

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎԻՏԵՏ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒՄ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒՆԳՐԱ

Ի. Թ. Բախյան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Կ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Բ. Թառայան, Մ. Հ. Իսկանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մանցիդյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Թ. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Իսահանյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128+542.941.73+546.57+549.98

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НОСИТЕЛЯ НА ПАЛЛАДИЕВЫЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ИХ
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ

А. П. ГРИГОРЯН и А. М. АЙКАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 28 X 1980

Показано, что дифениламин образует катион-радикалы на поверхности окиси алюминия. Сравнением электроноакцепторных свойств носителя и нанесенных палладиевых катализаторов, содержащих палладий от 0,1 до 0,5% веса носителя, показано существование электронного взаимодействия между палладием и носителем, которое достигает максимума при содержании 0,3% Pd. Предполагается, что на поверхности нанесенных катализаторов в зависимости от содержания палладия могут существовать два вида активных центров: Pd-носитель и Pd-металлический. Количество активных центров Pd-носитель максимально при содержании 0,3% палладия от веса носителя.

Рис. 2, библиограф. ссылок 4.

В предыдущих работах [1, 2] были изучены электронодонорные [1] и электроноакцепторные [2] свойства алюмосиликата, окиси алюминия и силикагеля. Если нанесенный металл взаимодействует с носителем, образуя примесные уровни [3], то электроноакцепторные свойства носителя должны меняться. Следовательно, сравнение электроноакцепторных свойств окиси алюминия и палладиевых на окиси алюминия катализаторов должно дать конкретную информацию о существовании взаимодействия между носителем и металлом и о роде такого взаимодействия.

При низком содержании палладия (0,1÷0,5% от веса носителя) он покрывает ничтожную долю развитой поверхности носителя и, следовательно, нет опасения предполагать, что механическое покрытие носителя металлом может влиять на его электроноакцепторные свойства.

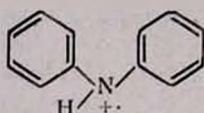
Экспериментальная часть

Методы приготовления катализаторов и изучения их каталитической активности по реакции гидрирования бензола описаны в [4]. Носителем служила безводная γ -окись алюминия с удельной поверхностью 60 м²/г.

Количество палладия составляло 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 и 5,0% от веса носителя. Способ приготовления образцов и методика ЭПР измерений описаны в [2]. Использовался 0,005 М раствор дифениламина (ДФА) в бензоле. Исследованию подвергались образцы катализаторов, откаченные в вакууме $\sim 10^{-3}$ мм при 250° в течение 10 ч. Относительные интенсивности спектров ЭПР были измерены по высоте спектров*.

Обсуждение результатов

Оксид алюминия, как сама по себе, так и погруженная в бензол не давала спектра ЭПР. Наблюдался лишь слабый сигнал ионов Fe^{2+} ($g \approx 3$), который не изменялся в течение эксперимента. Добавление ДФА на оксид алюминия приводило к появлению ЭПР сигналов радикалов $\text{ДФА}^{+\cdot}$ (рис. 1) с $g=2$.



При этом поверхность оксид алюминия приобретает темно-синий цвет, причем, чем интенсивнее цвет, тем интенсивнее сигналы ЭПР. Образовавшиеся на поверхности сигналы не менялись в течение суток и более. Добавление ДФА на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы привело к образованию тех же радикалов и появлению характерных для них ЭПР сигналов.

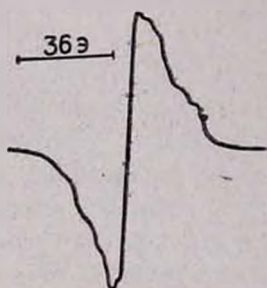


Рис. 1. ЭПР спектр $\text{ДФА}^{+\cdot}$ катион-радикалов.

Таблица
Интенсивности сигналов ЭПР для Al_2O_3
и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов

Состав образцов	Относительная интенсивность спектров ЭПР
Al_2O_3	1,45
$\text{Pd (0,1 \%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,65
$\text{Pd (0,2 \%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,40
$\text{Pd (0,3 \%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,30
$\text{Pd (0,4 \%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,10
$\text{Pd (0,5 \%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,17
$\text{Pd (5 \%)}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,03

Из данных таблицы можно сделать вывод о том, что добавление палладия на носитель меняет его электроноакцепторные свойства, при этом начальные количества палладия приводят к увеличению электроноакцепторных свойств носителя, достигающим максимума при содержа-

* ЭПР измерения сделаны в Институте химической физики АН Арм.ССР Симонян Т. Р., за что выражаем свою благодарность.

нии 0,3 % Pd. По-видимому, палладий образует новые примесные уровни с носителем, имеющие более сильные электроноакцепторные свойства, чем локальные уровни носителя.

Изучая экзoeлектронную эмиссию Pd/Al₂O₃ катализаторов, авторы работы [3] показали, что, занимая определенного типа дефектные места поверхности и расщепляя энергию своих *d*-орбиталей в поле решетки носителя, палладий создает вакантный уровень в запрещенной зоне. Интенсивность максимума пика эмиссии образцов с возрастанием количества палладия на окиси алюминия до 0,3% быстро увеличивается, а затем снижается. С увеличением количества палладия число примесных уровней приближается к определенному пределу, достигаемому при содержании 0,3% Pd. Дальнейшее его увеличение должно привести к росту кристаллов палладия, и число атомов палладия, создающих примесные уровни, должно снизиться. Вероятно, эти уровни обусловлены взаимодействием атомов металла с носителем в докристаллическом состоянии, поэтому дальнейшее увеличение количества металла приводит к уменьшению электроноакцепторных свойств катализаторов. При больших содержаниях палладия определенную роль может играть и механическое покрытие поверхности носителя кристаллами палладия.

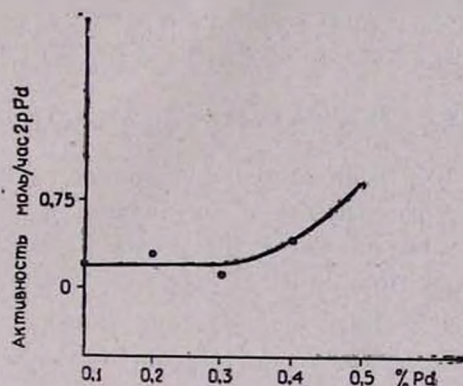


Рис. 2. Зависимость удельной активности Pd/Al₂O₃ катализаторов от содержания палладия.

Удельная активность катализаторов для реакции гидрирования бензола на единицу веса палладия остается примерно постоянной до содержания 0,3% Pd, после чего она возрастает (рис. 2). Это, видимо, означает, что в пределах содержания палладия до 0,3% на носителе ответственными за каталитическую активность в основном являются примесные активные центры Pd-носитель. В области больших содержаний палладия, находящихся за максимумом экзoeлектронной эмиссии и электроноакцепторных свойств (больше 0,3%), на носителе могут образоваться и активные центры, состоящие из металлического палладия, что может привести к увеличению активности.

**ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ ԿՐՈՂԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՆՑ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱԿԱՅՆՊԱՐԱՄՈՒՆՈՒՄԻ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԶԱՓՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ**

Ա. Շ. ԴՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիֆենիլամինը առաջացնում է կատիոն-ռադիկալներ ալյումինիումի օքսիդի մակերեսի վրա: Ալյումինիումի օքսիդի 0,1—0,5% պալադիում պարունակող կատալիզատորների և կրողի էլեկտրոնակցեպատոր հատկությունների համեմատումով ցույց է տրված պալադիումի և կրողի միջև էլեկտրոնային փոխազդեցության առկայություն, որը մաքսիմալ չափով արտահայտվում է կրողի վրա 0,3% պալադիումի պարունակության դեպքում: Ընթացում է, որ կրողի մակերեսին, կախված պալադիումի քանակից կարող են գոյություն ունենալ երկու տիպի ակտիվ կենտրոններ՝ պալադիում կրող և մետաղական պալադիում: Պալադիում կրող խառը ակտիվ կենտրոնների քանակը մաքսիմալ է 0,3% պալադիումի պարունակության դեպքում:

**INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF SUPPORTERS
ON PALLADIUM CATALYSTS BY THE EVALUATION OF
THEIR ELECTRON ACCEPTOR PROPERTIES**

A. Sh. GRIGORIAN and A. M. AYKAZIAN

Diphenylamine has been shown to produce cation-radicals on the surface of alumina. A comparison of the electron acceptor properties of $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ and Al_2O_3 catalysts shows the presence of an electronic effect between palladium and alumina which becomes maximum in the case of catalysts with a 0,3% $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ content.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. C. Khulbe, A. Sh. Grigoryan, R. S. Mann, *React. Kinet. Catal. lett.*, 9, 9 (1978).
2. А. Ш. Григорян, *Арм. хим. ж.*, 34, 103 (1981).
3. С. Г. Гагарин, А. Б. Воль-Эпштейн, В. П. Шифрин, В. С. Кортов, М. Б. Шпильберг, С. С. Макаров, *Кин. и кат.*, 19, 1961 (1978).
4. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантукян, *Арм. хим. ж.*, 20, 487 (1967).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКОЛ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ РЕАКТОРОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

М. Т. ЧАЛТЫКЯН, Р. К. АЛИЕВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1980

С помощью методов калориметрии, ИКС и масс-спектрометрии, а также рентгенофазового анализа исследован гидратный покров поверхности пирекса, кварца, «молибденового» стекла и аэросила с нанесением KCl и без него. Показано, что нанесение KCl на поверхность стекол влияет на поведение их гидратной оболочки. В свою очередь, при высоких температурах вода, адсорбированная на поверхности стекол, способствует разложению KCl с образованием KOH и HCl.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 11.

В области медленного окисления углеводородов очень важную роль играет поверхность реакционного сосуда [1, 2]. В частности, обработка поверхности реактора различными галогенидами щелочных металлов приводит к резкому изменению кинетики в реакциях медленного окисления альдегидов [3]. Хорошо известно также, что различные стекла, применяемые без обработки в качестве материала для реакционного сосуда, по-разному влияют на реакцию в газовой фазе [4].

Однако в литературе мало работ, посвященных исследованию состояния обработанных и необработанных поверхностей [2, 5].

Настоящая работа посвящена изучению гидратного покрова поверхности различных стекол с покрытием KCl и без него, состоянию KCl на поверхности, а также взаимодействию нанесенного KCl с поверхностью различных стекол. Исследовались также свойства аэросила, широко применяемого при изучении адсорбции различных веществ методом ИК спектроскопии, с целью дальнейшего применения в качестве модельной поверхности кварцевого стекла.

Образцы стекол типа «пирекс», кварцевого и XV-1 (молибденового) брались в мелкодисперсном состоянии ($d \approx 0,01$ мм). KCl был нанесен на образцы в расчете на 40% монослойное покрытие.

Исследование гидратной оболочки проводилось с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-1B с шагом сканирования $16^\circ/\text{мин}$. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 с шагом сканирования $2^\circ/\text{мин}$ и источником Co—Fe. ИК спектры записывались в области $3800-2800$ см⁻¹ на ИК спектрофотомет-

ре UR-20 с измененным модулятором, что позволяет записывать спектры при высоких температурах. Масс-спектральный анализ проведен на монопольном масс-спектрометре типа «РОМС». Результаты calorиметрических измерений представлены в таблице и на рис. 1.

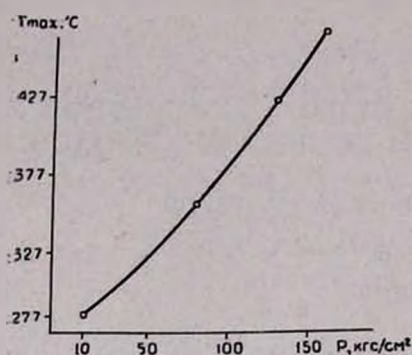


Рис. 1. Кривая $T_{\text{макс}}$ десорбции воды в зависимости от давления прессования образцов для аэросила.

Таблица
Максимальная температура десорбции воды с поверхности различных образцов при давлении прессования таблеток 80 кгс/см²

Образцы	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$
„Молибденовое“ стекло	296
Пирекс	356
Кварц	358
Аэросил	357
Пирекс + KCl	423
Кварц + KCl	487
Аэросил + KCl	394

Различными авторами, исследовавшими дегидратирование аэросила, были получены отличные друг от друга значения температур на границе перехода дегидратирования в дегидроксилирование [6]. В литературе [6] отмечается, что различные выводы о режимах обработки кремнезема, необходимых для удаления воды, являются результатом различия в пористости и длительности обработки в вакууме.

Как видно из рис. 1, $T_{\text{макс}}$ десорбции воды для аэросила сильно зависит от давления прессования таблеток.

Сравнение данных таблицы и рис. 1 показывает, что с поверхности кварцевого, пирексового стекла и аэросила для образцов, спрессованных при одинаковом давлении, вода удаляется одновременно ($T_{\text{макс}} \approx 357^\circ\text{C}$), в то время как на поверхности «молибденового» стекла вода держится слабее и $T_{\text{макс}}$ наблюдается при 296° . Нанесение на эти образцы KCl приводит к сдвигу $T_{\text{макс}}$ в сторону высоких температур, т. е. закрепляет гидратный покров.

ИК спектры чистого аэросила (а) и аэросила с нанесенным KCl (б) подтверждают данные, полученные calorиметрическими измерениями (рис. 2). Суммарная интенсивность $\nu(\text{OH})$ полос в случае аэросила, обработанного KCl, больше, чем в случае чистого.

Рентгенофазовый анализ показал, что KCl на исследуемых образцах образует кристаллики различных размеров. Сравнение реплик от плоскости [200] показало, что величина кристаллов на поверхностях убывает в следующем порядке: аэросил > кварц > пирекс. Естественно предположить, что при одинаковой поверхностной концентрации KCl из-за различных величин кристаллов его удельная поверхность на исследуемых поверхностях будет убывать в обратном порядке, что в свою

очередь дает возможность расположить поверхности в ряд по концентрации поверхностных центров, на которых происходит кристаллизация KCl: пирекс > кварц > аэросил.

В работе [7] было показано, что нанесенный на стекло KCl может разлагаться под влиянием реакционной среды. В ряде работ [8—10] было исследовано разложение монокристаллов галогенов щелочных металлов. Для кристаллов NaCl и KCl были получены энергии активации выше 210 кДж/моль.

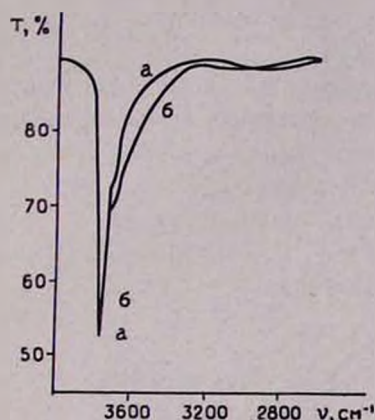


Рис. 2. ИК спектры, записанные при 320°C: а — чистый аэросил; б — аэросил с KCl.

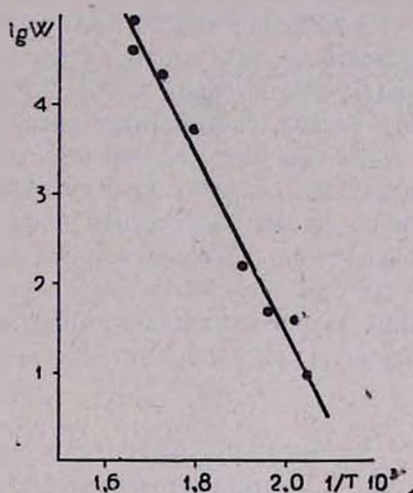
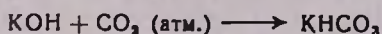
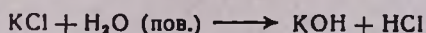


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости выделения HCl с поверхности пирекса с нанесенным KCl от обратной температуры.

