

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

ԽՐԱԳՐԱԿՆԵ ԿՈՒՅԳԻՍ

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Ն. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Ս. Քառայան, Մ. Հ. Իսնիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մատենիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Ցեք-Գանիբյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. С. Бадаян (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)

Օրգանական փոփոխ

Թորոսյան Գ. Հ., Պառավայան Ա. Լ. — Այլիլման ռեակցիաների կատալիզ չորրորդային ամոնիումային ազերով 351

Ռոչվար Դ. Ա., Դալսյան Ե. Գ., Ղամբարյան Ն. Պ., Պոզրեբյան Ա. Ա., Ռիբին Լ. Վ., Ռիբինսկայա Մ. Ի. — Խմոնիումային կատիոններ էլեկտրոնային կառուցվածքը 370

Կուրտիկյան Ս. Ա., Ղազարյան Ս. Գ. — Ցածր ջերմաստիճաններում պղնձի չորրորդիների ածխածնի զարդի հետ փոխազդեցության ուսումնասիրումը իկ սպեկտրոսկոպիական եղանակով 378

Ղամբարյան Ն. Պ., Ավետիսյան Է. Ա., Դեյցովա Գ. Պ., Սաֆրոնովա Ջ. Վ. — Ֆտորսպարունակող հեռերոկոմուններ: XXI. Ազոտի և ածխածնի մոտ զանվող տեղակայիչներ ազդեցությունը ֆտորսպարունակող կետոնիմինների ցիկլոմիացման ռեակցիայի ուղղության և հեշտության վրա 380

Ատոմյան Հ. Վ., Չուրկինա Ն. Պ., Բաբայան Ա. Ք., Կիսլինա Ի. Ս., Վիցնիկ Մ. Ի. — Երկու Գ-ֆենիլպրոպարիլ խումբ պարունակող ամոնիումային ազերի ցիկլման կինետիկան կծու կալիումի ջրային լուծույթներում 389

Ատոմյան Հ. Վ., Բաբայան Ա. Ք., Կիսլինա Ի. Ս., Վիցնիկ Մ. Ի. — Պրոպարիլ և Գ-ֆենիլպրոպարիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային ազերի մոլեկուլներում C—H կապերի հարաբերական թթվայնությունը 398

Մալխասյան Ա. Յ., Խոսյատրյան Լ. Ա., Միրաբյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Դիպոլյոն օրգանական միացությունների և մակերևույթային ախտիվյունթերի կատալիսիկ համկուլթներ ազդեցությունը 3,4-դեբրոլ-1-բուտենի զենիդրոբյուրացման վրա 404

Ռոչվարյան Ս. Տ., Ռազինա Տ. Լ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. CLVIII. Սախիմնայան վերախմբավորում ալկալիական մետաղների ֆտորիդների ազդեցությամբ 409

Դրիգորյան Ջ. Վ., Գևորգյան Ա. Ժ., Չերքեյան Ա. Հ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. CLVI. Պառն ալդոնամինների սինթեզ 417

Կուրդիկյան Կ. Ա., Կալայրյան Ա. Ե., Ռոստոմյան Ի. Մ., Չուխաջյան Գ. Ա. — Հալոգենօրգանական միացությունների զենիդրոհալոգենացումը միջազային կատալիզատորների ներկայությամբ. IV. Բուռանի հալոգենածանցյալների և 2,3-դիհալոգենպրոպիլալիլ էթերների զենիդրոհալոգենացումը 423

Կարճ հաղորդումներ

Ռոչվարյան Ս. Տ., Ռոկանյան Ո. Ս., Գրիգորյան Վ. Վ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում. CLVI. Ալինային և վինիլալինային կառուցվածքով α-զիալիլամինոկետոնների սինթեզ 429

Թորոսյան Գ. Հ., Պառավայան Ա. Լ., Բաբայան Ա. Ք. — Ամոնիումային ազերը ալկիլման ռեակցիաներում: XIII. Ացետոնացախածնի էթերի ալկիլումը պոլիամոնիումային ազերի ներկայությամբ 433

Նամակներ խմբագրությամբ

Գևորգյան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի., Կիզանցյան Ն. Մ. — Պինակոլինային վերախմբավորում՝ սեռաբեկորայինային օդակի փոքրացմամբ 436

Բաբայան Ա. Ք., Թորոսյան Գ. Հ., Թամազյան Ն. Կ. — Ացետամիդի ալկիլումը կալի ֆտորի ներկայությամբ 438

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Органическая химия

<i>Торосян Г. О., Паравян С. Л.</i> — Катализ реакций алкилирования четвертичными аммониевыми солями	351
<i>Бочвар Д. А., Гальперн Е. Г., Гамбарян Н. П., Погребняк А. А., Рыбин Л. В., Рыбинская М. И.</i> — Электронное строение катионов аммония	370
<i>Курткиян Т. С., Казарян С. Г.</i> — ИК спектральное исследование низкотемпературного взаимодействия паров меди с двуокисью углерода	375
<i>Гамбарян Н. П., Аветисян Э. А., Дельцова Д. П., Сафронова З. В.</i> — Фторсодержащие гетерокумудены. XXI. Влияние заместителей у азота и углерода на направление и легкость реакции циклоприсоединения фторсодержащих кетениминов	380
<i>Атомян А. В., Чуркиня И. П., Бабаян А. Т., Кислина И. С., Винник М. И.</i> — Кинетика циклизации аммониевых солей, содержащих две γ -фенилпропаргильные группы в водных растворах едкого кали	389
<i>Атомян А. В., Бабаян А. Т., Кислина И. С., Винник М. И.</i> — Сравнительная кислотность C—N связей в молекулах аммониевых солей, содержащих пропаргильную и γ -фенилпропаргильную группы	398
<i>Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Влияние добавок диполярных соединений и катионных поверхностно-активных веществ на дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена в хлопороплен	404
<i>Кочарян С. Т., Разина Т. Л., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLVIII. Стивенсовская перегруппировка аммониевых солей под действием фторидов щелочных металлов	409
<i>Григорян Дж. В., Геворкян А. Ж., Черкезян А. А., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLIX. Синтез смешанных альдоенаминов	417
<i>Кургиян К. А., Калайджян А. Е., Ростомян И. М., Чухаджян Г. А.</i> — Дегидрохлорирование галонидорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. IV. Дегидрогалогенирование галондпроизводных бутана и 2,3-дигалондпропилакиловых эфиров	422

Краткие сообщения

<i>Кочарян С. Т., Восканян В. С., Григорян В. В., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLVII. Синтез α -дизалкиламинокетонов алленового и винилалленового строения	429
<i>Торосян Г. О., Паравян С. Л., Бабаян А. Т.</i> — Аммониевые соли в реакциях алкилирования. XIII. Алкилирование ацетоуксусного эфира в присутствии полнаммониевых солей	432

Письма в редакцию

<i>Геворкян А. А., Казарян П. И., Хизанцян Н. М.</i> — Пинаколиновая перегруппировка, сопровождающаяся сужением тетрагидропиранового цикла	335
<i>Бабаян А. Т., Торосян Г. О., Тагмазян Н. К.</i> — Алкилирование ацетамида в присутствии фтористого калия	436

CONTENTS

Organic Chemistry

<i>Torossian G. O., Paravian S. L.</i> —Catalysis of Alkylation Reactions with Quaternary Ammonium Salts	351
<i>Bochvar D. A., Galpern E. G., Gambarian N. P., Pogrebnyak A. A., Riblin L. V., Riblinskaya M. I.</i> —The Electronic Structure of Imonium Cations	370
<i>Kurtiklan T. S., Kazarlan S. G.</i> —An IR Study of Low-Temperature Interaction of Copper Vapours with Carbon Dioxide	375
<i>Gambarian N. P., Avetisyan E. A., Deltsova D. P., Safronova Z. V.</i> —Fluorine Containing Heterocumulenes. XXI. The Effect of the Substituents at the Nitrogen and Carbon Atoms upon the Direction and Ease of Cycloaddition Reactions of KeteneImines Containing Fluorine	380
<i>Atomian A. V., Chourkina N. P., Babayan A. T., Kisilna I. S., Vinnik M. I.</i> —The Cyclization Kinetics of Ammonium Salts Containing Two γ -Phenylpropargyl Groups in Aqueous Solutions of Potassium Hydroxide	389
<i>Atomian A. V., Babayan A. T., Kisilna I. S., Vinnik M. I.</i> —The Comparative Acidity of C—H Bonds in Molecules of Ammonium Salts Containing Propargyl and γ -Phenylpropargyl Groups	398
<i>Malkhasian A. Ts., Khachatryan L. A., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> —The Effect of Additions in Catalytic Amounts of Dipolar Organic Compounds and Surface Active Substances Upon the Dehydrochlorination of 3,4-Dichloro-1-butene	444
<i>Kocharian S. T., Razina T. L., Babayan A. T.</i> —Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLVII. The Stevens Rearrangement under the Influence of Alkali Metal Fluorides	409
<i>Grigorian J. V., Guevorkian A. Zh., Cherkezian A. A., Babayan A. T.</i> —Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLIX. Synthesis of Mixed Aldoenamines	417
<i>Kurgintan K. A., Kalatjan A. E., Rostomian I. M., Chukhajian G. A.</i> —Dehydrohalogenation of Organic Halides Using Interphase Catalysts. IV. Dehydrohalogenation of the Halogen Derivatives of Butane and 2,3-Dihalo-propylalkyl Ethers	422

Short Communications

<i>Kocharian S. T., Voskanian V. S., Grigorian V. V., Babayan A. T.</i> —Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLVI. Synthesis of α -Dialkylaminoketones with Allenic and Vinylallenic Structures	429
<i>Torossian G. O., Paravian S. L., Babayan A. T.</i> —Ammonium Salts in the Alkylation Reactions. XIII. Alkylation of Ethylacetoacetate in the Presence of Polyammonium Salts	432

Letters to the Editor

<i>Guevorkian A. A., Kazarlan P. I., Khizantyan N. M.</i> —Pinacol—Pinacolone Rearrangement Accompanied by the Contaction of the Tetrahydropyran's Cycle	437
<i>Babayan A. T., Torossian G. O., Tagmazian N. K.</i> —Alkylation of Acetamide in the Presence of Potassium Fluoride	435
	436



Глубокоуважаемая Аракси Товмасовна!

Президиум и Отделение химических наук Академии наук Армянской ССР, редакция „Армянского химического журнала“ и вся химическая общественность республики сердечно поздравляют Вас со славным юбилеем — 75-летием со дня рождения и 55-летием научно-педагогической деятельности.

Оригинальные исследования в области аминов и аммониевых соединений, а также открытые Вами новые реакции получили широкое применение во всем мире.

От души желаем Вам крепкого здоровья и новых творческих дерзаний на благо нашей химической науки.

КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ АЛКИЛИРОВАНИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Г. О. ТОРОСЯН и С. Л. ПАРАВЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 III 1981

В обзоре рассматриваются работы по новому методу алкилирования органических соединений в присутствии четвертичных аммониевых солей (ЧАС), известному под названием двухфазный или межфазный катализ и приобретающему все большую популярность. Приводится пред- история метода, обсуждаются новые направления и обобщаются ли- тературные данные с 1976 по 1980 год. Ранняя литература приводится по мере необходимости.

В последние десятилетия в синтетическую органическую химию вошел новый метод алкилирования органических соединений, а также ряд других органических реакций, протекающих через образование анионов (или галокарбенов) — в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств ЧАС [1—8]. Метод расширяет границы с необычайной быстротой, охватывая все новые области.

Еще в начале 50-х годов А. Т. Бабаян с сотр. провели алкилирова- ние ряда органических молекул в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств ЧАС [1—4] и установили, что они выпол- няют роль катализатора.

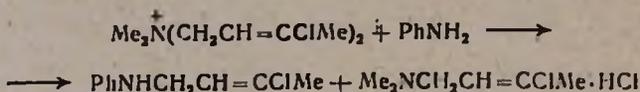
К этому времени в литературе было известно лишь краткое сооб- щение, в котором указывалось на каталитическое действие ЧАС в реак- циях алкилирования (первичных и вторичных спиртов 1-диалкилами- но-2-хлорпропаном, а также цианистого бензила и циклогексанола хлористым бензилом) [9]. Автор предполагал, что при алкилирова- нии хлористым алкилом в присутствии третичного амина промежуточно образуются аналогичные выделенным Шленком и Гольцем органи- ческие производные тетраалкиламмония, исключительная реакционная способность которых могла бы обеспечить протекание реакций.

За рубежом систематическое изучение нового метода началось с конца 60-х годов. К настоящему времени известно огромное число пуб- ликаций, обзоров [10—17] и книг [6—8, 18]. В обзорной статье поль- ский ученый М. Мокоша [5], ссылаясь на работы [1, 3, 9], пишет: «Ис-

пользуя эти данные, мы разработали каталитический метод алкилирования...». Надо отметить, что это единственный автор, который ссылается на работы первооткрывателей.

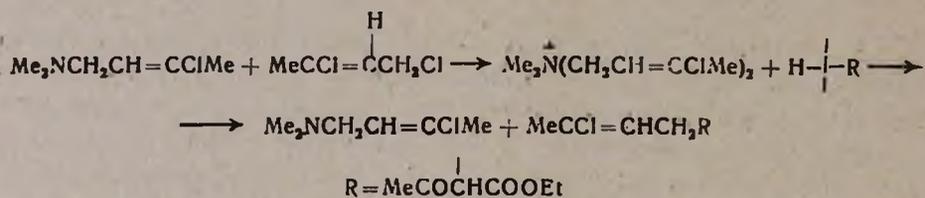
Цель настоящего обзора — выявить предысторию метода и вместе с тем обобщить новые работы, появившиеся в печати с 1976 г.

С 1950 г. А. Т. Бабаян с сотр. начали заниматься проблемами азоталкилирования. Ими было замечено, что при взаимодействии ариламинов с хлористым диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммонием 3-хлор-2-бутенамины получают чище и с лучшими выходами, чем при алкилировании 1,3-дихлор-2-бутеном [19].

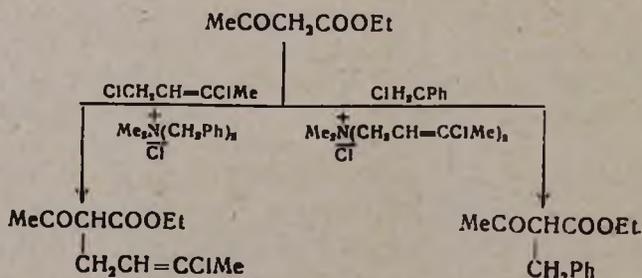


Впоследствии хлористый диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммоний был ими применен и для С-алкилирования соединений с протоноподвижным атомом водорода — фенилацетилена, ацетоуксусного эфира, малонового эфира [1].

Предполагая, что ЧАС может служить передатчиком алкильного радикала, авторы попытались алкилировать ацетоуксусный эфир (АУЭ) в присутствии каталитических количеств амина в водно-щелочной среде.



Ожидаемый продукт получен с 58% выходом. В отсутствие третичного амина алкилпроизводные АУЭ получались с 18% выходом. Можно было предположить, что алкилирующим агентом является ЧАС. Однако при взаимодействии АУЭ с 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии эквивалентного количества хлористого диметилдибензиламмония были получены продукты С-алкилирования с 3-хлор-2-бутенильной группой. Реакция АУЭ с хлористым бензилом в присутствии диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммония привела к образованию продуктов с бензильной группой.



Исходя из этих данных был сделан вывод о том; что в реакциях алкилирования участвуют не группы аммониевого комплекса, а галоидный алкил. Роль аммониевой соли заключается в КАТАЛИЗЕ. Авторы предполагали, что в щелочной среде ЧАС с алкилируемым соединением образует тетраалкиламмониевое производное, которое подобно аналогичным натриевым производным взаимодействует далее с добавляемым галоидным алкилом [1]. Были получены экспериментальные данные, говорящие в пользу этого предположения [3, 20].

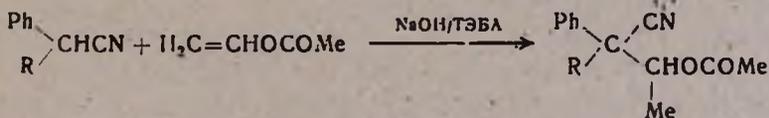
Присутствие каталитических количеств ЧАС сильно ускоряет реакцию азоталкилирования ароматических аминов, амидов [2]. В отсутствие ЧАС выходы арилалкиламинов в 2—3 раза ниже. Этим методом алкилированы ряд ароматических аминов, ацетанилид, фенацетин [2, 21], фенол, спирты, меркаптаны, β-дисульфоны [3, 4, 22].

Открытый метод выгодно отличается от других своей простотой: растворитель—вода, основание—щелочь, чем и объясняется все возрастающий интерес ученых-химиков. Даны разные названия реакции—двухфазный [5] и межфазный катализ [6, 8], которые будут применяться и нами.

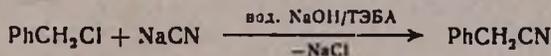
С-А л к и л и р о в а н и е

Хорошо изученными объектами С-алкилирования в двухфазной каталитической системе (ДФС) являются фенилацетонитрил и его производные [5, 6].

В развитие работ по алкилированию в двухфазной системе Мокоша с сотр. применили в качестве алкилирующего агента винилацетат [23].

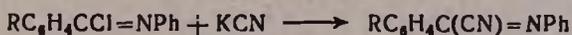


Фенилацетонитрил в этих условиях дает продукт диалкилирования [24]. Мокошей проведен также синтез фенилацетонитрила алкилированием цианистого натрия [25].



Такой же синтез (только двухстадийно) осуществили Коблер и сотр. [26]. Ими был получен и далее подвергнут алкилированию бромистым амилем цианат тетраэтиламмония. Синтез проведен аналогично экстрактивному алкилированию Брендстрема [7].

Методом двухфазного катализа синтезированы имидоилцианиды [27].



Авторами установлено, что эффективным катализатором при этом является бромистый триметилцетиламмоний.

Ненасыщенные нитрилы синтезированы и при взаимодействии кетонов с ацетонитрилом [28].

ДФС удобна и для алкилирования карбонильных соединений.

В продолжение исследований по алкилированию АУЭ Бабаян с сотр. выявлен ряд факторов, влияющих на процесс [29—31]. Показано,

что хорошим катализатором является катамин АБ $\left(\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}^+ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Ph} \\ \text{C}_{10}\text{—C}_{12} \end{array} \\ \text{Cl}^- \end{array} \right)$,

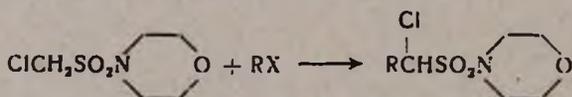
что повышение температуры не влияет на выходы продуктов алкилирования [29], и алкилирование лучше проводить в присутствии твердой щелочи или сухого поташа [30], а в качестве катализатора можно применять аммонийсодержащие полимеры [31].

Юфит с сотр. выполнена большая серия работ по выявлению механизма алкилирования АУЭ и родственных соединений [32].

На примере альдегидов типа $\text{RR}'\text{CHCHO}$ показана возможность алкилирования по α -углеродному атому [33, 34]. В случае ацетальдегида получены продукты ди- α -алкилирования. Бензил-3-оксобутанол также дает продукты диалкилирования, при этом требуется более концентрированный раствор щелочи [35].

К числу синтетически важных процессов можно отнести и реакции по Михаэлю и Кневенегелю. Яновская с сотр. успешно провели эти реакции в присутствии каталитических количеств ЧАС [36, 37]. Так как концентрированный раствор щелочи приводит к осмолению ненасыщенного альдегида, предлагается насытить раствор NaOH содой. Показано, что в двухфазной системе генерированные карбанионы присоединяются к акролеину, кротоновому и коричному альдегидам по Михаэлю, а к цитралям—по Кневенегелю.

Хорошо алкилируются в этих условиях и производные хлорметансульфонов. Известно, что в двухфазной каталитической системе они успешно реагируют с кетонами [38]. Мокопца с сотр. провели ряд реакций по алкилированию этих соединений и получили продукты алкилирования с высокими выходами [39].

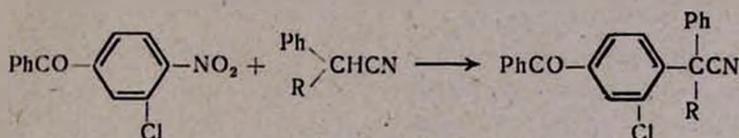


При взаимодействии с бромистым бензолом выделены производные стирола, так как реакция сопровождается дальнейшим дегидрохлорированием. Авторы предлагают для улучшения выхода продуктов применять гексаметилфосфортриамид. Аналогичными свойствами обладают и 1-йодарилсульфоны [40]. Однако в этом случае реакция стерически затруднена из-за объемистого йода. Так, со вторичными алкилгалогенидами реакция не имеет места, хотя при взаимодействии с 1, ω -дибромалканами образуются сульфонилциклоалканы или дисульфоны. Ими же алкилированы алкилфенилметансульфоны [41]. Показано, что замена галогена на алкильную группу замедляет реакцию.

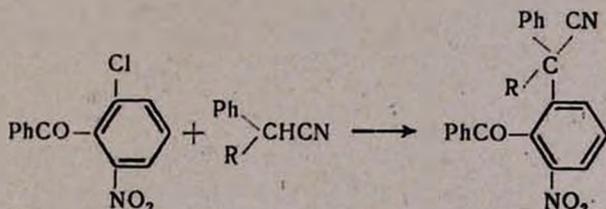
К числу примеров С-алкилирования можно отнести и конденсацию Дарзана. Мокошей на примере взаимодействия α -хлорфенилацетонитрила с бензальдегидом исследовано стереоселективное течение реакции. Им установлено, что в присутствии ЧАС получается *транс*-глицидонитрил, а в его отсутствие—*цис*-изомер [42, 43].

В условиях двухфазного катализа алкилированы соединения Рейсера [23], основания Шиффа [44], хроманы [45]. Интересно, что *транс*-2,4-динитрофенилгидразоны алкилируются исключительно по атому углерода [46].

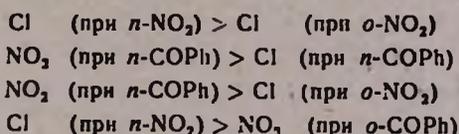
Двухфазная каталитическая система применима и при нуклеофильном замещении в ароматическом кольце. Мокошей показано, что при наличии в бензольном кольце электроноакцепторных групп подвижность ряда атомов или групп растет настолько, что они могут быть замещены генерированными карбанионами [5, 47].



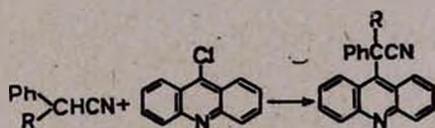
При этом замещается нитрогруппа, в случае другого бензофенона—хлор.



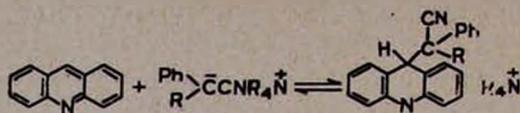
Авторами составлен ряд сравнительных скоростей замещения:



При замещении хлора в положении 9 в хлоракридине реакция идет с высокой скоростью [48], что связано с высокой электрофильностью С-9.

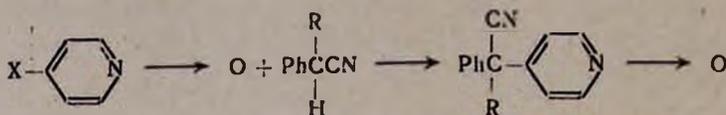


Показана эффективность тетрабутиламмоний-катиона по сравнению с ТЭБА. Скорость увеличивается в ДМСО. Интересно, что с незамещенным акридином почти не замечается аналогичной реакции, т. к. ЧАС образует комплекс с акридином.



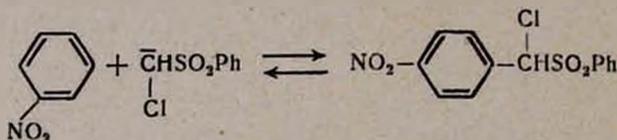
Прибавление ДМСО ускоряет также нуклеофильное замещение в хлорнитробензолах анионом N-метилоксиндола [49].

Изучено ароматическое нуклеофильное замещение хлора и нитрогруппы в галонитропиридинах карбанионами фенилалканнитрилов и изохинолинов Рейссертских соединений [50]. Для увеличения скорости замещения пиридин переведен в окись [51].



Так как окись не растворяется в бензоле, реакция проводится в ДМСО. Авторами реакция ароматического нуклеофильного замещения распространена на другие гетероароматические соединения [52].

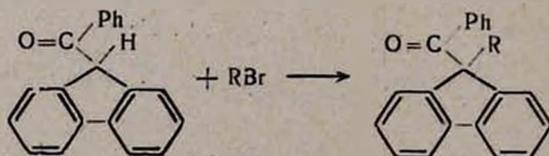
В системе твердая фаза—жидкость проведено прямое замещение в нитробензоле хлорметансульфоном [53].



Основным преимуществом двухфазного катализа является высокая селективность, что особенно проявляется при алкилировании амбидентных анионов. Генерированные в двухфазной каталитической системе анионы такого типа алкилируются с высокой избирательностью. Уже отмечено алкилирование АУЭ, которое в основном [32], а в ряде случаев полностью [13, 29—31] происходит по атому углерода.

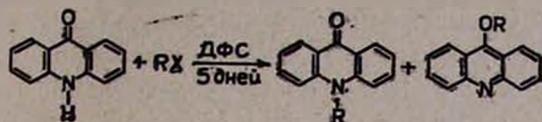
Французскими авторами проведены исследования по изучению корреляции регио- и стереоселективности при алкилировании АУЭ [54], а также по двойственной реакционной способности β-кетоенолятов в двухфазной системе [55].

Аналогично алкилируется и амбидентный анион 9-бензоилфлуорена с образованием исключительно продукта С-алкилирования [56].

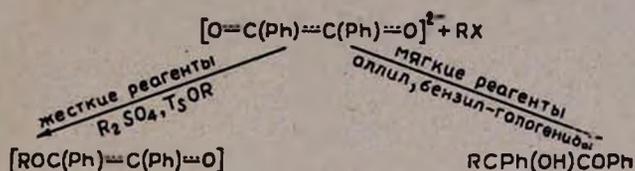


В этом случае реакция протекает с высоким выходом в присутствии твердого безводного щелочного агента. Противоречивые результаты имеются по алкилированию акридина. В одном случае [57] получен

преимущественно N-алкилированный, в другом [58]—O-алкилированный продукт.



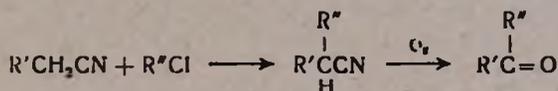
Своеобразно протекает алкилирование стильбендиона, проявляющего свойства амбидентного нуклеофила. С жесткими реагентами образуется продукт O-, с мягкими — C-алкилирования [59].



Эти данные согласуются с правилом ЖМКО Пирсона.

Алкилирование 2-оксихинолина с помощью катализаторов фазового переноса приводит исключительно к продуктам O-алкилирования при соотношении реагентов 10 : 1 [60]. Конкурентная реакция образования флавонового соединения в этом случае сводится к минимуму.

В ДФС осуществлен синтез кетонов из нитрилов [61].

