
Хекордула	250	27,0	22,4	26,0	51,6	—	—
	300	68,2	16,0	21,7	44,1	8,2	10,0
	350	71,8	11,0	17,0	41,3	7,4	23,3
	400*	98,1	10,8	16,0	41,0	6,2	26,0
	450*	100,0	10,8	15,1	41,2	6,0	26,9
Нор-Кохб	250	27,3	23,6	27,0	49,4	—	—
	300	66,0	15,8	22,0	47,7	5,8	8,7
	350	70,9	12,0	16,3	40,1	6,0	25,6
	400*	97,8	11,0	15,2	40,2	6,0	27,6
	450*	100,0	10,6	15,0	40,0	6,2	28,2

* При 400–450° образуется ~7% продуктов крекинга C₁–C₃.

Строение синтезированных соединений установлено масс-спектрометрически и подтверждено совпадением ИК спектров [5] и температур плавления с литературными.

Взаимодействие хлорангидрида уксусной и пропионовой кислот с I. К раствору 0,04 моля I в смеси 100 мл ТГФ и 20 мл воды прибавляют бикарбонат натрия до расслоения. Добавляют при перемешивании в течение 0,5 и 0,2 моля хлорангидрида уксусной или пропионовой кислоты в 10 мл бензола и перемешивают еще 2—4 ч. Слой ТГФ упаривают, остаток кристаллизуют эфиром или водой и перекристаллизовывают из воды. Получают II, R=CH₃, выход 65%, т. пл. 96—97° (т. пл. 96—98° [5]), R_f 0,43 (силуфол, пропанол—вода, 7:3), мол. вес 213 (масс-спектрометрически); II, R=C₂H₅, выход 70%, т. пл. 173—174° (т. пл. 170—171° [4, 5]), R_f 0,62, мол. вес 255 (масс-спектрометрически).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Duden, M. Scarf, Ann., 288, 218 (1895).
2. M. Dominkiewicz, Arch. Chem. Farm., 2, 78 (1935); C. A., 30, 1029 (1936).
3. E. B. Hodge, J. Org. Chem., 37, 320 (1972).
4. T. L. Gresham, T. R. Steadman, J. Am. Chem. Soc., 71, 1872 (1979).
5. M. Gradsten, M. Pollock, J. Am. Chem. Soc., 70, 3079 (1978).

Ц. Е. АГАДЖАНЯН;
Г. Г. МИНАСЯН

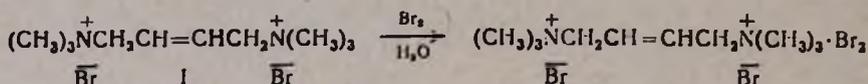
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1980

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ
 БРОМИРОВАНИИ 1,4-бис-ТРИМЕТИЛАММОНИЙ-
 2-БУТЕНДИБРОМИДА

Известно, что некоторые аммониевые соли и гидробромиды третичных аминов образуют комплексы с галогенами, фенолами и другими соединениями [1—3].

При попытке бромирования 1,4-бис-триметиламмоний-2-бутендибромида (I) с целью получения продуктов присоединения мы наблюдали образование комплекса соли I с бромом. При этом образовавшийся продукт растворяется не в воде, а в ацетоне.



К водному раствору 3,32 г (0,01 моля) соли I при 20—25° прикапывалось 3,2 г (0,02 моля) брома. Наблюдалось обильное выпадение красно-кирпичных кристаллов. Через 0,5 ч осевшая соль фильтровалась, промывалась водой и сушилась. Получено 4,5 г (91,8%) комплекса соли I с бромом. Т. пл. 126—127°. Найдено %: N 5,58, Br 66,16. C₁₀H₂₄N₂Br₄. Вычислено %: N 5,69, Br 65,05. В ИК спектре отсутствует полоса поглощения, характерная для двойной связи исходной аммониевой соли.

При нагревании ацетонового раствора комплекса наблюдаются обильное выделение паров брома, выпадение в осадок кристаллов исходной соли I, что доказывается идентичностью ИК и ПМР спектров соли I и этой соли, а также отсутствием депрессии температуры плавления.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. Emmert, N. Roh, Chem. Ber., 58, 503 (1925).
2. H. Böhme, M. Krause, Chem. Ber., 84, 170 (1951).
3. Краткая химическая энциклопедия, т. 2, Изд. «Советск. энциклопедия», М., 1963, стр. 657.

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН,
 Т. А. СААКЯН,
 А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 X 1980