Проведенные нами исследования с помощью масс-спектрометрии по изучению поведения KCl на поверхностях пирексового и кварцевого стекол показали, что при нагреве >300°C начинается разложение KCl. В газовой фазе обнаруживаются массы 35, 36, 37 и 38, которые соответствуют HCl (Cl^{35} , HCl^{35} , Cl^{37} , HCl^{37}).

На стекле «пирекс» удается получить стабильные полосы всех масс, интенсивность которых не меняется в течение нескольких часов при данной температуре, что позволило рассчитать энергию активации разложения KCl в области 300—500° (84 кДж/моль) (рис. 3). После опыта образец был исследован рентгенографически с помощью фотометода. В нашем случае экспозиция длилась 12 ч и образец подвергался воздействию атмосферы. На поверхности стекла, помимо фазы KCl, была обнаружена фаза KHCO_3 , которая могла образоваться по реакции



На кварце образование HCl кончается быстро и не удается получить воспроизводимых результатов. Сравнивая данные рентгеноструктурного и

масс-спектрометрического исследований, можно предположить, что чем меньше размеры кристаллов KCl, тем больше поверхность контакта его с гидратной оболочкой стекла и тем больше HCl может выбрасываться с поверхности в объем.

Величина энергии активации, полученная нами, говорит о том, что нанесенные на стеклянные поверхности кристаллы KCl распадаются на много легче, чем монокристалл, чему, несомненно, способствует гидратный покров стекол.

Из вышеописанного можно сделать вывод, что нанесение KCl на поверхность стекол влияет на поведение их гидратной оболочки. В свою очередь, при высоких температурах вода, адсорбированная на поверхности стекол, способствует разложению KCl.

Как нам кажется, нанесенный KCl может не только участвовать в описанных процессах, но и существенно менять состав приповерхностного слоя стекол посредством диффузии ионов калия в стекло, т. к. этот процесс имеет довольно низкую энергию активации—63 кДж/моль [11].

Авторы выражают благодарность сотруднику кафедры теоретической химии химического факультета ЕГУ Г. Г. Григоряну за помощь, оказанную при калориметрических исследованиях.

ԳԱՋԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԿԻՐԱՌՎՈՂ ՌԵԱԿՏՈՐՆԵՐԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Տ. ՉԱԼՏԻԿԱՆ, Ռ. Բ. ԱԼԻԵՎ և Ա. Բ. ՆԱԲԱՆԴԻԱՆ

Իկ սպեկտրոսկոպիայի, կալորիմետրիայի, մասս-սպեկտրալ և ռենտգեն-ֆալային անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված է KCl-ի ադզեցությունը պիրեքսի, կվարցի, «մոլիբդենային» ապակիների և անոսիլի մակերեսների հիդրատային ծածկույթի վրա: Յույց է սրված, որ KCl ադզում է հիդրատային ծածկույթի վարքի վրա: Իր հերթին բարձր ջերմություններում ջուրը նպաստում է մակերեսներին նստեցված KCl-ի քայքայմանը:

INVESTIGATION OF GLASS SURFACES OF REACTORS USED IN GAS REACTIONS

M. T. CHALTIKIAN, R. K. ALIEV and A. B. NALBANDIAN

The effect of KCl on the hydrate coatings of pyrex, quartz, "molybdenum" glasses and aerosil has been studied by IR spectroscopy, calorimetry, mass spectra, and X-ray analysis.

It has been shown that KCl has a definite influence on the behaviour of the hydrate coatings. At high temperatures water, in its turn, promotes the decomposition of potassium chloride deposited on the surface.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975, стр. 189.
2. B. J. Poppleton, M. F. R. Mulcan, Aust. J. Chem., 19, 65 (1966).
3. A. B. Natbandyan, E. A. Oganesyan, R. R. Grigoryan, T. A. Garibyan, I. A. Vardanyan, Comb. and Flame, 30, 177 (1977).
4. Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 235, 2, 381 (1977).
5. Г. К. Арцруни, М. А. Бейбутян, А. Б. Налбандян, Тезисы докладов на IV Международной конференции по гетерогенному катализу, Варна, 1979.
6. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1972.
7. M. Carlier, J. Sahetchian, L.-R. Sochet, J. Chem. Phys. Letters, 66, 3, 557 (1979).
8. J. E. Lester, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys., 49, 2440 (1968).
9. R. S. Bradle, P. Volans, Prog. Roy. Soc. A., 217, 508 (1953).
10. G. T. Ewing, K. Storn, J. Phys. Chem., 77, 1442 (1953).
11. К. К. Евстропьев, Диффузионные процессы в стекле, Л., 1970.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 532.739.2 : 541.11/12

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 35°C

М. С. МОВСЕСЯН, М. Е. МАНУКЯН и Ш. К. МАНУКЯН

Институт общей и неорганической химии
 АН Армянской ССР, Ереван

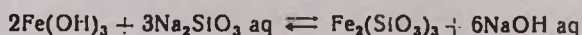
Поступило 1 VII 1980

Исследована растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$ при 35°. Установлено образование двойных силикатных соединений $\text{Na}_4\text{SiO}_3\cdot 1,6\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_4\text{SiO}_3\cdot \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$, подтвержденное физико-химическими методами исследования.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

Растворы девятиводного метасиликата натрия (ДМН), полученные при автоклавной гидротермальной обработке щелочных алюмосиликатных пород [1], содержат в незначительном количестве соединения тяжелых металлов (железа, марганца и др.), что затрудняет получение щелочно-силикатных материалов (ереванитов) без предварительной очистки [2].

Одним из возможных путей образования силиката железа может быть взаимодействие гидроксида железа и метасиликата натрия в водных средах по уравнению



Реакция эта протекает во взаимно-четверной системе. В данной работе нами изучена определенная область указанной системы, т. е. растворимость в тройной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$ при 35°.

Исследование велось в гидротермальных бомбах [4], в которых термостатировались растворы различной концентрации, насыщенные $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Силикат железа синтезировался нами из растворов хлористого железа при взаимодействии с CaSiO_3 . Осадок хорошо промывался до исчезновения ионов хлора и высушивался в термостате при 100°.

Для полного перехода системы в равновесное состояние растворы в гидротермальных бомбах перемешивались 25–30 сут. После установления равновесия бомбы открывались и содержимое фильтровалось в низ-

Пробы с двойными силикатными солями натрия и железа, полученные при термостатировании растворов ДМН с концентрацией по Na_2SiO_3 ниже 5% и $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеют кристаллы призматической формы, местами игольчатой и неправильной формы, оранжевого цвета. Кристаллы образуют агрегаты величиной от 7 до 100 мк и показатели преломления $N_z = 1,682$ и $N_p = 1,678$ (рис. 3а).

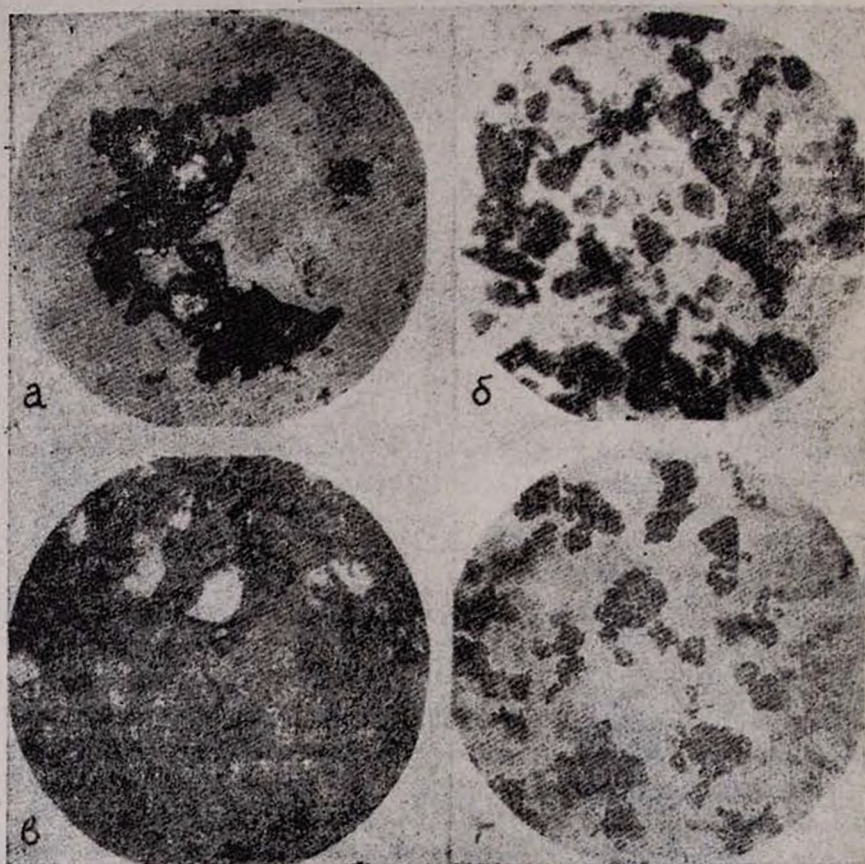


Рис. 3. Микрофотографии исходных компонентов и ДССН и Ж: а— $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \times 40$, б—ДССН и Ж $\times 212$, в—ДССН и Ж $\times 212$, г— $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \times 212$.

Осадок, полученный из растворов ДМН с концентрацией по Na_2SiO_3 —15% и $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, состоит из кристаллов неправильной формы с желтой окраской. Средняя величина отдельных кристаллов 7 мк, показатели преломления $N_z = 1,678$ и $N_p = 1,674$ (рис. 3б).

Осадки, полученные из растворов ДМН (20% $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), имеют серый, местами желтый цвет и состоят из кристаллов неправильной формы, местами призматической.

Средняя величина агрегатов 50 мк. Показатели преломления $N_z = 1,464$ и $N_p = 1,460$ (рис. 3в).

Фаза, полученная из растворов ДМН с концентрацией по Na_2SiO_3 свыше 25%, желтовато-красного цвета. Показатели преломления $N_g = 1,471$ и $N_p = 1,468$, тогда как для соли $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ средний показатель преломления $N_{\text{ср.}} = 1,665$ (рис. 3г).

Таблица

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		Двойная силикатная соль натрия и железа		$\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
J	d/n	J	d/n	J	d/n
9	5,8517	12	5,1852	40	3,6686
63	4,9552	12	4,7702	10	2,7143
9	3,8538	16	4,4088	15	2,7143
3	3,2243	8	4,1907	100	2,6384
100	2,9214	16	3,9935	15	2,6367
18	2,7798	8	3,7855	70	2,5081
32	2,7519	8	3,5147	10	2,2347
15	2,6595	10	3,3386	20	2,2017
15	2,5779	50	2,8666	10	2,0804
63	2,4987	100	2,8191	35	1,83577
5	2,3209	42	2,7385	40	1,68224
5	2,2924	16	2,6473	20	1,48554
4	2,2085	12	2,5355	30	1,4527
90	2,1659	16	2,4106		
10	2,1462	16	2,3441		
70	1,99345	8	2,2432		
5	1,94499	10	2,2168		
5	1,90652	4	2,1609		
13	1,81728	4	2,1175		
12	1,72346				
2	1,58262				
6	1,50332				
4	1,46086				
3	1,35757				
15	1,30370				
16	1,29753				
6	1,27799				
6	1,27651				

При сравнении данных межплоскостных расстояний и интенсивностей интерференционных максимумов для исходных продуктов и осадков двойных силикатных соединений натрия и железа выясняется, что порошкограмма, кроме линий межплоскостных расстояний 2,74; 2,64; 2,16, соответствующих $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 2,24— $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, имеет линии с межплоскостными расстояниями 5,18; 4,77; 4,41; 3,99 3,78; 3,51;

2,86; 2,82; 2,54; 2,41; 2,34; 2,21; 2,12. Предполагается, что данные соответствуют межплоскостным расстояниям двойных силикатных солей натрия и железа (табл.).

ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$
ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ 35°C -ՈՒՄ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ, Մ. Ե. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Շ. Կ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

Հետազոտված է Լուծելիությունը $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$ սիստեմում 35°C -ում:

Շրջանակներսի «նստվածքների» մեթոդով հաստատված են նատրիումի և երկաթի կրկնակի աղերի գոյացումը $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,6\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ և $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ բաղադրությամբ:

Թերմոգրաֆիկ, ռենտգենոգրաֆիկ և կրիստալլոպտիկ մեթոդներով հաստատված են նատրիումի և երկաթի կրկնակի սիլիկատային աղերի առաջանալը:

SOLUBILITY STUDIES IN THE SYSTEM
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$ AT 35°

M. S. MOVSESIAN, M. E. MANUKIAN and Sh. K. MANUKIAN

The solubility in the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$ at 35°C has been studied.

The formation of double sodium and ferrum silicate salts of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,6\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ compositions has been established by the Schranemakers "Precipitate" method.

The formation of the double sodium and ferrum silicate salts has been proved by thermographical, roentgenographical and chrystallooptical methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Мовсесян, Арм. хим. ж., 30, 986 (1977).
2. М. С. Мовсесян, М. Г. Манвелян, Авт. свид. СССР № 605790, Бюлл. изобр. № 17 (1978).
3. Пат. США, кл. 23—110, № 2940829 от 14.06. 1960.
4. М. С. Мовсесян, Г. О. Григорян, А. А. Хачатрян, Арм. хим. ж., 23, 568 (1970).
5. А. Н. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 42, 60.
6. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР, ОХН, 12, 95 (1959).
7. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР, ОХН, 13, 25 (1960).

ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА АКРИДИНОВЫМ ЖЕЛТЫМ

В. М. ТАРАЯН и Дж. А. МИКАЕЛЯН

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

Поступило 19 VII 1980

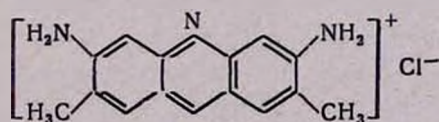
Разработан экстракционно-абсорбциометрический метод определения 0,03—3,33 мкг Au/мл основным красителем—акридиновым желтым. Экстрагент: смесь дихлорэтана с этилацетатом (8:2). Оптимальная кислотность: pH 1,0—3,4. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения $\bar{\epsilon} = 6 \cdot 10^4$. Отношение хлораурат-аниона к катиону красителя (1:1) установлено методом сдвига равновесия и прямой линией Асмуса. Метод апробирован на золотосодержащих рудах.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 9.

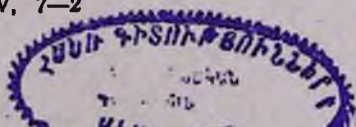
Основные красители акридинового ряда были использованы для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств различных элементов (рений, галлия, таллия, тантала), [1—6].

Для определения микрограммовых количеств золота из акридиновых красителей были использованы акридиновый оранжевый [7] и акрифлавин [8].

Данная работа посвящена сравнительному исследованию в качестве реагента на золото (III) представителя акридинового ряда—акридинового желтого (АЖ).



Раствор красителя готовили растворением определенной навески его препарата в воде, а раствор золота (III)—растворением золотохлористоводородной кислоты в растворе соляной кислоты (pH 1,0). Концентрацию полученного раствора золота (III) устанавливали меркуро-редуктометрически с потенциометрической индикацией конечной точки титрования [9]. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли спектрометром СФ 4А, а равновесное значение—pH-потенциометром pH-121. Кислотность водной фазы регулировали добавлением соляной



кислоты. Для извлечения ионного ассоциата были испробованы органические растворители различного класса и их бинарные смеси.