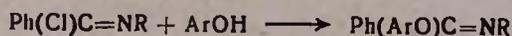


В работе по синтезу β-оксинитрилов [62] авторами в качестве цианирующего агента применен тиоцианат, быстро распадающийся в двухфазной системе.

О-Алкилирование

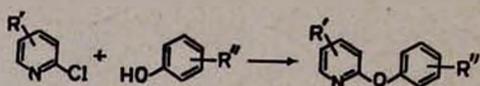
Первым объектом исследований в этом направлении был фенол [3, 4, 22]. Здесь отмечено образование как O- (преобладающее количество), так и C-алкилированных продуктов при реакции с 1,3-дихлор-2-бутеном. Далее было установлено, что фенол превосходно алкилируется бромистым амилем исключительно по атому кислорода в присутствии катамина [63]. Исследовано влияние многих катализаторов. Показано, что высокие выходы получаются и при замене концентрированного раствора щелочи однонормальным, насыщенным хлористым натрием.

В ДФС проведено алкилирование замещенных фенолов и родственных соединений [64, 65]. Осуществлен целенаправленный синтез 3,4-дигидро-2,Н-1,4-бензоксазинов в присутствии твердой щелочи [64]. Интересно, что в системе жидкость—жидкость выход продукта ниже. Роу алкилировал фенол α-хлорминами [65].



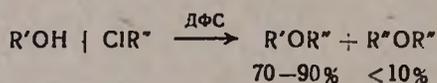
В ряде случаев проведено кинетическое исследование процесса. С этой целью Тиверт и Густави [66] получили методом Брэндстрема аммоний феноляты [7]. Найден II порядок реакции и выделен исключительно продукт О-алкилирования фенолов. II кинетический порядок при алкилировании фенолов найден и в работе [67]. Однако в [66] получены противоречивые результаты по влиянию аммониевого комплекса на ход алкилирования. Показано, что вид и размеры комплекса не влияют на скорость реакции [66]. По-видимому, это связано с характером уже экстрагированного готового аниона. Голубок и Вьюнков [67] доказали, что эффективность алкилирования зависит от применяемого ЧАС. Высокие выходы обеспечиваются при использовании метилтриоктил-, тетрабутил- и тетраоктиламмониевых солей, а соли с бензильной группой или фосфониевые соли менее эффективны.

Метцгер с сопр. осуществили синтез в ДФС дифениловых эфиров, эффективных гербицидов, фунгицидов [68].



Интересно, что при $\text{R}' = \text{NO}_2$ выходы эфиров 70–85%, а при $\text{R}' = \text{Cl}$ они понижаются до 30–40%.

Если алкилирование фенолов в ДФС хорошо изучено [5, 6], то синтез простых эфиров по Вильямсону еще мало исследован. Фридман и Дюбуа [69] впервые показали эффективность ДФС при синтезе алифатических эфиров. Авторами применен катализатор—бисульфат тетрабутиламмония. Показано, что эквимолярное количество аммониевой соли намного увеличивает скорость процесса. Одновременно получается симметричный эфир, что приписывается сольволизу алкилгалогенида с его дальнейшей этерификацией.



Установлена эффективность катамина в данном процессе на примере алкилирования хлористым бензилом [70]. Наряду с целевым продуктом реакции получено 20–30% дибензилового эфира. Это говорит, по-видимому, о высокой активности катамина при сольволизе хлористого бензила.

Простые несимметричные эфиры с высокими выходами были выделены и при изучении превращений алкилгалогенидов в спиртовой среде в присутствии ЧАС [71]. Синтез дибензиловых эфиров удачно осуществлен японскими исследователями [72]. Легко протекает также алкилирование α -оксинитрилов—полупродуктов в синтезе кетонов [73]. С целью синтеза сульфэфиров проведено О-сульфирование спиртов. Реакция экзотермическая, выходы количественные [74].

В ДФС легко алкилируются гликоли [75—77]. В последнее время изучаемая система с успехом применяется при алкилировании углеводов [78—82], аминокислот, дипептидов [83, 84].

Звиержаком проведено O-алкилирование фосфатов. Он успешно применил экстракцию ионных пар, когда сначала получается ионная пара фосфата с аммоний-катионом, а далее проводится алкилирование [85—87].

В этом разделе уместно привести давние работы Довлатяна по синтезу сложных эфиров [88—93]. Синтез осуществлен взаимодействием натриевых солей карбоновых кислот с алкилгалогенидами в присутствии каталитических количеств третичных аминов—пиридина или триэтиламина. В ряде случаев (бензоат натрия) в отсутствие катализатора реакция не имеет места. В качестве аминного продукта применены также пиридин [90] и уротропин [93]. Нет необходимости доказывать, что в данном случае имеет место обычный катализ аммониевыми солями, образующимися в реакционной смеси.

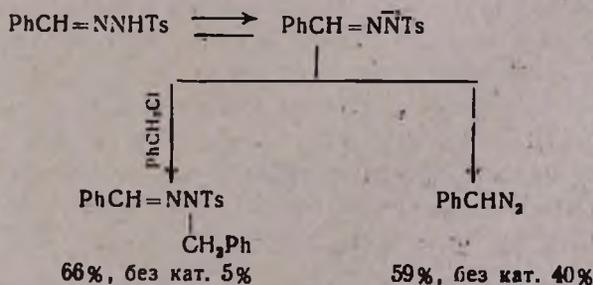
В последнее время появился ряд работ по синтезу сложных эфиров в истинных двухфазных системах [94—96]. В последней работе проведено исследование реакционной способности алкилгалогенидов. Показано, что активность меняется в следующей последовательности: $\text{PhCHI}_2 > \text{MeI} > \text{EtI} > \text{PrI} > \text{BuI} > \text{PhCH}_2\text{Cl} > \text{BuBr} > \text{BuCl}$. В качестве катализатора применялся бикарбонат тетрабутиламмония, получаемый при встряхивании бисульфата тетрабутиламмония в органическом растворителе с бикарбонатом натрия.

Н-А л к и л и р о в а н и е

Важное значение имеют реакции N-алкилирования.

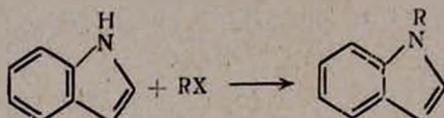
Мокошей с сотр. осуществлено эффективное алкилирование цианамиды [97]. Ранее известные методы связаны с трудностью проведения эксперимента, а выходы небольшие [98, 99]. Предложенным же методом синтезированы также диалкилированные продукты цианамиды с высокими выходами.

Синтетически важной реакцией является получение диазосоединений из тозилгидразонов. Если в водно-щелочной среде они подвергаются циклизации, внутримолекулярному циклоприсоединению, расщеплению на алкены, то в ДФС эти вещества при взаимодействии с алкилгалогенидом образуют в основном продукт N-алкилирования. В отсутствие реагента образуется диазосоединение [100].



N-Алкилирование тозилгидразонов рассмотрено и в работе [101]. Авторами утверждается, что «найденный метод неудобный...» в синтезе 1-алкилзамещенных тозилгидразонов. Роль ДФС значительна в алкилировании фенилгидразонов [102], дифенилгидразонов [103] и 1,3-диарилтриазенов [104].

Известно, что при алкилировании индола с незначительным выходом образуется и продукт C-алкилирования вследствие амбидентного характера индольного аниона [105]. Однако в присутствии сухой щелочи происходит исключительно N-алкилирование [106].

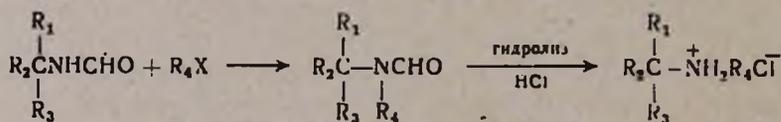


Илли широко исследовал реакции N-сульфонирования и N-ацилирования индола и с высокими выходами выделил соответствующие продукты [107].

В последнее время начались исследования по N-алкилированию амидов в ДФС. Звиржак с сотр. изучали алкилирование N-монозамещенных амидов в системе твердая фаза—жидкость [108, 109]. Авторы показали, что со вторичными галогенидами N-алкилирование не имеет места, т. к. процесс сильно зависит от стерических факторов. Невысокие выходы с алкилйодидами объясняются отрицательным эффектом йода в ДФС [109].

Однако установлено [110], что N-замещенные амиды хорошо алкилируются и в системе жидкость (водная щелочь, ЧАС)—жидкость (алкилгалогенид), а в системе твердая фаза (сода или поташ, ЧАС)—жидкость (алкилгалогенид) можно осуществить N-алкилирование ацетамида [30].

Предлагается синтез вторичных алкиламинов, содержащих объемистые группы, через гидролиз соответствующих амидов [III]. Интересно, что если для ацетамида такой синтез затруднен [109], то для формамидов он протекает почти с количественным выходом.



Синтез аналогичного типа возможен и через образование дифенилфосфинамидов [112]. В этом случае получают соответствующие первичные и вторичные амины.

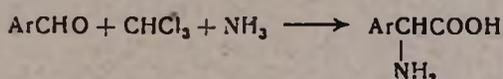
Массе при алкилировании 2-хлорфенотиазина заметил ряд особенностей [113]: с увеличением температуры выходы алкилированных продуктов падают, наиболее эффективно алкилируют аллил- и бензилгалогениды. При выборе наиболее эффективного катализатора автор остановился на бромистом тетрабутиламмонии.

Широко исследовано N-алкилирование в ДФС Мартирояном и Малхасяном [114—116]. Авторы показали возможность N-алкилирования ацетамида, *p*-толуолсульфамида [114], анилина и фенилгидразина [116], а также C-алкилирование N-бензилиденбензиламина [115].

В ДФС осуществляется алкилирование лактамов [117], 1,4-дигидропиридина [118], азиридина [119]. При алкилировании азиридина [119] авторами установлено, что в процессе алкилирования органическая фаза остается безводной.

В последние годы проводятся работы по применению ЧАС в синтезе красителей. Этому вопросу посвящен объемистый обзор Демлоу [120]. Здесь следует привести интересное исследование Элоуда и Гриффитса [121] по реакции N-этилкарбазола с 4-нитрофенилдиазонием. Через 48 ч выделяется азокраситель с 48% выходом. Интересно, что неионные катализаторы—полиоксипиридин, 18-краун-6, не катализируют реакцию, т. к. они с ионом диазония образуют нереакционноспособные комплексы. По мнению авторов, использование ДФС целесообразно в реакциях азосочетания аминов, мало реакционноспособных в этих реакциях.

Катализ аммониевыми солями удобен и при синтезе ряда азотсодержащих соединений. Так, Ландини и др. описали синтез α -аминокислот [122].



60%, без кат. 25%

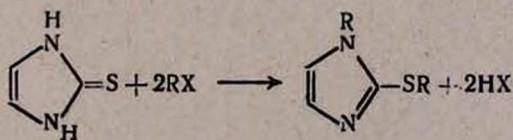
Японские авторы осуществили реакцию Рейссерта, показав, что если с катализатором выход 72%, то без него всего 21% [123].

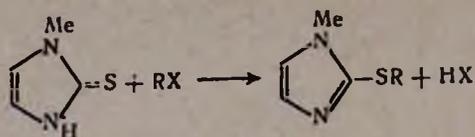
Интересно отметить, что при N-алкилировании пиррола, индола, пиразола, имидазола, бензотриазола, карбазола эффективной является двухфазная система с применением краун-эфиров с *трет*-бутилатом калия. Такая система обеспечивает исключительное N-алкилирование [124].

S-Алкилирование

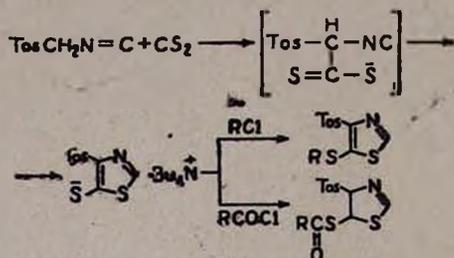
Удобными объектами алкилирования в ДФС стали серосодержащие соединения. Оказалось, что они успешно алкилируются по атому серы.

Так, Метзгер с сотр. получили 2-тиоалкилтиазоны самого различного строения [125]. При алкилировании 2-тиоксо-2,3-дигидроимидазолов они выделяли и продукты N-алкилирования [126].

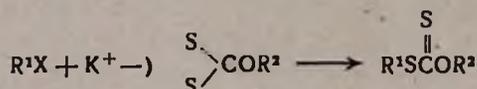




Исследуя конкурентное алкилирование в смеси тиофенола, пиперидина и имидазола авторы [127] показали, что в ДФС реакция протекает легче по сере, чем по азоту. Результаты подтверждены расчетом зарядов на соответствующих анионах. Здесь также применение алкилйодидов отрицательно влияет на выходы продуктов реакции. В ДФС осуществлен синтез S-алкил- и S-ацил-1,3-тиазолов через образование аммониевого комплекса 1,3-тиазола [128].



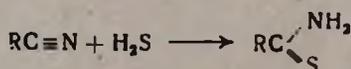
Те же авторы подвергали S-алкилированию алкилсульфоксид [129]. Известно, что O,S-диалкилдитиокарбонаты имеют широкое применение в практике. Их синтез легко осуществляется в ДФС, что подробно изучили Дегани и Фочи [130—132].



Показано, что O-алкил-S-алкилдитиокарбонаты образуются промежуточно и при синтезе алкантиолов из тех же реагентов [130]. Хлористый бензил алкилирует дитиокарбонаты лучше алкилгалогенидов. Реакция с первичными галогенидами идет с более высокими выходами. Интересно, что авторы в данном случае считают, что алкилйодиды реагируют лучше бромидов и хлоридов [131]. Алкильные группы при атоме кислорода по влиянию на скорость реакции располагаются в следующей последовательности: *трет*-C₄H₉ > *изо*-C₃H₇ > C₂H₅ > CH₃.

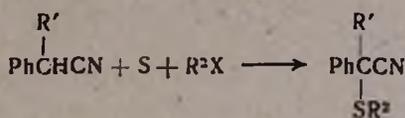
Не рекомендуется применение водной щелочи, т. к. продукты реакции в ее присутствии разлагаются на несимметричные диалкилсульфиды [132].

Проведен синтез ряда серусодержащих органических соединений. Осуществлен синтез тиамида [133]. В отсутствие катализатора выходы незначительные.



Авторы считают, что имеют дело с трехфазной системой: сероводород (газ), водный раствор Na_2S и органический слой.

Эффективный синтез α -(алкилтио)нитрилов в ДФС предлагает Иончик [134].

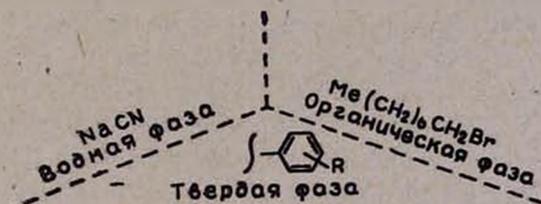


70% без кат. 5%

Развитие метода двухфазного катализа

Развитие этого метода открывает новые пути проведения реакций. Как и всякий процесс гомогенного катализа, двухфазный катализ связан с трудностью выделения катализатора из реакционной смеси после окончания реакции. Поэтому в последнее время все шире применяются ониевые катализаторы, иммобилизованные на полимерных или другого типа твердых носителях. Этим как бы создается переход от гомогенного к гетерогенному катализу. Такие катализаторы получают обратной простой фильтрацией.

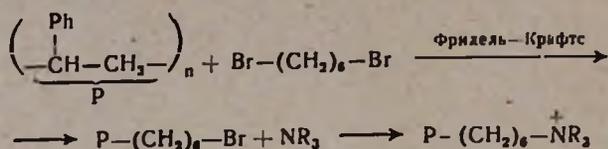
Первооткрывателем можно считать американского ученого Регена [135—140], который глубоко исследовал реакции цианирования и Финкельштейна. Кинетические выводы в этом случае аналогичны выводам в системе жидкость—жидкость Старкса [8]. Реген назвал полученную систему термином «трехфазный катализ».



Найдено, что скорость замещения I порядка относительно концентрации 1-бромоктана и линейно зависит от количества применяемого катализатора [135]. Каталитическая активность зависит от количества ЧАС в полимере, а структура и строение аммониевого остатка не влияют на активность. В качестве катализатора Реген предлагает ЧАС, присоединенные к линейному полистиролу [136]. Он отмечает, что можно с успехом проводить также присоединение галокарбенов, дегалогенирование, окисление спиртов [140].

Монтанари и Тундо в качестве носителя предлагают силикагель [141—143]. Ими показано, что такие катализаторы проявляют высокую активность в системах жидкость—жидкость и твердая фаза—жидкость. Исследуя кинетику реакций в присутствии таких катализаторов, авторы приходят к выводу, что применение этих систем позволяет по-

лучить кинетические результаты, сравнимые с результатами, полученными с обычными межфазными катализаторами. Выше было отмечено, что к такому же выводу можно придти и по результатам Регена [135]. Тундо применяет также полимерную подложку из полистирола [144]. Процесс связывания аммониевого и фосфониевого остатков осуществляется следующим образом:



Тундо исследовал реакцию Финкельштейна и для газообразных алкилгалогенидов. Он считает такую систему «истинной трехфазной».

На полимерных катализаторах исследована реакция Виттига [145]. Авторы работы считают, что влияние катализатора сильно зависит от носителя. Так, макропористая и линейная полистирольные подложки не способствуют катализу, в то время как кросслинейная служит хорошим носителем.

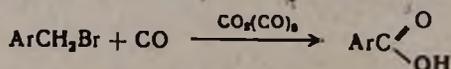
На аналогичных катализаторах осуществлены реакции О,С-алкилирования нафтаола [146], окисления, эпоксицирования [147].

Показано, что при алкилировании АУЭ можно применять полиаммониевые соли, растворимые и не растворимые в воде [28].

В ряде случаев эффективным является применение системы твердая фаза—жидкость. В роли твердой фазы обычно выступает щелочной агент. Уже отмечен ряд случаев успешного применения этой системы [32, 52, 106, 108, 109]. В основном он удобен в реакциях субстратов, способных к другим превращениям в водной щелочи. По мнению Гокеля и Вебера, в данной системе хорошо работают в качестве катализаторов краун-эфиры и криптаты [6]. Однако Мокоша с сотр. [148, 149] предлагают и ЧАС, только с предварительным приготовлением суспензии щелочного агента в органическом растворителе. При этом обязательно, чтобы агент не образовывал глыбу, чего можно достичь интенсивным перемешиванием.

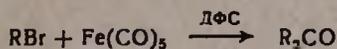
В аналогичных условиях проведено алкилирование АУЭ и ацетамида [31]. Показано, что водный раствор катамина АБ также служит превосходным катализатором в этих условиях.

Ряд авторов умело сочетает образование металлоорганических комплексов и их реакции в двухфазной каталитической системе. Канадский ученый Альпер описал восстановление комплекса нитробензола с $\text{Fe}(\text{CO})_{12}$ до соответствующих анилинов в ДФС [150]. Наряду с аминами (выход 34—45%) получают двух- и трехъядерные комплексы. При взаимодействии тиобензофенона с карбонилат-анионом при комнатной температуре получен фульвен [151]; при отсутствии условий ДФС фульвен не образуется. Металлоорганическим синтезом в ДФС Альпером получены ароматические кислоты [152].



Доказано промежуточное образование металлокомплексов.

Японские авторы получили кетоны [153]



а Д'Аббайес предлагает синтезировать альдегиды из бензилбромида в органической фазе полной парой $Vu_4NCo(CO)_4$ [154].

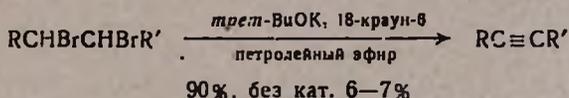
В ДФС проведено демеркурирование ряда ртутьорганических соединений [155].

Армстронг и Корнахренс предлагают германий и оловоорганические соединения применять в ДФС «на манер оловяных катализаторов». Эти катализаторы по активности весьма сравнимы с солями аммония и фосфония [156].

В совместной работе польских и итальянских ученых предлагаются в качестве новых, весьма эффективных катализаторов α -фосфорилсульфоокиси и сульфоны [157].

Развиваются работы по использованию ДФС в реакциях окисления органических соединений. Следует особо отметить работу Монтанари по селективному окислению первичных спиртов в альдегиды в среде бихромата калия и серной кислоты [158].

Успешно осуществлены реакции дегидрохлорирования [159, 160], изомеризации и дейтерообмена [161] и т. д. Демлоу в ряде случаев предлагает применять в качестве катализаторов краун-эфиры с твердым *трет*-бутилатом калия [162]. В такой системе им осуществлен эффективный синтез диалкилацетиленов из вицинальных дибромидов.



Метод двухфазного катализа удачно применен и в электрохимическом органическом синтезе [163]. При анодной димеризации эфира малоновой кислоты применение ЧАС приводит к количественному выходу продукта димеризации, чего не наблюдается в его отсутствие.

Двухфазная каталитическая система оказалась эффективной и при асимметрическом синтезе. Так, испанскими учеными осуществлено нуклеофильное замещение асимметрических центров при С-, N-, O- и S-анионах в присутствии хиральных ЧАС [164].

Недавно осуществлено алкилирование бромистых солей триметилфенадил- и ацетониламмония алкилгалогенидами в водно-щелочной среде. Реакция сопровождается дальнейшим β -отщеплением, приводящим к образованию α -непредельного кетона [165].

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабаян, Н. Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1837 (1964).
2. А. Т. Бабаян, А. А. Григорян, Изв. АН Арм. ССР, отд. тех. наук, 7, 81 (1965).
3. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1967).



4. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм. СССР, 28, 67 (1959).
5. М. Мокоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
6. Вебер, Г. Гокель, Межфазный катализ в органическом синтезе, Изд. «Мир», М., 1980.
7. A. Brandström, Preparative Ion Pair Extraction Iakamedel, Apotekarocieten, AB Hassle, 1974.
8. C. M. Starks, G. Llotia, Phase transfere catalysis. Principles and Technolque, Academic Press, New York, 1978.
9. J. Jurrouse, С. г., 232С, 1424 (1951).
10. E. V. Dehmlow, Angew. Chem., 86, 187 (1979).
11. Dockx, Synth., 1973, 441.
12. E. V. Dehmlow, Angew. Chem., 89, 521 (1977).
13. O. Thetcuo, Kagakumo korē, Chem. and Chem. ind., 32, 953 (1979).
14. M. Makosza, Survey of Progress in Chemistry, bd. IX, Academic Press, New York, 1979.
15. M. Makosza, Chem. In uns. Zeit., 12, 161 (1978).
16. М. Мокоша, М. Федорински, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1979, 467.
17. L. Töke, С. T. Szabo, Magy. Kem. Korda, 35, 303 (1980).
18. E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, Phase Transfer Catalysis, Verlag Chemie, 1980.
19. А. Т. Бабаян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, 3, 653 (1950).
20. М. Г. Инджикян, Канд. дисс., Ереван, 1958, стр. 55.
21. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Вартамян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 30, 2263 (1960).
22. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Т. А. Азиян, ДАН Арм. ССР, 31, 79 (1960).
23. M. Fedorynski, J. Corzkouska, M. Makosza, Synth., 1977, 120.
24. M. Makosza, M. Ludwikow, Пат. ПНР, № 77760, заявка 27.07.71, № 149696, 28.04.75.
25. M. Makosza, M. Geslak, E. Crebowick, D. Anlob, Prz. Chem., 57, 295 (1978).
26. H. Kobler, K. H. Shuster, G. Simden, Ann. Chem., 1978, 1946.
27. J. G. Smith, D. S. Lrain, Synth., 1978, 894.
28. St. A. Diblase, Br. A. Lipsko, A. Haag, R. A. Wolak, G. Gokel, J. Org. Chem., 44, 4640 (1979).
29. С. Л. Параян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).
30. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, С. Л. Параян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34 (1981).
31. Г. О. Торосян, С. Л. Параян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 34 (1981).
32. С. С. Юфит, И. А. Есикова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, 519; 794.
33. W. G. Purohit, R. Subramantan, Chem. and Ind., 1978, 731.
34. A. W. Borgstahler, M. E. Sanders, C. G. Shaefer, L. O. Wlegel, Synth., 1977, 405.
35. E. Busman, B. Zeeh, Ann. Chem., 1979, 1535.
36. Г. В. Крыштал, В. В. Кулганек, В. Ф. Кулеров, Л. А. Яновская, Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 2808.
37. С. V. Krysthal, V. V. Kulganek, V. F. Kucherov, L. A. Yanovskaya, Synth., 1979, 107.
38. F. de Retnach-Hirtrboch, T. Durst, Tetrah. Lett., 1976, 3677.
39. J. Gollinski, M. Makosza, Synth., 1978, 823.
40. A. Jonczyk, T. Pytlewski, Synth., 1978, 883.
41. J. Gollinski, A. Jonczyk, M. Makosza, Synth., 1979, 654.
42. A. Jonczyk, A. Kwast, M. Makosza, Chem. Commun., 1977, 902.
43. A. Jonczyk, A. Kwast, M. Makosza, Tetrah. Lett., 1979, 541.
44. M. J. Donnell, T. M. Eckrich, Tetrah. Lett., 1978, 4625.
45. Е. А. Рункова, А. К. Щербаков, Л. Н. Бородина, Э. А. Караханов, Вест. МГУ, Изд. «Химия», 20, 581, 1979.
46. S. Sacchi, D. Misiti, M. Felici, Synth., 1980, 147.
47. M. Makosza, M. Ludwikow, Roczn. Chem., 51, 829 (1977).