Полученные результаты приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость оптической плотности экстрактов хлораурата АЖ и АЖ от природы экстрагента: $[Au] = 5,06 \cdot 10^{-5}$ М, $[АЖ] = 1,6 \cdot 10^{-4}$ М, рН 1,0, $b = 0,5$ см

Растворитель	Оптическая плотность экстрактов		
	$A_{\text{дифф}}$	$A_{\text{хол}}/\text{раств.}$	$A_{\text{соед}}/\text{раств.}$
Бензол	0,003	0,013	0,016
Толуол	0,015	0,013	0,028
Ксилол	0,013	0,012	0,025
Дихлорэтан	0,125	0,015	0,140
Бутилацетат	0,064	0,013	0,077
Изоамилацетат	0,078	0,011	0,089
Амилацетат	0,045	0,006	0,051
Этилацетат	0,107	0,093	0,200
Четыреххлористый углерод	0,000	0,004	0,004
Бензол + этилацетат (1:1)	0,085	0,004	0,089
Дихлорэтан + этилацетат (8:2)	0,150	0,035	0,185
Дихлорэтан + бензол + этилацетат (2:1:1)	0,115	0,010	0,125

Наиболее подходящим экстрагентом оказалась смесь дихлорэтана с этилацетатом (8:2)

Спектры поглощения экстрактов образующегося ионного ассоциата и самого красителя приведены на рис. 1. Максимум светопоглощения экстрактов хлораурата акридинового желтого наблюдается при длине волны 455 нм. Серия опытов была посвящена выяснению оптимальной кислотности водной фазы (в интервале рН 4,2—5,0 и HCl, рис. 2).

На основании полученных данных за оптимальную была принята кислотность, равная рН 1,0—3,4. Дальнейшие исследования проведены при рН 1,0. Для обеспечения максимальных значений оптической плотности исследуемых экстрактов необходимы $2,50 \cdot 10^{-5}$ — $8,0 \cdot 10^{-5}$ М концентрации реагента-красителя в конечном объеме водной фазы. Образующийся ионный ассоциат практически количественно извлекается однократной экстракцией ($R=0,94$) при 1-минутном встряхивании. Оптическая плотность экстрактов остается постоянной в течение 48 ч. Коэффициент молярного погашения равен 60000. Отношение хлораурат-аниона к катиону красителя в образующемся соединении, установленное методом сдвига равновесия (рис. 3), оказалось равным 1:1. Аналогичные результаты были получены методом прямой линии Асмуса. Подчиняемость интенсивности окраски исследуемых экстрактов основному закону фотометрии наблюдается до концентрации Au(III) $3,33 \text{ мкг Au/мл}$ ($Sr=0,005$). Нижний предел ($C_{\text{п}}$) определения золота, установленный на

основании результатов девяти параллельных опытов определения различных количеств золота, равен $0,03 \text{ мкг Au/мл}$ ($S_g=0,13$). В оптимальных условиях образования исследуемого ионного ассоциата изучено влияние посторонних и сопутствующих ионов на результаты определения золота. Определению 1 мкг/мл концентрации Au (III) не мешают 10^5 -кратные количества Ca и Cu, 10^4 -кратные Ni, Fe (III), Cd, Al, Zn и NO_3^- , 10^3 -кратные Co, Se (IV), Te (IV) и $4 \cdot 10^2$ -кратные количества Ir (III), Pt (IV), Rh (III). Мешают палладий (II), сурьма (V), ртуть (II), таллий (III). При анализе проб, содержащих эти элементы, необходимо проводить предварительное выделение золота известными методами.

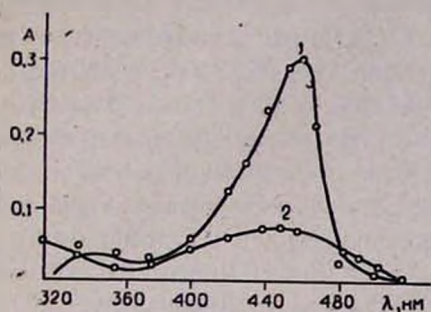


Рис. 1. Спектры поглощения экстрактов хлораурата АЖ (1) и АЖ (2). $[\text{Au (III)}] = 5,06 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $[\text{АЖ}] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $\text{pH } 1,0$, $b = 1,0 \text{ см}$.

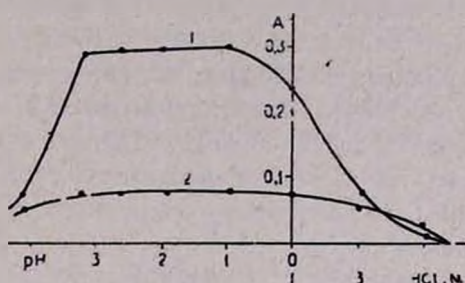


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов хлораурата АЖ (1) и АЖ (2) от кислотности водной фазы. $[\text{Au (III)}] = 5,06 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $[\text{АЖ}] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $b = 1,0 \text{ см}$.

На основании полученных данных разработан экстракционно-абсорбиметрический метод определения золота в золотоносных рудах.

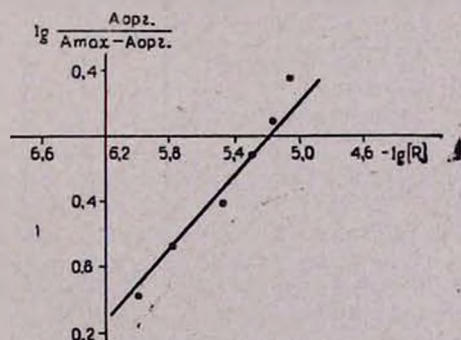


Рис. 3. Логарифмический график зависимости образования хлораурата АЖ от концентрации реагента АЖ. $[\text{Au (III)}] = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $[\text{АЖ}] = 8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $\text{pH } 1,0$, $b = 1,0 \text{ см}$.

Ход анализа. Навеску $0,2 - 1,0 \text{ г}$ хорошо растертой руды заливают в конической колбе (емкость 250 мл) 20 мл смеси соляной и азотной кис-

лот (3 : 1). После прекращения бурной реакции помещают на водяную баню, перемешивая время от времени, и упаривают до минимального объема (3—5 мл). В случае необходимости для полноты разложения добавляют новую, сравнительно небольшую порцию смеси соляной и азотной кислоты. Выпаривают до влажных солей, приливают 3—5 мл соляной кислоты, 20—30 мл горячей воды, отфильтровывают и промывают горячей водой. К полученному раствору объемом не более 50—60 мл прибавляют 0,14—0,15 мг теллура, 4—5 мл соляной кислоты, нагревают до кипения, добавляют небольшое количество фильтробумажной массы, 15 мл 10% раствора солянокислого гидразина и 5—10 мл 10% раствора SnCl_2 в соляной кислоте (1 : 9). Выдерживают на бане 10—15 мин и отфильтровывают осадок через 3—4 ч или же на следующий день. Осадок промывают горячей соляной кислотой (1 : 20), растворяют на фильтре 6—7 мл горячей соляной кислоты, содержащей несколько капель азотной, приливая ее небольшими порциями и собирая фильтрат в стакан емкостью 100 мл. Фильтр промывают 2—3 раза горячей водой, фильтрат упаривают досуха на водяной бане в присутствии 10 капель 20% NaCl и проводят 2—3 раза денитрацию соляной кислотой (1 : 1). Остаток переносят 10 мл соляной кислоты в делительную воронку, создавая оптимальные условия кислотности и концентрации красителя. Экстрагируют 10 мл смеси дихлорэтана с этилацетатом (8 : 2) и измеряют светопоглощение полученного экстракта при 455 нм. Одновременно проводят «холостой» опыт. Содержание золота определяют по предварительно снятому градуировочному графику, полученному для 0,03—3,33 мкг $\text{Au}/\text{мл}$ концентраций стандартного водного раствора хлораурата (III).

Результаты определения золота в руде приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты экстракционно-абсорбциометрического определения
золота АЖ в золотосодержащих рудах
($\alpha=0,95$, $n=6$, $m_1=1,0$)

Найдено Au , г/т пробирным методом	$C\bar{x}$, г/т разработанным методом	S	S_r	$C\bar{x} \pm \sigma$
68,3	69,9	4,22	0,06	$70 \pm 4,0$

Приемлемые результаты ($S_r \leq 0,08$) получены и при апробировании разработанной методики на пробах руд с меньшим содержанием золота (38,1 и 7,6 г $\text{Au}/\text{т}$), любезно предоставленных нам Центральной аналитической лабораторией геологического управления Арм.ССР.

Таким образом, при сопоставлении вышеописанного метода определения микрограммовых количеств золота с ранее разработанными методами экстракционно-абсорбциометрического определения его основными красителями—акридиновым оранжевым и акрифлавином [7, 8], видно, что акрифлавин превосходит акридиновый желтый и акридиновый

оранжевый своей чувствительностью, а акридиновый желтый—и своей избирательностью по отношению к ионам кальция, алюминия, меди и цинка.

ՈՍԿՈՒ ԷԲՍՏՐԱԿՑԻՈՆ—ԱՐՍՈՐՔՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԴԵՂԻՆՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ջ. Ա. ՄԻԿԱՅԵԼԻԱՆ

Մշակված է ոսկու միկրոգրամային քանակների էքստրակցիոն-ար-
տորքցիոմետրիկ եղանակ ակրիդինային շարքի ներկանյութ—ակրիդինային
դեղինով՝ էքստրագենտը դիքլորէթանի և էթիլացետատի (8:2) խառնուրդն է:
Օպտիմալ թթվությունն է՝ pH 1,0—3,4 լուսակլանման մարման մոլյար գոր-
ծակցի միջին արժեքն է $\varepsilon = 6 \cdot 10^4$: Քլորաուրատ-անիոնը հարաբերում է ներ-
կանյութի կատիոնին այնպես, ինչպես (1:1), որը հաստատվել է հավասա-
րակշռության տեղաշարժի և Ասմուսի ուղիղ գծի եղանակով: Մեթոդը կիրառ-
վել է ոսկի պարունակող հանքերի վրա:

EXTRACTIVE-ABSORPTIMETRIC DETERMINATION OF GOLD WITH ACRIDINE YELLOW

V. M. TARAYAN and G. A. MIKAELIAN

Acridine yellow has been used for the determination of gold in microgramme amounts. An extractive-absorptimetric method has been developed for the determination of AuCl_4^- -ions. A mixture of dichloroethane and ethylacetate (8:2) was used as the extractant. The method displays a high selectivity and is used for determining gold in natural samples.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян, Арм. хим. ж., 23, 410 (1970).
2. В. М. Тараян; А. Г. Гайбакян, Арм. хим. ж., 23, 895 (1970).
3. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, С. Р. Бархударян, Уч. зап. ЕГУ, 2, 32 (1970).
4. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, В. Ж. Арцруни, Арм. хим. ж., 25, 819 (1972).
5. В. М. Тараян, А. Г. Гайбакян, Арм. хим. ж., 26, 812 (1973).
6. В. М. Тараян, В. Ж. Арцруни, Арм. хим. ж., 27, 106, (1974).
7. Дж. А. Микаелян, Л. А. Мехалян, Мол. науч. раб., Изд. ЕГУ, 16, 79 (1972).
8. В. М. Тараян, Дж. А. Микаелян, Уч. зап. ЕГУ, 3 (145), 90 (1980).
9. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Зав. лаб., 18, 1066 (1952).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 534.423.4+547.284.3+547.412.34+547.412.43

КОНДЕНСАЦИЯ ТРИБРОМ-, ДИБРОМХЛОР- И
 БРОМДИХЛОРМЕТАНОВ С АЦЕТОНОМ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН и М. В. НАЗАРЯН

Ереванский государственный университет
 Ленинканский филиал Ереванского политехнического
 института им. К. Маркса

Поступило 29 X 1980

Изучены условия и продукты конденсации трибром-, дибромхлор- и бромдихлорметанов с ацетоном. Установлено, что наряду с основными продуктами—тригалондметилкарбинолами, образуются α -галондизомасляные кислоты, соотношение которых сильно зависит от температуры и продолжительности реакции.

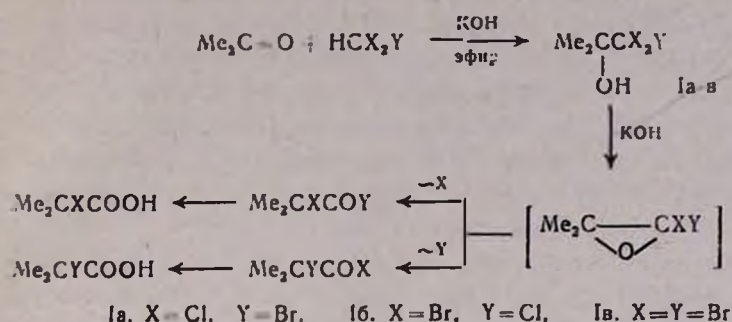
Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

В предыдущей работе [1] нами было показано, что в условиях конденсации хлороформа с карбонильными соединениями бромдихлорметан дает незначительные выходы галоэтана, причем едкое кали, являющееся катализатором, полностью расходуется. При -72° конденсация протекает гладко и приводит к галоэтону с 42% выходом. Отметим, что при этой температуре из хлороформа и ацетона хлорэтон образуется с незначительным выходом (5—10%).

В настоящей работе нами изучены факторы, влияющие на выходы галоэтонов. Показано, что в каждом отдельном случае приходится подбирать оптимальную температуру реакции, обеспечивающую приемлемые выходы *гем*-дихлорбром-, дибромхлор- или трибром-*трет*-бутанолов. Так, для конденсации ацетона с дихлорбромметаном она составляет— $32 \div -28^\circ$, с дибромхлорметаном— $40 \div -35^\circ$, с трибромметаном— $50 \div -40^\circ$; выходы карбинолов при этом—58, 76 и 73,5%, соответственно. Они понижаются при использовании плохо измельченного КОН и неочищенных эфира и ацетона.

Следует отметить, что при $-7 \div -40^\circ$ с увеличением выходов карбинолов (кроме хлорэтана) уменьшается количество израсходованного КОН. При проведении конденсации выше -10° катализатор (КОН) полностью расходуется и среда становится кислой, а ниже -30° остается щелочной. Это дает основание предположить, что при повышении темпера-

туры образующийся карбинол вступает в реакцию с катализатором, превращаясь в α -галондизомасляную кислоту, вероятно, по следующей схеме:



Образование последней, по-видимому, происходит в результате асинхронной перегруппировки промежуточного оксирана [2]. Казалось бы, из Ia должна образоваться α -хлоризомасляная кислота, а из Ib— α -бромизомасляная. Однако в обоих случаях нами получена смесь α -бром- и α -хлоризомасляных кислот (ГЖХ метод добавки чистых образцов). Подтверждением того, что α -галондкислоты получают из карбинолов в условиях реакции, может служить их образование и при взаимодействии карбинолов с порошкообразным едким кали и уменьшение их выходов при сокращении продолжительности конденсации галоформов с ацетоном. α -Галондкислоты могли образоваться и в результате реакции дигалокарбена с ацетоном по схеме, предложенной для реакции хлороформа с кетонами в условиях межфазного катализа [3]. Однако опыты показали, что в условиях конденсации смешанных галоформов циклогексен, введенный для улавливания дигалокарбена, остается неизменным.

Таблица

Условия конденсации галоформов с ацетоном и выходы карбинолов.
Продолжительность реакции 1,5 ч

Галоформ	Молярное соотношение галоформ : KOH : ацетон	Условия реакции	Выход гало-этана, %	Т. пл., °C (растворитель)
CHCl ₃	0,44 : 0,5 : 1,5	эфир, -32 ÷ -23°	8	91 (вода)
CHCl ₂ Br	0,44 : 0,5 : 1,5	эфир, -32 ÷ -28°	58	121 (спирт : вода, 1 : 3)
CHClBr ₂	0,44 : 0,5 : 1,5	эфир, -40 ÷ -35°	76	142 (спирт : вода, 1 : 3)
CBrBr ₃	0,55 : 0,5 : 1,5	эфир, -50 ÷ -40°	73	170 (спирт : вода, 1 : 1)

Любопытно отметить, что выход карбинолов зависит также от температуры и продолжительности нейтрализации реакционной среды. Для получения хороших выходов необходимо при -30 ÷ -20° и интенсивном перемешивании сразу добавлять 5% серную кислоту. С повышением температуры нейтрализации выход карбинолов падает.

ИК спектры сняты на приборе ИК-10 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Hitachi—Perkin—Elmer R-20B» с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт ГМДС. ГЖХ анализы проведены на хроматографе ЛХМ-7А, детектор по теплопроводности, колонка (сталь) $200 \times 0,3$ см, температура колонки 70—140° носитель ЕрЛАНС— C_N-A_W , 5% силиконовый Е-301, скорость газа-носителя (Не) 40 мл/мин.