48. W. Willczinski, M. Jawdosluk, M. Makosza, Roszn. chem., 51, 1643 (1977).
49. M. Jawdosiuk, M. Makosza, E. Malinouska, W. Willczinski, Pol. J. Chem., 52, 1173 (1978).
50. M. Makosza, Kr. Wojciechowski, M. Jawdosluk, Pol. J. Chem., 52, 2189 (1978).
51. M. Jawdosluk, M. Makosza, E. Malinowska, W. Willczynski, Pol. J. Chem., 53, 617 (1979).
52. M. Jawdosluk, M. Makosza, Tetrah. Lett., 1978, 3495.
53. M. Jawdosluk, M. Ludwikov, B. Bednarski, Pol. J. Chem., 53, 805 (1979).
54. G. Bram, D. Cobert, N. Maigrat, J. P. Mazaleyret, Z. Welwart, J. Chem. Res. Synop., 1979, 1961.
55. J. Bram, Inorg. Chem. acta, 40, X34.
56. S. Akabori, M. Ohtomi, Synth., 1979, 616.
57. J. P. Galy, J. Elquero, E. V. Vincent, A. Galy, J. Barbe, Synth., 1979, 944.
58. J. Villner, M. Halpern, Synth., 1979, 177.
59. A. Merz, R. Tomahagh, J. Chem. Res. Synop., 1977, 273.
60. S. Cacchi, F. la Torre, D. Misiti, Chem. and Ind., 1977, 691.
61. A. Donetti, O. Boniardi, A. Ezhaya, Synth., 1980, 1009.
62. C. Rodriguer, A. M. Lamazouere, J. Sotitropoules, C. r., c291, 179 (1930).
63. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).
64. G. Godert, G. Guillaimet, B. Loubinoux, Synth., 1979, 541.
65. J. E. Rowe, Synth., 1980, 114.
66. A. M. Tivert, K. L. Gustavi, Acta pharm. Suec., 16, 1 (1979).
67. Ю. О. Голубок, К. А. Вьюнков, ЖОрХ, 15, 2106 (1979).
68. H. Absadi, R. Callo, J. Metzger, Synth., 1980, 921.
69. H. H. Freedman, R. A. Dubois, Tetrah. Lett., 1978, 3251.
70. Г. О. Торосян, С. Л. Паравян, А. Т. Бабаян, ДАН Арм.ССР, 73 (1981).
71. H. J. Dou, B. Delfort, P. Hassanalay, R. Callo, J. Kuster, Bull. soc. chem. Belg. 89, 421 (1980).
72. M. Kodomari, S. Sawamura, N. Kubo, S. Yashitonu, Chem. and Ind., 1980, 58.
73. B. Gases, S. Julia, Bull. Soc. Chim. France, 1977, 925.
74. W. Szega, Synth., 1979, 822.
75. Н. В. Кузнецов, И. И. Красавцев, Укр. хим. ж., 45, 158 (1979).
76. P. di Cesare, B. Cross, Synth., 1979, 4581.
77. T. Gibson, J. Org. Chem., 45, 1095 (1980).
78. P. D. Gross, B. Cesare, Carbohydr. Res., 48, 271 (1976).
79. P. G. Careyg, T. Iversen, S. Osarson, Carbohydr. Res., 53, C5 (1978).
80. K. S. Kim, W. A. Szarek, Synth., 1978, 48.
81. Ю. А. Жданов, Ю. Е. Алексеев, Г. В. Зинченко, С. С. Дорошенко, ДАН СССР, 231, 868 (1976).
82. Ю. А. Жданов, Ю. Е. Алексеев И. Н. Сайлис, С. Г. Курень, ДАН СССР, 238, 1355, (1978).
83. R. W. Roeske, P. D. Cesellsen, Tetrah. Lett., 1976, 3369.
84. V. Bocchi, G. Casnati, A. Dossena, R. Marchelli, Synth., 1979, 957.
85. A. Zwierzak, Synth., 1978, 134.
86. A. Zwierzak, I. Podstawynska, Angew. Chem., 89, 737 (1977).
87. M. Kluba, A. Zwierzak, Synth., 1978, 770.
88. В. В. Довлатян, Авт. свид. СССР № 119185 (1959); Авт. свид. СССР № 126689 (1959), Бюлл. изобр. № 5 (1960).
89. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 23, 365 (1970).
90. В. В. Довлатян, Г. А. Дарбинян, Т. О. Чакрян, Авт. свид. СССР № 151154 (1961), Бюлл. изобр. № 18 (1963).
91. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Авт. свид. СССР № 152594 (1962), Бюлл. изобр. № 1 (1963).
92. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН Арм. ССР, 16, 475 (1963).
93. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 16, 471 (1963).

94. G. Lhomoet, M. G. Richaud, P. Maitile, C. r., C290, 445 (1980).
95. W. Szeya, Synth., 1980, 402.
96. A. Astrid, B. Haka, V. Jorgen, J. Chromat., 196, 255 (1980).
97. A. Jonczyk, Z. Ohal, M. Makosza, Synth., 1978, 862.
98. Houben Weyl, vol. 13, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1957, p. 107.
99. A. Donetti, A. Omodel-Sale, A. Montegni, Tetrah. Lett., 1969, 3327.
100. A. Jonczyk, J. Wlostowska, M. Makosza, Bull. Soc. Chim. Belg., 86, 739 (1977).
101. S. Cacchi, F. la Torre, D. Misiti, Synth., 1977, 301.
102. A. Jonczyk, J. Wlostowska, M. Makosza, Synth., 1976, 795.
103. K. Berg-Nilsen, E. Bernatek, Acta Chem. Scand., 26, 4130 (1972).
104. G. Vernin, J. Metzger, Synth., 1978, 921.
105. A. Jonczyk, M. Makosza, Roszn. chem., 49, 1203 (1975).
106. En. Santanllo, C. Farachi, F. Pontl, Synth., 1979, 617.
107. V. O. Illi, Synth., 1979, 136, 387.
108. A. Mlotkowska, A. Zwierzak, Tetrah. lett., 1978, 4731.
109. A. Kozlara, S. Zawadzki, A. Zwierzak, Synth., 1979, 527.
110. Г. О. Торосян, Н. К. Тагмазян, Д. Г. Рафаелян, Т. Р. Меликян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 33, 772 (1980).
111. T. Gajda, A. Kozlara, S. Zawadzki, A. Zwierzak, Synth., 1979, 549.
112. A. Zwierzak, J. Podstawlenska, Angew. Chem., 89, 737 (1977).
113. J. Masse, Synth., 1977, 341.
114. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 223 (1979).
115. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 952 (1979).
116. А. Ц. Малхасян, Ж. М. Джнджулян, Р. Т. Григорян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 33, 152 (1980).
117. D. Reushing, H. Pictis, A. Linkles, Tetrah. lett., 1978, 615.
118. J. Blecek, J. Kuhtan, Synth., 1976, 550.
119. A. Lopez, W. T. Maurette, R. Martino, A. Lettes, Tetrah. lett., 1978, 2013.
120. E. V. Dehlou, Chimia, 34, 12 (1980).
121. M. Ellowood, J. Griffts, Chem. Commun., 1980, 181.
122. D. Landini, F. Montanari, E. Rolla, Synth., 1979, 26.
123. T. Kozumi, K. Takeda, K. Yoshida, E. Yoshio, Synth., 1977, 497.
124. W. G. Gulda, D. J. Mathera, J. Org. Chem., 45, 3172 (1980).
125. J. M. Dou, P. Hassanaly, J. Kister, G. Vernin, J. Metzger, Helv. Chim. Acta, 61, 3143 (1978).
126. P. Hassanaly, J. M. Dou, J. Metzger, G. Assef, J. Kister, Synth., 1977, 253.
127. J. M. Dou, P. Hassanaly, J. Metzger, Chim. acta turc., 7, 291 (1979).
128. A. M. Van Leusen, J. Wildeman, Synth., 1977, 501.
129. J. Wildeman, A. M. Van Leusen, Synth., 1979, 733.
130. J. Degani, R. Fochl, M. Santl, Synth., 1977, 873.
131. J. Degani, R. Fochl, Synth., 1978, 365.
132. J. Degani, R. Fochl, V. Regondi, Synth., 1979, 178.
133. L. Cassar, S. Panossian, C. Giordan, Synth., 1978, 917 или итальянский патент № 29882 A/76 от 29.11.76.
134. A. Jonczyk, Angew. Chem., 18, 217 (1979).
135. S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc., 98, 6270 (1976).
136. S. L. Regen, J. Org. Chem., 42, 875 (1977).
137. S. L. Regen, Ch. Kptel, J. Am. Chem. Soc., 99, 3837 (1977).
138. S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc., 99, 3838 (1977).
139. S. L. Regen, L. Dulak, J. Am. Chem. Soc., 99, 623 (1977).
140. S. L. Regen, Angew. Chem. Int. Ed., 18, 421 (1979).
141. P. Tundo, Chem. Commun., 1977, 641.

142. *H. Montanari, F. Montanari, P. Tundo*, Chem. Commun., 1977, 639.
143. *P. Tundo, P. Venturello*, Synth., 1977, 952.
144. *P. Tundo*, Synth., 1978, 325.
145. *S. D. Clarke, Ch. R. Harrison, Ph. Hodge*, Tetrah. lett., 1980, 1275.
146. *J. M. Brown, J. A. Jenkins*, Chem. Commun., 1976, 458.
147. *M. J. Farrall, T. Durst, J. M. J. Frechet*, Tetrah. lett., 1979, 203.
148. *M. Fedorynski, K. Wojciechowski, Z. Matach, M. Makosza*, J. Org. Chem., 43, 4682 (1978).
149. *M. Jawdosluk, M. Ludwikow, B. Bednarska*, Pol. J. Chem., 53, 85 (1979).
150. *H. Alper, Paik Hang-Han*, Now. J. Chem., 2, 245 (1978).
151. *H. Alper, Paik Hang-Han*, J. Am. Chem. Soc., 100, 508 (1978).
152. *H. Alper, H. des Abbayes*, J. Organomet. Chem., c11-c14. 134 (1977).
153. *Y. Kimura, Y. Tomita, S. Nakanishi, Y. Otsuji*, Chem. Lett., 1979, 321.
154. *H. des Abbayes, A. Bulop*, Tetrah. lett., 1980, 4343.
155. *M. C. Benhamou, G. Etemad-Moghadom, V. Speziale, A. Lattes*, Synth., 1979, 891.
156. *D. W. Armstrong, H. Kornahes*, Tetrah. lett., 1979, 4525.
157. *M. Milkolayczyk, S. Crzejszczak, A. Zatorski, F. Montanari, M. Cinquni*, Tetrah. Lett., 1975, 3757.
158. *D. Landini, F. Montanari, F. Rolla*, Synth., 1979, 431.
159. *V. Dehtlow, M. Lissel*, Tetrah. Lett., 1978, 3689.
160. *К. А. Кургиян, И. М. Ростомян, А. Е. Қалайджян, Г. А. Чухаджян*, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979).
161. *J. Willner, H. Halpern, M. Rabinovitz*, Chem. Commun., 1978, 155.
162. *E. V. Dehtlow, M. Lissel*, Lieb. Ann., 1980, 1.
163. *Th. Franklin, T. Honda*, Micellizat, Solubilizat and Microemuls, vol. 2, Proc. 2nd Symp. 7th Int., Northeast. Reg. Mat. Am. Chem. Soc., Albany, N. Y., 1976, New York-London, 1977, 617.
164. *S. Julia A. Ginetreda, J. Culxer, A. Tomas*, Tetrah. Lett., 1980, 3709.
165. *Г. Г. Гекян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян*, Арм. хим. ж., 34, 34 (1981).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КАТИОНОВ ИММОНИЯ

Д. А. БОЧВАР, Е. Г. ГАЛЬПЕРН, Н. П. ГАМБАРЯН, А. А. ПОГРЕБНЯК,
 Л. В. РЫБИН и М. И. РЫБИНСКАЯ

Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

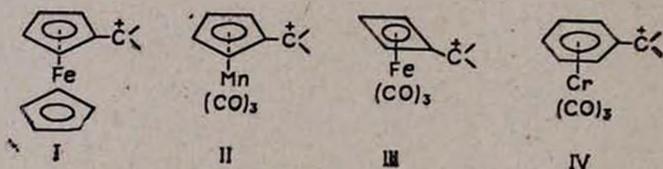
Поступило 25 III 1981

Методами РМХ и ППДП/2 рассчитан ряд катионов иммония. В результате в резонансном описании электронного строения катионов иммония установлен, вопреки бытующим среди химиков представлениям, заметный вклад карбениевой структуры, в методе РМХ превышающий, а в методе ППДП/2 примерно равный вкладу иммониевой структуры.

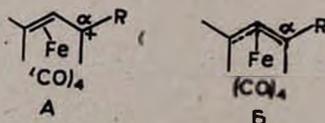
Табл. 1, библи. ссылок 7.

Интерес к электронному строению катионов иммония возник у нас в связи с проблемой стабилизации карбкатионного центра, расположенного в α -положении к π -комплексно связанному металлоорганическому фрагменту.

Известно, что для катионов I—IV вклад структур

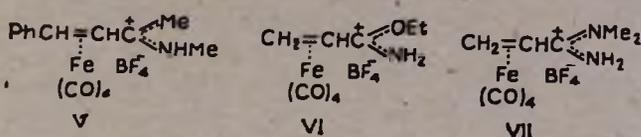


с непосредственным взаимодействием карбкатионного центра и атома металла нельзя считать решающим [1]. Напротив, для олефиновых систем в случае комплексов карбониллов железа были зафиксированы только катионы с аллильной структурой типа Б и не были известны соединения типа А [2, 3]



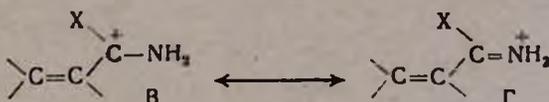
т. е. из мыслимых олефиновой (А) и аллильной (Б) структур, отличающихся отсутствием и наличием валентного взаимодействия Fe-C, реализовалась структура с непосредственным взаимодействием карбкатионного центра и атома металла.

Предположив, что стабилизация положительного заряда на α -углеродном атоме позволит выйти к олефиновым комплексам, некоторые из нас синтезировали железотетракарбонильные комплексы карбениевых ионов с таким мощным электронодонорным заместителем как аминно-группа [4]. Оказалось, что комплексы V—VII

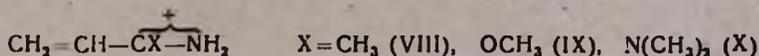


действительно, являются олефиновыми.

Однако при этом возникает сомнение в правомерности описания лигандов в этих комплексах как стабилизированных ионов карбения, а не как катионов иммония, при описании электронного строения которых химики-органики отдают предпочтение структуре Г, а не В.



Чтобы установить относительные вклады карбениевой (В) и иммониевой (Г) структур в зависимости от различных факторов, мы рассчитали катионы VIII—X



моделирующие π -лиганд в комплексах V—VII, а также иммоний-катион ацетона (XI) и имия ацетона (XII).



Расчеты произведены методами РМХ с параметрами [5, 6] и ППДП/2 с параметрами [7] для двух конформаций катионов: с аминногруппой NH_2 , перпендикулярной плоскости сопряжения Г(2) и лежащей в этой плоскости (1). Во втором случае расчет проводился для двух значений длины связи $\text{C}-\text{N}$: ординарной ($l_{\text{C}-\text{N}} = 1,512 \text{ \AA}$) и двойной ($l_{\text{C}-\text{N}} = 1,287 \text{ \AA}$). Результаты расчета приведены в таблице.

Из таблицы видно, что полный заряд на атоме углерода иммониевой группировки определяется электроотрицательностью связанных с ним атомов, т. е. в основном σ -скелетом молекулы. Он положителен и растет с увеличением электроотрицательности заместителя $\text{CH}_3 < < \text{N}(\text{CH}_3)_2 < \text{OCH}_3$. π -Составляющая заряда атома углерода, напротив, определяется π -донорной способностью связанной с ним группировки и нейтрализуется сильнее с ростом этой способности $\text{CH}_3 < \text{OCH}_3 < < \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Эти результаты не зависят ни от метода расчета, ни от конформации молекулы, ни от принятой для иммониевой группировки длины связи $\text{C}-\text{N}$.

Конфор- мация	Соедине- ние	I_{C-N} Å	PMX				
			$\sigma + \pi$		π		
			q_N	q_C	q_N	q_C	
1	VIII	1,512	-0,711	0,853	0,205	0,550	
		1,320					
		1,287	-0,520	0,779	0,360	0,477	
	IX	1,512	-0,711	1,207	0,214	0,500	
		1,287	-0,540	1,153	0,331	0,441	
	X	1,512	-0,741	0,986	0,178	0,434	
		1,287	-0,748	0,963	0,328	0,407	
	XI	1,512	-0,695	0,948	0,205	0,623	
		1,287	-0,503	0,844	0,353	0,520	
	XII	1,287	-1,219	0,865	-0,647	0,520	
	2	VIII	1,512	-0,858	0,955	-0,238	0,648
		IX	1,512	-0,824	1,290	-0,236	0,588
X		1,512	-0,343	1,040	-0,240	0,489	
XI		1,512	-0,862	1,077	-0,236	0,747	

Таблица

ε, эВ	ППДП/2				ε, а. е.
	σ + π		π		
	q _N	q _C	q _N	q _C	
-480,325	-0,185	0,343	0,275	0,497	-45,678
	-0,111	0,310	0,438	0,399	-45,750
-480,277	-0,095	0,302	0,466	0,382	-45,746
-599,457	-0,202	0,417	0,261	0,483	-64,021
-599,637	-0,123	0,384	0,449	0,379	-64,092
-691,619	-0,212	0,349	0,207	0,391	-66,773
-691,615	-0,135	0,343	0,395	0,337	-66,832
-415,328	-0,179	0,358	0,289	0,523	-38,717
-415,321	-0,089	0,312	0,475	0,394	-38,787
-409,790	-0,212	0,152	-0,147	0,105	-38,245
-479,894	-0,298	0,395	-0,066	0,618	-45,637
-599,263	-0,301	0,464	-0,072	0,581	-63,986
-691,359	-0,289	0,360	-0,064	0,417	-66,745
-414,821	-0,296	0,420	-0,071	0,665	-38,672

Влияние заместителя X на заряд атома азота иммониевой группировки гораздо сложнее. Ввиду бóльшей электроотрицательности азота по сравнению с углеродом и водородом полный заряд на нем отрицателен. Положительный π -электронный заряд атома азота, связанный с подачей неподеленной пары азота на карбениевый центр, тоже уменьшается с ростом π -донорной способности заместителя X, но этот эффект выражен не так четко, как для карбениевого атома углерода.

Об относительной величине вкладов карбениевой и иммониевой структур можно судить по π -составляющим заряда атомов азота и углерода. В расчете методом РМХ положительный π -электронный заряд атома углерода значительно превышает заряд атома азота. Этот результат не зависит ни от природы заместителя X, ни от принятой для иммониевой группировки длины связи C—N, хотя при переходе к длине связи, соответствующей иммониевой структуре, заряд на углероде уменьшается, а на азоте растет. Т. е. результаты РМХ расчета говорят о том, что карбениевая структура превалирует над иммониевой даже в том случае, когда геометрические параметры навязывают катиону именно иммониевую электронную структуру.

Результаты расчета методом ППДП/2 не так однозначны, они зависят от выбора геометрических параметров: карбениевая структура превалирует над иммониевой, когда для расчета принимается длина связи, соответствующая одинарной связи C—N; если же принять длину, соответствующую двойной связи C=N, то превалирующей структурой оказывается иммониевая. Мы провели варьирование длины связи C—N в катионе VIII. Но и при длине связи, соответствующей минимальной энергии ($l_{C-N} = 1,32 \text{ \AA}$), положительный π -электронный заряд на атоме азота несколько превышает заряд на атоме углерода.

Сравнивая распределение зарядов в иммониевых катионах метилвинилкетона (VIII) и ацетона (XI), мы пришли к выводу, что ненасыщенный винильный радикал заметно гасит заряд на соседнем атоме углерода, в то же время мало сказываясь на заряде удаленного от него атома азота, так что в случае насыщенных кетонов положительный заряд на карбениевом атоме углерода еще больше, чем в случае ненасыщенных кетонов.

Таким образом, в резонансном описании электронного строения катионов иммония установлен, вопреки широко принятым представлениям, заметный вклад карбениевой структуры, в методе РМХ превышающий, а в методе ППДП/2 примерно равный вкладу иммониевой структуры.

ԻՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԸ

Դ. Ա. ԲՈՉՎԱՐ, Ե. Գ. ԳԱԼՊԵՐԻ, Ն. Պ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՊՈՂՆԵՐՅԱԿ,
Լ. Վ. ՌԻՐԻՆ և Մ. Ի. ՌԻՐԻՆՍԿԱՅԱ

ԻՄԽ և ՊՊԴՊ/2 եղանակներով հաշվված են մի շարք իմոնիումային կատիոններ: Արդյունքում, հակառակ թիմիկոսների շրջանում եղած պատկե-

րացումների, իմոնիումային կատիոնների էլեկտրոնային կառուցվածքի ու-
ղոնանսային նկարագրում հաստատված է կարբենիումային կառուցվածքի
նկատելի ներդրում, որը ՌՄՆ եղանակով գերազանցում, իսկ ՊՊԴՊ/2 եղա-
նակով համարյա հավասար է իմոնիումային կառուցվածքի ներդրման:

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF IMONIUM CATIONS

D. A. BOCHVAR, E. G. GALPERN, N. P. GAMBARIAN, A. A. POGREBNIYAK,
L. V. RIBIN and M. I. RIBINSKAYA

Some Imonium cations have been calculated by the RMK and PPD²/2 methods. Contrary to conceptions among chemists it has been shown that imonium cations to an appreciable degree reveal a carbocationic structure which prevails the imonium structure by the RMK method and is equal to it by the PPD²/2 method.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Haynes, R. Pettit, Carbonium ions, v. 5, I. A. Olah, P. R. Schleyer, Ed. New York, 1975.
2. M. Brookhart, T. H. Whitesides, J. M. Grochell, Inorg. Chem., 15, 1550 (1976).
3. D. H. Gibson, Tek-Sing Ong, J. Organometal. Chem., 153, 221 (1978).
4. М. И. Рыбикская, Л. В. Рыбин, А. А. Погребняк, Н. А. Штельцер, Координац. химия, 6, 1475 (1980).
5. E. Clementi, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys., 38, 2686 (1963).
6. Sigma molecular-orbital theory, ed. by O. Sinanoglu, K. B. Wiberg, New Naven—London, Gale University Press, 1970, p. 256.
7. J. A. Pole, D. L. Beveridge, Approximate molecular orbital theory, N. Y. Mc Graw-Hill, 1970.

ИК СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПАРОВ МЕДИ С ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Т. С. КУРТИҚЯՆ и С. Г. КАЗАРՅԱՆ

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 19 III 1981

Исследовано взаимодействие паров меди с двуокисью углерода при низких температурах (80°K). ИК спектральным методом показано, что молекула двуокиси углерода координируется нульвалентной медью. Исходя из анализа ИК спектров можно отдать предпочтение π-координированной структуре образуемого комплекса.

Рис. 1, библи. ссылок 15.

Активация двуокиси углерода в настоящее время представляет одну из наиболее важных проблем химии. Перспективно получение многих органических соединений на основе CO_2 , среди которых важное значение имеют каталитические синтезы с участием CO_2 и комплексов переходных металлов [1, 2].

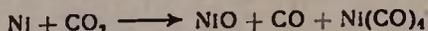
Изучение механизма таких реакций тесно связано с вопросом о способе координирования CO_2 атомами переходных металлов. В относительно небольшом числе известных комплексов переходных металлов, содержащих в качестве одного из лигандов CO_2 , за неимением рентгеноструктурных данных способ координации CO_2 определяется в основном на основании ИК спектров [1], интерпретация которых усложнена из-за наличия других лигандов.

В известных устойчивых комплексах координация CO_2 облегчена за счет стабилизирующей роли связанных с металлом лигандов типа трифенилфосфина. В то же самое время имеются теоретические расчеты стабильностей различных моделей комплексов CO_2 с атомами металлов, в том числе и с Cu [3—5], которые указывают на возможность координации CO_2 и в отсутствие посторонних лигандов.

Поэтому интересно было исследовать непосредственное взаимодействие паров металла с CO_2 , используя метод матричной изоляции, успех которого в изучении взаимодействия металлов с небольшими молекулами хорошо известны [6].

В данной работе методом ИК спектроскопии исследовано взаимодействие паров Cu с CO_2 . В литературе мы не встречали описания такой

системы. Озин с сотр., изучая взаимодействие паров Ag с CO₂ при 10—25°K, пришли к выводу об образовании слабосвязанного комплекса AgCO₂ [7]. С использованием техники низкотемпературного синтеза исследовано взаимодействие паров Ni с CO₂ и обнаружена следующая реакция:



Система не была исследована спектральными методами и координации Ni с CO₂ не было обнаружено [8].

Экспериментальная часть

Образцы получали при совместном осаждении CO₂ и паров меди на охлаждаемую жидким азотом подложку из КВг в вакуумном стеклянном криостате, давление в котором поддерживали откачкой при 10⁻⁵ тор. Скорость подачи CO₂ из резервуара регулировалась при помощи игольчатого вентиля и контролировалась вакуумной термопарной лампой. Предварительно осажденную электролитически медь испаряли с поверхности резистивно-нагреваемой вольфрамовой спирали. Для контроля процесса испарения металла был применен резистивный датчик. На вольфрамовые вводы, введенные в испаритель, была припаяна стеклянная пластинка, а ее поверхность, направленная в сторону спирали, тщательно отшлифована совместно с выходами вводов. На этой подложке при испарении образовывался тонкий слой меди, сопротивление которого измеряли по мостовой схеме. Количество осажденной на подложку меди оценивали взвешиванием вольфрамовой спирали до и после испарения с учетом апертуры испарителя. Общее количество осажденного CO₂ контролировалось по изменению давления в резервуаре. ИК спектры измеряли на спектрофотометре UR-20 в области 400—3800 см⁻¹.

Результаты и их обсуждение

ИК спектр поглощения осажденной на подложку (T=80°K) CO₂ в области антисимметричных валентных колебаний ν₃ представлен на рис. а. Частоты полос поглощения твердой CO₂, представляющие собой полосы изотопных молекул в их естественном содержании, а также комбинации решеточных мод с ν₃ совпадают с таковыми работ [9, 10].

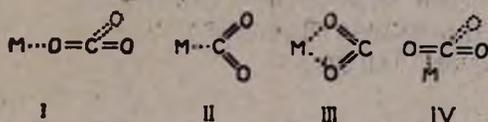
На рис. б приведен спектр соконденсата Cu с CO₂ в соотношении ~1 : 200. Спектры приведены лишь в области ν₃, поскольку в остальных областях спектра по сравнению с рис.а новых полос не наблюдалось. Как это видно из рис.б, соконденсация паров Cu и CO₂ приводит к появлению в ИК спектре новой полосы поглощения при 2090 см⁻¹, свидетельствующей о взаимодействии Cu с CO₂:

Все полосы карбонильных комплексов меди Cu(CO)_n (n=1,2,3) и Cu₂(CO)₆ лежат ниже 2010 см⁻¹ [11], что исключает возможность реакций, описанных в [8]. Таким образом, полученные данные дают ос-

нование предположить образование комплекса CO_2 с атомами меди, хотя полностью нельзя исключить возможности образования и биядерного комплекса.

При осторожном повышении температуры до 200°K удалось практически полностью откачать избыток лиганда и выделить спектр комплекса в более чистом виде. При этом из-за частичного отлипания слоя комплекса несколько уменьшилась и интенсивность полосы при 2090 см^{-1} , но в более чистом спектре удалось обнаружить и новую слабую полосу при 745 см^{-1} , которая может быть отнесена к деформационному колебанию ν_2 координированного CO_2 .

Для комплекса меди с CO_2 могут быть предложены четыре основных типа структур [5].



Образование комплекса со структурой типа I, исходя из наших данных, кажется маловероятным по следующим причинам. Отсутствие полос поглощения в области $1000\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ говорит о том, что если при координации молекула CO_2 и изгибается, то весьма незначительно. В противном случае должно было бы стать ИК активным симметричное валентное колебание ν_1 , лежащее в этой области. С другой стороны, если при координации по типу I молекула CO_2 существенно не изгибается, то из-за действия кинематических факторов скорее надо было ожидать повышения частоты ν_3 координированного лиганда. Это наблюдается во всех случаях линейной координации [12, 13], когда обратная подача электронов металла на разрыхляющие орбитали лиганда незначительна. Металлы же первой группы обычно принимают слабое участие в дативной компоненте связывания, что показано на примере изонитрильных комплексов нульвалентных меди и серебра [14].

Полоса поглощения при 2090 см^{-1} не может быть приписана и колебанию комплекса со структурами II и III из-за отсутствия в спектре полосы симметричного валентного колебания ν_1 .