Дибромхлор- и дихлорбромметаны получены по [1]. Чистота по данным ГЖХ $\geq 99,5\%$. Эфир и ацетон марки «х.ч.» обрабатывали по [4] и перегоняли на высокоэффективной колонке.

гем-Дибромхлор-трет-бутанол. а) Смесь 28 г порошка КОН и 210 мл абс. эфира охлаждают до -40° и при интенсивном перемешивании прикапывают смесь 87 г (1,5 моля) ацетона и 100 г (0,45 моля) дибромхлорметана с такой скоростью, чтобы температура не превышала -35° . Перемешивают еще 1 ч и при этой же температуре добавляют 350 мл 5% H_2SO_4 . Органический слой отделяют от водного, водный экстрагируют эфиром, объединяют с органическим и сушат над сульфатом магния. Удалив эфир, оставшуюся часть перегоняют под уменьшенным давлением. После отгонки непрореагировавшего дибромхлорметана (12 г) получают 86 г (76,4%) *гем-дибромхлор-трет-бутанола*, представляющего собой белые игольчатые кристаллы с т. возгонки $104-106^\circ/5$ мм, т. пл. 142° (метанол: вода, 1 : 3). Найдено %: С 18,25; Н 3,01. C_4H_7BrClO . Вычислено %: С 18,01; Н 2,62. ИК спектры, ν , cm^{-1} : 765, 805, 1140, 1200, 3100, 3500. ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. д.: 1,625 с (CH_3), 2,57 с (ОН).

б) К смеси 170 мл эфира и 22,4 г (0,4 моля) порошка КОН при перемешивании и охлаждении (-12°) по каплям добавляют смесь 70 г (1,2 моля) ацетона и 80 г (0,38 моля) дибромхлорметана с такой скоростью, чтобы температура смеси не поднималась выше -11° . При этой температуре перемешивают ее 1 ч, рН среды становится равным 6. Добавляют 100 мл 5% H_2SO_4 , отделяют органический слой от водного, последний экстрагируют эфиром, эфирные экстракты объединяют с органическим слоем, обрабатывают насыщенным раствором поташа, органический слой промывают водой, сушат над сульфатом магния и после перегонки получают 16 г (15,7%) *дибромхлор-трет-бутанола*. Водный слой подкисляют соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат над сульфатом магния и фракционируют. I фракция: 1,5 г, т. кип. $75-79^\circ/25$ мм, n_D^{20} 1,4425; II фракция: 2,1 г, т. кип. $94-97^\circ/25$ мм, n_D^{20} 1,4648. Обе фракции объединяют, этерифицируют этанолом и перегоняют при $142-148^\circ/680$ мм смесь этиловых эфиров α -бром- и α -хлоризомакрасных кислот. Методом ГЖХ анализа (сравнение с известными образцами) установлены процентное (60:40) и мольное (1,14:1) соотношения смеси.

гем-Дихлорбром-трет-бутанол. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 103 г (0,585 моля) дихлорбромметана, 87 г (1,5 моля) ацетона и 28 г КОН в 250 мл эфира при $-32 \div -28^\circ$ получают 75 г (57,8%) *гем-дихлорбром-трет-бутанола* с т. пл. 121° ((спирт—вода, 1 : 3). ИК

спектры, ν , см^{-1} : 798, 838, 1178, 1217, 3100, 3500. ПМР (ГМДС) в CCl_4 , δ , м. δ : 1,57 с (2CH_3), 2,57 с (ОН).

Без предварительной очистки ацетона и эфира получают 63 г (50%) карбинола.

Бромэтон. Смесь 28 г (0,5 моля) КОН и 200 мл эфира охлаждают до -50° и при интенсивном перемешивании прикапывают смесь 111 г (0,44 моля) бромформа и 87 г (1,5 моля) ацетона с такой скоростью, чтобы температура не превышала -40° , затем при этой температуре перемешивают еще 1 ч и прибавляют 250 мл 5% серной кислоты. Дальнейшая обработка аналогична предыдущим. Выход бромэтона 100 г (73%), т. пл. 170° (спирт—вода, 1 : 1) [5].

ՏՐԻԲՐՈՄ-, ԴԻԲՐՈՄՔԼՈՐ- և ԲՐՈՄԴԻԿԼՈՐՄԵԹԱՆՆԵՐԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒՄԸ ԱՅՆՏՈՒՆԻ ՀԵՏ

Դ. Մ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Վ. ՆԱԶԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են տրիբրոմ-, դիբրոմքլոր- և բրոմդիքլորմեթանների ացեետոնի հետ կոնդենսման արգասիքներն ու պայմանները, Հաստատված է, որ տրիհալոմեթիլկարբինոլներից բացի ստացվում են նաև α -հալոդիքլարբոնաթթուներ, որոնց հարաբերությունը խիստ կերպով կախված է ռեակցիայի ջերմաստիճանից և տեղությունից:

CONDENSATION OF TRIBROMO, DIBROMOCHLORO AND BROMODICHLOROMETHANES WITH ACETONE

G. M. SHAKHNAZARIAN and M. V. NAZARIAN

The products of condensation, as well as reaction conditions of tri-bromo, dibromochloro, and bromodichloroethanes with acetone have been investigated. It has been confirmed that α -halogenocarbonic acids are also formed together with the main products which have been identified as trihalocarinols. The ratio of these compounds depends on the reaction time and temperature.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, Арм. хим. ж., 31, 708 (1978).
2. Г. М. Шахназарян, М. В. Назарян, ЖОрХ, 14, 926 (1978).
3. A. Merz, R. Tomahogh, Chem. Ber., 110, 96 (1977).
4. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, вып. I, II, Изд. МГУ, 1961, стр. 58, 65.
5. Ch. Welzmann, E. Bergmann, M. Sultzbacher, J. Am. Chem. Soc., 70, 1189 (1948).

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛКИЛГЛИЦИДИЛМАЛОНОВЫХ ЭФИРОВ С ТРИГАЛОИДУКСУСНЫМИ КИСЛОТАМИ

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

Ереванский государственный университет

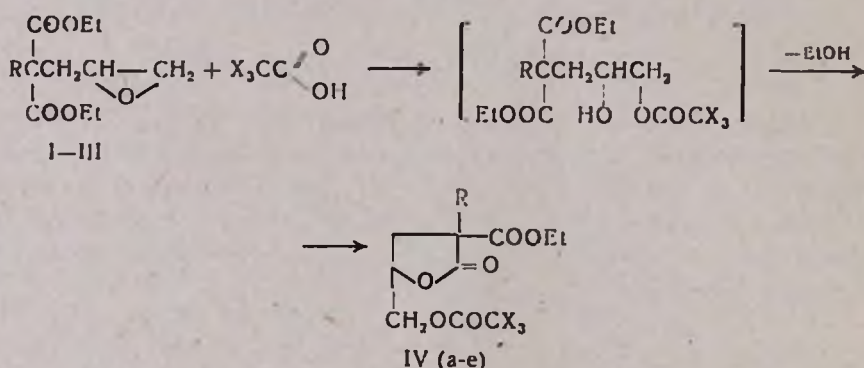
Поступило 13 VI 1980

Показано, что тригалоидуксусные кислоты, присоединяясь к алкилглицидилмалоновым эфирам, образуют 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-(тригалоидацетоксиметил)-4-бутанолиды и продукты перегруппировки—соответствующие 1,3-диоксоланы.

Табл. 2, библи. ссылок 3.

Взаимодействие оксиранов с тригалоидуксусными кислотами мало изучено [1].

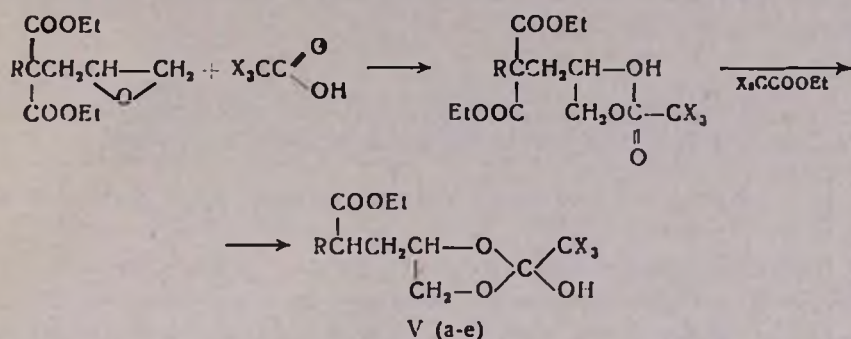
Нами показано, что реакция алкилглицидилмалоновых эфиров I—III с тригалоидуксусными кислотами протекает экзотермично и по правилу Красуского с образованием 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-тригалоидацетоксиметил-4-бутанолидов IV (a-e).



X = Cl (a-b), Br (r-e); R = C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃.

Структура полученных бутанолидов установлена при помощи ИК и ПМР спектров. ИК спектры, ν , см⁻¹: 1770 (C=O лактона), 1734 (слож. эфир), 1719 (слож. эфир с CX₃ группой). ПМР спектры, δ , м. д.: 4,1 квд (COCH₃), 4,2 нераз. м (CH в цикле), 2,0—2,6 м (CH₂ в цикле), 3,6 нераз. с (CH₂O), 0,8—1,2 нераз. т ((CH₂)_nCH₃). Чистота полученных соединений контролировалась ГЖХ.

Во всех случаях из продуктов реакции наряду с бутанолидами были выделены 4-(2'-алкил-2'-этоксикарбонил)этил-2-окси-2-тригалондметил-1,3-диоксоланы V (а-е), для образования которых предложена схема.



X = Cl (а-в), Br (г-е); R = C₄H₉, C₅H₁₁, C₆H₁₃.

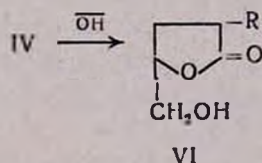
Как видно из схемы, в реакции имеет место нуклеофильная атака кислорода гидроксильной группы по карбонильному атому углерода, активированному соседством тригалондметильной группы.

В ИК спектрах V (а-е) отсутствуют полосы поглощения, характерные для лактонного цикла, и обнаружены валентные колебания при 1038, 1114 см⁻¹, характерные для диоксоланового цикла, 1730 (C=O слож. эфир) и 3465 см⁻¹ (-OH).

Варьированием условий реакции установлено, что повышение температуры способствует увеличению выхода бутанолидов. При нагревании в течение 1 ч при 78° последние становятся единственными продуктами реакции.

При переходе от трибромуксусной кислоты к трихлоруксусным повышаются выходы как IV, так и V.

Бутанолиды IV подвергнуты щелочному гидролизу до соответствующих 2-алкил-4-оксиметил-4-бутанолидов (VI) [3].



Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИКС-22, ПМР спектры—на приборе Т-60 фирмы «Вариан» с рабочей частотой 60 МГц, растворитель CCl₄, внутренний стандарт—ТМС. Хроматографические данные получены на приборе ЛХМ-8МД с катарометром на стальной колонке 2000×4 мм. Термостатирование при 250°, газ-носитель—гелий (70 мл/мин).

Исходные алкилглицидилмалоновые эфиры получены по [2].

Взаимодействие алкилглицидилмалоновых эфиров с тригалоидуксусной кислотой. а) Смесь 0,05 моля тригалоидуксусной кислоты, 0,05 моля алкилглицидилмалонового эфира и 40 мл бензола нагревали в течение часа при 45°, затем отгоняли водоструйным насосом бензол, остаток перегоняли в вакууме (табл. 1 и 2, гр. А).

Таблица 1

2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-трихлорацетоксиметил-4-бутанолиды [IV (а-в)]
и 4-(2'-алкил-2'-этоксикарбонил)этил-2-окси-2-трихлорметил-1,3-диоксоланы [V (а-е)]

Соединение	R	Выход, %		Т. кип., °C/0,5 мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
		А	Б			С	Н	Cl	С	Н	Cl
IVa	C ₄ H ₉	60	50	155—160	1,4649	42,80	5,00	26,95	43,13	4,88	27,34
IVб	C ₅ H ₁₁	48	45	165—170	1,4650	44,20	5,10	25,80	44,61	5,20	26,39
IVв	C ₆ H ₁₃	53	47	171—175	1,4652	45,85	5,31	26,00	46,09	5,52	25,44
Va	C ₄ H ₉	25	30	175—185	1,4767	42,50	5,65	28,50	42,92	5,78	29,29
Vб	C ₅ H ₁₁	17	20	185—195	1,4701	44,10	5,98	27,65	44,50	6,09	28,21
Vв	C ₆ H ₁₃	15	19	195—205	1,4691	45,49	6,17	27,80	45,98	6,39	27,20

Таблица 2

2-Алкил-2-этоксикарбонил-4-трибромацетоксиметил-4-бутанолиды [IV (г-е)]
и 4-(2'-алкил-2'-этоксикарбонил)этил-2-окси-2-трибромметил-1,3-диоксоланы [V (г-е)]

Соединение	R	Выход, %		Т. кип., °C/0,5 мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
		А	Б			С	Н	Br	С	Н	Br
IVг	C ₄ H ₉	28	26	150—155	1,4699	32,43	3,68	45,10	32,13	3,63	45,88
IVд	C ₅ H ₁₁	31	27	157—160	1,4649	33,02	3,65	44,00	33,52	3,91	44,69
IVе	C ₆ H ₁₃	26	22	160—165	1,4670	34,31	4,38	42,95	34,84	4,17	43,55
Vг	C ₄ H ₉	10	18	162—170	1,4748	31,00	4,08	47,70	31,37	4,23	48,29
Vд	C ₅ H ₁₁	19	26	155—165	1,4758	32,40	4,29	46,13	32,88	4,50	46,97
Ve	C ₆ H ₁₃	14	17	174—180	1,4760	34,41	4,62	45,10	34,09	4,76	45,71

б) Реакцию проводили без нагревания. Взято по 0,03 моля компонентов и 30 мл бензола; за счет экзотермической реакции в течение 1 ч температура поднималась до 48°. После достижения 22° отогнали бензол и остаток перегнали в вакууме (табл. 1 и 2, гр. Б).

Щелочной гидролиз бутанолидов IV. Смесь 0,03 моля 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-(тригалоидацетоксиметил)-4-бутанолида и 0,012 моля 50% раствора едкого натра нагревали на водяной бане 6 ч, затем растворяли в воде, экстрагировали эфиром. Отделяли эфирный слой, водный подкисляли до нейтральной среды. Появившийся маслообразный слой отделяли,

водный экстрагировали эфиром, объединенные органические слои сушили над сульфатом магния. Эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получили белые кристаллические вещества VI, физико-химические константы которых совпали с литературными [3].

**ԱԼԿԻԼԴԻՑԻԴԻԼՄԱԼՈՆԱԹԹՎԻ ԴԻԷԹԻԼԷՍԹԵՐՆԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՏՐԻՀԱԼՈԳԵՆՔԱՑԱԽԱԹՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Դ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալկիլգլիցիդիլմալոնատթվի դիէթիլէսթերների փոխազդեցությունը տրիքլոր- և տրիբրոմքացախատթոնների հետ: Հաստատված է, որ կախված ջերմաստիճանային պայմաններից ստացվում են 2-ալկիլ-2-էթ-օքսիկարբոնիլ-4-(տրիհալոգենացետիլօքսիմեթիլ)-4-բուտանոլիդներ և վերախմբավորման արգասիքներ՝ 4-(2'-ալկիլ-2'-էթօքսիկարբոնիլ)-էթիլ-2-օքսի-2-տրիհալոգենմեթիլ-1,3-դիօքսոլաններ տարբեր քանակներով:

**CONDENSATION OF DIETHYL ALKYLGLYCIDYL MALONATES
WITH TRIHALOACETIC ACIDS**

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

It has been shown that 2-alkyl-2-ethoxycarbonyl-4-(trihaloxy-methyl)-4-butanolides and 4-(2'-alkyl-2'-ethoxycarbonyl)ethyl-2-oxy-2-trihalomethyl-1,3-dioxolanes are formed as a result of the condensation of trihaloacetic acids with diethyl alkylglycidyl malonates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Кулиев, Г. А. Зейналова, А. Б. Кулиев, Т. З. Пурсева, Ф. Г. Дамирова, ЖОрХ, 7, 465 (1971).
2. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 905 (1969).
3. Э. Г. Месропян, Г. М. Амбарцумян, М. Т. Дангян, Арм. хим., 33, 1016 (1980).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXIV. О РЕАКЦИИ АЛЛИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ХЛОРИДОВ СО ВТОРИЧНЫМИ АМИНАМИ

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

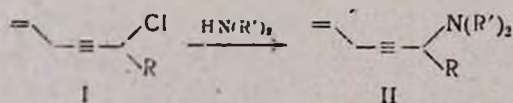
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 VII 1980

Изучено взаимодействие первичных и вторичных аллилпропаргильных галогенидов с аминами. Показано, что имеет место нормальное замещение с образованием аллилацетиленовых аминов.