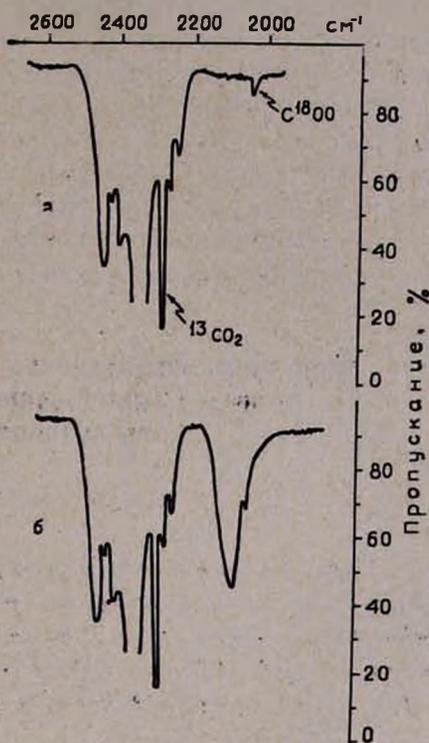


Рис. а. ИК спектр твердой CO_2 при $T=80^\circ\text{K}$ в области колебания ν_3 ; б. спектр соконденсата $\text{Cu}:\text{CO}_2 \approx 1:200$ при 80°K .

Таким образом, полученные данные говорят в пользу структуры π -комплекса типа IV, возможно и с небольшим изгибом молекулы CO_2 . Предлагаемый способ координации не вступает в противоречие с теоретически рассчитанными [5].

В некоторых экспериментах по нагреву соконденсата до комнатной температуры наблюдались новые широкие полосы поглощения при 1430 и 1560 см^{-1} . Не исключая возможности их принадлежности к комплексам CO_2 с другим характером координации (полоса 2090 см^{-1} в таких спектрах отсутствует), нам кажется все же более вероятным отнести их к колебаниям ν_1 и ν_3 молекул CO_2 , хемосорбированных на агломератах меди. Полосы симметричного и антисимметричного валентных колебаний изогнутой молекулы CO_2 , хемосорбированной на Ni, располагаются соответственно при 1410 и 1560 см^{-1} [15].

Авторы выражают глубокую благодарность академику АН Арм. ССР А. Т. Бабалян за внимание и интерес к работе.

**ՑԱԾՐ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐՈՒՄ ՊՂՆՁԻ ԳՈՒՈՐԾԻՆԵՐԻ ԱԵՄԱՔՔՈՒ
ԳԱՋԻ ՀԵՏ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԻԿ
ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

S. Ս. ԿՈՒՐՅԻԿՅԱՆ և Ս. Գ. ԴԱԶԱՐՅԱՆ

Ցածր ջերմաստիճանների պայմաններում (80°K) հետազոտվել է պղնձի դուրրչինների փոխազդեցությունը ածխածնի գազի հետ: Իկ սպեկտրոսկոպիական եղանակով ցույց է տրված, որ ածխածնի գազը կոորդինացիայի մեջ է մտնում զրոնվալենտ պղնձի հետ: Իկ սպեկտրի անալիզը նախապատմություն է տալիս ստացված կոմպլեքսի π -կոորդինացված կառուցվածքին:

**AN IR STUDY OF LOW-TEMPERATURE INTERACTION OF
COPPER VAPOURS WITH CARBON DIOXIDE**

T. S. KURTIKIAN and S. G. KAZARIAN

It has been shown by IR spectroscopy that copper vapours interact with carbon dioxide at low temperatures forming a π -coordinated complex.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Лалидус, Ян Юм Бин, Усп. хим., 50, III (1981).
2. И. С. Коломников, М. Х. Григорян, Усп. хим., 47, 603 (1978).
3. И. С. Коломников, Ю. А. Борисов, Коорд. хим., 4, 954 (1978).
4. Ю. А. Борисов, Ю. С. Некрасов, И. С. Коломников, Т. В. Лысяк, Ю. Я. Харитонов, Коорд. хим., 4, 1512 (1978).
5. И. С. Коломников, Ю. С. Некрасов, Т. В. Лысяк, Ю. А. Борисов, Ю. Я. Харитонов, Коорд. хим., 4, 1318 (1978).

6. Криохимия, Под ред. М. Московича и Ж. Озина, Изд. «Мир», М., 1979.
7. G. Ozin, H. Huber, D. McIntosh, Inorg. Chem., 17, 1472 (1978).
8. P. L. Timms, Adv. Inorg. Radiochem., 14, 121 (1972).
9. W. Osberg, D. Hornig, J. Chem. Phys., 20, 1345 (1952).
10. D. Dows, Spectrochim. Acta, 13, 308 (1959).
11. E. Kündig, M. Moskovits, G. Ozin, Angew. Chem. Inter. Edit, 14, 292 (1975).
12. T. Brown, M. Kubota, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4175 (1961).
13. P. Purcell, J. Amer. Chem. Soc., 89, 247 (1967).
14. Т. С. Куртикян, Г. М. Кузьянц, В. Т. Александян, Коорд. хим., 3, 1482 (1977).
15. Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, Изд. «Мир», М., 1969.

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОКУМУЛЕНУ

XXI*. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У АЗОТА И УГЛЕРОДА НА
 НАПРАВЛЕНИЕ И ЛЕГКОСТЬ РЕАКЦИИ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ
 ФТОРСОДЕРЖАЩИХ КЕТЕНИМИНОВ

Н. П. ГАМБАРЯН, Э. А. АВЕТИСЯН,
 Д. П. ДЕЛЬЦОВА и З. В. САФРОНОВА

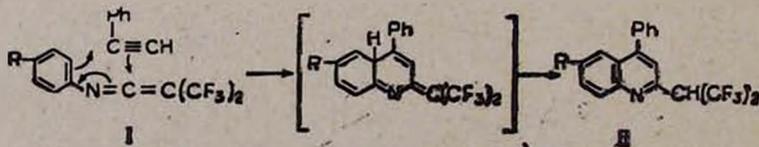
Институт элементоорганических соединений АН СССР, Москва

Поступило 25 III 1981

Установлено, что электроноакцепторные заместители способствуют, а электронодо-
 норные тормозят реакции 1,4-циклоприсоединения N-арил-бис(трифторметил)кетеними-
 нов с фенилацетиленом, виниловым эфиром и изонитрилами. Приводятся доводы в
 пользу двухстадийного механизма реакции «дисуового синтеза» N-арилкетениминов.
 Табл. 2, библи. ссылок 9.

Ранее на примерах присоединения спиртов и циклодимеризации
 установлено, что активность бис(трифторметил)кетениминов увеличи-
 вается с понижением основности азота [2]. В настоящей работе изучено
 влияние заместителей первого и второго рода в ароматическом кольце
 на окорость реакций циклоприсоединения N-арил-бис(трифторметил)-
 кетениминов, в которых участвует кольцо, так что они ведут себя фор-
 мально как 1,4-диполярные соединения. Оказалось, что в реакциях тако-
 го типа с фенилацетиленом, виниловым эфиром и изонитрилами электро-
 ноакцепторные заместители также ускоряют, а электронодонорные тор-
 мозят реакцию.

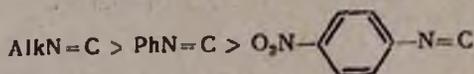
Так, в отличие от не замещенного в кольце кетенимина, реагирующе-
 го с фенилацетиленом лишь при 130° [3], N-*п*-нитро- и N-*п*-карбэтокси-
 фенил-бис(трифторметил)кетенимины (Iа, д) уже при комнатной темпе-
 ратуре образуют гексафторизопропилхинолины (IIа, д).



а) R=NO₂, д) COOC₂H₅

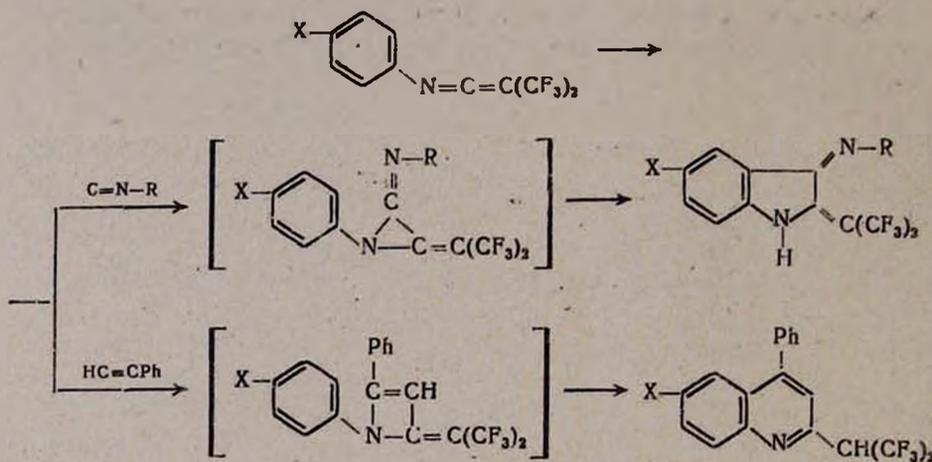
* Сообщение XX см. в [1]

Интересно отметить двойственный характер изонитрилов: с крайни электрофильными фторорганическими соединениями изонитрилы реагируют как нуклеофилы, а в реакциях с нуклеофильными ацетиленами они реагируют как электрофилы. Действительно, активность изонитрилов в реакциях с *N*-арил-бис(трифторметил)кетениминами падает в ряду



в то время как в реакциях с нуклеофильными $\text{C}\equiv\text{C}$ -связями ряд активностей изонитрилов обратный [8].

Реакции *N*-арилкетениминов с участием ароматического кольца структурно подобны реакциям Дильса-Альдера, однако поскольку они сопряжены с потерей энергии ароматической стабилизации, то для них более вероятен не синхронный, а двухстадийный механизм, включающий промежуточное образование соединений с малыми циклами. Фиксация последних не удалась, что, по-видимому, обусловливается большой скоростью их изомеризации в производные хинолина и индола [9].



Пытаясь затруднить взаимодействие азиридинового цикла с ароматическим кольцом, мы ввели в реакцию с циклогексилизонитрилом *N*-метил-бис(трифторметил)кетенимин (VII). Однако выделить малый цикл не удалось, т. к. промежуточно образующийся диминоциклопропан VIII или бетаин IX реагирует со следующей молекулой изонитрила с образованием производного циклобутанта триона X.

ИК спектры сняты на приборе UR-20. Спектры ПМР записаны на приборе «Perkin-Elmer R-12» (60 МГц), внешний эталон ТМС. Спектры ЯМР ^{19}F сняты на приборе «Hitachi H-6013» (56, 46 МГц) с CF_3COOH в качестве внешнего эталона. Химические сдвиги приведены в δ -шкале от ТМС или CF_3COOH , соответственно.

2-(α -Гидрогексафторизопропил)-4-фенил-6-нитрохинолин (IIa). Раствор 3 г кетенимина Ia и 2 г фенилацетилена в 5 мл абс. эфира оставляли при 20° (контроль полноты реакции осуществляли методом ЯМР ^{19}F). Через 70 дней* в осадке после отгонки эфира получено 2,9 г (72%) хинолина IIa с т. пл. 142—143° (из спирта). Найдено %: С 53,9; Н 2,4; F 28,42; N 7,0. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 54,0; Н 2,50; F 28,50; N 7,0. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1560, 1600, 1630. Спектр ЯМР ^{19}F (в CCl_4): -13,9 д $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$, $J_{\text{F-H}} = 8,9$ Гц.

2-(α -Гидрогексафторизопропил)-6-метоксихинолин (IIб). Смесь 1,5 г кетенимина Ib и 1 г этилвинилового эфира оставляли при 20° (контроль полноты реакции осуществляли методом ЯМР ^{19}F). Через 60 дней в осадке получено 1,3 г (80%) хинолина IIб с т. пл. 104—106° (из водн. спирта). Найдено %: С 50,47; Н 2,96; F 36,94; N 4,61. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}$. Вычислено %: С 50,48; Н 2,91; F 36,89; N 4,45. Спектр ЯМР ^{19}F : -12,9 д $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$, $J_{\text{F-H}} = 8,6$ Гц.

1-Фенил-5-(α -гидрогексафторизопропил)триазол (IV). К раствору 1 г кетенимина Iv в 5 мл абс. эфира прибавляли при -20 ÷ -30° 10 мл эфирного раствора диазометана и выдерживали реакционную смесь при этой температуре до исчезновения исходного кетенимина (данные ГЖХ). К остатку после отгонки эфира прибавляли 3 мл гексана и охлаждали до -78°. В осадке получено 0,35 г (29%) триазола IV с т. пл. 92—94° (из гексана). Найдено %: С 44,61; Н 2,38; F 38,20; N 14,19. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}_3$. Вычислено %: С 44,74; Н 2,37; F 38,64; N 14,23. ПМР спектр (в CH_3CN): 4,4 т $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$; $J_{\text{H-F}} = 8$ Гц; 6,9—7,3 м (C_6H_5); 7,7 с (CH). Спектр ЯМР ^{19}F (в CH_3CN): -11,4 д $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$, $J_{\text{F-H}} = 8$ Гц. Мол. вес 296 (масс-спектрометрически).

Имидоилфториды α -гидрогексафторизомазляной кислоты. К 0,11 М перфторизобутилена в 40 мл абс. эфира, содержащего несколько капель пиридина, прибавляли при перемешивании и охлаждении раствор 0,05 М толуидина в 20 мл абс. эфира при температуре от -10 до 0°. Через 2 ч после отгонки летучих продуктов получено: а) *N-n*-толилимидоилфторид α -гидрогексафторизомазляной кислоты (96%) с т. кип. 74°/10 мм. Найдено %: С 49,58; Н 2,60. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}$. Вычислено %: С 49,40; Н 2,64. Спектр ЯМР ^{19}F (в эфире): -13,1 т $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$; -50,6 м (CF), $J_{\text{CF}_3-\text{H}} = J_{\text{CF}-\text{H}} = 8$ Гц. б) *N-o*-толилимидоилфторид α -гидрогексафторизомазляной кислоты (95%) с т. кип. 59°/13 мм. Спектр ЯМР ^{19}F : -12,6 т $[(\text{CF}_3)_2\text{CH}]$; -52,8 м (CF), $J_{\text{CF}_3-\text{H}} = J_{\text{CF}-\text{H}} = 8$ Гц.

* Реакция карбэтоксизамещенного кетенимина Id с фенилацетиленом завершилась за 4,5 месяца (ЯМР ^{19}F).

N-n(o)-Толлил-бис(трифторметил)кетенимины (Iг, Iе). К суспензии 0,25 М КОН в 15 мл абс. эфира прибавляли по каплям при 0° 0,05 М имидоилфторида в 10 мл абс. эфира. После окончания реакции (спектр ЯМР ^{19}F) отфильтровывали осадок и отгоняли эфир. Получено: а) кетенимин Iг (89%) с т. кип. 80—81°/10 мм. Найдено %: С 49,58; Н 2,60. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}$. Вычислено %: С 49,40; Н 2,62. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2075 (C=C=N). Спектр ЯМР ^{19}F : -22,0 с [(CF₃)₂C]. б) Кетенимин Iе (63%) с т. кип. 92°/18 мм. Найдено %: С 49,25; Н 2,76; F 42,37; N 5,53. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_6\text{N}$. Вычислено %: С 49,40; Н 2,62; F 42,60; N 5,24. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2100 (C=C=N). Спектр ЯМР ^{19}F : -22,1 с [(CF₃)₂C].

Взаимодействие N-арил-бис(трифторметил)кетениминов с изонитрилами. Смесь 0,01 М кетенимина I и 0,01 М изонитрила в абс. эфире оставляли при 0° на 1—4 дня (контроль полноты реакции осуществляли методом ЯМР ^{19}F) Твердый остаток после отгонки эфира растворяли в гексане и охлаждали до -78°, выпавший индолин V отфильтровывали и из фильтрата выделяли индоленины VI. Свойства 2-гексафторизопропил-иден-3-иминоиндолинов (V) и 2-гексафторизопропил-3-иминоиндолинов (VI) приведены в табл. 1,2.

Взаимодействие N-арил-бис(трифторметил)кетениминов (Iд, в, е) с п-нитрофенилизонитрилом. Смесь эквимольных количеств кетенимина I и п-нитрофенилизонитрила в ацетоне оставляли при 0°. Через 70 мин кетенимин Iд прореагировал на 70, кетенимин Iв—на 40, кетенимин Iе—на 25%. Аналогично кетенимин Iв с фенилизонитрилом прореагировал на 80% за 55 мин, а с циклогексилзонитрилом за \approx 10 мин.

1,1-бис(Трифторметил)-2,3-дициклогексимино-4-мезитилимоноциклобутан (X). Смесь 2,9 г кетенимина VII и 2,2 г циклогексилзонитрила оставляли на 20 дней при 20°. Получено 4,8 г (86%) циклобутана X с т. пл. 130—132° (из гексана). Найдено %: С 63,40; Н 6,47; N 8,27. $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{F}_6\text{N}_3$. Вычислено %: С 63,15; Н 6,43; N 8,18. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1625, 1645, 1750 (C=N). Спектр ЯМР ^{19}F (в гексаметаноле): -10,0 уш. с (CF₃).

Взаимодействие N-фенил(трифторметил)карбометоксикетенимина с изонитрилами. а) К 1,2 г кетенимина XI в 15 мл абс. эфира при -70° прибавляли по каплям 0,5 г циклогексилзонитрила. После удаления эфира получен 1,0 г (60%) N-циклогексил-2-метокси-3-трифторметил-4-фенилимино-5-кетопирролина (XIIа) с т. пл. 96—97° (из спирта). Найдено %: С 61,76; Н 5,39; N 7,99. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %: С 61,36; Н 5,40; N 7,95. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610, 1700, 1785 (C=C, C=N). Спектр ПМР (в CCl₄): 1,3 м [(CH₂)₅]; 3,6 м (OCH₃, CH); 7 м (C₆H₅). Спектр ЯМР ^{19}F (в ацетоне): -25,4 с (CF₃).

Пирролин XIIа не изменяется при кипячении с конц. HCl. б) В аналогичных условиях из 1 г кетенимина XI и 0,4 г фенилизонитрила получено 0,7 г (50%) 2-метокси-3-трифторметил-4,5-бис(фенилимино)-дигидрофурана (XIIб) с т. пл. 107—109° (из смеси гексан+CCl₄). Найдено %: С 62,65; Н 3,76; F 16,26; N 7,98. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено %:

Таблица 1

2-Гексафторизопропилен-3-иминоиндолины (V) и 2-гексафторизопропил-3-иминоиндолеины (VI)

Соединение	R	R ¹	R ²	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель для перекристал- лизации)	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	F	N	C	H	F	N
Va	C ₆ H ₁₁	H		87*	141—143 (спирт)	55,34	4,53	—	6,48	55,29	4,60	—	6,42
VIa	—	—	—	—	113—115 (спирт)	55,17	4,56	—	6,45	55,29	4,60	—	6,42
VIб	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	H		80	183—184 (CH ₃ CN)	50,83	2,64	24,77	9,07	50,74	2,75	24,15	8,66
VIв	Ph	H	H	57	75—76 (спирт)	57,41	3,04	31,19	7,83	57,30	2,81	32,02	7,87
VIг	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	74	164—166 (бензол)	—	—	28,44	10,60	—	—	28,43	10,47
VIд	CPh ₃	H	H	51	175—177 (спирт)	—	—	21,29	5,35	—	—	21,80	5,36
VIе	Ph	CH ₃	H	70	84—85 (гексан)	58,18	3,27	—	—	58,37	3,24	—	—
VIж	Ph	H	CH ₃	70	104—106 (спирт)	57,54	3,17	—	—	58,37	3,24	—	—
VIз	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	H	75	135—137 (спирт)	52,02	2,63	—	10,02	52,05	2,65	—	10,11

* Соотношение Va : VIa = 2,3 : 1.

C 62,43; H 3,76; F 16,47; N 8,09. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595, 1630, 1680, 1710. ПМР спектр (в CCl_4): 4,3 с (OCH_3); 6,9—7,8 м (C_6H_5). Спектр ЯМР ^{19}F (в CCl_4): —20 с (CF_3).

Таблица 2

2-Гексафторизопротилден-3-иминоиндоллины (V)
и 2-гексафторизопротил-3-иминоиндоленины (VI)

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^{19}F (в ацетоне)*
Va	1612 (C=C), 1660 (C=N), 1705 (CO_2Et), 3360 (NH)	—22,3 к (CF_3), —24,3 к (CF_3)
VIa	1620, 1640 (C=N), 1725 (CO_2Et)	—13,2 д (CF_3) ₂ CH
Vб	—	—21,4 к (CF_3), —22,6 к (CF_3)
VIб	1600, 1615 (пз), 1670, 1700 (NO_2 , CO_2Et , C=N)	—13,7 д (CF_3) ₂ CH
Vв	1620 (C=C), 1660 (C=N), 3480 (NH)	—21,6 к (CF_3), —22,9 к (CF_3)
VIв	1620, 1640 (C=N)	—14,4 д (CF_3) ₂ CH**
Vг	1615 (C=C), 1670 (C=N), 3400 (NH)	—21,8 к (CF_3), —23,2 к (CF_3)
VIг	1610 (C=N), 1660 (C=N)	—13,9 д (CF_3) ₂ CH
VIд	1610, 1650 (C=N)	—13,6 д (CF_3) ₂ CH
Ve	—	—21,5 к (CF_3), —22,7 к (CF_3)
VIe	1620, 1640 (C=N)	—14,1 д (CF_3) ₂ CH
Vж	1620 (C=C), 1670 (C=N), 3500 (NH)	—22,0 к (CF_3), —23,8 к (CF_3)
VIж	1620, 1660 (C=N)	—14,1 д (CF_3) ₂ CH
Vз	—	—20,5 к (CF_3), —21,5 к (CF_3)
VIз	1620, 1665 (C=N)	—13,4 д (CF_3) ₂ CH

* $J_{\text{FH}} \approx 8$ Гц, $J_{\text{FF}} \approx 10$ Гц. ** в эфире.

При перекристаллизации из водного спирта дигидрофуран XIIб изомеризуется в пирролин XIIIб, выделенный в виде гидрата с т. пл. 178—180°. Найдено %: C 59,28; H 4,08; F 16,09; N 7,54. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вычислено %: C 59,34; H 4,12; F 15,66; N 7,69. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600, 1650, 1680, 3200—3320. Спектр ЯМР ^{19}F (в ацетоне): —24 с (CF_3).

ՅՏՈՐՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԵՏԵՐՈՎՈՒՄՈՒԼԵՆՆԵՐ

XXI. ԱԶՈՏԻ ԵՎ ԱՄԼԱԾԻ ՄՈՏ ԳՏԵՎՈՂ ՏԵՂԱԿԱԼԻԶՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՅՏՈՐՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿԵՏԵՆՄԻՆՆԵՐԻ ՑԻԿԼՈՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑԻ
ՈՒՂՂՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ՀԵՏՏՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ե. Պ. ՂԱՄՔԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Դ. Պ. ԴԵԼՈՎԱ Ե Զ. Վ. ՍԱՆՐՈՆՈՎԱ

Հաստատված է, որ էլեկտրոնոակցեպտոր տեղակալիչները նպաստում, իսկ էլեկտրոնդոնոր տեղակալիչները արգելադրում են N-արիլ-քիս(տրիֆտորմեթիլ)կետենիմինների 1,4-ցիկլոմիացման ռեակցիաները ֆենիլացետիլենի, վինիլեթերի և իզոնիտրիլների հետ: Փաստարկներ են բերվում N-արիլկետենիմինների «դիենային սինթեզի» ռեակցիայի մեխանիզմի երկփուլության օգտին:

FLUORINE CONTAINING HETEROCUMULENES

XXI. THE EFFECT OF THE SUBSTITUENTS AT THE NITROGEN AND CARBON ATOMS UPON THE DIRECTION AND EASY OF CYCLOADDITION REACTIONS OF KETENEIMINES CONTAINING FLUORINE

N. P. GAMBARIAN, E. A. AVETISSIAN, D. P. DELTSOVA
and Z. V. SAFRONOVA

The electron acceptor substituents have been found to promote while the electron donor ones to inhibit the 1,4-cycloaddition reaction of *N*-aryl-*bis*(trifluoromethyl)keteneimines with phenylacetylene, viny ethers and isonitriles. Data have been obtained indicating a two-step reaction mechanism.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. А. Симонян, Э. В. Сафронова, Н. П. Гамбарян, М. Ю. Антипин, Ю. Т. Стручков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, 358.
2. Н. П. Гамбарян, Э. А. Аветисян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 358.
3. Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Ю. В. Зельфман, И. Л. Кнунянц, ЖОрХ, 8, 856 (1972).
4. Д. П. Дельцова, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 858.
5. Д. П. Дельцова, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 355.
6. Ю. В. Зефман, Д. П. Дельцова, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1795.
7. Е. Г. Тер-Габриэлян, Э. А. Аветисян, Н. П. Гамбарян, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 2562.
8. А. Krebs, H. Kilmig, Angew. Chem., 83, 401 (1971).
9. Н. П. Гамбарян, Усп. хим., 45, 1251 (1976).

УДК 541.127+547.759.4

КИНЕТИКА ЦИКЛИЗАЦИИ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
 СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ γ -ФЕНИЛПРОПАРГИЛЬНЫЕ
 ГРУППЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЕДКОГО КАЛИ

А. В. АТОМЯН, И. П. ЧУРКИНА, А. Т. БАБАЯН, И. С. КИСЛИНА
 и М. И. ВИННИК

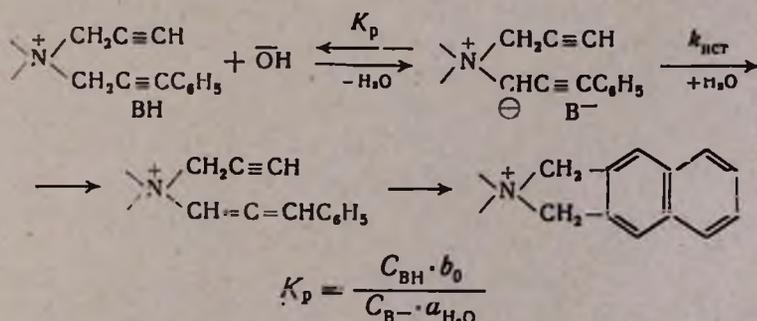
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 III 1981

Изучен механизм циклизации бромистых диметилди (γ -фенилпропаргил)аммония и ди (γ -фенилпропаргил)морфолина в широком интервале концентраций водных растворов КОН при 25°. Показано, что в разбавленных растворах КОН (<5 масс. %) в лимитирующей стадии образуется алленоподобное соединение при взаимодействии ионизованной формы соли с молекулой «свободной» воды. В более концентрированных растворах КОН, наряду с упомянутым выше направлением, алленоподобное соединение образуется также из комплекса, состоящего из дважды ионизованной формы соли, молекулы «свободной» воды и катиона гидроокиси. Электрофильное содействие катиона гидроокиси доказано опытами с добавлением КСl.

Рис. 5, табл. 5, библиографические ссылки 14.

Кинетика и механизм циклизации четвертичных аммониевых солей, содержащих наряду с γ -фенилпропаргильной незамещенную пропаргильную группу, были изучены ранее [1—3]. На основании анализа зависимости эффективной константы скорости ($k_{эфф}$) от состава среды, а также влияния заместителей на лимитирующую и равновесную стадии был сделан вывод о том, что в лимитирующей стадии из карбаниона В⁻ и молекулы воды образуется соединение с алленовой группировкой.