Библ. ссылок 8.

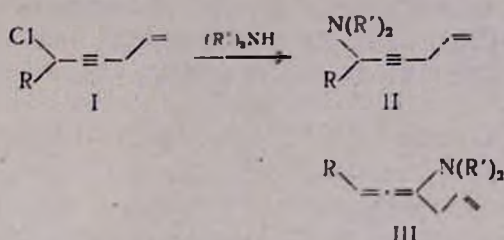
Как было установлено недавно, реакция третичных аллилпропаргильных галогенидов со вторичными аминами при переходе от диметил-амина к высшим аналогам направляется в сторону 1,4-дегидрогалогенирования с образованием винилбутатриеновых углеводородов [1, 2]. Такое необычное поведение третичных аллилпропаргильных галогенидов по отношению к высшим аминам стимулировало наши дальнейшие исследования в этой области. Предполагалось, что основной причиной изменения направленности реакции от замещения к отщеплению являются пространственные эффекты заместителей при пропаргильном углероде. Для выяснения этого вопроса интересно было изучить реакцию с аминами первичных и вторичных аллилпропаргильных хлоридов. Полученные результаты показали, что взаимодействие аллилэтинилхлорметанов I ($R=H$), I ($R=изо-C_3H_7$) со вторичными аминами направляется в сторону нуклеофильного замещения с образованием аллилпропаргильных аминов II.



$\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{пентаметилген}, \text{R} = \text{H}, \text{изо-}C_3\text{H}_7$

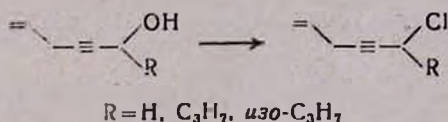
Любопытно, что в этом случае в отличие от аллилацетиленовых третичных галогенидов [1, 2] в основном протекает нормальное замещение, т. е. почти не наблюдается перемещения реакционного центра, характерного для винилпропаргильных систем [3—7]. Данные ПМР и ГЖХ свиде-

тельствуют об индивидуальности продуктов II ($R=H$), однако в их ИК спектрах имеются следы характеристических поглощений алленовой группировки при 1955 см^{-1} . Возможно, что соединения II ($R=H$) в незначительной степени загрязнены примесями продуктов аномального замещения III.



По данным ПМР, при $R=\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7$ имеется одно вещество (II), однако ИК и ГЖХ данные показывают 5% содержание продукта III.

Непредельные хлориды I получены из соответствующих карбинолов по двухступенчатой методике, включающей промежуточное образование тозилата, с применением *n*-толуолсульфохлорида [8, 9]. Тозилаты обработкой хлористым литием в диметилформамиде без выделения превращены в аллилпропаргильные хлориды. Применение хлористого тионила не привело к желаемому результату.



Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проводили на приборах ЛХМ-8 м (колонка с 5% полиэтиленгликолем на рисорбе, газ-носитель—гелий, температура 50°) и «Цвет-64» (металлическая колонка $1\text{ м}\times 0,4\text{ мм}$, апиезон 10%, твин 10% на целите). ИК спектры снимали на приборе UR-20. УФ спектры регистрировали в этаноле на приборе «Specord», ПМР спектры—в CCl_4 на приборе «Perkin—Elmer В-12В» с рабочей частотой 60 МГц.

Взаимодействие 1-хлор-5-гексен-2-ина с диметиламином. Смесь 5,7 г (0,05 моля) 1-хлор-5-гексен-2-ина и 4,5 г (0,1 моля) диметиламина в 5 мл абс. эфира оставлена на 2 сут. Выпавшая соль отфильтрована, промыта абс. эфиром и после удаления эфира вещество перегнано. Выделено 3,7 г (60,2%) 1-диметиламино-5-гексен-2-ина. Найдено %: N 11,69. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$. Вычислено %: N 11,38. ИК спектр, ν_{max} , см^{-1} : 3090, 3070, 3020 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2265, 2235 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), δ_{max} = 990, 960, 920 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,80 м ($\text{CH}=\text{}$), 5,30 м ($=\text{C}-\text{H}$), 5,09 м ($=\text{C}-\text{H}$), 3,20 м (H_2CN), 2,98 м (CH_2), 2,20 с (NCH_3). УФ спектр (этанол), нм: λ_{max} = 205 (ϵ = 3000).

Взаимодействие 1-хлор-5-гексен-2-ина с пиперидином. К 5,15 г (0,045 моля) 1-хлор-5-гексен-2-ина при охлаждении прилито 11,47 г (0,135 моля) пиперидина. Смесь оставлена при комнатной температуре на 2 дня, из амниной фракции выделено 3,2 г (43,65%) 1-пиперидин-5-гексен-2-ина с т. кип. 61–62°/2 мм, n_D^{20} 1,4920, d_4^{20} 0,9083. Найдено %: N 8,58. $C_{11}H_{17}N$. Вычислено %: N 8,58. ИК спектр, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3090, 3065, 3020 ($CH=CH_2$), 2270, 2240, 2220 ($C\equiv C$), 1650 ($C=C$), $\delta_{\max}$ = 998, 960, 920 ($CH=CH_2$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,82 м ($CH=$), 5,33 м ($=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), 5,10 м ($=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), 3,20 т ($\underline{CH_2N}$), 2,96 м ($\underline{CH_2}$), 2,44 ($\underline{CH_2}$) шир., 1,46 ($\underline{CH_2}$) шир. УФ спектр (этанол), $\lambda_{\max}$ = 230 (ϵ = 2200), 220 (ϵ = 4800). В ИК спектре имеются следы аллена, однако хроматографически вещество не разделилось.

Взаимодействие 1-хлор-5-гексен-2-ина с диэтиламином. К 5,725 г (0,05 моля) 1-хлор-5-гексен-2-ина при охлаждении прилито 7,3 г (0,1 моля) диэтиламина. Смесь оставлена в холодильнике на 4 дня, осадок отфильтрован, фильтрат перегнан в вакууме. Выделено 4,1 г (54,3%) 1-диэтиламино-5-гексен-2-ина. Найдено %: N 9,36. $C_{10}H_{17}N$. Вычислено %: N 9,27. ИК спектр, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3090, 3065, 3020 ($CH=CH_2$), 2260, 2240 ($C\equiv C$), 1645 ($C=C$), $\delta_{\max}$ = 990, 920 ($CH=CH_2$). ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,80 м ($CH=$), 5,30 м ($=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), 5,07 м ($=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), 3,36 т ($\underline{CH_2}$), 2,97 уш. ($\underline{CH_2OH}$), 2,48 квд [$H_2CN(CH_2CH_3)_2$], 1,01 т ($H_2CN(CH_2CH_3)_2$). УФ спектр (этанол), $\lambda_{\max}$ = 230 (ϵ = 1000), 210 (ϵ = 3100). В ИК спектре имеются следы аллена.

Взаимодействие 2-метил-3-хлор-7-октен-4-ина с пиперидином. К 3,91 г (0,025 моля) 2-метил-3-хлор-7-октен-4-ина при охлаждении прилито 6,375 г (0,075 моля) пиперидина. Смесь оставлена на 3 дня при комнатной температуре, выпавшая соль отфильтрована, несколько раз промыта абс. эфиром, эфирный экстракт соединен с основной реакционной массой и перегнан. Количество соли 2,5 г. Получено 1,2 г (24%) 2-метил-3-пиперидин-7-октен-4-ина с т. кип. 74–76°/2 мм, n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 0,9073. Найдено %: N 6,70. $C_{14}H_{23}N$. Вычислено %: N 6,82. ИК спектр, $\nu_{\max}$, cm^{-1} : 3090, 3060, 3020 ($CH=CH_2$), 2270, 2220 ($C\equiv C$), 1640 ($C=C$), $\delta_{\max}$ = 995, 920. ПМР спектр (CCl_4), δ , м. д.: 5,83 м ($=CH$), 5,35 м ($=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), 5,16 м ($=C\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$), 4,02 т. д. ($\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CHCH} \end{smallmatrix}$), 2,96 ($\underline{CH_2}$), 1,5 д ($\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$), 0,97 д. д. ($\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \diagdown \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$). УФ спектр (этанол), $\lambda_{\max}$ = 205 (ϵ = 4200), 280 (ϵ = 5900).

1-Хлор-5-гексен-2-ин. К смеси 14,2 г (0,18 моля) пиридина, 34,6 г (0,18 моля) *p*-толуолсульфохлорида в 40—50 мл ДМФА при 15—20° в условиях интенсивного перемешивания прикатоно 17,28 г (0,18 моля) 5-гексен-2-ин-1-ола. Смесь перемешана в течение 5 ч, после чего добавлено 15,3 г (0,36 моля) LiCl. В токе азота при перемешивании она нагревалась до 40—50° в течение 5 ч. Реакционная смесь вылита на лед, экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт разбавленной серной кислотой, высушен над MgSO₄. После удаления эфира остаток перегнан, получено 9,5 г (46,1%) 1-хлор-5-гексен-2-ина с т. кип. 48—50°/11 мм, n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,0552. Найдено %: С 63,48; Н 6,36; Cl 30,28. C₆H₇Cl. Вычислено %: С 62,88; Н 6,11; Cl 31,00. ИК спектр, $\nu_{\max}$, см⁻¹: 3090, 3070, 3020 (CH=CH₂), 2245 (C≡C), 1640 (C=C), $\delta_{\max}$ = 993, 920 (CH=CH₂). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 5,82 м (=CH), 5,33 м ($=C\begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{smallmatrix}$), 5,14 м ($=C\begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{smallmatrix}$), 4,17 м (CH₂Cl), 3,02 м (CH₂).

УФ спектр (этанол), $\lambda_{\max}$ = 216 (ϵ = 4800).

4-Хлор-8-нонен-5-ин. Аналогично предыдущему из 27,6 г (0,2 моля) 1-нонен-4-ин-6-ола получено 25,3 г (80,83%) 4-хлор-8-нонен-5-ина с т. кип. 76—78°/11 мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 0,9302. Найдено %: С 68,20; Н 8,71; Cl 22,55. C₉H₁₃Cl. Вычислено %: С 69,00; Н 8,30; Cl 22,68. ИК спектр, $\nu_{\max}$, см⁻¹: 3090, 3070, 3020 (CH=CH₂), 2263, 2250 (C≡C), 1640 (C=C), $\delta_{\max}$ 990, 920 (CH=CH₂). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 5,76 м (CH=), 5,29 м ($=C\begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{smallmatrix}$), 5,09 м ($=C\begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{smallmatrix}$), 4,48 т. т. (CHCl), 2,99 м (CH₂), 1,2—2,1 м (CH₂CH₂CH₂), 0,98 т (CH₃). УФ спектр (этанол), $\lambda_{\max}$ = 205 (ϵ = 5600).

2-Метил-3-хлор-7-октен-4-ин. Согласно вышеописанному из 27,6 г (0,2 моля) 2-метил-7-октен-4-ин-3-ола получено 14 г (44,72%) 2-метил-3-хлор-7-октен-4-ина с т. кип. 73—75°/11 мм, n_D^{20} 1,4740, d_4^{20} 0,9242. Найдено %: С 69,20; Н 8,50; Cl 22,09. C₉H₁₃Cl. Вычислено %: С 69,00; Н 8,30; Cl 22,68. ИК спектр, $\nu_{\max}$, см⁻¹: 3090, 3070, 3020 (CH=CH₂), 2270, 2250 (C≡C), 1640 (C=C), $\delta_{\max}$ = 990, 920 (CH=CH₂). ПМР спектр (CCl₄), δ , м. д.: 5,77 м (CH=), 5,33 м ($=C\begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{smallmatrix}$), 5,08 м ($=C\begin{smallmatrix} \nearrow H \\ \searrow H \end{smallmatrix}$), 4,49 т. д. (CHClCH), 3,02 м (CH₂), 2,04 д. с. ($\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \end{smallmatrix}$), 1,10 д. д. ($\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ CH \end{smallmatrix}$). УФ (этанол), $\lambda_{\max}$ = 203 (ϵ = 4600); 232 (ϵ = 5200).

Ուսումնասիրված է առաջնային և երկրորդային ալիլպրոպարգիլային հալոգենիդների փոխազդեցությունը ամինների (պիպերիդին, դիէթիլ-, դիմեթիլամին) հետ: Ցույց է տրված, որ շնորհիվ նորմալ տեղակալման առաջանում են ալիլացետիլենային ամիններ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXIV. REACTIONS OF ALLYLACETYLENIC HALIDES WITH SECONDARY AMINES

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

The interaction between primary and secondary allylpropargylic halides and amines (piperidine, diethyl and dimethylamines) has been studied.

As a result of normal substitution reactions allylacetylenic amines have been formed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Մ. Օ. Բադանյան, Փ. Տ. Կինոյան, Դ. Ր. Մխիտարյան, Ա. Ս. Խրիմյան, Արմ. քիմ. ժ., 31, 878 (1978).
2. Դ. Ր. Մխիտարյան, Փ. Տ. Կինոյան, Ա. Ս. Խրիմյան, Մ. Օ. Բադանյան, Արմ. քիմ. ժ., 32, 113 (1979).
3. Տ. Ա. Վարտանյան, Մ. Օ. Բադանյան, Angew. Chem., 75, 103 (1963).
4. Տ. Ա. Վարտանյան, Մ. Օ. Բադանյան, Ա. Վ. Մուսեղյան, Изв. АН Арм.ССР, ХН, 16, 547 (1963); 17, 505 (1964).
5. Տ. Ա. Վարտանյան, Մ. Ր. Բարխուդարյան, Մ. Օ. Բադանյան, ЖОрХ, 3, 1967 (1968).
6. Մ. Օ. Բադանյան, Մ. Դ. Восканյան, Դ. Դ. Худоян, Արմ. քիմ. ժ., 23, 804 (1970).
7. Մ. Օ. Բադանյան, Տ. Ա. Վարտանյան, Մ. Ր. Բարխուդարյան, Ա. Ա. Դեգորկյան, Արմ. քիմ. ժ., 24, 232 (1971).
8. F. Straus, L. Kollek, W. Heyn, Replacement of positive hydrogen by halogen, Ber., 63B, 1868 (1930); C. A., 25, 71 (1931).

УДК 546.18+547.315.2

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ЭФИРОВ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ С СОПРЯЖЕННОЙ ДИЕНОВОЙ ГРУППИРОВКОЙ

Р. К. ЛУЛУКЯՆ, М. Ж. ОВАКИМЯՆ и М. Г. ИНДЖИКՅԱՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 IX 1980

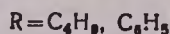
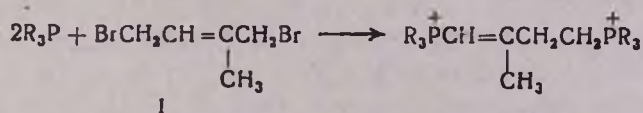
Осуществлен синтез моно- и дифосфониевых солей, а также диэтилового эфира фосфоновой кислоты на основе 1,4-дибром-2-метил-2-бутена. Дегидробромированием последнего получен 0,0-диэтил-3-метил-1,3-бутадиенилфосфонат, а взаимодействием третичных фосфинов с β-алленовыми галогенидами—четвертичные фосфониевые соли с сопряженной диеновой группировкой.