где $C_{\text{ВН}}$ и $C_{\text{В}^-}$ — концентрации неионизованной и ионизованной форм соли, соответственно, b_0 — щелочность среды [4], $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{своб}}$ — концентрация «свободной» воды [5], $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность воды [6].

При этом уравнение для $k_{эфф}$ имеет вид:

$$k_{эфф} = \frac{k_{ист} \cdot b_0 \cdot C_{H_2O}^{своб} / a_{H_2O}}{K_p (1 + b_0 / a_{H_2O} \cdot K_p)} \quad (1)$$

В настоящей работе был изучен механизм циклизации аммониевых солей с двумя γ -фенилпропаргильными группами в широком интервале концентраций едкого кали на примере бромистых диметилди(γ -фенилпропаргил)аммония (I) и ди(γ -фенилпропаргил)морфолиния (II).

Экспериментальная часть

Соли I и II были получены по [7, 8]. Использовано едкое кали марки «х. ч.», водные растворы которого готовили по [9]. Исходная соль добавлялась в реакционную кювету в виде подиого раствора с концентрацией $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Происходящее при этом разбавление учитывалось по весу. Щелочь присутствовала всегда в большом избытке. Концентрация едкого кали варьировалась от 0,25 до 30,23 масс. % для соли I и от 0,11 до 24,75 масс. % для соли II. Полученные значения $k_{эфф}$ приведены в табл. 1 и 2. Соли с двумя γ -фенилпропаргильными группами циклизуются также в чистой воде без добавления едкого кали [7]. Величина $k_{эфф}$ для ди(γ -фенилпропаргил)морфолиния в чистой воде при 90° равна $7,38 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$.

Таблица 1

Эффективные константы скорости циклизации диметилди(γ -фенилпропаргил)аммония в водных растворах КОН при 25°C

$C_{кон}$, масс. %	$k_{эфф} \cdot 10^3$, мин $^{-1}$	B_0	$C_{кон}$, моль/л	a_{H_2O}	$C_{H_2O}^{св}$
0,25	0,37	-1,425	0,10	1,0	0,995
0,54	0,588	-1,10	0,15	1,0	0,994
1,50	0,88	-0,698	0,30	1,0	0,982
3,15	1,20	-0,30	0,63	0,99	0,955
5,0	1,32	-0,15	0,88	0,978	0,936
7,19	1,61	0,033	1,37	0,975	0,910
10,67	2,10	0,295	2,10	0,925	0,865
12,65	2,40	0,410	2,52	0,920	0,936
15,0	2,55	0,55	3,13	0,893	0,804
19,91	4,80	0,84	4,20	0,824	0,738
19,98	4,43	0,845	4,22	0,822	0,733
22,24	6,80	0,974	4,80	0,795	0,707
24,35	7,70	1,09	5,35	0,765	0,680
26,82	11,9	1,235	6,0	0,730	0,650
28,27	17,2	1,315	6,4	0,696	0,630
28,97	19,2	1,355	6,6	0,685	0,623
30,23	29,0	1,435	6,97	0,654	0,605

Таблица 2

Эффективные константы скорости циклизации ди(γ-фенилпропаргил)-морфолина в водных растворах КОН при 25°

$C_{\text{КОН}}$ · масс. %	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	B_0	$C_{\text{КОН}}$ · моль/л	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{св}}$
0,11	2,35	-1,763		1,0	0,997
0,56	5,60	-1,10		1,0	0,992
1,17	5,60	-0,78		0,99	0,985
1,23	6,71	-0,78		0,99	0,983
2,45	8,23	-0,44		0,99	0,968
3,12	8,70	-0,345		0,99	0,960
3,73	9,50	-0,270		0,986	0,953
3,93	9,60	-0,275		0,985	0,950
4,10	9,70	-0,23		0,985	0,947
5,58	11,10	-0,10	1,05	0,979	0,929
6,88	12,80	0,01	1,30	0,975	0,913
7,86	14,30	0,10	1,50	0,955	0,903
9,64*	16,90	0,215	1,88	0,945	0,878
9,65	16,80	0,220	1,88	0,945	0,878
15,28	28,50	0,565	3,10	0,887	0,800
16,04	32,10	0,615	3,30	0,878	0,790
18,41	45,30	0,755	3,85	0,843	0,758
18,57*	44,5	0,760	3,88	0,843	0,758
19,94	56,0	0,840	4,20	0,825	0,738
21,49	76,40	0,930	4,60	0,795	0,716
24,32	110,0	1,09	5,35	0,765	0,682
24,75	109,0	1,11	5,45	0,759	0,677

* $\lambda = 285$ н.м.

Таким образом, вкладом некаталитической реакции в $k_{\text{эфф}}$ циклизации в присутствии щелочи при 25° можно пренебречь. Кинетика циклизации изучалась спектрофотометрическим методом на приборе СФ-4А при температуре $25 \pm 0,1^\circ$, при длине волны 245 н.м. Кинетические кривые описываются уравнением для необратимых реакций первого порядка. Наблюдаемая константа скорости $k_{\text{эфф}}$ при постоянных температуре и концентрации щелочи сохраняет постоянство до полного превращения исходных солей в продукты циклизации.

Показано, что в водно-щелочных растворах электронные спектры поглощения специально синтезированного продукта циклизации и реакционной смеси после завершения опыта полностью совпадают.

Обсуждение результатов

Анализ кинетических данных показал, что предложенный ранее механизм циклизации солей, содержащих пропаргильную и γ -фенилпропаргильную группы, реализуется для солей I и II только в разбавленных растворах КОН: для соли I от 5,25 до 5, для соли II от 0,11 до 3,93 масс%. Степень ионизации I и II в этой области концентраций КОН значительна и зависимость $k_{эфф}$ от состава водно-щелочного раствора удовлетворительно описывается уравнением (1), которое после преобразования имеет вид (1а):

$$\frac{b_0}{a_{H_2O}} = k_{ист} \frac{b_0 \cdot C_{H_2O}^{своб}}{a_{H_2O} \cdot k_{эфф}} - K_p \quad (1a)$$

По уравнению (1а) и рис. 1, 2 графически были вычислены значения констант $k_{ист}$ и K_p . Для соли I $k_{ист} = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $K_p = 0,13$, для соли II $k_{ист} = 10,7 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $K_p = 0,065$. Если бы такой путь образования продуктов циклизации был единственным, то при концентрациях КОН выше 5 масс.% уже не наблюдалось бы увеличения $k_{эфф}$.

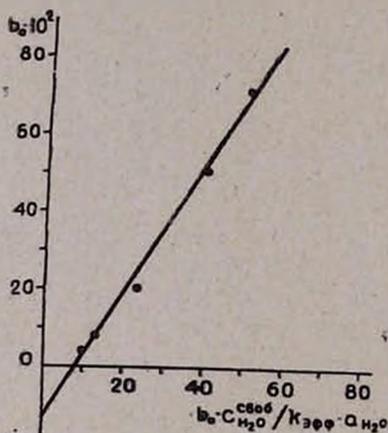


Рис. 1. Зависимость b_0 от $\left(\frac{b_0}{k_{эфф}} \cdot \frac{C_{H_2O}^{св}}{a_{H_2O}}\right)$ для циклизации диметилди(γ -фенилпропаргил)аммония в разбавленных водных растворах КОН при 25°.

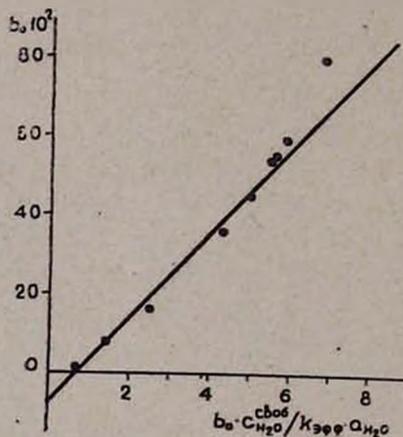
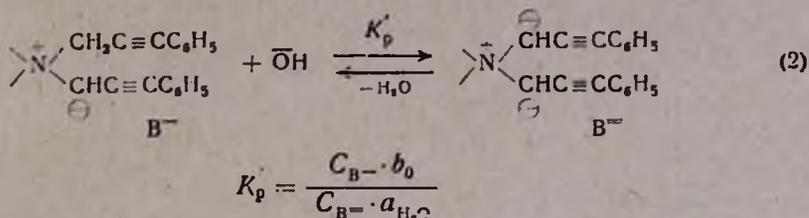


Рис. 2. Зависимость b_0 от $\left(\frac{b_0}{k_{эфф}} \cdot \frac{C_{H_2O}^{св}}{a_{H_2O}}\right)$ для циклизации ди(γ -фенилпропаргил)морфолина в разбавленных водных растворах КОН при 25°.

В таких растворах исследованные соли более чем на 90% ионизованы и вклад механизма циклизации с участием однозарядного карбаниона и молекулы воды практически постоянен и равен $k_{ист} \cdot C_{H_2O}^{своб}$. В действительности, при концентрациях КОН выше 5% значения $k_{эфф}$ продолжают увеличиваться даже более резко, чем в разбавленных растворах. Это означает, что в умеренно концентрированных растворах КОН реализуется также другой, параллельный путь образования продуктов. Согласно данным табл. 1,2, он является доминирующим ка-

сиалом реакции в этой области концентраций. Вклад в $k_{эфф}$ этого пути образования продуктов реакции равен $(k_{эфф} - k_{ист} \cdot C_{H_2O}^{своб})$.

Молекулы солей I и II содержат по две одинаковых γ -фенилпропаргильных группы. Поэтому было предположено, что реакционноспособной формой соли во втором пути образования продуктов являются ионы B^- , образующиеся с выделением молекулы воды согласно равновесию:



где C_{B^-} и $C_{B^{=}}$ — концентрации однажды и дважды ионизованной форм соли, соответственно.

Анализ зависимости разности $(k_{эфф} - k_{ист} \cdot C_{H_2O}^{своб})$ от состава водно-щелочного раствора показал, что по второму пути продукты реакции образуются через реакционноспособные комплексы, состоящие из ионов B^- , молекулы «свободной» воды и катиона гидроокиси, степень ионизации по равновесию (2) мала, т. е. $C_{B^{=}} \ll C_{B^-} \approx C_0$. В таком случае уравнение для $k_{эфф}$ при концентрациях KOH выше 5% можно записать в форме (2) при предположении, что соотношение коэффициентов активности $f_{B^{=}} \cdot f_{H_2O}^{своб} \cdot f_{K^+} / f^+$ не зависит от состава раствора.

$$k_{эфф} - k_{ист} \cdot C_{H_2O}^{своб} = \frac{k_{ист} \cdot C_{B^{=}} \cdot C_{H_2O}^{своб} \cdot C_{K^+}}{C_0} = \frac{k_{ист}}{K_p} \cdot \frac{b_0 \cdot C_{H_2O}^{своб} \cdot C_{K^+}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2)$$

Действительно, как показано на рис. 3,4, получено удовлетворительное соответствие экспериментальных данных для солей I и II уравнению (2). Из тангенсов углов наклона прямых графически определены величины отношения $k_{ист}/K_p$: для соли I — $1,26 \cdot 10^{-3}$, для соли II — $1,9 \cdot 10^{-2}$ л/моль·мин. Для подтверждения эффекта электрофильного содействия катиона были проведены опыты по циклизации соли I в водных растворах KOH с различными добавками KCl (табл. 3).

Для тройной системы H_2O —KOH—KCl необходимо было определить влияние соли на термодинамические характеристики. Из [10] известно, что добавление 2 и 3 молей KCl в водный раствор 2,5M KOH приводит к небольшому увеличению щелочности среды за счет изменения активности воды, изменяющейся в водных растворах KOH и KCl [6, 11] примерно одинаково до концентрации 5 моль/л. С учетом этого были внесены следующие поправки на изменение величин b_0 , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и $C_{H_2O}^{своб}$. Было принято, что щелочности среды водного и водно-солевого растворов KOH равны, если равны молярные концентрации гидроокиси; концентрация катиона в растворе равна $C_{K^+} = C_{\text{KOH}} + C_{\text{KCl}}$. При расчете $C_{H_2O}^{своб}$ было учтено, что каждый гидроксильный ион прочно связывает три мо-

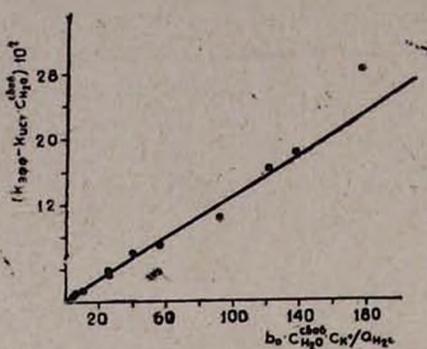


Рис. 3. Проверка применимости уравнения (2) для описания изменения $k_{эфф}$ для циклизации диметилди(γ-фенилпропаргил)аммония в водных растворах КОН при 25°.

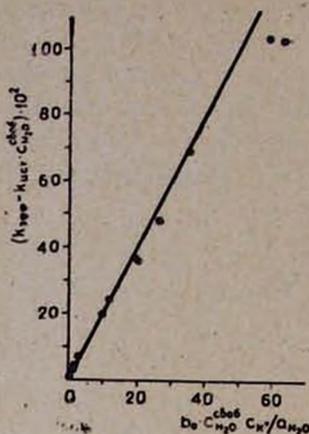


Рис. 4. Проверка применимости уравнения (2) для описания изменения $k_{эфф}$ для циклизации ди(γ-фенилпропаргил)морфолина в водных растворах КОН при 25°.

Таблица 3

Эффективные константы скорости циклизации бромистых диметилди(γ-фенилпропаргил)аммония (I) и диметилпропаргил(γ-фенилпропаргил)аммония (II) с различными добавками KCl при 25°

$C_{кон}$, моль/л	C_{KCl} , моль/л	d	$\lg a_{NH_3}$	B_0	$k_{эфф}^{эксп}$, мин ⁻¹	$k_{эфф}^{расч}$, мин ⁻¹
2,0	2,017	1,187	0,08	0,26	0,026	0,022
2,1*	—	1,020	0,03	0,295	0,021	0,0187
2,5*	—	1,024	0,037	0,410	0,024	0,0207
2,48	2,04	1,2194	0,095	0,410	0,028	0,027
2,66	—	1,1254	0,043	0,45	0,022	0,022
2,63	1,67	1,200	0,09	0,44	0,0307	0,027
2,88	—	1,1302	0,048	0,51	0,0249	0,024
2,82	0,163	1,137	0,05	0,495	0,025	0,0237
2,85	0,33	1,142	0,057	0,500	0,0256	0,0245
2,84	1,95	1,2092	0,105	0,500	0,0299	0,0303
0,90	—	1,046	0,010	-0,15	0,0132	0,0127
0,93	3,3	1,191	0,087	-0,125	0,0184	0,0176
0,600*	—	1,030	0,005	-0,30	0,012	0,0122
0,632	2,46	1,144	0,055	-0,31	0,012	0,0116
3,15**	1,54	1,2119	0,10	0,58	0,027	0,030
2,61**	2,236	1,2164	0,107	0,435	0,020	0,022

* Из табл. 1.

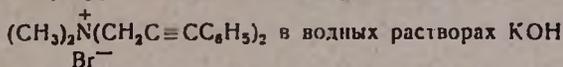
** Для соли $(CH_3)_2N^+ \begin{matrix} CH_2C \equiv CH \\ | \\ CH_2C \equiv CC_6H_5 \end{matrix} Br^-$ (III)

лекулы воды и $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{своб}} = C_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 3C_{\text{KOH}}$ ($C_{\text{H}_2\text{O}}^0$ — стехиометрическая концентрация воды в тройной системе). При вычислении активности воды было принято, что $a_{\text{H}_2\text{O}}$ водных и водно-солевых растворов KOH равны при одинаковых суммарных концентрациях электролита. Аналогичная оценка влияния KCl на щелочность среды и активность воды была сделана ранее в [12]. Равенство экспериментально полученных и рассчитанных эффективных констант говорит в пользу правильного выбора используемых параметров среды, т. к., согласно установленному механизму, для соли I в разбавленных растворах и соли III во всей области концентраций KOH электрофильное содействие катиона не имеет места.

Данные табл. 3 являются хорошим доказательством правильного выбора механизма циклизации изучаемых солей.

Таблица 4

Температурная зависимость скорости циклизации соли



C_{KOH} , масс. %	t , °C	25°	36	45	50	60		
0,23	$1/T \cdot 10^3$	3,354	3,235	3,143	3,094	3,002		
	$k \cdot 10^3$	0,37	1,45	4,24	7,82	20,9		
	$\lg k$	-2,432	-1,839	-1,374	-1,107	-0,680		
5,0	t , °C	25°	31	34,5	39,5	50	60	
	$1/T \cdot 10^3$	3,354	3,288	3,250	3,198	3,094	3,002	
	$k \cdot 10^3$	1,32	2,80	4,0	7,10	20,6	42,70	
	$\lg k$	-1,88	-1,553	-1,398	-1,149	-0,686	-0,370	
7,0	t , °C	25°	35	36	40	45	45	48,5
	$1/T \cdot 10^3$	3,354	3,245	3,235	3,193	3,143	3,143	3,109
	$k \cdot 10^3$	1,61	5,39	7,41	9,02	14,50	16,2	22,5
	$\lg k$	-1,793	-1,269	-1,130	-1,045	-0,839	0,79	0,648
20,0	t , °C	25°	25	35	40	45	50	
	$1/T \cdot 10^3$	3,354	3,354	3,245	3,193	3,143	3,094	
	$k \cdot 10^3$	4,43	4,60	14,0	28,40	43,0	65,6	
	$\lg k$	-1,354	-1,338	-0,854	-0,547	-0,367	-0,183	

* Из табл. 1.

Была изучена также температурная зависимость скорости циклизации для соли I при различных концентрациях KOH. Полученные данные приведены в табл. 4 и 5. Как видно из табл. 5, при переходе от 0,230% раствора KOH к 5% энергия активации уменьшается примерно на

8,4 кДж/моль. Это изменение энергии активации, возможно, связано с точностью измерений.

Таблица 5

Величины энергий и энтропий активации, полученные для соли I при различных концентрациях КОН

C_{KOH} масс. %	$\lg \varphi$	E , кДж/моль	$\lg A$	ΔS^\ddagger , энт. ед.
0,23	5053	96,75	16,92	16,89
5,0	4571	87,55	15,06	8,38
7,0	4651	89,05	15,21	9,07
20,0	4500	86,16	14,51	5,86

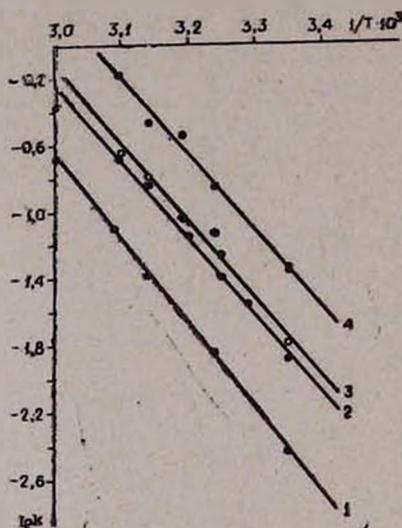


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости циклизации диметилди-(γ -фенилпропаргил)аммония от обратной температуры при концентрациях КОН (масс. %): 1 — 0,23, 2 — 5,0, 3 — 7,0, 4 — 20,0.

Ранее [13] при изучении кинетики циклизации подобных солей было показано, что точки, относящиеся к солям с двумя γ -фенилпропаргильными группами, и солям, содержащим незамещенную пропаргильную, образуют разные прямые в координатах $\lg A - E$, что говорит о принадлежности этих солей к разным реакционным сериям [14].

Это еще раз подтверждает предложенный нами механизм для циклизации солей I и II.

ԵՐԿՈՒ ԳՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿԱՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՑԻԿԼՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԿԾՈՒ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Զ. Վ. ԱՅՈՄՅԱՆ, Ն. Պ. ԶՈՒՐԿԻՆԱ, Ա. Բ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ի. Ս. ԿԻՍԼԻՆԱ և Մ. Ի. ՎԻՆՆԻԿ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլդի-(γ -ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիումի- և դի-(γ -ֆենիլպրոպարգիլ)մորֆոլինիումբրոմիդների ցիկլման մեխանիզմը կժռւ կալիումի ջրային լուծույթներում, խտույթյան լայն տիրույթում, 25°-ում:

Յույց է տրված, որ կծու կալիումի նոսր լուծույթներում որոշիչ փուլում առաջանում է աղի իոնացված ձևի և «ազատ» ջրի փոխազդեցությունից առաջացող ալինանման միացություն: Կծու կալիումի ալկիլի խիտ լուծույթներում վերը նշված ալինանման միացությունը առաջանում է նաև աղի կրկնակի իոնացված ձևի, «ազատ» ջրի և հիդրօքսիդի կատիոնի կոմպլեքսից:

THE CYCLIZATION KINETICS OF AMMONIUM SALTS CONTAINING TWO γ -PHENYLPROPARGYL GROUPS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POTASSIUM HYDROXIDE

A. V. ATOMIAN, N. P. CHOURKINA, A. T. BABAYAN
I. S. KISLINA and M. I. VINNIK

The cyclization mechanism of dimethyl di(γ -phenylpropargyl)-ammonium and di(γ -phenylpropargyl)morpholinium bromides has been studied in aqueous solutions of potassium hydroxide of various concentrations. It has been shown that in the determining step an allene-like compound is formed in low concentrations of potassium hydroxide. It has been established that this same compound is also formed in higher concentrations of potassium hydroxide from the double ionized form of the salt and from the complex between the "free" water and the cation of the hydroxide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, А. В. Атомян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Арм. хим. ж., 28, 958 (1975).
2. А. Т. Бабаян, И. А. Абрамян, А. В. Атомян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Арм. хим. ж., 28, 965 (1975).
3. А. В. Атомян, Н. П. Чуркина, А. Т. Бабаян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Изв. АН СССР, 3, 525 (1981).
4. M. J. Vlnnik, J. V. Moiseyev, Tetrah., 19, 1441 (1963).
5. И. С. Кислина, В. Д. Майоров, Н. Б. Либрович, М. И. Винник, ЖФХ, 50, 2812 (1976).
6. E. Shibata, J. Kobayashi, S. Fukinawa, J. Chem. Soc. Japan, 52, 404 (1931).
7. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Эл. Чухаджян, ЖОрХ, 9, 467 (1973).
8. А. Т. Бабаян, Э. О. Чухаджян, Эл. О. Чухаджян, Г. Л. Габриелян, Арм. хим. ж., 29, 173 (1976).
9. А. Х. Почиян, М. И. Винник, в сб. «Реакционная способность орг. соединений», Тарту, 7, 170 (1970).
10. G. Yagil, J. Phys. Chem., 71, 1045 (1967).
11. Справочник химика, т. III, Изд. «Химия» М.—Л., 1964, стр. 599.
12. Г. Г. Бикбаева, И. С. Кислина, М. И. Винник, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1980.
13. И. А. Абрамян-Бабаян, А. В. Атомян, А. Т. Бабаян, ДАН Арм. ССР, 57, 81 (1973).
14. I. E. Leffler, J. Org. Chem., 20, 1202 (1955).

СРАВНИТЕЛЬНАЯ КИСЛОТНОСТЬ С—Н СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ
 АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОПАРГИЛЬНУЮ
 И γ -ФЕНИЛПРОПАРГИЛЬНУЮ ГРУППЫ

А. В. АТОМЯН, А. Т. БАБАЯН, И. С. КИСЛИНА и М. И. ВИННИК

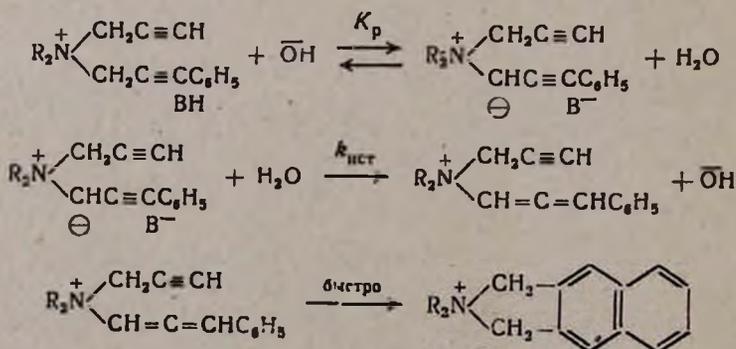
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 19 III 1981

Сопоставлены данные по кинетике циклизации бромистых солей пропаргил (γ -фенилпропаргил)пиперидиния и диметилпропаргил (γ -фенилпропаргил)аммония при различных соотношениях концентраций соль: гидроокись в водных растворах КОН при 25°, а также влияние заместителей в бензольном кольце на величину константы равновесия стадии ионизации. Показано, что наиболее кислым является α -водородный атом γ -фенилпропаргильной группы. Это подтверждает предложенный ранее механизм циклизации солей подобного строения под действием водных растворов гидроокисей.

Табл. 1, библи. ссылок 10.

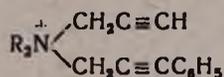
В работах [1—3] приведены данные по кинетике циклизации ряда четвертичных аммониевых солей, содержащих пропаргильную и γ -фенилпропаргильную группы, в водных растворах КОН в широких пределах концентрации катализатора. На основании анализа зависимости $k_{эфф}$ от состава водно-щелочного раствора был предложен механизм реакции, согласно которому реакционноспособными являются анионы B^- , образующиеся в быстрой и равновесной стадии при отщеплении α -водородного атома γ -фенилпропаргильной группы. В лимитирующей стадии при взаимодействии B^- с молекулой «свободной» воды образуется соединение с алленовой группировкой. Образование продукта циклизации происходит в быстрой стадии.



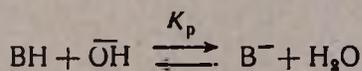
По зависимости $k_{\text{эфф}}$ от состава среды в [1—3] были определены соотношения констант лимитирующей ($k_{\text{лнт}}$) и равновесной (K_p) стадий. Для некоторых солей частицы V^- в растворах с высоким содержанием КОН образуются в концентрациях, соизмеримых с аналитической концентрацией соли в растворе. В этих случаях $k_{\text{лнт}}$ и K_p определены в отдельности. Независимым методом определить константу равновесия K_p ни для одной из солей не удалось вследствие ряда причин: низкой растворимости исходных солей в водных растворах КОН; высоких скоростей циклизации; ограничения для измерений области частот УФ спектра из-за сильного поглощения каталитической системы H_2O-KOH при $\lambda < 240$ нм.

Известно [4], что в молекулах солей исследованного ряда подвижными являются не только атомы водорода, находящиеся в α -положении γ -фенилпропаргильной группы, но также и α - и γ -водородные атомы пропаргильной группы. Для подтверждения механизма циклизации, предложенного ранее для солей с пропаргильной и γ -фенилпропаргильной группами, необходимы данные по относительной кислотности C—N связей в трех указанных положениях. Для решения этого вопроса ниже приводятся результаты сопоставления эффективных констант скорости циклизации бромистых пропаргил(γ -фенилпропаргил)пиперидиния (I) и диметилпропаргил(γ -фенилпропаргил)аммония (II) при различных соотношениях концентраций соль : гидроокись на основании собственных и литературных данных [5] при 25°. Кроме того, анализируется влияние заместителей на величину K_p по данным [1, 3].