Библ. ссылок 5.

В предыдущем сообщении был описан синтез моно- и дифосфониевых солей, а также диэтилового эфира соответствующей фосфоновой кислоты из дибромидов хлоропрена—1,4-дибром-2-хлор-2-бутена [1].

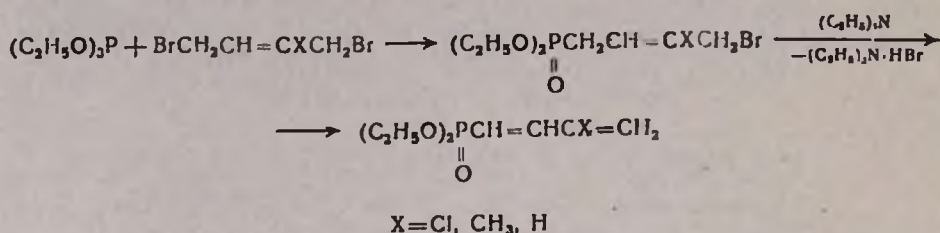
В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено поведение третичных фосфинов и триэтилфосфита по отношению к 1,4-дибром-2-метил-2-бутену (I).

Исследования показали, что и в этом случае взаимодействие дибромидов с двойным молярным количеством трифенил- и трибутилфосфинов в спиртовом растворе приводит к образованию дифосфониевых солей с той лишь разницей, что в этих соединениях двойная связь находится не в β,γ-, а в α,β-положении по отношению к фосфору. Полученные данные свидетельствуют о прототропной изомеризации.

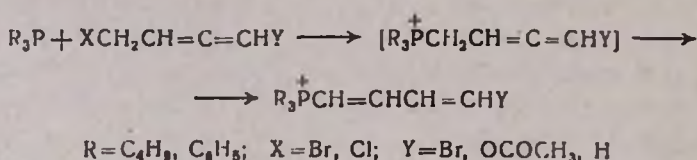


Интересно, что реакция того же дибромидов с эквимолярным количеством трибутилфосфина в сухом эфире привела к β,γ-непредельной соли с δ-атомом брома.

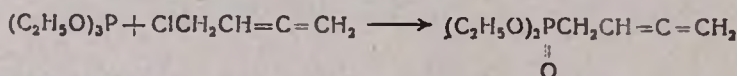
Реакции 1,4-дибром-2-бутена и 1,4-дибром-2-метил-2-бутена с триэтилфосфитом привели к образованию эфиров соответствующих фосфоновых кислот. Полученные фосфонаты с аллильным атомом брома оказались удобными реагентами для получения 1,3-диенфосфонатов, могущих представить интерес для получения огнестойких полимеров и антипиреновых добавок. Переход к ним был осуществлен дегидробромированием под действием триэтиламина в хлороформе при 0°.



Чрезвычайная склонность фосфониевых солей к прототропной изомеризации [2] позволила нам осуществить синтез ряда соединений с сопряженной диеновой группировкой исходя из алленовых галогенидов. Так, взаимодействием трифенил- и трибутилфосфинов с 1,4-дибром- и 4-бром-1-ацетокси-1,2-бутадиенами были получены соответственно бромистые соли 4-бром- и 4-ацетоксн-1,3-бутадиенилфосфония, с 1-хлор-2,3-бутадиеном—хлористые соли 1,3-бутадиенилфосфония [3]. Реакция протекает по схеме



Показано, что в отличие от фосфинов триэтилфосфит реагирует с 1-хлор-2,3-бутадиеном в основном без последующей прототропной изомеризации с образованием соответствующего алленового фосфоната с небольшой примесью сопряженного диенового изомера. Попытки перевести эту смесь в соединение с сопряженной диеновой группировкой не увенчались успехом.



Экспериментальная часть

1. *Взаимодействие трифенилфосфина с 1,4-дибром-2-метил-2-бутеном (I) в метаноле.* К 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина, растворенного в 20 мл метанола, прикапывали 1,1 г (0,005 моля) I. На следующий день метанол удаляли в вакууме водоструйного насоса, остаток тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получили 3,0 г (81%)

бромистого 1,4-ди(трифенилфосфоний)-2-метил-1-бутена с т. пл. 119—120°. Найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 21,41. $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{P}_3\text{Br}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 21,27. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 (бенз. кольцо), 1625 ($\text{C}=\text{C}$ св. в α -полож. к фосфору). ТСХ, силуфол, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=2:1:1$, R_f 0,47.

2. *Взаимодействие трибутилфосфина с I в метаноле.* К 4,4 г (0,022 моля) трибутилфосфина, растворенного в 20 мл метанола, в токе азота прикапывали 2,5 г (0,011 моля) I. На следующий день метанол удаляли в вакууме водоструйного насоса, остаток тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получено 6,8 г (98,6%) бромистого 1,4-ди(трибутилфосфоний)-2-метил-1-бутена. Найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 25,30. $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{P}_3\text{Br}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 25,31. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1615 ($\text{C}=\text{C}$ св. в α -полож. к фосфору). ТСХ, силуфол, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=2:1:1$, R_f 0,66.

3. *Взаимодействие трибутилфосфина с I.* К 7,1 г (0,035 моля) трибутилфосфина, растворенного в 30 мл абс. эфира, прикапывали в токе азота 8,0 г (0,035 моля) I. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получено 13,1 г (86,7%) бромистого трибутил(3-метил-4-бром-2-бутен)илфосфония. Найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 19,04. $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{PBr}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 18,60. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{C}$ св. в β,γ -полож. к фосфору).

4. *Взаимодействие триэтилфосфита с I.* Смесь 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита и 11,4 г (0,05 моля) I в 15 мл ацетонитрила кипятили при 70° 25 ч. После удаления ацетонитрила остаток перегоняли в вакууме. Перегонкой получено 8,8 г (61,7%) 0,0-диэтил-3-метил-4-бром-2-бутенилфосфоната с т. кип. 122—124°/1—2 мм, n_D^{20} 1,4901, d_4^{20} 1,1021. Найдено %: C 38,82; H 7,01; P 10,86. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{PO}_3\text{Br}$. Вычислено %: C 37,89; H 6,31; P 10,87. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{C}$), 1260 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$).

5. *Взаимодействие триэтилфосфита с 1,4-дибром-2-бутеном.* Смесь 5,0 г (0,03 моля) триэтилфосфита и 6,4 г (0,03 моля) 1,4-дибром-2-бутена в 5 мл ацетонитрила нагревали при 70° 20 ч. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,0 г (36,9%) 0,0-диэтил-4-бром-2-бутенилфосфоната с т. кип. 130—132°/2 мм, n_D^{20} 1,4901, d_4^{20} 1,3528. Найдено %: C 34,91; H 6,39; P 10,81. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{PO}_3\text{Br}$. Вычислено %: C 35,42; H 5,90; P 11,44. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1255 ($\text{P}=\text{O}$), 1662 ($\text{C}=\text{C}$).

6. *0,0-Диэтил-1,3-бутадиенилфосфонат.* а) К 4,1 г (0,015 моля) 0,0-диэтил-4-бром-2-бутенилфосфоната прикапывали 3 г (0,03 моля) триэтиламина в 15 мл абс. этанола. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат перегоняли. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме в присутствии небольшого количества гидроксона. Получено 1,7 г (60,7%), 0,0-диэтил-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. 86—87°/2 мм, n_D^{20} 1,4728, d_4^{20} 1,0465 [4]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1260 ($\text{P}=\text{O}$), 1580, 1612 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.), 920, 955 (незам. вин. гр.).

б). Смесь 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита и 10,7 г (0,05 моля) 1,4-дибром-2-бутена в 10 мл ацетонитрила нагревали при 70° 20 ч. После

охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляли 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина и смесь оставляли на несколько часов. Выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат перегоняли. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме в присутствии небольшого количества гидрохинона. Получено 3,5 г (36,8%) 0,0-диэтил-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. $85-87^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4728, d_4^{20} 1,0465. Найдено %: С 50,27; Н 7,82; Р 16,96.

7. 0,0-Диэтил-3-метил-1,3-бутадиенилфосфонат. а). Опыт проводился аналогично 6а. Из 6,8 г (0,024 моля) 0,0-диэтил-3-метил-4-бром-2-бутенилфосфоната и 4,8 г (0,048 моля) триэтиламина в 25 мл этанола получено 2,2 г (46%) 0,0-диэтил-3-метил-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. $85-86^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4768, d_4^{20} 1,0415 [5]. Найдено %: С 52,84; Н 8,33; Р 15,11. $C_8H_{11}PO_3$. Вычислено %: С 52,94; Н 8,33; Р 15,19. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1260 ($P=O$), 1578, 1617 ($C=C$ св. сопряж.), 930, 965 (незам. вин. гр.).

б) Опыт проводился аналогично 6б. Из 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита, 11,4 г (0,05 моля) 1,4-дибром-2-метил-2-бутена и 7,2 г (0,07 моля) триэтиламина в 20 мл ацетонитрила получено 3,2 г (31%) 0,0-диэтил-3-метил-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. $94-95^{\circ}/2$ мм.

8. 0,0-Диэтил-3-хлор-1,3-бутадиенилфосфонат. а) Опыт проводился аналогично 6а. Из 6,1 г (0,02 моля) 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната, 4,0 г (0,04 моля) триэтиламина в 30 мл этанола получено 2,1 г (46,8%) 0,0-диэтил-3-хлор-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. $85-86^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 1,1204. Найдено %: С 42,53; Н 6,59; Р 13,59. $C_8H_{14}PO_3Cl$. Вычислено %: С 42,76; Н 6,23; Р 13,80. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1260 ($P=O$), 1576, 1619 ($C=C$ св. сопряж.), 930, 970 (незам. вин. гр.).

б). Опыт проводился аналогично 6б. Из 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита, 12,4 г (0,05 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена в 30 мл ацетонитрила и 7,1 г (0,07 моля) триэтиламина получено 3,5 г (31,2%) 0,0-диэтил-3-хлор-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. $85-87^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 1,1204. Найдено %: С 43,45; Н 6,60; Р 13,55. $C_8H_{14}PO_3Cl$. Вычислено %: С 42,76; Н 6,23; Р 13,80. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1260 ($P=O$), 1578, 1620 ($C=C$ св. сопряж.), 930, 970 (незам. вин. гр.).

9. Взаимодействие триэтилфосфита с 1-хлор-2,3-бутадиеном. Смесь 3,3 г (0,02 моля) триэтилфосфита и 1,8 г (0,02 моля) 1-хлор-2,3-бутадиена в 5 мл ацетонитрила нагревали при 70° 70 ч, затем перегоняли. После удаления растворителя перегонкой остатка в вакууме получено 1,3 г (34,2%) смеси 0,0-диэтил-2,3-бутадиенилфосфоната и 0,0-диэтил-1,3-бутадиенилфосфоната, перегнавшейся при $75-78^{\circ}/1$ мм. Найдено %: С 50,38; Н 7,60; Р 16,03. $C_8H_{15}PO_3$. Вычислено %: С 50,52; Н 7,89; Р 16,31. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1260 ($P=O$), 1965 (аллен), 1585, 1605 ($C=C$ св. сопр., очень слабо).

10. Хлористый трифенил-1,3-бутадиенилфосфоний. Смесь 7,9 г (0,03 моля) трифенилфосфина, растворенного в 25 мл сухого бензола, и

2,7 г (0,03 моля) 1-хлорбутадиена-2,3 нагревали при 80° 70 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получено 7,7 г (73,2%) хлористого трифенилбутадиен-1,3-илфосфония. Найдено %: P 7,92; $\overline{\text{Cl}}$ 10,03. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{PCl}$. Вычислено %: P 8,84; $\overline{\text{Cl}}$ 10,12. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1625 (бенз. кольцо и $\text{C}=\text{C}$ сопр.). При попытке определения температуры плавления выше 81° разлагается.

11. *Хлористый трибутил-1,3-бутадиенилфосфоний*. Смесь 3,6 г (0,018 моля) трибутилфосфина в 10 мл сухого бензола и 1,6 г (0,018 моля) 1-хлорбутадиена-2,3 нагревали в непрерывном токе азота при 80° 35 ч. Бензол отгоняли, остаток промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получено 5,1 г (98%) хлористого трибутилбутадиен-1,3-илфосфония. Найдено %: P 10,50; $\overline{\text{Cl}}$ 12,20. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{PCl}$. Вычислено %: P 10,67; $\overline{\text{Cl}}$ 12,23. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610—1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). Температуру плавления определить не удалось из-за гигроскопичности.

12. *Взаимодействие трифенилфосфина с 1,4-дибром-1,2-бутадиеном*. К 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина, растворенного в 15 мл абс. эфира, прикапывали 2,1 г (0,01 моля) 1,4-дибром-1,2-бутадиена. На следующий день образовавшийся осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, переосаждали эфиром из хлороформа и сушили в вакууме. Получено 4,4 г (93%) бромистого трифенил(4-бром-1,3-бутадиенил)фосфония. Найдено %: P 6,59; $\overline{\text{Br}}$ 16,28. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{PBr}_2$. Вычислено %: P 6,54; $\overline{\text{Br}}$ 16,87. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1620 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж. и бенз. кольцо). Температуру плавления определить не удалось из-за гигроскопичности.

13. *Взаимодействие трибутилфосфина с 1,4-дибром-1,2-бутадиеном*. К 8,1 г (0,04 моля) трибутилфосфина, растворенного в 25 мл абс. эфира, в токе азота прикапывали 8,5 г (0,04 моля) 1,4-дибром-1,2-бутадиена. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, переосаждали эфиром из хлороформа и сушили в вакууме. Получено 15,8 г (94,8%) бромистого трибутил(4-бром-1,3-бутадиенил)фосфония. Найдено %: P 7,58; $\overline{\text{Br}}$ 19,01. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{PBr}_2$. Вычислено %: P 7,49; $\overline{\text{Br}}$ 19,32. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1575, 1620 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). Температуру плавления определить не удалось из-за вязкости.

14. *Взаимодействие трифенилфосфина с 4-бром-1-ацетокси-1,2-бутадиеном*. Опыт проводился аналогично 12. Из 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина в 20 мл абс. эфира и 1,9 г (0,01 моля) 4-бром-1-ацетокси-1,2-бутадиена получено 4,3 г (95,5%) бромистого трифенил(4-ацетокси-1,3-бутадиенил)фосфония. Найдено %: P 6,35; $\overline{\text{Br}}$ 17,12. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{PO}_2\text{Br}$. Вычислено %: P 6,88; $\overline{\text{Br}}$ 17,66. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1620 (бенз. кольцо, $\text{C}=\text{C}$ сопряж.). Температуру плавления определить не удалось из-за гигроскопичности.

15. *Взаимодействие трибутилфосфина с 4-бром-1-ацетокси-1,2-бутадиеном*. Опыт проводился аналогично 13. Из 2,3 г (0,011 моля) трибутилфосфина в 20 мл абс. эфира и 2,1 г (0,011 моля) 4-бром-1-ацетокси-1,2-бутадиена получено 4,3 г (97,7%) бромистого трибутил(4-ацетокси-1,3-бу-

тадиенил)фосфония. Найдено %: P 7,27; Br 20,03. $C_{18}H_{34}PO_2Br$. Вычислено %: P 7, 88; Br 20,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1576, 1622 ($C=C$ сопряж.). Температуру плавления определить не удалось из-за вязкости.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՏՐԻԷԹԻԼՖՈՍՖԻՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻԶՈՊՐԵՆԻ ԵՎ ԲԼՈՐՈՊՐԵՆԻ 1,4-ԴԻԲՐՈՄԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Մ. Ժ. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Զ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

1,4-Դիբրոմ-2-մեթիլ-2-բուտենի բաղալի վրա սինթեզվել են մոնո- և դի-ֆոսֆոնիումային աղեր, ինչպես նաև դիէթիլֆոսֆոնատ, վերջինիս դեհիդրո-բրոմացումից ստացվել է դիէթիլ-3-մեթիլ-1,3-բուտադիենիլֆոսֆոնատ, իսկ երրորդային ֆոսֆինների և ալենային հալոգենիդների փոխազդեցությունից՝ դուգորդված դիենային խումբ պարունակող շորորդային ֆոսֆոնիումային աղեր:

THE INTERACTION OF TERTIARY PHOSPHINES AND TRIETHYLPHOSPHITE WITH 1,4-DIBROMIDES OF ISOPRENE AND CHLOROPRENE

R. K. LULUKIAN, M. Zh. OVAKIMIAN and M. G. INJIKIAN

The synthesis of mono- and diphosphonium salts, as well as of diethyl phosphonate has been realized on the basis of 1,4-dibromo-2-methyl(chloro)-2-butenes.