В молекулах исходных солей три группы атомов водорода 1, 2, 3 обмениваются на дейтерий в дейтерированных растворах КОН при 25°.



1— α -водородные атомы γ -фенилпропаргильной группы, 2,3—соответственно α - и γ -водородные атомы пропаргильной группы. В литературе нет количественных данных по кислотности водородных атомов 1, 2 и 3 в молекулах четвертичных аммониевых солей. Можно утверждать, что вследствие электроноакцепторности группы C_6H_5 атом водорода 1 кислее, чем 2. Как соотносятся по кислотности атомы водорода 1 и 3 неизвестно. Выражение для константы равновесия при ионизации с отщеплением атомов водорода 1, 2 и 3 одинаково.



$$K_p = \frac{C_{VN} \cdot b_0}{C_{V^-} \cdot a_{H_2O}}$$

Символами VN и V^- обозначены молекула CN-кислоты и равновесный с ними карбанион.

В работах [1, 3] $k_{эфф}$ циклизации солей I и II получены в водных растворах с концентрациями КОН выше 5% и концентрациями солей не больше 10^{-3} моль/л. Во всех опытах концентрация катализатора была на несколько порядков выше концентрации солей. В области концентраций 5—25 масс. % КОН степень ионизации с образованием реакционноспособного карбаниона, по данным [1, 3], незначительна ($C_{II} \ll C_0$), т. е.

$$k_{эфф} = \frac{k_{ист}}{K_p} \cdot \frac{b_0 \cdot C_{H_2O}^{св}}{a_{H_2O}} \quad (1)$$

($k_{эфф}$ — константа скорости циклизации при постоянных концентрации гидроокиси и температуре). В уравнении (1) $b_0/K_p \cdot a_{H_2O}$ выражает относительную концентрацию реакционноспособной формы B^- , $C_{H_2O}^{св}$ — концентрация молекул воды, не принимающих участия в гидратации ионов OH^- . В [1—3] было принято, что в 5—25 масс. % растворах КОН относительная концентрация реакционноспособной формы B^- мала и $C_{свн} \approx C_0$. При фиксированной концентрации КОН в растворе могут присутствовать также анions, образующиеся при отщеплении атомов водорода 2 и 3, но относительные концентрации таких частиц невелики.

Выражение для $k_{эфф}$ (1) будет справедливо и в случае, когда кислотность атома водорода 3 существенно выше кислотности атома водорода 1, и при концентрациях КОН 5—25 масс. % практически вся соль находится в форме $R_3NCH_2C \equiv C^-$. В таком случае частицы, обозначенные символом B^- , являются двухзарядными анионами.

Выбор между этими двумя вариантами можно сделать на основании сопоставления кинетических данных при 25° при различных соотношениях концентраций соль : гидроокись. Эти результаты приведены в таблице.

Для опытов 1—3 значения $k_{эфф}$ при 25° рассчитаны на основании данных [5]. В [5] приведены значения $k_2 = \frac{W}{C_{соли} \cdot C_{кон}}$ при 44°, $k_2 = 3,9 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек, отклонение от среднего составляет 2% при изменении концентрации КОН в 100 раз и изменении соотношения концентрации соль : гидроокись от 1 : 10 до 10 : 1. Начальная концентрация соли в опытах 1—3 постоянна и равна 0,075 моль/л. В опыте 4 концентрация соли составляла $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Значения $k_{эфф}$ в опытах 5—7 получены в более разбавленных по сравнению с [1] растворах КОН, $C_{соли} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{кон} = (0,2—0,9)$ моль/л. Значения $k_{эфф}$ в опыте 8 получены экстраполяцией температурной зависимости константы скорости k_2 ($W = k_2 \cdot C_{соли} \cdot C_{кон}$), $E_{акт} = 111,2$ кДж/моль [5]. Приведенные константы скорости относятся к опытам, в которых концентрация соли изменялась от 0,25 до 0,016, а КОН — от 0,123 до 0,031 моль/л. Соотношение концентраций соль : гидроокись изменялось от 2 до 0,5.

Таблица

№ опыта	$C_{\text{КОН}}$, масс. %	$C_{\text{КОН}}$, моль/л	B_0	$C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{своб}}/a_{\text{H}_2\text{O}}$	$k_{\text{эфф}}'$, мин ⁻¹	$k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}/b_0 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{своб}}$
пропаргил(γ-фенилпропаргил)пиперидиний						
1	0,042	0,0075	-2,125	1	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-2}$
2	0,42	0,075	-1,18	1	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-2}$
3	4,05	0,75	-0,26	0,957	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
4	5,19	0,95	-0,145	0,956	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-2}$
диметилпропаргил(γ-фенилпропаргил)аммоний						
5	1,15	0,2	-0,81	0,997	$1,54 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$
6	2,52	0,45	-0,475	0,985	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
7	4,90	0,9	-0,17	0,962	$5,06 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
8	5,45	1,0	-0,115	0,955	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$
9	7,23	1,35	0,045	0,945	$8,65 \cdot 10^{-3}$	$8,25 \cdot 10^{-3}$
10	18,22	3,8	0,74	0,89	$4,47 \cdot 10^{-2}$	$9,12 \cdot 10^{-3}$

Примечание: 1. Опыты 1-3, 8 - по данным [5], 9, 10 - по данным [1].
 2. Значения b_0 в водных растворах КОН равны средней ионной активности a_{\pm} [6]; b_0 рассчитаны с использованием f_{\pm} по данным [7]. $a_{\text{H}_2\text{O}}$ и $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{своб}}$ - по данным [8] и [9], соответственно. Концентрации "свободной" воды приведены в относительных единицах $(C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{своб}})_{\text{КОН}}/55,5$.

Из данных таблицы видно, что для солей I и II величина $\frac{k_{\text{эфф}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{b_0 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{своб}}} = \frac{k_{\text{нст}}}{K_p}$ практически сохраняет постоянство при значительных изменениях концентраций гидроксида, соли и их соотношения, в частности, в опытах, в которых концентрация соли существенно выше концентрации основания в растворе. Следовательно, в области концентрации КОН до 25 масс. % степень ионизации солей с образованием карбаниона, действительно, мала и реакционноспособная форма B^- в реакции циклизации соответствует однозарядному иону, образуемому при отщеплении α-водородного атома γ-фенилпропаргильной группы.

В работах [1, 3] показано, что в концентрированных водных растворах КОН для некоторых солей, например, соли II, степень ионизации реагента значительна и выражение для зависимости $k_{\text{эфф}}$ от состава водно-щелочного раствора может быть представлено в форме (2):

$$k_{\text{эфф}} = \frac{\frac{k_{\text{нст}}}{K_p} \cdot b_0 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{своб}}/a_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + b_0/a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_p'} \quad (2)$$

Если в уравнении (2) $K_p = K_p$, то в значительной степени образуется реакционноспособный карбанион при отщеплении водородного атома группы 1 [1, 3]. Возможен другой случай: K_p —константа равновесного отщепления под действием щелочи ацетиленового атома водорода. Как и в первом варианте механизма, K_p —константа равновесия образования реакционноспособной формы B^- . Оба аниона при отщеплении атомов водорода групп 1 и 3 образуются из неионизованной молекулы соли.

Вывод работ [1, 3] о том, что в заметной степени образуется реакционноспособный карбанион B^- при отщеплении α -водородного атома γ -фенилпропаргильной группы, т. е. $K_p = K_p$, подтверждается данными по влиянию заместителей в фенильной группе на величину K_p [3]. Для диметилпропаргил (γ -фенилпропаргил) аммония $K_p = 115$ [1], диметилпропаргил (*m*-хлорфенилпропаргил) аммония—40,5 [3]. Введение хлора в *m*-положение бензольного кольца существенно облегчает ионизацию. По нашему мнению, такое сильное влияние заместителя на кислотность ацетиленового атома водорода маловероятно. Полученное изменение K_p при переходе от группы C_6H_5 к группе *m*- ClC_6H_4 согласуется с выводом работ [1, 3], что наиболее кислыми в молекулах солей, содержащих пропаргильную и γ -фенилпропаргильную группы, являются атомы водорода группы 1.

Экспериментальная часть

$k_{\text{эфф}}$ циклизации соли II в разбавленных водных растворах КОН получены спектрофотометрическим методом при 25°. Методика измерений описана в [1]. Соль II получена и очищена согласно [10].

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԵՎ γ -ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԽՄՐԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՎԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐՈՒՄ $C-H$ ԿԱՊԵՐԻ ՀԱՐԱՔԵՐԱԿԱՆ ՔՔՎԱՅՆՈՒՔՅՈՒՆԸ

Հ. Վ. ԱՏՈՄԱՆ, Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ի. Ս. ԿԻՍԼԻՆԱ Լ Մ. Ի. ՎԻՆԻԿ

Համեմատված են պրոպարգիլ(γ -ֆենիլպրոպարգիլ)պիպերիդինիում- և դիմեթիլ(γ -ֆենիլպրոպարգիլ)ամոնիում բրոմիդների ցիկլման կինետիկայի վերաբերյալ եղած տվյալները, ինչպես նաև բենզոլի օղակում եղած տեղակալիչների ազդեցությունը իոնացման փուլի հավասարակշռության հաստատունի մեծության վրա: Ցույց է տրված, որ առավել թթվային է γ -ֆենիլպրոպարգիլ խմբի α - $C-H$ կապը:

THE COMPARATIVE ACIDITY OF C—H BONDS IN
MOLECKULES OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
PROPARGYL AND γ -PHENYLPROPARGYL GROUPS

A. V. ATOMIAN, A. T. BABAYAN, I. S. KISLINA and M. I. VINNIK

The date concerning the cyclization kinetics of propargyl (γ -phenylpropargyl)piperidinium and dimethyl(γ -phenylpropargyl)ammonium bromides have been compared, as well as the effect of substituents in the benzene ring upon the equilibrium constant values in the ionization step has been investigated. The α -C—H bond in the γ -phenylpropargyl group has been found to be more acidic.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, А. В. Атомян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Арм. хим. ж., 28, 958, (1975).
2. А. Т. Бабалян, И. А. Абрамян, А. В. Атомян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Арм. хим. ж., 28, 965 (1975).
3. А. В. Атомян, Н. П. Чуркина, А. Т. Бабалян, И. С. Кислина, М. И. Винник, Изв. АН СССР, сер. хим., 3, 525 (1981).
4. И. А. Абрамян-Бабалян, М. А. Маркевич, И. С. Морозова, А. Т. Бабалян, ДАН Арм. ССР, 55, 218 (1972).
5. И. А. Абрамян-Бабалян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 25, 21 (1972).
6. М. I. Vinnik, Y. V. Molseyev, Tetrah., 19, 1441 (1963).
7. R. A. Robinson, R. M. Stokes, Trans. Far. Soc., 45, 612 (1949).
8. E. Shibata, I. Kobayashi, S. Fiklnawa, J. Chem. Soc. Japan, 52, 404 (1931).
9. И. С. Кислина, В. Д. Майоров, Н. Б. Либрович, М. И. Винник, ЖФХ, 50, 2812 (1976).
10. А. Т. Бабалян, Э. О. Чухаджян, Г. Т. Бабалян, ЖОрХ, 6, 1161 (1970).

УДК 547.412.113 : 542.945.947

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ДИПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И
КАТИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 3,4-ДИХЛОР-1-
БУТЕНА В ХЛОРОПРЕН

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

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 XI 1980

На пилотной установке исследовано влияние каталитических добавок диполярных органических соединений и катионных поверхностно-активных веществ на дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена с целью повышения конверсии исходного дихлорбутена и выхода целевого продукта— β -хлоропрена, понижения выхода побочного продукта— α -хлоропрена, и количества органики в сточных водах. Установлено, что из использованных добавок наиболее эффективно применение катамина АБ; при этом наблюдается некоторое увеличение конверсии дихлорбутена и выхода β -хлоропрена (до 15 и 4%, соответственно). Кроме этого, в присутствии катамина АБ выход α -хлоропрена уменьшается от 1,8 до 0,7%, а количество органики в стоках—от 1600 до 800 *ppm*.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Дегидрохлорирование 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ) в хлоропрен является завершающей стадией производства хлоропрена из бутадиена. Реакцию осуществляют 20% водным раствором едкого натра, при этом образуется большое количество сточных вод с повышенным содержанием органики. Так, например, после отстаивания водного слоя количество органического углерода в стоках составляет 1300, а после выпарки—800 *ppm*. Очистка этих стоков является трудоемким и дорогостоящим процессом, поэтому снижение количества органики в стоках имеет важное практическое значение, т. к. может исключить стадию очистки стоков или облегчить работу цеха очистки. Кроме того, в производстве хлоропрена из бутадиена наряду с целевым продуктом— β -хлоропреном (выход по израсходованному 3,4-ДХБ 94%), в процессе дегидрохлорирования образуется α -хлоропрен с выходом 1,9%. Поскольку наличие небольших количеств α -хлоропрена в β -хлоропрене ухудшает качество хлоропреновых каучуков и латексов, уменьшение количества α -хлоропрена в целевом β -хлоропрене также имеет немаловажное значение.

Нетрудно заметить, что применение катализаторов, ускоряющих реакцию дегидрохлорирования, должно препятствовать протеканию побочных процессов. В литературе имеются данные по дегидрохлорирова-

нию 3,4-ДХБ в хлоропрен в присутствии ионообменных смол [1], катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2—4], диполярных растворителей [5, 6], карбонатов щелочных металлов [7], смеси сульфата натрия и гидроокиси кальция [8] и др. Однако все эти работы проведены разными исследователями в различных экспериментальных условиях, что затрудняет сопоставительный анализ полученных результатов. Исходя из этого нами проведены исследования по дегидрохлорированию 3,4-ДХБ в присутствии каталитических количеств диполярных органических соединений и катионных ПАВ.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что осуществление дегидрохлорирования в действующем производстве и на пилотной установке (без применения добавок) приводит к близким значениям конверсии 3,4-ДХБ, выходов β - и α -хлоропренов, а количество органического углерода в стоках, полученное на пилотной установке, несколько отличается от существующих показателей производства хлоропрена из бутадиена.

Таблица

Влияние различных добавок на дегидрохлорирование 3,4-ДХБ

Добавка	Количество добавки, вес. % по 3,4-ДХБ	Конверсия 3,4-ДХБ, %	Выход β -хлоропрена, % по израсходованному 3,4-ДХБ	Выход α -хлоропрена, % по израсходованному 3,4-ДХБ	Количество органического углерода в стоках, <i>ppm</i>
Без добавки*	—	84	94	1,9	1300
Без добавки	—	84	92	1,8	1600
ГМФТА	0,5	94	92	1,4	2300
	1,0	95	93	1,6	2600
	5,0	98	93	1,6	3400
ДМАА	1,0	90	93	1,6	2400
МП	1,0	84	92	1,5	2800
ДМСО	1,0	86	92	1,6	2500
ДМС	1,0	84	93	1,7	2700
БМД	1,0	87	92	1,4	2400
ЦМД	1,0	89	93	1,2	2600
Катамин АБ	0,04	86	92	1,6	1300
	0,1	96	95	0,9	800
	0,5	97	96	0,8	850
	5,0	99	96	0,7	1000
ХТЭБА	0,1	91	92	2,7	1600

* Данные действующего технологического процесса.

Из таблицы также следует, что использование в качестве добавки гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) в количестве 0,5—5,0 вес. % (по 3,4-ДХБ) приводит к заметному (до 14%) увеличению конверсии 3,4-ДХБ, при этом выходы β - и α -хлоропренов изменяются незначительно,

а количество органического углерода в стоках возрастает до двух раз. В качестве диполярных добавок использованы также диметилацетамид (ДМАА), 1-метил-2-пирролидон (МП), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилсульфон (ДМС), 2-бензил-3-метил-4,5-дигидротиофен-1,1-диоксид (БМД, [9]), 2-(2'-цианэтил)-3-метил-4,5-дигидротиофен-1,1-диоксид (ЦМД, [9]). Оказалось, что за исключением МП и ДМСО, использование диполярных добавок приводит к увеличению конверсии 3,4-ДХБ (хотя каталитическое влияние указанных добавок меньше, чем ГМФТА). Следует отметить, что в опытах с диполярными добавками наблюдается частичная (до 5%) полимеризация хлоропрена.

Нами установлено, что в процессе дегидрохлорирования 3,4-ДХБ более перспективным является использование добавок катионных ПАВ (табл.). Применение 0,04—5,0 вес. % (по 3,4-ДХБ) катамина АБ (хлористый диметилбензиламмоний, где алкильной группой является смесь предельных углеводородов C_{10} — C_{18}) приводит к увеличению конверсии 3,4-ДХБ на 15%, выхода β -хлоропрена—на 4%, уменьшает выход α -хлоропрена в 2,6 раза и количество органики в стоках в 2 раза (приводятся лучшие результаты). При этом наиболее оптимальным можно считать применение 0,1 вес. % добавки катамина АБ. Отметим, что каталитическое влияние четвертичной аммониевой соли, не содержащей длинного алкильного радикала—хлористого триэтилбензиламмония (ХТЭБА), намного ниже, чем катамина АБ.

Таким образом, в результате настоящего исследования катамин АБ можно предложить в качестве эффективной добавки для внедрения в производство хлоропрена из бутадиена в стадии дегидрохлорирования 3,4-ДХБ.

Экспериментальная часть

Для проведения дегидрохлорирования 3,4-ДХБ в условиях, близких к производству хлоропрена из бутадиена, была собрана пилотная установка (рис.). В колбу 1, снабженную мешалкой, термометром, тремя капельными воронками (для раствора едкого натра, 3,4-ДХБ и обратного дихлорбутена), двумя трубками (для барботажа острого пара и азота), помещали 0,2 мл 8% раствора стабилизатора (Na_2S) и 0,5—5,0 вес. % (по 3,4-ДХБ) диполярной добавки (или 0,04—5,0 вес. % катионного ПАВ). Для поддержания температуры 90° в колбу подавали острый пар под давлением 2 атм и после достижения указанной температуры при перемешивании одновременно прикапывали 0,3 моля 3,4-ДХБ и 0,33 моля 20% водного раствора едкого натра 1,5 ч. Острый пар подавали в реакционную колбу в течение всего эксперимента с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась при 90° . Одновременно подавали слабый ток азота для облегчения отгонки образовавшегося хлоропрена. Реакционная смесь поступает в ректификационную колонну 2, где происходит частичная ректификация хлоропрена и 3,4-ДХБ. Обратный 3,4-ДХБ накапливается в кубе и возвращается в реак-

ционную колбу, а хлоропрен после ректификации поступает в конденсатор 3 и собирается в приемнике 4. Полученный хлоропрен переводили в делительную воронку, где отделяли от водного слоя, сушили над CaCl_2 , взвешивали и подвергали газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с

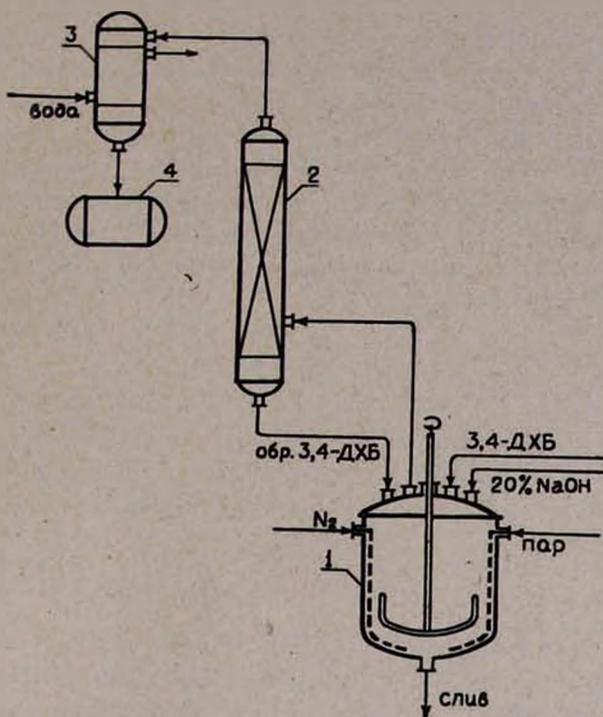


Рис. Пилотная установка дегидрохлорирования 3,4-ДХБ в хлоропрен: 1 — реакционная колба, 2 — ректификационная колонна, 3 — конденсатор, 4 — приемник.

целью определения конверсии 3,4-ДХБ и выходов β - и α -хлоропренов (ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром, неподвижная фаза—10% апизона I, на хромосорбе W, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, размеры стальных колонок 2000×3 мм, температура 110°). Водный слой сливали, фильтрацией отделяли от катамина АБ и определяли в нем количество органического углерода на приборе, включающем в себя печь сжигания (температура 800°), заполненную окисью меди. Гидрогенизацию образующейся двуокиси углерода до метана осуществляли при 350° в реакторе, заполненном никелем. Количество метана определяли хроматографически на приборе «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором.

ԴԻՊՈԼԱՐ ՍՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՑԹԱՅԻՆ
ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՀԱՎԵԼՈՒՑԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ՐՈՒՏԵՆԻ ԴԵՀԻՔԼՈՐՈՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ, Ե. Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ելային դիքլորոտենի կոնվերսիան և նպատակային արգասիքի՝ β -քլորոպրենի ելքը մեծացնելու, ինչպես նաև կողմնակի արգասիքի՝ α -քլորոպրենի ելքը և հոսքաջրերում օրգանական նյութերի քանակը նվազեցնելու նպատակով փորձնական սարքավորման վրա ուսումնասիրվել է դիպոլյար օրգանական միացությունների և մակերևութային ակտիվ նյութերի կատալիտիկ հավելույթների ազդեցությունը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի դեհիդրոքլորացման վրա: Բացահայտվել է, որ օգտագործման հավելույթներից նպատակահարմար է կատամին ԱՐ-ի կիրառումը, որի դեպքում՝ ստացվում են լավագույն արդյունքները:

THE EFFECT OF ADDITIONS IN CATALYTIC AMOUNTS OF
DIPOLAR ORGANIC COMPOUNDS AND SURFACE ACTIVE
SUBSTANCES UPON THE DEHYDROCHLORINATION OF
3,4-DICHLORO-1-BUTENE

A. TS. MALKHASSIAN, L. A. KHACHATRIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The effect of additions in catalytic amounts of dipolar organic compounds and cationic surface active agents upon the dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene has been studied at a pilot plant in order to increase the conversion of the initial dichlorobutene and the yield of β -chloroprene and to decrease the yield of α -chloroprene by-product and the amount of organics in waste waters. The most effective additive has been found to be catamine AB, in which case an increase in dichlorobutene conversion and β -chloroprene yield (up to 15% and 4% respectively) and a decrease in the yield of α -chloroprene from 1,8% to 0,7% and of organic contents in wastes from 1600 ppm to 800 ppm was achieved.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Япон. пат. 19812 (1967); [С. А., 68, 114038с (1968)].
2. Пат. США 3981937 (1970); РЖХ, 13Н19П (1977).
3. Пат. Франции 1525661 (1968); [С. А., 71, 80648W (1969)].
4. Пат. США 3876716 (1973); РЖХ, 7Н12П (1976).
5. Япон. пат. 2007452 (1970); [С. А. 73, 88857а (1970)].
6. Япон. пат. 7040282 (1967); [С. А., 74, 127155п (1971)].
7. Япон. пат. 6610 (1967); РЖ Х,20Н40П (1971).
8. Япон. пат. 52—33087 (1974); РЖХ, 8Н27П (1977).
9. Э. М. Асагрян, А. Ц. Малхасян, Р. Т. Григорян, А. П. Енгоян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 44 (1979).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLVIII. СТИВЕНСОВСКАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА АММОНИЕВЫХ
 СОЛЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

С. Т. КОЧАРЯН, Т. Л. РАЗИНА и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 III 1981

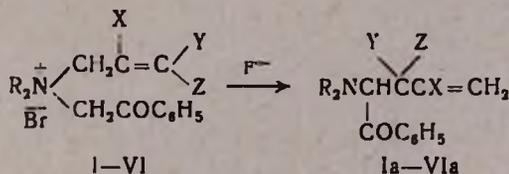
Показано, что аммониевые соли, содержащие наряду с группой аллильного типа фенацильную, под действием фторидов щелочных металлов подвергаются стивенсовской перегруппировке с образованием непредельных α -диалкиламинокетонов. Изучено влияние природы фторида металла, алкильных групп у азота, растворителя, а также продолжительности реакции и соотношения исходных компонентов на выход продукта перегруппировки.

Табл. 5, библиограф. ссылок 11.

Известно, что фторид-анионы обладают основными свойствами и широко используются в синтетических целях [1—6]. Так, например, в присутствии фторида калия были осуществлены синтез окиси этилена из этиленхлоргидрина [1], дегидрохлорирование некоторых хлорзамещенных органических соединений [1], конденсация по Кневенагелю [2, 3] и дегидратационная конденсация по Михаэлю-Кневенагелю [4], а также O-, N- и S-алкилирование различных соединений [5].

Нами на примере солей I и II (табл. 1) было показано, что калий фторид можно использовать в качестве основного агента для перегруппировки Стивенса [7].

В настоящем сообщении расширена область применения этой реакции, в частности, в перегруппировку вовлечены новые аммониевые системы III—VI (табл. 1).



	I	II	III	IV	V	VI
R	(CH ₃) ₂	(C ₂ H ₅) ₃	(CH ₃) ₅			
X	H	CH ₃	H	H	H	H
Y	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Z	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Таблица 1

Результаты стивенсовской перегруппировки аммониевых солей I—VI под действием фторида калия в ДМСО

Исходная соль	Температура, °C	Продолжительность, ч	Продукт перегруппировки	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹
							C	H	N	C	H	N	
I	135—140	0,3	Ia [10]	50	122—123/5	1,5296							
	105—110	1,5		62									
	80—85	1,5		48									
II	135—140	0,3	IIa	71	112—114/3	1,5280	77,15	8,70	6,80	77,42	8,75	6,45	1590, 1600, 1651, 1685, 3035, 3090
	105—110	1,5		67									
III	135—140	0,3	IIIa [11]	50	118—119/3	1,5292	77,23	8,55	6,98	77,49	8,75	6,45	
	105—110	1,5		55									
IV	135—140	0,3	IVa + IVб [9, 11]	55	126—133/3	—							915, 1560, 1590, 1600, 1650, 1680, 3030, 3060, 3080, 3095
	105—110	1,5		61									
	30—35	0,3		70									
V	105—110	1,5	Va + Vб Va*	35	145—148/4	—	78,43	9,81	5,28	78,69	9,73	5,40	1495, 1575, 1595, 1680, 3330, 3060, 3090
	30—35	0,3		34									
VI	105—110	1,5	VIa + VIб VIa*	62	151—154/2	—	79,45	9,51	5,29	79,64	9,30	5,16	1490, 1575, 1590, 1675, 3025, 3060, 3085
	30—35	0,3		75									

* Получены под действием едкого кали в эфире при 30—35°.

VIa содержит ~10% (CH₃)₃NCH₂CH=C(CH₃)₂.

В качестве растворителей использовались ДМСО, ДМФА и ксилол. Наилучший выход продукта перегруппировки получается в ДМСО (табл. 2). На примере соли I показано, что перегруппировку можно осуществить и без растворителя. Однако в этом случае, как и в ДМФА и ксилоле, выход Ia низкий. В указанных условиях как соль I, так и продукт ее перегруппировки Ia осмолняются в большей степени.