Further diethyl phosphonate was dehydrobrominated into diethyl 3-methyl-1,3-butadiene-phosphonate. It has been shown that tertiary phosphines form phosphonium salts with conjugated dienic groups with β -allenyl halides.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакимян, Г. А. Паносян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 474 (1981).
2. М. Ж. Овакимян, Р. К. Лулукян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 320 (1977).
3. М. Ж. Овакимян, Р. К. Лулукян, М. Г. Инджикян, Авт. свид. № 763353 (1980), Бюлл. изобр. № 23 (1980).
4. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 923.
5. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 927.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ β-АРОИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ С ТИОМОЧЕВИНОЙ

1. СИНТЕЗ 5-АРОИЛМЕТИЛ-2-ИМИНОТИАЗОЛИДИНОВ-4

С. Г. АГБАЛЯН, Р. Дж. ХАЧИҚЯՆ и С. М. АТАШЯՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

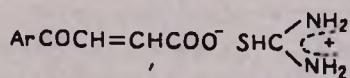
Поступило 20 X 1980

Осуществлена конденсация β-ароилакриловых кислот с тиомочевинной в отсутствие катализатора. Образование 5-ароилметил-2-иминотиазолидинонов-4 доказано сопоставлением их ПМР и масс-спектров со спектрами заведомо известных соединений.

Табл. 3, библи. ссылкой 8.

Ранее была осуществлена конденсация ряда β-ароилакриловых кислот с тиомочевинной кипячением в спирте в присутствии уксусной кислоты [1] с образованием 5-ароилметил-2-иминотиазолидинонов-4. Поскольку β-ароилакриловые кислоты являются сильными органическими кислотами (рН 1—2), применение уксусной кислоты казалось малообоснованным. Исходя из этого мы осуществили взаимодействие β-ароилакриловых кислот с тиомочевинной в отсутствие катализатора.

Необходимо отметить, что при попытке получения аддуктов (I, Ia) при комнатной температуре нам удалось выделить лишь соли этих кислот с тиомочевинной.

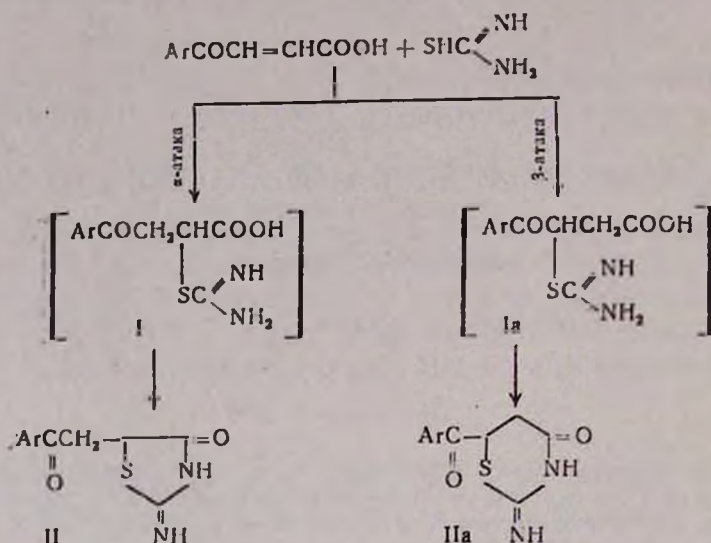


Образование их было подтверждено данными ИК и УФ спектроскопии. В УФ спектрах сохраняется полоса поглощения, характерная для тиомочевинны с λ_{max} 242,5 нм. В ИК спектрах исчезает полоса поглощения кислого карбонила, наблюдается солевой эффект.

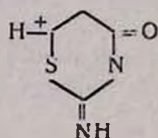
Далее была осуществлена реакция β-ароилакриловых кислот с тиомочевинной в кипящем спирте, однако и в этом случае аддукты не были выделены. В соответствии с данными элементного и масс-спектрального анализа, ИК и УФ спектров, образовались циклические основания.

Исходя из литературных [2, 3] и наших данных [4] о преимущественном направлении нуклеофильной атаки по α-углеродному атому этиленовой связи β-ароилакриловых кислот, в которых этиленовая связь

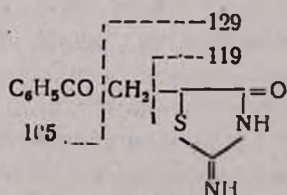
находится под конкурирующим влиянием двух различных акцепторных групп, содержащих С=О группу, можно было ожидать образования тиазолидинонов II.



Поскольку строение II в [1, 2] не было подтверждено данными ПМР и масс-спектропии, были сняты ПМР и масс-спектры полученных оснований. Согласно масс-спектрам, предпочтение нужно было бы отдать соединениям IIa, поскольку в спектрах отсутствуют осколочные ионы ArCOCH_2 . Наряду с молекулярным ионом имеются лишь осколочные ионы ArCO^+ и шестичленные гетероциклические катионы.



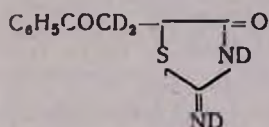
Однако при рассмотрении масс-спектра соединения II ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$) с заведомо установленной структурой (полученного взаимодействием β -бензоил- α -хлорпропионовой кислоты с тиомочевинной) также не был обнаружен осколочный ион с m/e 119 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2$). В спектре наблюдались лишь пики с m/e 105 и 129.



Эти данные согласуются с литературными сведениями о том, что молекулярные ионы пятичленных гетероциклических соединений, содер-

жащие алкильные группы, перегруппировываются в более стабильные шестичленные гетероциклические катионы [5].

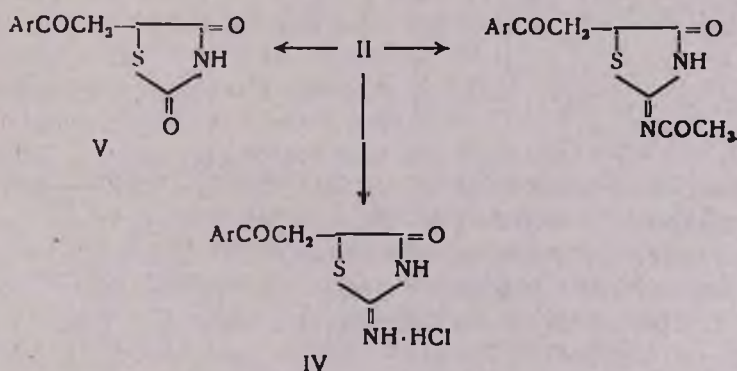
Масс-спектры и температуры плавления дейтерированных II ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) и II, полученного встречным синтезом, оказались совершенно одинаковыми. В масс-спектрах наряду с молекулярным ионом с m/e 235—238 наблюдались ионы с m/e 105 и 130—133, что соответствует образованию тетрадейтеропродукта (из IIa мог образоваться лишь тридейтеропродукт).



Исследование спектров ПМР синтезированного нами II ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$) и полученного встречным синтезом также подтвердило полную идентичность этих соединений.

При взаимодействии II с соляной кислотой были получены гидрохлориды IV, а с уксусным ангидридом—N-ацильные производные, образование которых было доказано элементарным анализом. В УФ спектре появляется полоса поглощения при 240—243 нм, отсутствующая у исходных иминов II.

В то же время вследствие неустойчивости по отношению к водным щелочам окисление II в 5-арилметилтиазолидиндионы-2,4 (V) оказалось возможным осуществить при действии перекиси водорода и щелочи в кипящем метаноле. Те же соединения были получены при длительном кипячении с 48% бромистоводородной кислотой, а также при кипячении с водой в присутствии исходной β -ароилакриловой кислоты.



Сера определялась титриметрически по модифицированному методу [6], с использованием смеси KMnO_4 с кварцевой пылью, азот—по модифицированному методу Дюма-Прегля. Деструкцию труднорастворимых гетероциклических соединений проводили в медной трубке в присутствии KMnO_4 [7].

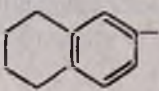
Экспериментальная часть

УФ спектры сняты на спектрофотометре СФ-4А, масс-спектры—на МХ-1303 (160°, ионизирующее напряжение 50 В, ток эмиссии 1,5 мА, прямой ввод образца в область ионизации), ИК спектры—на приборе UR-20, спектры ПМР—на приборе «Varian-60».

2-Имино-5-ароилметилтиазолидиноны-4. Смесь 0,01 моля β-ароил-акриловой кислоты и 0,76 г (0,01 моля) тиомочевины в 10 мл спирта кипятят на водяной бане 6 ч. На следующий день отфильтровывают образовавшийся осадок и промывают спиртом. Для очистки кипятят в спирте (табл. 1). ИК спектр, см^{-1} : 1670, 1705 сл. ($\text{C}=\text{O}$), 1605 ($\text{C}=\text{C}$). 3205—3200 (NH). УФ спектр, λ_{max} (CH_3OH), нм : 217—220, 258—275. Спектр ПМР, (ДМСО), внешний стандарт—ГМДС, δ , м. д.: протоны этиленовой связи исходной кислоты при 6,68—6,81 отсутствуют, 4,25 д д (CH_2), 5,00 д л (CH), 7,7—8,5 м (аром. прот.).

Таблица 1

2-Имино-5-ароилметилтиазолидиноны-4 (II)

Аг	Выход, %	Т. пл., °С (спирт)	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
C_8H_5^*	95	222—223	56,9	4,0	12,4	56,4	4,3	12,0
$\text{п-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4^{**}$	89	248	58,1	4,8	11,5	58,0	4,9	11,3
$\text{п-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4^{***}$	81	225	51,9	4,3	10,5	51,4	4,3	10,0
 ****	96	232	62,0	5,3	9,4	62,5	5,6	9,7
$\text{п-BrC}_6\text{H}_4$	75	250	42,4	3,0	8,8	42,2	2,9	8,9
$\text{п-ClC}_6\text{H}_4$	50	240	49,4	3,6	10,2	49,3	3,2	10,4

* По [8] т. пл. 222°; ** по [1] т. пл. 254°; *** по [1] т. пл. 224° ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$); **** по [1] т. пл. 226°.

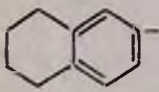
Гидрохлориды 2-имино 5-ароилметилтиазолидинонов-4. К 0,005 моля 2-имино-5-ароилметилтиазолидинона-4 добавляют 5 мл 20% соляной кислоты, выдерживают при комнатной температуре 5 дней. Образовавшиеся гидрохлориды отфильтровывают, промывают горячим спиртом (табл. 2). ИК спектр, см^{-1} : 1730 сл., 1675—1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1640 ($\text{C}=\text{N}$), 1600 ($\text{C}=\text{C}$), 3200—3280 (NH). УФ спектр, λ_{max} (CH_3OH), нм : 205, 220, 245—255.

5-(п-Толуил)метилтиазолидиндион-2,4. а) В 100 мл метанола растворяют 1,4 г (0,0056 моля) 2-имино-5-(п-толуил)метилтиазолидинона-4, добавляют 2 г (0,05 моля) едкого натра, нагревают до кипения, затем прикапывают 3 г 30% перекиси водорода, кипятят еще 1 ч. Реакционную смесь сливают на 100 мл воды, фильтруют. Из фильтрата испаряют метанол. Холодный раствор подкисляют разбавленной соляной кислотой.

Осадок отфильтровывают, промывают водой, высушивают. Для удаления загрязнений кипятят с бензолом. Выход 0,8 (57%), т. пл. 172° (с разл.). Найдено %: С 58,80; Н 4,45; N 5,82; S 12,07. $C_{11}H_{11}NO_3S$. Вычислено %: С 57,83; Н 4,44; N 5,60; S 12,50. ИК спектр, cm^{-1} : 1660, 1720 сл, 1710 (C=O), 3200 (NH). Масс-спектр: M^+ 248, m/e 119, 129.

Таблица 2

Гидрохлориды 2-имино-5-аронилметилтиазолидиндионов-4 (IV)

Аг	Выход, %	Т. пл., °C (спирт)	Найдено, %				Вычислено, %			
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
C_6H_5	66	238—241	50,0	4,0	9,4	—	48,8	4,1	10,3	12,7
$n\text{-CH}_3C_6H_4$	51	243—244	51,2	4,6	9,9	11,8	50,6	4,6	10,0	12,4
$n\text{-CH}_3OC_6H_4$	58	235—236	48,3	4,6	9,9	—	48,0	4,3	9,3	11,6
	48	237	55,4	5,7	8,6	11,1	55,4	5,3	8,6	10,8
$n\text{-BrC}_6H_4$	60	268	38,2	2,9	8,3	10,7	37,8	2,9	8,0	10,1

б) К 1,5 г (0,006 моля) 2-имино-5-(*n*-толуил)метилтиазолидиндиона-4 добавляют 20 мл 48% НВг. Реакционную смесь кипятят 24 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают несколько раз водой. Затем кристаллический осадок растворяют в 5% растворе NaOH, отфильтровывают от нерастворившихся примесей. Фильтрат подкисляют разбавленной соляной кислотой, образовавшийся осадок отфильтровывают, несколько раз промывают водой. Выход 5-(*n*-толуил)метилтиазолидиндиона-2,4 0,5 г (35), т. пл. 170—171°. Найдено %: N 5,47. $C_{12}H_{11}NO_3S$. Вычислено %: N 5,60. УФ спектр, λ_{max} (CH₃OH), n_m : 208, 256. ИК спектр, cm^{-1} : 1605 (C=C), 3180 (NH).

5-Бензоилметилтиазолидиндион-2,4. К 0,26 г (0,00125 моля) 2-имино-5-бензоилметилтиазолидиндиона-4 добавляют 0,25 мл воды, 2,5 мл толуола и 0,025 г бензоилакриловой кислоты. Реакционную смесь кипятят 1 ч. Холодную смесь сливают в выпарительную чашку, толуол и воду выпаривают на водяной бане. Остаток обрабатывают разбавленным раствором едкого кали, отфильтровывают от непрореагировавшего тиазолидиндиона, осаждают разбавленной уксусной кислотой. Осевший желтый осадок промывают водой, высушивают. Выход 5-бензоилметилтиазолидиндиона-2,4 0,04 г (14%), т. пл. 171—172°. Найдено %: N 5,70. $C_{11}H_9NO_3S$. Вычислено %: 5,95. УФ спектр, λ_{max} (CH₃OH), n_m : 205, 249, ИК спектр, cm^{-1} : 1675, 1705 (C=O), 1580 (C=C).

Дегтерирование 2-имино-5-бензоилметилтиазолидиндиона-4. 0,57 г (0,0025 моля) 2-имино-5-бензоилметилтиазолидиндиона-4, 1 мл D₂O, 0,075 г K₂CO₃ и 10 мл сухого диоксана кипятят 3 ч. На следующий день добавляют еще 0,5 мл D₂O, 0,075 г K₂CO₃ и кипятят еще 2 ч. Диоксан

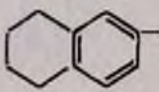
испаряют, остаток промывают холодной водой. Полученный продукт обрабатывают диоксаном, высушивают, получают 0,4 г (67%) тетрадейтеро-2-имино-5-бензоилметилтиазолидинона-4 с т. пл. 212—213°. Масс-спектр: M^+ 235—238, m/e 105, 130—133. Спектр ПМР (CD_3OD), внешний стандарт ГМДС, δ , м.д. протоны этиленовой связи исходной кислоты отсутствуют (4,3 м (CH), 7—8 м (аром. прот.)).