Таблица 2

Влияние растворителя на перегруппировку бромистого диметилаллилфениламмония (I) под действием KF при 135–140°

Растворитель	Выход продукта перегруппировки, %
—	30
Ксилол	31
ДМФА	20
ДМСО	50

Таблица 3

Влияние продолжительности реакции и соотношения соли I и KF на выход продукта перегруппировки Ia при 105–110° в ДМСО

Мольное соотношение, соль : KF	Продолжительность, ч	Выход продукта перегруппировки, %
1:3	0,5	45
1:3	1,0	50
1:3	1,5	62
1:4	1,0	63
1:5	1,0	76

На примере соли I изучено влияние соотношения реагентов и продолжительности реакции на выход продукта перегруппировки. Согласно данным табл. 3, продолжительность реакции оказывает заметное влияние на выход продукта перегруппировки Ia, однако более сильное влияние оказывает соотношение исходных компонентов. Наиболее высокий выход Ia получается при соотношении соль : калий фторид, 1 : 5.

Таблица 4

Влияние природы фторида металла на выход продукта перегруппировки

Изучено также влияние природы фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов на выход продукта перегруппировки. Результаты перегруппировки солей I и II под действием указанных фторидов приведены в табл. 4.

Из данных таблицы видно, что замена фторида калия на фторид цезия не оказывает существенного влияния на выход продукта перегруппировки, а замена их на фторид натрия приводит к резкому понижению выхода продуктов Ia и IIa. На примере соли I показано, что в случае фторида стронция выход Ia составляет всего лишь 3%, а под действием фторида кальция перегруппировка не происходит вообще.

Исходная соль	Фторид металла	Продукт перегруппировки	Выход, %
I	KF	Ia	67
	CsF		52
	NaF		8
	CaF ₂		—
	SrF ₂		3
II	KF	IIa	55
	CsF		61
	NaF		9

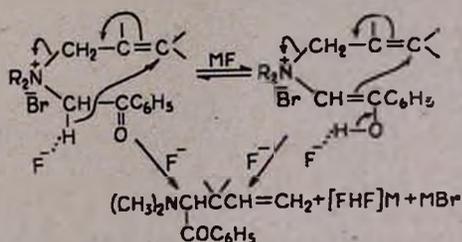
циальный опыт: продукты 3,2-перегруппировки Стивенса, полученные из солей IV и V под действием едкого кали в эфире при 30—35°, нагревались в присутствии фторида калия в ДМСО 1,5 ч при 105—110°. Методом ПМР определялось соотношение продуктов 3,2- и 1,2-перегруппировок Стивенса (табл. 5). В таблице приводятся также результаты термической изомеризации продуктов 3,2-перегруппировки (IVa, Va) в ДМСО и без него.

Полученные данные с учетом того, что в случае фторида калия при прочих равных условиях часть времени затрачивается на образование продуктов перегруппировки (IVa—VIa), свидетельствуют о том, что IVb—VIb образуются за счет термической изомеризации IVa—VIa.

Сравнительно большое отличие соотношения продуктов 3,2- и 1,2-перегруппировок в случае соли V объясняется наличием у азота более объемистых этильных групп, способствующих термической изомеризации [8].

Как видно из данных табл. 5, в ДМСО скорость термической изомеризации увеличивается, что особенно заметно у Va.

Исходя из литературных данных [4], перегруппировку солей I—VI под действием фторидов металлов можно представить по схеме



По-видимому, первым актом реакции является образование водородной связи между фторид-анионом и водородом таутомерных форм исходной соли (как С-Н и О-Н кислоты, соответственно), затем имеет место образование конечного продукта по синхронному механизму.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометрах UR-10 и UR-20. Спектры ПМР сняты в CCl_4 на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применялся ГМДС. ГЖХ анализ соединений проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка—силиконовый эластомер Е.301 5% на хроматоне N-AW (0,43—0,6 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 180—220°, $l=2,4$ м, $d=6$ мм.

Общее описание. а) Смесь 0,02 моля соли и 0,06 моля фтористого калия в 3—5 мл растворителя нагревали 1,5 ч при 100—110°. После охлаждения добавили эфир и воду. Верхний слой отделили, нижний

еще раз экстрагировали эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промыли водой и высушили над сульфатом магния. Перегонкой выделили продукты реакции (табл. 1).

б) Смесь 0,015 моля соли и 0,033 моля фтористого калия хорошо перемешивали и нагревали на масляной бане при 135—140° 20 мин. Дальнейшая обработка аналогична предыдущему опыту.

в) К 0,02 моля соли в 20—25 мл абс. эфира добавили двойное мольное количество порошка сдкого кали. Реакционную колбу время от времени встряхивали и охлаждали водой. После окончания экзотермической реакции смесь нагревали 10—15 мин при 30—35°, затем добавляли воду. Эфирный слой отделяли, нижний экстрагировали эфиром. Соединенные эфирные вытяжки высушивали над сульфатом магния. Эфир отгоняли в умеренном вакууме, остаток выдерживали 1 ч в вакууме (1 мм рт. ст.) при 55—60° и взвешивали. В случае солей IV и V в ловушке собралось 12—14% продуктов расщепления—диалкил(3-метил-2-бутенил)аминов. Пентаметиленовый аналог этих аминов в данных условиях не отгоняется, поэтому VIa содержит около 10% (по данным ПМР спектра) примеси этого амина.

Для определения соотношения аминокетонов IVa и Va и продуктов их термической изомеризации после нагревания при указанных в табл. 5 условиях снимались спектры ПМР.

Соединения Ia, IIIa и IVb идентифицировались по ГЖХ сравнением с известными образцами. Соединения IVa—VIa при хроматографировании полностью подвергаются термической изомеризации.

Термическая изомеризация диметил(1-фенацил-2,2-диметил-3-бутенил)амин (IVa). 4 г (0,017 моля) аминокетона IVa нагревали 1 ч при 170—178°, затем перегоняли. Получено 3,6 г (90%) диметил(1-фенацил-4-метил-3-пентенил)амин (IVб), т. кип. 136—138°/4 мм, n_D^{20} 1,5298 [9].

Термическая изомеризация диэтил(1-фенацил-2,2-диметил-3-бутенил)амин (Va). Аналогично предыдущему опыту из 4 г (0,015 моля) аминокетона Va получено 3,5 г (88%) диэтил(1-фенацил-4-метил-3-пентенил)амин (Vб), т. кип. 137—139°/1 мм, n_D^{20} 1,5283. Найдено %: С 78,43; Н 9,81; N 5,28. $C_{17}H_{25}NO$. Вычислено %: С 78,69; Н 9,73; N 5,40. ИК спектр, cm^{-1} : 1590, 1690, 3030, 3060. Спектр ПМР, δ , м. δ .: 0,93 т $[(CH_3CH_2)_2N]$, 1,57 м $[(CH_2)_2C=]$, ~2,1—2,6 м (CH_2) , 2,53 квд $[(CH_2CH_2)_2N]$, 4,12 дд $(NCH, J_1 = 8,7, J_2 = 5,5 Гц)$, 5,01 т септ $(CH=, J_1 = 7,3, J_2 = \sim 1 Гц)$, 7,41 и 8,01 м (C_6H_5) .

Термическая изомеризация пентаметилен(1-фенацил-2,2-диметил-3-бутенил)амин (VIa). Аналогично предыдущему опыту из 4 г (0,015 моля) аминокетона VIa получено 3,7 г (92%) пентаметилен(1-фенацил-4-метил-3-пентенил)амин (VIб), т. кип. 162—164°/2 мм, n_D^{20} 1,5310. Найдено %: С 79,83; Н 9,48; N 5,25. $C_{18}H_{25}NO$. Вычислено %: С 79,64; Н 9,30; N 5,16. ИК спектр, cm^{-1} : 1490, 1575, 1590, 1675, 3030, 3060, 3090. Спектр ПМР, δ , м. δ .: 1,27 м $[\beta(CH_2)_2]$, 1,46 м $[(CH_2)_2C=]$, ~2,0—2,6 м $[\alpha(CH_2)_2 + CH_2]$, 3,82 дд $(NCH, J_1 = 8,75, J_2 = 5,5 Гц)$.

4,88 τ սեփ (CH=, $J_1 = 7,3$, $J_2 = \sim 1$ Гц); 7,35 и 7,90 м (C₆H₅). Получено также 0,4 г (8%) пентаметилен(3-метил-2-бутенил)амина, т. кип. 78—80°/4 мм, который идентифицирован по ГЖХ сравнением с известным образцом.

Спектры ПМР соединений IIa, Va и VIa, *д, м. д.*: IIa — 1,73 дд (CH₃, $J_1 = 0,73$, $J_2 = 1,2$ Гц); 2,30 с [N(CH₃)₂]; 2,35 и 2,56 м (CH₂); 4,18 дд (CH, $J_1 = 4,7$, $J_2 = 9,0$ Гц); 4,64 м (CH₃=); 7,40 и 8,0 м (C₆H₅).

Va — 0,93 τ [(CH₃CH₂)₂N]; 1,05 и 1,16 два с [(CH₃)₂C]; $\sim 2,0$ —2,8 м [(CH₃CH₂)₂N]; 4,03 с (NCH); 4,98, 5,07 и 6,25 м (CH=CH₂, $J_{\text{quc}} = 10,7$ Гц, $J_{\text{транс}} = 18,1$ Гц, $J_{\text{сис}} = 2,1$ Гц); 7,43 и 7,82 м (C₆H₅).

VIa — 1,05 и 1,13 два с [(CH₃)₂C]; $\sim 1,0$ —1,7 м [β (CH₂)₃]; $\sim 2,1$ —3,0 м [α (CH₂)₂]; 3,82 с (NCH); 4,92, 5,10 и 6,11 м (CH=CH₂, $J_{\text{quc}} = 10,7$, $J_{\text{транс}} = 18,1$, $J_{\text{сис}} = 2,1$ Гц); 7,45 и 7,80 м (C₆H₅).

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒԾ

CLVIII. THE STEVENS REARRANGEMENT UNDER THE INFLUENCE OF ALKALI METAL FLUORIDES

Ս. Տ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Տ. Լ. ԴԱԶԻՆԱ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ֆենացիլ խմբի հետ մեկտեղ ալիլային տիպի խումբ պարունակող ամոնիոմային աղերը (I—VI) ալկալիական մետաղների ֆտորիդների ազդեցությամբ ենթարկվում են ստիվենսյան վերախմբավորման, առաջացնելով չհագեցած α -դիալկիլամինոկետոններ: Ուսումնասիրված է մետաղի ֆտորիդի, ազոտի մոտ ալիլիլ խմբերի և լուծիչի բնույթի, ինչպես նաև ռեակցիայի տևողության և ելային նյութերի հարաբերության ազդեցությունը վերախմբավորման արգասիքի ելքի վրա:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLVII. THE STEVENS REARRANGEMENT UNDER THE INFLUENCE OF ALKALI METAL FLUORIDES

S. T. KOCHARIAN, T. L. RAZINA and A. T. BABAYAN

It has been shown that ammonium salts containing an allylic group together with a phenacyl one undergo a Stevens rearrangement under the influence of alkali metal fluorides with the formation of unsaturated α -dialkylaminoketones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Л. Кнуляц, О. В. Кильдишева, Э. Г. Быховская, ДАН СССР, 57, 49 (1947).
2. L. Rand, W. Wagner, P. O. Warner, L. R. Kouas, J. Org. Chem., 27, 1034 (1962).
3. L. Rand, J. V. Swisher, C. J. Cronin, J. Org. Chem., 27, 3505 (1962).
4. E. Leseoff, J. Am. Chem. Soc., 84, 3975 (1962).
5. Л. М. Эпштейн, Усп. хим., 48, 1620 (1979).
6. И. Л. Кнуляц, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1098.
7. С. Т. Кочарян, Т. Л. Разина, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 33, 684 (1980).
8. А. Т. Бабалян, С. Т. Кочарян, В. С. Восканян, С. М. Оганджян, Арм. хим. ж., 30, 234 (1977).
9. R. W. Jemison, W. D. Ollis, Chem. Commun., 1969, 295.
10. С. Т. Кочарян, Т. Л. Разина, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 749 (1979).
11. B. J. Millard, T. S. Stevens, J. Chem. Soc., 1963, 3397.

УДК 547.947+547.323+547.333+547.388+547.339.2

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И
 АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СЛХ. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ АЛЬДОЕНАМИНОВ

Дж. В. ГРИГОРЯН, А. Ж. ГЕВОРКЯН, А. А. ЧЕРКЕЗЯН и А. Т. БАБАЯН

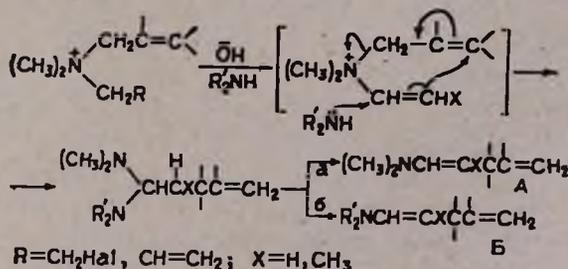
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 III 1981

Синтез альдосиаминов внутримолекулярным С-алкилированием-расщеплением потенциальных диметил(2-алкенил)енаммониевых солей под действием диалкиламина в водно-щелочной среде [1, 2] распространен на новые примеры. Показано, что проведение реакции при 90—95° вместо комнатной не оказывает заметного влияния на общий выход диметил- и диалкиленаминов. При этом несколько повышается относительное количество диалкиленамина.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Ранее было показано [1, 2], что при проведении перегруппировки-расщепления [3, 4] потенциальных диалкил(2-алкенил)енаммониевых солей в присутствии вторичного амина с алкильными группами, отличными от состава алкильных групп исходной соли, образуется смесь обоих возможных енаминов с алкильными группами исходной соли и добавленного вторичного амина. В случае диметильного аналога исходной соли в основном получается енамин с алкильными группами добавленного диалкиламина [1, 2, 5]. Реакция представляется схемой



В случае солей, содержащих в качестве потенциальной α-непродельной группы β-галогидэтильную группу (R=CH₂Hal), реакция проводилась при комнатной температуре. Можно было надеяться, что при проведении реакции при температуре 90—95° вместо комнатной не только сократится продолжительность реакции, но и увеличится отно-

сительное количество диалкиленамина в результате удаления из реакционной смеси диметиламина.

Настоящее сообщение посвящено проверке этого предположения и распространению реакции на новые примеры. С этой целью изучалось взаимодействие галоидных солей диметил (2-бромэтил)-, -(3-метилкротил)- (I) и -(3-фенилаллил)аммония (II) со вторичными аминами, указанными в табл. 1.

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей I—III с 2,5-мольным количеством 25% водного раствора едкого кали и эквимольным количеством вторичного амина при 90—95° в течение 1 ч

Исходная аммониевая соль	Вторичные амины $\text{RN} \begin{matrix} \text{R}' \\ \text{H} \end{matrix}$		Продукты реакции, %	
	R	R'	енамины	
			A	B
I	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	14 (23)**	65 (64)
	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	11 (26)	71 (50)
	C_6H_5	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	62	—
	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	14	66
	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	70	15
II	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	77
	CH_3	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	71
III*	CH_3	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	—	62
	CH_3	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	—	50

* При 105—110°.

** В скобках указан выход при комнатной температуре.

Результаты взаимодействия соли I с метилаллил- и диаллиламинами при 90—95° и комнатной температуре показывают, что повышение температуры не оказывает заметного влияния на общий выход енаминов, однако при этом в случае диаллиламина наблюдается повышение выхода диаллилленамина.

Данные табл. 1 показывают, какое большое влияние имеет природа алкильных групп добавляемого амина. Так, например, в случае взаимодействия соли I с фенилаллиламином получается диметиленамин (62,1%) наряду с соответствующим альдегидом (19,6%). N-Фенил-N-аллиленамин не образуется. В результате взаимодействия соли II с метил (3-метилкротил)- и метилбензиламинами с высокими выходами получаются енамины с алкильными группами добавленного амина, диметиленамины не образуются.

Изучалось также взаимодействие метил (3-метилкротил)- и метилбензиламина с солью диметилдиаллиламмония (III): для первой ста-

Смешанные третичные альдоенымины, синтезированные впервые

Енамины	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектр, см ⁻¹	ПМР спектр, δ, м. д.
				С	Н	N	С	Н	N		
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	66	82-83/3	1,4740	80,68	11,79	7,38	80,82	11,91	7,25	920, 3090, 1645, 1668-1670	1,07 с [C(CH ₃) ₂], 1,65 п 1,73 два м [(CH ₃) ₂ C-], 2,44 с (NCH ₃), 3,37 уш. д (CH ₂), 4,12 д (NCH=CH), 4,7-5,3 м (CH ₂ =), 5,5-6,0 м (3H, CH=).
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	77	133-135/3	1,5410	84,58	9,24	5,58	84,64	9,54	5,80	920, 3090, 1640, 1660, 1500, 1590, 3030, 3060	1,05 с [C(CH ₃) ₂], 3,4-3,6 м (CH), 2,41 с (NCH ₃), 5,4-6,5 м (3H, CH=), 4,7-5,5 м (CH ₂ =), 7,2-7,5 м (C ₆ H ₅)
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	62	81-81,5/10	1,4720	80,42	11,65	7,96	80,44	11,73	7,82	915, 3085, 1665-1670	1,6 м (9H, =CCH ₃), 2,33 п 2,28 два с (3H, NCH ₃), 2,5-3,2 м (4H, CH ₂), 4,8-6,0 м (3H, =CH)
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}=\text{CHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	71	175-176/4	1,5732	86,51	7,90	5,26	86,69	7,98	5,32	920, 3090, 1660-1670, 1645, 1500, 1600, 3060	2,35 с (3H, NCH ₃), 3,86 с (2H, CH ₂ C ₆ H ₅), 7,08 м (10H, C ₆ H ₅), 4,7-5,1 м (2H, =CH ₂), 5,86 м (1H, CH=CH ₂), 5,88 м (1H, NCH=, J _{HH} =12,6 Гц), 3,8 4,4 м (2H, =CHCHC ₆ H ₅)
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	50	101-102/5	1,5220	83,29	9,30	6,72	83,58	9,45	6,96	920, 3090, 1660-1665, 1500, 1590, 3030	—
$\text{CH}_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \text{CH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{cases}$	15	97-98/6	1,4792	74,40	10,01	15,62	74,15	10,11	15,73	2260, 920, 1640, 1660, 3090	—

дин—изомеризации аллильной группы в α -непредельную, требуется не сколько более высокая температура (105--110°).

Данные относительно смешанных альдоенаминов, описываемые впервые, приведены в табл. 2.

Таким образом, разработан простой способ получения смешанных енаминов. Особенно интересны енамины, содержащие 2-алкенильную группу.

Чистота альдоенаминов проверена ГЖХ, а строение доказано данными ИК и ПМР спектров.

Экспериментальная часть

Опыты проводились при мольном соотношении соли, щелочи и вторичного амина 1:2,5:1. Смесь растворов четвертичной аммониевой соли, едкого кали и вторичного амина нагревается на кипящей водяной бане, в случае III—на масляной бане при 105—110° 1 ч. Реакционная смесь экстрагируется эфиром, сушится над сульфатом магния и перегоняется.

Хроматографический анализ осуществлен на приборе ЛХМ-8МД, модель 5 с детектором теплопроводности, колонка из нержавеющей стали размером 2000×3 мм, наполнитель 5% силиконовый эластомер E-301 на хроматоне N-Aw-НМДС (0,126—0,160 мм), газ-носитель—гелий (скорость 60—80 мл/мин), температура 18—250°. ИК спектры сняты на UR-20, а спектры ПМР—на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в CCl₄. Химические сдвиги приведены в миллионных долях от внешнего эталона ГМДС.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CLIX. ԿԱՌՇ ԱՂԴՈՆԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՔԵՑ

Չ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ժ. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ա. Հ. ԶԵՐՔԵԶՅԱՆ և Ա. Ք. ԲԱՐԱՅԱՆ

Պոտենցիալ դիմեթիլ(2-ալկենիլ)ենամոնիումային աղերի ջրա-հիմնային ճեղքումը դիալկիլամինների ներկայությամբ տարածված է նոր օրինակների վրա: Ցույց է տրված, որ սենյակայինի փոխարեն ռեակցիան 90—95° տանելը նկատելի ազդեցություն չի թողնում դիմեթիլ- և դիալկիլենամինների ընդհանուր ելքերի վրա: Սակայն այդ դեպքում բարձրանում է դիալկիլենամինի ելքը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CLIX. SYNTHESIS OF MIXED ALDOENAMINES

J. V. GRIGORIAN, A. ZH. GUEVORKIAN, A. A. CHERKEZIAN
and A. T. BABAYAN

The aqueous-alkaline cleavage of potential dimethyl(2-alkenyl)-
penammonium salts in the presence of dialkyl amines has been applied
to new examples. It has been shown that no significant change is ob-
served in the total yields of dimethyl and dialkylenamines, although the
yield of the latter becomes higher when the reaction is carried out at
90—95°C, rather than at room temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Дж. В. Григорян, П. С. Чобанян, Авт. свид. СССР № 602495, Бюлл. изобр. 1978 с приорит. от 22. 7. 1976 г.
2. А. Т. Бабалян, Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, П. С. Чобанян, Арм. хим. ж., 30, 987 (1977).
3. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН Арм. ССР, 34, 67 (1962).
4. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, Tetrah. 20, 1371 (1964).
5. Дж. В. Григорян, А. Ж. Геворкян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 32, 789 (1979).

ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ
 СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ
 МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

IV. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ
 БУТАНА И 2,3-ДИГАЛОИДПРОПИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

К. А. КУРГИНЯН, А. Е. КАЛАЙДЖЯН, И. М. РОСТОМЯН
 и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 22 IX 1980

Дегидрогалогенированием 1-галонд-, 1,2- и 1,4-дигалонд-, 1,2,3-тригалонд-, 1,2,3,4-тетрагалонд-, 1,1,2,2,3,4-гексагалондбутанов и 2,3-дигалондпропилалкиловых эфиров водными растворами гидроокиси натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса — диметилалкил- (I) $(\text{CH}_3)_2\text{RCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{Cl}^-$ (где $\text{R} = \text{C}_{10} - \text{C}_{18}$), ди(3-оксиэтил)алкил- (II), $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{RCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+\text{Cl}^-$ (где $\text{R} = \text{C}_{10} - \text{C}_{18}$), триэтилбензиламмонийхлоридов или тетраметиламмонийхлорида получены соответствующие ненасыщенные соединения. Библиографические ссылки 6.

В предыдущих работах [1—3] нами было сообщено о дегидрогалогенировании ряда галондорганических соединений водными растворами различных щелочей с использованием катализаторов межфазного переноса — диметилалкилбензиламмонийхлорида (катамин АБ) (I) и ди(β-оксиэтил)алкилбензиламмонийхлорида (II).

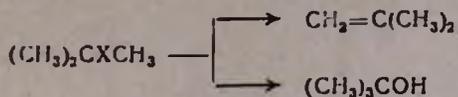
В продолжение этих исследований и для выяснения пределов применимости указанной каталитической системы нами изучено дегидрогалогенирование галондпроизводных бутана и 2,3-дигалондпропилалкиловых эфиров. Цель работы — разработка экономичного способа получения некоторых промышленно важных галондорганических ненасыщенных соединений.

Нами было показано, что первичные и вторичные хлор- и бромбутаны аналогично моногалондпропанам в указанной каталитической системе не дегидрогалогенируются, а частично гидролизуются в спирты.



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

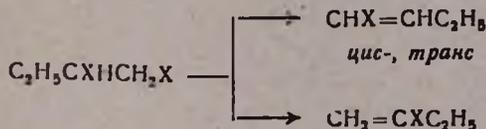
Третичные же галогениды частично гидролизуются и дегидрогалогенируются с образованием трет-бутилового спирта и изобутилена.



где X = Cl, Br

Следует отметить, что из литературы [4] известны случаи, когда при длительном нагревании 1- и 2-бромалканов в условиях межфазного катализа удается получить продукты элиминирования.

В отличие от моногалогидбутанов 1,2-дигалогидбутаны дегидрогалогенируются легко, но с низкой избирательностью, с образованием смеси *цис*-, *транс*-1-галогид- и 2-галогид-1-бутенов, а 1,2-дибром-2-метилпропан образует только 1-бром-2-метил-1-пропен.

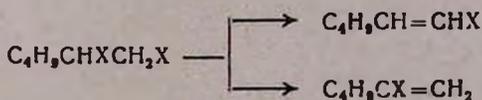


При геминальном расположении галогенов скорость дегидрогалогенирования резко падает.

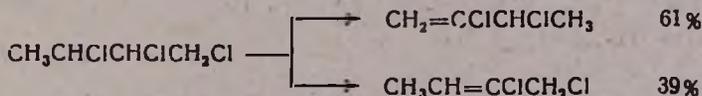


Не дегидрогалогенируются также 1,3- и 1,4-дигалогидбутаны. Полученные данные подтверждают ранее сделанный нами вывод о том, что в выбранных условиях легче дегидрогалогенируются те соединения, в которых два галогидных атома расположены по соседству [1].

Значительные затруднения для дегидрогалогенирования вызывает также удлинение углеводородной цепи 1,2-дигалогидалканов. Так, если 1,2-дихлор- и 1,2-дибромбутаны дегидрогалогенируются в течение 3 и 1,5 ч, соответственно, то в тех же условиях для дегидрогалогенирования 1,2-дихлор- и 1,2-дибромгексанов требуется 7 и 5 ч, соответственно.



Дегидрогалогенирование 1,2,3-трихлорбутана, полученного хлорированием 1-хлор-2-бутена, также происходит неизбирательно, с образованием трех продуктов.



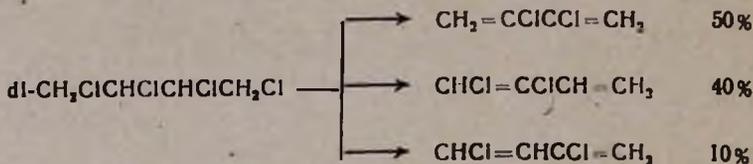
цис - 25%, *транс* - 14%

Аналогично дегидробромируется и 1,2,3-трибромбутан. Интересно отметить, что при дегидрохлорировании 1,2,3-трихлорбутана, полученного хло-

рированием 3-хлор-1-бутена, состав продуктов несколько меняется—получается 22% *цис*- и 6% *транс*-1,2-дихлор-2-бутенов и 72% 2,3-дихлор-1-бутена. Указанная разница, по-видимому, связана с различием стереоизомерного состава трихлорбутана, получаемого различными путями.

Влияние стерических факторов на состав продуктов дегидрохлорирования четко проявляется при дегидрохлорировании стереоизомеров 1,2,3,4-тетрахлорбутана. Известны два резко отличающихся стереоизомера 1,2,3,4-тетрахлорбутана: *dl*-жидкий с т. кип. 94°/22 мм и *мезо*-кристаллический с т. пл. 72°.

Дегидрохлорирование жидкого изомера происходит с низкой избирательностью с образованием смеси дихлор-1,3-бутадиенов.

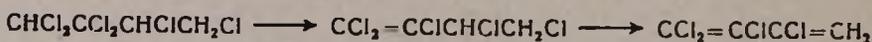


Кристаллический же тетрачлорбутан дегидрохлорируется избирательно с образованием 90% 2,3-дихлор-1,3-бутадиена и 10% смеси 1,2- и 1,3-дихлор-1,3-бутадиенов. Указанный способ получения 2,3-дихлор-1,3-бутадиена выгодно отличается от известных простотой, доступностью исходного сырья и поэтому может быть использован для крупнотоннажного производства этого ценного мономера.

Дегидрохлорирование 1,2,3,4-тетрахлорбутана катализируется также триэтилбензиламмоний- и тетраметиламмонийхлоридами, однако по активности последние значительно уступают катамину АБ.

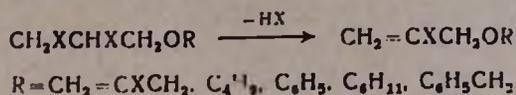
Дегидрохлорирование 1,2,3,4-тетрабромбутана приводит к 2,3-дибром-1,3-бутадиену, однако выделить его в чистом виде нам не удалось из-за быстрой полимеризации.

Определенный практический интерес представляет разработанный нами способ дегидрохлорирования 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана в 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутен, являющийся исходным продуктом для получения 1,1,2-трихлор- и 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиенов. В известных способах [5] дегидрохлорирование гексахлорбутана осуществляется спиртовыми растворами гидроокиси натрия. Нами показано, что водные растворы гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств катамина АБ легко дегидрохлорируют гексахлорбутан, причем в зависимости от условий реакцию можно остановить на стадии образования пентахлорбутена или тетрачлорбутадиена.



Упомянутая каталитическая система нами была также применена для получения галоидаллиловых эфиров. Показано, что простые эфиры с

2,3-дигалоидпропиловым радикалом легко и избирательно дегидрохлорируются с образованием галоидаллиловых эфиров.



Экспериментальная часть

Чистота исходных и конечных продуктов реакции проверялась на хроматографе «Цвет-4» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка 3 м×4 мм, носитель—5% полиэтиленгликольадипинат и 5% полиэтиленгликольсебацинат на диатомитовом кирпиче.

Дегидрогалогенирование 1-хлорбутана. К смеси 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды и 0,5 г катамина АБ при 60—62° добавлялось 9,25 г (0,1 моля) 1-хлорбутана. Смесь интенсивно перемешивалась 5 ч, охлаждалась, органический слой отделялся и сушился над CaCl₂. Перегонкой обратно получено 9 г (97%) исходного 1-хлорбутана и 0,2 г (3%) бутан-1-ола.

Дегидрогалогенирование 1-бромбутана. Аналогично смесь 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 13,7 г (0,1 моля) 1-бромбутана перемешивалась при 84—85° 4 ч. Органический слой отделялся, сушился над CaCl₂. Перегонкой обратно получено 13 г (97%) исходного 1-бромбутана и 0,2 г (3%) бутан-1-ола.

трет-Бутиловый спирт и изобутилен. а. К смеси 12 г (0,3 моля) NaOH, 45 мл воды и 1 г катамина АБ, находящейся в колбе с обратным холодильником, присоединенным к змеевиковому приемнику, охлаждаемому до —50°, при 72—74° прикапывалось 20,6 г (0,15 моля) трет-бутилбромида. После 4-часового перемешивания в змеевиковом приемнике собралось 2,7 г (32%) изобутилена. Из реакционной колбы перегонкой получено 7 г (63%) трет-бутилового спирта с т. кип. 74—75°/680 мм, n_D^{20} 1,3870.

б. Аналогично смесь 12 г (0,3 моля) NaOH, 45 мл воды, 1 г катамина АБ и 13,9 г (0,15 моля) трет-бутилхлорида перемешивалась при 45—50° 5 ч. Получено 5,6 г (40%) исходного трет-бутилхлорида, 4 г (36%) трет-бутилового спирта с т. кип. 74—76°/680 мм, n_D^{20} 1,3870, 1,2 г (14%) изобутилена с т. кип. —7÷—6°.

1-Хлор-1-бутен и 2-хлор-1-бутен. Аналогично из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 12,7 г (0,1 моля) 1,2-дихлорбутана при 88—89° в течение 3,5 ч получено 7 г (77%) жидкости, состоящей по ГЖХ из 39% 2-хлор-1-бутена и 61% *цис-транс*-1-хлор-1-бутенов [6].

1-Бром-1-бутен и 2-бром-1-бутен. К смеси 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ, находящейся в колбе с нисходящим холодильником, при 88—90° прикапывалось 21,6 г (0,1 моля) 1,2-дибромбутана. В течение 30 мин отогналось 12,4 г (91%) жидкости, состоящей по ГЖХ из 43% 2-бром-1-бутена и 57% *цис-транс*-1-бром-1-бутенов (1 : 1).

1-Бром-2-метил-1-пропен. Аналогично из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 21,6 г (0,1 моля) 1,2-дибром-2-метилпропана

при 78—80° в течение 1 ч получено 10 г (74%) 1-бром-2-метил-1-пропена с т. кип. 88—90°/680 мм, n_D^{20} 1,4620.

2-Хлор-2-бутен. К смеси 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ при 88—90° добавлялось 12,7 г (0,1 моля) 2,2-дихлорбутана. После 5-часового перемешивания наряду с 4—5% (0,6 г) 2-хлор-2-бутена обратно получено 12,06 г (95%) 2,2-дихлорбутана.

1- и 2-Бромгексены. К смеси 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 2 г катамина АБ при 85—90° добавлялось 24,3 г (0,1 моля) 1,2-дибромгексана, после чего смесь перемешивалась 4 ч. Органический слой отделялся, сушился над CaCl₂. Перегонкой получено 22,5 г (78,3%) жидкости, кипящей при 48—50°/60 мм и состоящей по ГЖХ из 42% 2-бром-1-гексена и 58% *цис-транс*-1-бром-1-гексенов.

1,2-Дихлор-2-бутен и 2,3-дихлор-1-бутен. К смеси 12 г (0,3 моля) NaOH, 50 мл воды, 0,75 г катамина АБ при 88—90° добавлялось 24,1 г (0,15 моля) 1,2,3-трихлорбутана, после чего смесь перемешивалась интенсивно 30 мин. Органический слой отделялся, сушился над CaCl₂. Перегонкой получено 17 г (90%) жидкости, кипящей при 112°/680 мм и состоящей по ГЖХ из 61% 2,3-дихлор-1-бутена и 39% *цис-транс*-1,2-дихлор-2-бутенов.

1,2-Дибром-2-бутен и 2,3-дибром-1-бутен. Аналогично смесь 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,5 г катамина АБ и 29,5 г (0,1 моля) 1,2,3-трибромбутана перемешивалась 6—7 мин при 90—92°. Органический слой отделялся, сушился над CaCl₂. Перегонкой получено 17,2 г (80,4%) жидкости, кипящей при 146°/20 мм и состоящей по ГЖХ из 38% 2,3-дибром-1-бутена и 62% *цис-транс*-1,2-дибром-2-бутена (32% *цис*-, 30% *транс*-).

1,2-, 1,3-, 2,3-Дихлор-1,3-бутадиены. В колбу, снабженную механической мешалкой и нисходящим холодильником, помещалось 20 г (0,5 моля) NaOH, 100 мл воды, 1 г неозона Д, 1 г катамина АБ и 39,2 г (0,1 моля) dl-1,2,3,4-тетрахлорбутана и смесь перемешивалась при 97°. В течение 30 мин отогналось 23,5 г жидкости, состоящей по ГЖХ из 50% 2,3-, 40% 1,2- и 10% 1,3-дихлор-1,3-бутадиенов.

2,3-Дихлор-1,3-бутадиен. Из смеси 20 г (0,5 моля) NaOH, 100 мл воды, 1 г неозона Д, 1 г катамина АБ и 39,2 г (0,1 моля) *мезо*-1,2,3,4-тетрахлорбутана при 97° в течение 30 мин получено 23 г жидкости, содержащей по ГЖХ 91% 2,3-дихлор-1,3-бутадиена.

В аналогичных условиях при замене катамина АБ на такое же количество катинола I.B-80 получен 21 г жидкости, содержащей по ГЖХ 87% 2,3-дихлор-1,3-бутадиена.

2,3-Дибром-1,3-бутадиен. К смеси 10 г (0,25 моля) NaOH, 75 мл воды, 2 г катамина АБ и 2 г нитрозодифениламина в токе азота при 25° добавлялось 37,5 г (0,1 моля) 1,2,3,4-трибромбутана (т. пл. 116°). Смесь интенсивно перемешивалась при 75° 1 ч. Дегидробромирование шло легко, но в чистом виде выделить 2,3-дибром-1,3-бутадиен не удалось, т. к. он быстро заполимеризовался.

1,1,2,3-Тетрахлор-1,3-бутадиен. К смеси 10 г (0,25 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,2 г катамина АБ при 60° добавлялось 26,5 г (0,1 моля) 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана, после чего смесь интенсивно перемешивалась 1,5 ч, экстрагировалась эфиром, эфирный слой сушился над MgSO₄.

Перегонкой получено 14,4 г (73%) 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиена с т. кип. 65—66°/20 мм, n_D^{20} 1,5260 [4].

1,1,2,3-Тетрахлор-1,3-бутадиен и 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутен. Из 10 г (0,25 моля) NaOH, 30 мл воды, 0,2 г катамина АБ и 26,5 г (0,1 моля) 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана при 25° в течение 1,5 ч получено 18 г жидкости, состоящей по ГЖХ из 55% 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиена и 46% 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена.

1,1,2,3,4-Пентахлор-1-бутен. Из 4,4 г (0,11 моля) NaOH, 180 мл воды, 0,2 г катамина АБ и 26,5 г (0,1 моля) 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана при 10° в течение 10 мин получено 18,5 г (85%) 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутена с т. кип. 83—84°/10 мм, n_D^{20} 1,5350.

2-Бром-2-пропенилбутиловый эфир. Из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 1 г катамина АБ и 27,4 г (0,1 моля) 2,3-дибромбутоксипропана при 85—90° в течение 4 ч получено 13,9 г (73,1%) 2-бром-2-пропенилбутилового эфира с т. кип. 80—83°/3 мм, n_D^{20} 1,4610.

2-Бром-2-пропенилгексильовый эфир. Из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 1 г катамина АБ и 30 г (0,1 моля) 2,3-дибром-1-гексоксипропана в течение 4 ч при 85—90° получено 16,7 г (76,7%) 2-бром-2-пропенилгексильового эфира с т. кип. 83—85°/5 мм, n_D^{20} 1,4890.

2-Бром-2-пропенилбензиловый эфир. Из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 1 г катамина АБ и 30,8 г (0,1 моля) 2,3-дибром-1-бензоксипропана в течение 4 ч при 85—90° получено 16,1 г (70,9%) 2-бром-2-пропенилбензилового эфира с т. кип. 112—115°/10 мм, n_D^{21} 1,5420.

2-Бром-2-пропенилфениловый эфир. Из 8 г (0,2 моля) NaOH, 30 мл воды, 1 г катамина АБ и 29,4 г (0,1 моля) 2,3-дибром-1-фенилоксипропана в течение 4 ч при 85—88° получено 15 г (70,4%) 2-бром-2-пропенилфенилового эфира с т. кип. 90—92°/3 мм, n_D^{20} 1,5535.

ՀԱՆՐԱՅԵՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵՂԻԴՐՈՀԱՆՈՒՄԵՆԱՑՈՒՄԸ ՄԻՋՖԱԶՄՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

IV. ԲՈՒՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՅԵՆԱԾԱՆՑՄԱՆՆԵՐԻ ԵՎ 2,3-ԴԻԶԱՆՈՒՆԵՊՐՈՊԻԼԱԿԻԼ
ԹԵՐՆԵՐԻ ԴԵՂԻԴՐՈՀԱՆՈՒՄԵՆԱՑՈՒՄԸ

Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՆՅԱՆ, Ա. Ե. ԿԱՍՅՋՅԱՆ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ

Իրականացվել են 1-հալոգեն, 1,2- և 1,4-դիհալոգեն-1,2,3-տրի-, 1,2,3,4-տետրա-, 1,1,2,2,3,4-հեքսահալոգենբուտանների և 2,3-դիհալոգենպրոպիլալիլի եթերների դեհիդրոհալոգենացումը հիմքերի ջրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ:

Ստացվել են համապատասխան հալոգեն պարունակող շահագեղած օրգանական միացություններ:

DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING INTERPHASE CATALYSTS

IV. DEHYDROHALOGENATION OF THE HALOGEN DERIVATIVES OF BUTANE AND 2,3-DIHALOPROPYLALKYL ETHERS

K. A. KURGINIAN, A. E. KALAJIAN, I. M. ROSTOMIAN
and G. A. CHUKHAJIAN

The dehydrohalogenation of several haloderivatives of butane, such as: 1-halo-, 1,2- and 1,4-dihalo-, 1,2,3-trihalo-, 1,2,3,4-tetrahalo-, 1,1,2,2,3,4-hexahalobutanes and 2,3-dihalopropylalkyl ethers has been realized in aqueous alkaline solutions and in the presence of interphase catalysts, as a result of which the corresponding unsaturated organic halides have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургинян, И. М. Ростомян, А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979).
2. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургинян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).
3. А. Е. Калайджян, К. А. Кургинян, И. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 833 (1980).
4. H. W. Herrlott, D. Picker, Tetrah. Lett., 44, 4521 (1972).
5. А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян, ЖОХ, 33, 2965 (1963).
6. Ю. А. Трегер, Е. А. Гольфанд, И. Ф. Пиментов, Справочник по физико-химическим свойствам хлораллифатических соединений, Изд. «Химия», Л., 1973, стр. 16.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.952+547.33'34+547.384

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ
 И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLVII. СИНТЕЗ α -ДИАЛКИЛАМИНОКЕТОНОВ АЛЛЕНОВОГО
 И ВИНИЛАЛЛЕНОВОГО СТРОЕНИЯ

С. Т. КОЧАРЯН, В. С. ВОСКАНЯН, В. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

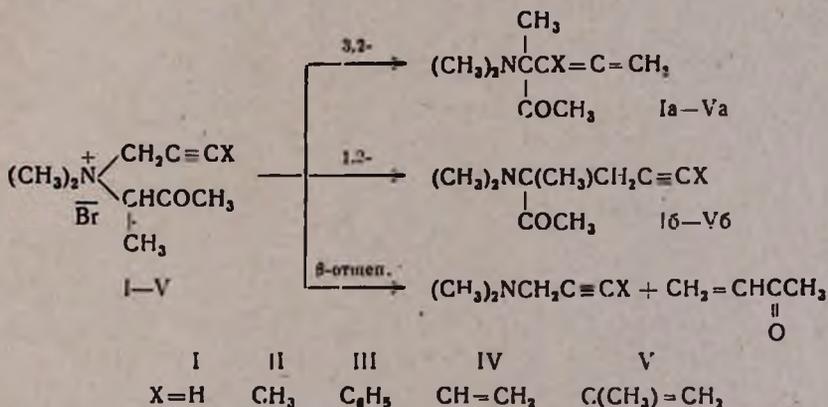
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1981

Аммониевые соли, содержащие наряду с аллилзамещенной карбал-
 коксиметильной [1] или ацетонильной [2] 2-бутинилльную группу, под
 действием метилата натрия или порошка едкого кали в эфире подверга-
 ются перегруппировке Стивенса с образованием аминоэфиров или кето-
 нов алленового строения.

Целью настоящей работы является изучение этой реакции на при-
 мере солей I—V, содержащих α -метилацетонильную группу.

Для солей I—V теоретически возможны как 1,2- и 3,2-перегруппи-
 ровки Стивенса, так и β -отщепление:



Перегруппировка солей I—V осуществлена под действием эфирной
 суспензии порошка едкого кали с добавлением 1—2 мл ДМСО (табл. 1).
 Согласно данным ИК и ПМР спектров (табл. 2), при перегруппировке

солей I—V практически получают продукты 3,2-перегруппировки Стивенса—замещенные α -диалкиламинокетоны алленового (Ia—IIIa) и винилалленового (IVa—Va) строения.

Таблица 1

Результаты взаимодействия солей I—V с эфирной суспензией порошка едкого кали

Соединение	Исходная соль $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}\equiv\text{CX}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	Продукт перегруппировки $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \\ \text{COCH}_3 \quad \text{X} \end{array}$	Выход, %	Т. кип., °С/мм.ст.	n_D^{20}	N, %	
						найдепо	вычислено
I	X = H	Ia	30	62/4	1,4820	9,21	9,40
II	CH ₃	IIa	70	75—76/8	1,4835	8,67	8,35
III	C ₆ H ₅	IIIa	75	138/2	1,5530	6,11	6,37
IV	CH=CH ₂	IVa	32	58—60/2	1,5350	7,82	8,00
V	C=CH ₂ CH ₃	Va	60	89—90/2	1,5020	7,25	7,10

Таблица 2

ИК и ПМР спектры соединений Ia—Va $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{X} \\ | \quad \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{NCC}=\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{COCH}_3 \end{array}$

Соединение	ИК спектр, см ⁻¹	Спектр ПМР, δ , м. д.				=CH ₂	X =
		N(CH ₃) ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NC}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CCH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$			
Ia	3300, 3070, 2130, 1960, 1735, 860	2,14 с	1,10 с	2,14 с	4,80 м	H 5,30 м	
IIa	3020, 1945, 1710, 850	2,16 с	1,10 с	2,10 с	4,75 квд J=3,1 Гц	CH ₃ 1,60 т J=3,1 Гц	
IIIa	3060, 3030, 1945, 1720, 1600, 1580, 850	2,30 с	1,15 с	2,05 с	5,05 с	C ₆ H ₅ 7,25 м	
IVa	3100, 3050, 2240, 1940, 1720, 1610, 980, 950, 920, 850	2,15 с	1,10 с	2,08 с	5,07 м	CH=CH ₂ 6,20 м 5,30 5,12 м	
Va	3090, 3050, 2230, 1940, 1730, 1630, 980, 950, 910, 850	2,20 с	1,18 с	2,02 с	5,04 с	CH ₂ C=CH ₂ 1,8 т J=1 Гц 4,90 5,43 м	

В ИК спектрах продуктов перегруппировки солей I, IV, V наряду с поглощением, характерным для алленовой группировки (1940—1945 см⁻¹), имеются слабо выраженные поглощения концевой ацетиленовой группы (2130 см⁻¹) и ениновой группировки (1610—1630, 2230—

2240, 3090 см^{-1}), соответственно. Эти данные свидетельствуют об образовании также продуктов 1,2-перегруппировки Стивенса (Iб, IVб, Vб). По данным ГЖХ. содержание этих продуктов в смеси составляет всего 5—7%.

В случае соли II, кроме IIа, получается небольшое количество высококипящего амина, природа которого нами не установлена.

Выходы продуктов перегруппировки хорошие (60—70%), за исключением Ia и IVa (табл. 1), в случае которых исходные соли более склонны к осмолению в условиях реакции, и, кроме того, продукты расщепления—диметилпропаргил- и диметил-4-пентен-2-иниламины, получаются сравнительно больше (12—15%^{*}). Неаминный продукт нами не выделен.

Строение Ia—Va доказано данными ИК и ПМР спектров (табл. 2), чистота проверена по ГЖХ.

Экспериментальная часть

Общее описание перегруппировки. К 0,03—0,05 моля исходной соли в 30—40 мл абс. эфира добавлялось 0,06—0,1 моля порошкообразного едкого кали и 1—2 мл ДМСО. Реакционная смесь время от времени перемешивалась и после окончания экзотермической реакции добавлялась вода. Верхний слой отделялся, нижний экстрагировался эфиром. Общие эфирные вытяжки промывались водой и высушивались над сульфатом магния. Перегонкой выделялись продукты реакции (табл. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Т. Кочарян, В. С. Вогкян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 31, 833 (1978).
2. В. В. Григорян, С. Т. Кочарян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 451 (1979).

^{*} В остальных случаях 3—7%.

АММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ

ХIII. АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА
 В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

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

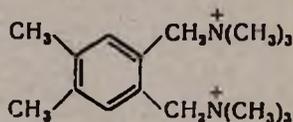
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 VII 1980

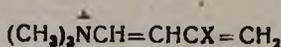
Ранее было показано, что в присутствии четвертичных аммониевых солей (ЧАС) ацетоуксусный эфир (АУЭ) алкилируется 1,3-дихлор-2-бутеном (ДХБ) в водно-щелочной среде с образованием продуктов моно- и диалкилирования [1—3]. Было установлено, что при увеличении объема алкильной группы в аммониевом комплексе повышаются выходы продуктов алкилирования и диалкилирования [3, 4].

Известен ряд работ по использованию в роли катализатора смол, содержащих четвертичные аммониевые и фосфониевые группы [5—8].

Настоящее сообщение посвящено алкилированию АУЭ ДХБ в присутствии не растворимого в воде полиама-1 и растворимых полиамов-2—4. Полиам-1 является смесью полимерных веществ, образующихся при водно-щелочном расщеплении соли I при 110—120°



полиамы-2,3 получают полимеризацией диенаммониевой соли IIa, б под действием нуклеофильных агентов (вода, вторичный амин) [9]



Br

IIa, б

IIa

X = H

IIб

Cl, M_v = 3000—5000, (μ) = 0,065

полиам-4—поликонденсацией 5-хлор-2-пентенилпиперидина M_v = 1000—1500.

Как видно из данных таблицы, в случае полиамов-2—4 получается в основном диалкилированный продукт. Аналогичное явление наблюдалось и при увеличении числа атомов углерода в ЧАС [3].

Таблица

Алкилирование АУЭ 1,2-молярным количеством
ДХБ под действием 10 н водного раствора
едкого натра на кипящей водяной бане
за 30 мин

Катализатор	Выход продуктов, %	
	моно-	ди-
Полиам-1	18	19
Полиам-1*	3	32
Полиам-2	5	37
Полиам-3	4	45
Полиам-3**	—	65
Полиам-4	4	43

* 60-минутное нагревание.

** Двойное молярное количество ДХБ.

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД: колонка из нержавеющей стали, наполнитель 7% Е-301 на хромосорбе АW-НМДС, скорость газопосителя (He) 30 мл/мин, $T=220-240^\circ$.

Общее описание. Смесь АУЭ, ДХБ и полиама, взятых в молярном соотношении 1:1,2 (2): 0,1, интенсивно перемешивалась в колбе на кипящей водяной бане. В течение 20 мин добавляли водный раствор щелочи (в двойном молярном соотношении). Нагревание и перемешивание продолжали еще 10 мин.

Моноалкилированный продукт: 3-хлор-2-бутенилацетоуксусный эфир, т. кип. $105-111^\circ/2$ мм, n_D^{20} 1,4673 [1].

Диалкилированный продукт: ди(3-хлор-2-бутенил)ацетоуксусный эфир, т. кип. $141-152^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,4882 [10].

В заключение приносим искреннюю благодарность А. Х. Гюльназаряну и Т. А. Саакян, любезно предоставивших полиамы-1—3.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабаян, Нина Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 84, 1837 (1954).
2. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, ЖОХ, 27, 1201 (1957).
3. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).
4. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 32, 708 (1979).

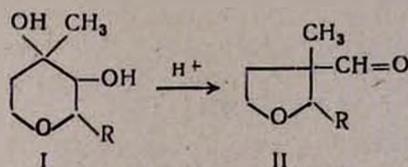
5. В. Вебер, Г. Гокель, Межфазный катализ в органическом синтезе. Изд. «Мир», М., 1980, стр. 21.
6. Montanari, Tundo, Chem. Commun., 1976, 394.
7. Tundo, Chem. Commun., 1977, 641.
8. S. L. Regen, J. Am. Chem. Soc., 98, 6270 (1976); J. Org. Chem., 42, 875 (1977).
9. А. Х. Гюльназирян, Т. А. Саакян, Г. Т. Мартиросян, А. Т. Бабалян, Арм. хим. ж., 30, 510 (1977).
10. А. Т. Бабалян, М. Г. Инджикян, ДАН Арм.ССР, 28, 67 (1959).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.811+547.724

ПИНАКОЛИНОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА,
 СОПРОВОЖДАЮЩАЯСЯ СУЖЕНИЕМ
 ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО ЦИКЛА

Нами обнаружено, что 4-метил-3,4-диокситетрагидропираны (I) при дегидратации претерпевают скелетную перегруппировку с образованием 3-формил-3-метилтетрагидрофуранов (II).



а. R=H, б. R=изо-C₃H₇

Так, при кипячении с водоотделителем смеси 0,1 моля I и 0,2—0,3 г *p*-толуолсульфокислоты в 50 мл толуола получены: IIа, выход 75%, т. кип. 58—59°/10 мм, n_D^{20} 1,4465, d_4^{20} 1,0363, M 114 (масс-спектрометрически); IIб, выход 41%, т. кип. 99—102°/15 мм, n_D^{20} 1,4475.

В ИК спектрах IIа, б имеются характерные для формильной группы поглощения при 1725 и 2726 см⁻¹, а в спектрах ПМР—при 9,54 м. д. (с, СНО) и 1,06 м. д. (с, СH₃).

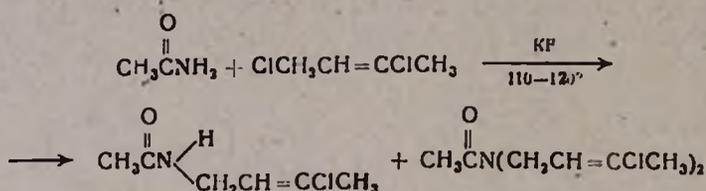
А. А. ГЕВОРКЯН,
 П. И. КАЗАРЯН,
 Н. М. ХИЗАНЦЯН

Институт органической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 III 1981

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТАМИДА В ПРИСУТСТВИИ
 ФТОРИСТОГО КАЛИЯ

Показано, что для алкилирования ацетамида 1,3-дихлор-2-бутеном в качестве основного агента можно использовать безводный фтористый калий. Так, ацетамид при нагревании с 1,3-дихлор-2-бутеном в присутствии фтористого калия образует смесь моно- и диалкилированных продуктов согласно схеме



Чистота полученных соединений проверена ТСХ на силуфоле UV-254, строение подтверждено данными ИК и ПМР спектров, а также идентификацией с известными образцами [1].

Алкилирование ацетамида. Смесь 6,0 г (0,1 моля) ацетамида, 12,5 г (0,1 моля) 1,3-дихлор-2-бутена и 11,6 г (0,2 моля) фтористого калия нагревалась 12 ч при 110–120°. Продукты экстрагировались хлороформом. Экстракт отделялся, промывался водой, высушивался над сульфатом магния. Перегонкой получено 3,2 г (21,7%) N-(3-хлор-2-бутенил)ацетамида, т. кип. 120–121°/2 мм, n_D^{20} 1,4801. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1630 (C=O), 1665 (C=C). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,91 с (А), 2,10 с (Б), 3,93 д (В), 5,56 т (Г), 8,21 с (Д) и 5,5 г (46,6%) N,N-ди(3-хлор-2-бутенил)ацетамида, R_f 0,55 (бутиловый спирт: уксусная кислота: вода, 3:1:1), т. кип. 141–143°/2 мм. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 (C=O), 1670 (C=C), ПМР спектр, δ , м. д.: 2,1 с (А), 2,14 с (Б), 4,08 д (В), 5,62 т (Г).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Довлатян, Г. О. Чакрян, Изв. АН Арм. ССР, 12, 187 (1960).

А. Т. БАБАЯН,
 Г. О. ТОРОСЯН,
 Н. К. ТАГМАЗЯН

Институт органической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 III 1981