Дейтерирование гидрохлорида 2-имино-5-бензоилметилтиазолидинона-4. Аналогично предыдущему опыту из 0,57 г (0,0005 моля) гидрохлорида 2-имино-5-бензоилметилтиазолидинона-4 получают 0,4 г тетрадейтеро-2-имино-5-бензоилметилтиазолидинона-4 с т. пл. 212°. Масс-спектр: M^+ 235—238, m/e 105, 130—133.

2-Ацилимино-5-ароилметилтиазолидинон-4. К 0,01 моля 2-имино-5-ароилметилтиазолидинона-4 добавляют 5 мл уксусного ангидрида, через 3 дня отфильтровывают образовавшийся осадок, промывают его водой, высушивают (табл. 3).

Таблица 3

2-Ацилимино-5-ароилметилтиазолидиноны-4

Ar	Выход, %	Т. пл., °C (растворитель)	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
C_6H_5	75	214—215 (спирт)	56,3	4,8	10,5	56,3	4,8	10,1
$n-CH_3C_6H_4$	83	247—248 (вода)	57,5	4,9	9,3	57,9	4,8	9,6
$n-CH_3OC_6H_4$	98	234—235 (спирт)	53,5	4,7	9,2	54,9	4,6	9,1
	89	232—233 (спирт)	61,7	6,0	8,5	61,8	5,5	8,5

ԹԻՈՄԻՉԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ β -ԱՐՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

1. 5-ԱՐՈՒԼՄԵԹԻԼԹԻԱԶՈԼԻՆՈՆ-4 ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Գ. ԱՂԲԱԼՅԱՆ, Ռ. Զ. ԿԱԶԻԿՅԱՆ Է Ս. Մ. ԱԲԱՇՅԱՆ

Կատալիզատորի բացակայությամբ իրականացվել է թիոմիզանյութի հետ β -արոիլակրիլաթթուների ռեակցիան: 5-Արոիլմեթիլ-2-իմինոթիազոլիդինոն-4 նյութերի առաջացումը ապացուցվել է համեմատելով նրանց ՊՄՌ եվ մասս-սպեկտրների նախօրոք հայտնի միացությունների սպեկտրների հետ:

INVESTIGATION OF THE REACTION BETWEEN β -AROYLACRYLIC ACIDS AND TIOUREA

I. SYNTHESIS OF 5-AROYLMETHYL-2-IMINO-4-THIAZOLIDINONES

S. G. AGBALIAN, R. J. KHACHIKIAN and S. M. ATASHIAN

The condensation of β -aroylacrylic acids with thiourea has been realized in the absence of catalysts. The formation of 5-aroylmethyl-2-imino-4-thiazolidinones has been confirmed by comparing their NMR and mass spectra with those of previously known compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Sammour, M. I. B. Sellm, E. A. Sollman, Egypt. J. Chem., 15, 311 (1972—1973). [РЖХ, 21Ж185 (1974)].
2. E. A. Sollman, Rev. Roum. Chem., 23, 1597 (1978).
3. М. И. Рыбинская, А. Н. Несмеянов, Л. В. Рыбин, Усп. хим., 36, 1809 (1967).
4. Н. П. Чуркина, Н. П. Гамбарян, Д. А. Бочвар, С. Г. Агбалян, Арм. хим. ж., 30, 370 (1977).
5. П. Б. Терентьев, Масс-спектрокопия в органической химии, Изд. «Высшая школа», М., 1979, стр. 124.
6. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, ЖАХ, 30, 817 (1975).
7. А. А. Абрамян, А. Х. Ханзадян, Арм. хим. ж., 31, 739 (1978).
8. J. Bougault, P. Chabrier, Compt. rend., 224, 656 (1947).

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ГАЛОГЕНАЛКОКСИ-*симм*-ТРИАЗИНОВ

IX. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ 2-ДИАЛКИЛАМИНО-4- -(2-ХЛОРЭТОКСИ)-6-ЦИАНАМИНО-*симм*-ТРИАЗИНОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, В. А. ПИВАЗЯН, К. А. ЭЛИАЗЯН,
 С. М. СААКЯН и Р. Г. МИРЗОЯН

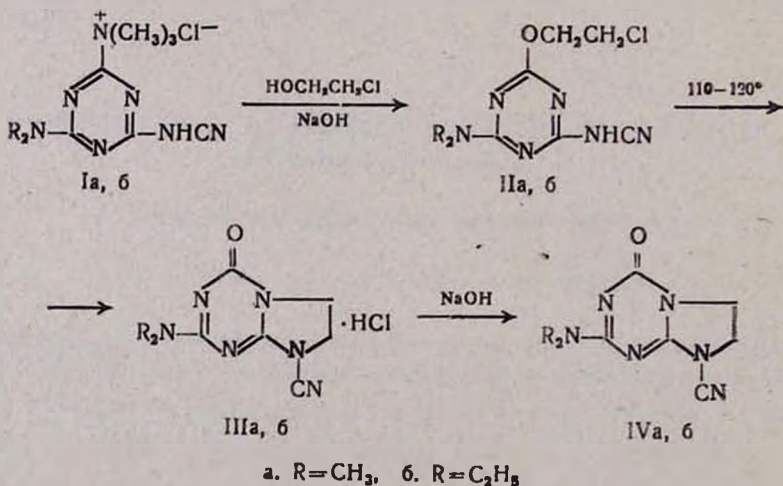
Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 3 X 1980

Синтезированы 2-диалкиламино-4-(2-хлорэтокс)-6-цианаминно-*симм*-триазины, которые при 110—120° подвергаются перегруппировке-циклизации с образованием 2-диалкиламино-4-оксо-8-циан-6,7-дигидримидазо[1,2-в]-*симм*-триазинов.

Табл. 1, библи. ссылок 6.

В продолжение исследований по термическому разложению 2-хлорэтоксипроизводных *симм*-триазинового ряда [1—5] мы изучили реакции перегруппировки-циклизации 2-диалкиламино-4-(2-хлорэтокс)-6-цианаминно-*симм*-триазинов (IIa, б), полученных из соответствующих четвертичных аммониевых солей (Ia, б) и этиленхлоргидрина в среде хлороформа с применением сухого едкого натра.

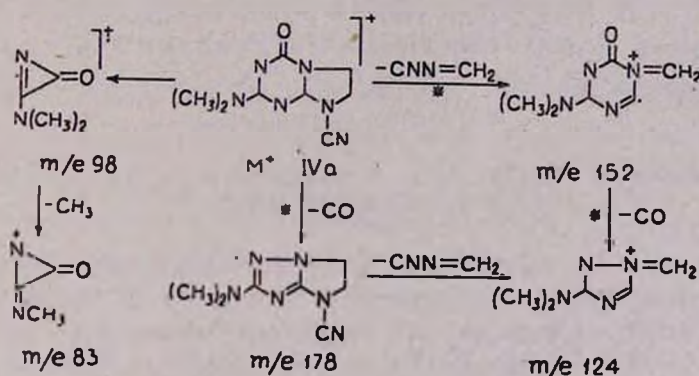


Соединения IIa, б при непродолжительном нагревании при 110—120° перегруппировываются в гидрохлориды 2-диалкиламино-4-оксо-8-циан-6,7-дигидроимидазо[1,2-а]-симм-триазинов (IIa, б).

Строение соединений IVa, б как производных имидазо-симм-триазинов подтверждено данными элементного анализа, ИК, ПМР и масс-спектрометрии.

ИК спектр соединений IIa, б, см^{-1} : 2240, 2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1550—1610 ($\text{C}=\text{N}$ сопр.), 3200, 3240 (NH). В спектрах же соединений IVa, б исчезает полоса поглощения для группы NH и появляется полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ при 1690 см^{-1} .

В масс-спектрах соединений IIa, б пики молекулярных ионов имеют незначительную интенсивность (6%). Максимальными являются пики псевдомолекулярных ионов $(\text{M}-\text{HCl})^+$ с массами 206 и 234 m/e , соответственно, имеющие структуру N-имидазо-симм-триазинов IIa, б, т. к. их дальнейшая фрагментация полностью совпадает с направлениями диссоциативной ионизации соединений IVa, б. Остальные пути распада M^+ -ионов полностью совпадают с ранее изученными 2-хлорэтоксипроизводными симм-триазинов [2]. В масс-спектре соединения IVa пик молекулярного иона обладает максимальной интенсивностью, диссоциативная ионизация его протекает достаточно селективно и приводит к образованию небольшого числа осколочных ионов, ряд из которых обусловлен разрывом связей в имидазолиновом ядре.



В спектрах ПМР соединений IVa, б вместо двух триплетов группы $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (в спектрах соединений IIa, б) проявляется симметричный мультиплет с центром 3,87 м. д. (система AA'BB'), характерный для метиленовых протонов дигидроимидазолинового кольца.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на приборе «Varian T-60», внутренний эталон ТМС в растворе CDCl_3 . Масс-спектры получены на приборе MX-1303 с прямым вводом образца в область ионизации, энергия ионизирующих

электронов 50 эВ. Системы для ТСХ: бензол—гексан— CH_3COOH , 5:1:0,3 (IIa, б), ацетон—гексан—вода, 1:1:0,1 (IVa, б) на пластинках силуфол UV-254.

Хлориды 4-[2-диалкиламино-6-цианаминo]симм-триазинилтриметил-аммония (Ia, б) получены по ранее описанному способу [6]. Ia, выход 95%, т. разл. 165—167°. Найдено %: Cl 14,10; N 37,90. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClN}_7$. Вычислено %: Cl 13,78; N 38,05. Ib, выход 92%, т. разл. 132—133°. Найдено %: Cl 12,70; N 34,53. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{ClN}_7$. Вычислено %: Cl 12,43; N 34,32.

2-Диметиламино-4-(2-хлорэтокси)-6-цианаминo-симм-триазин (IIa). К смеси 2,6 г (0,01 моля) Ia, 3,2 г (0,04 моля) этиленхлоргидрина и 10 мл CHCl_3 при 0—5° и перемешивании медленно прибавляют по порциям 0,8 г (0,02 моля) сухого NaOH. Смесь выдерживают в этих условиях 1 ч, фильтруют, осадок на фильтре промывают эфиром, затем растворяют в воде и после подкисления отсасывают IIa с выходом 1,54 г (60%), т. разл. 150—152° (CHCl_3). Найдено %: Cl 15,07; N 34,75. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено %: Cl 14,63; N 34,63. R_f 0,42.

Аналогично получают IIб с выходом 71%, т. разл. 135—137° (CHCl_3). Найдено %: Cl 13,10; N 30,70. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено %: Cl 13,12; N 31,05. R_f 0,38.

Гидрохлорид 2-диметиламино-4-оксо-8-циан-6,7-дигидроимидазо[1,2-а]-симм-триазина (IIIa). Суспензию 2,4 г (0,01 моля) IIa в 10 мл толуола или октана нагревают при 110—120° 4 ч. Выпавший осадок IIIa промывают эфиром и фильтруют. Выход 2,1 г (87%), т. разл. 208—210°. Найдено %: Cl 14,27; N 34,53. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено %: Cl 14,63; N 34,63.

Аналогично получают соединение IIIб с выходом 90%, т. разл. 117—119°. Найдено %: Cl 13,34; N 30,86. $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено %: Cl 13,12; N 31,05.

Таблица

Масс-спектры соединений IIa, б и IVa, б

Соединение	m/e (относительная интенсивность, %)
IIa	244 (2), 242 (6), 207 (90), 206 (10), 192 (55), 191 (42), 178 (22), 164 (22), 152 (22), 151 (28), 124 (25), 123 (22), 98 (65), 93 (40)
IIб	272 (4), 270 (12), 255 (14), 235 (13), 234 (50), 216 (28), 205 (100), 191 (59), 138 (17), 94 (25)
IVa	207 (12), 206 (100), 205 (6), 191 (22), 180 (8), 178 (5), 177 (12), 152 (17), 124 (7), 98 (22), 97 (10), 83 (46), 71 (43), 70 (26), 69 (10)
IVб	234 (52), 219 (19), 206 (12), 205 (100), 191 (28), 180 (16), 152 (6), 137 (7), 123 (6), 98 (11), 97 (14), 95 (17), 85 (14), 83 (18)

2-Диметиламино-4-оксо-8-циан-6,7-дигидроимидазо[1,2-а]-симм-триазин (IVa). К 2,4 г (0,01 моля) соединения IIIa в 20 мл воды прибавляют 0,4 г (0,01 моля) NaOH. Полученный раствор упаривают при 20—25° и

соединение IVa извлекают хлороформом. После упаривания CHCl_3 получают 1,9 г (92%) IVa с т. разл. 108—110°. Найдено %: С 48,91; Н 5,02; N 40,93. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено %: С 46,60; Н 4,85; N 40,77. R_f 0,42.

Аналогично получают IVб с выходом 90%, т. разл. 83—85°. Найдено %: С 51,50; Н 6,14; N 36,02. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено %: С 51,28; Н 5,98; N 35,89. R_f 0,53.

ՀԱԼՈԳԵՆԱԼԿՕՔՍԻ -սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ԹԵՐՄԻԿ ՎԵՐԱԽՄՔԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԸ

IX. 2-ԴԻԱԼԿԻԱՄԻՆԱ-4-(2-ՔԼՈՐԵԹՕՔՍԻ)-6-ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ
ԹԵՐՄԻԿ ՎԵՐԱԽՄՔԱՎՈՐՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏԻԱՆ, Վ. Ա. ՊԻՎԱԶԻԱՆ, Կ. Ա. ԷԼԻԱԶԻԱՆ,
Ս. Մ. ՍԱՀԱԿԻԱՆ և Ռ. Գ. ՄԻՐԶՅԱՆ

Սինթեզված են 2-դիալկիլամինա-4-(2-քլորէթօքսի)-6-ցիանամինա-սիմ-տրիազիններ, որոնք 110—120°-ում ենթարկվում են վերախմբավորման-ցիկլման, առաջացնելով 2-դիալկիլամինա-4-օքսո-8-ցիան-6,7-դիհիդրոիմիդազա-[1,2-a]-սիմ-տրիազիններ:

SYNTHESIS AND THERMIC CLEAVAGE OF
HALOGENALKOXY-s-TRIAZINES

IX. THERMIC CLEAVAGE OF 2-DIALKYLAMINO-4-(2-CHLOROETHOXY)-
-6-CYANAMINO-s-TRIAZINES

V. V. DOVLATIAN, V. A. PIVAZIAN, K. A. ELIAZIAN, S. M. SAHAKIAN
and R. G. MIRZOYAN

The title compounds have been synthesized and submitted to a thermal treatment at 110—120°, as a result of which a rearrangement-cyclization reaction occurred leading to the formation of 2-dialkylamino-4-oxo-8-cyano-6,7-dihydroimidazo-(1,2-a)-s-triazines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян, ХГС, 1977, 262.
2. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, А. В. Довлатян, ХГС, 1977, 989.
3. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, А. В. Довлатян, Р. Г. Мирзоян, ХГС, 1977, 1420.
4. В. В. Довлатян, А. В. Довлатян, ХГС, 1979, 124.
5. В. В. Довлатян, А. В. Довлатян, ХГС, 1980, 411.
6. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Арм. хим. ж., 24, 354 (1971).

УДК 542.91+547.435+547.587712

ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОКИСЛОТ

XXXII. СИНТЕЗ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАМИНОЭФИРОВ ФЕНОЛОКИСЛОТ

Е. А. АРАКЕЛЯН, А. С. АДЖИБЕКЯН, Э. С. МАРАШАН и Э. А. МАРҚАРЯН

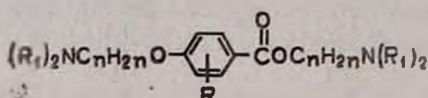
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 V 1980

Взаимодействием динатриевых солей 4-окси-, 2,4-диокси- и 3-метокси-4-оксибензой-
 ных кислот с различными диалкиламинопалкилхлоридами получены диаминоэфиры фено-
 локислот. Проверена их коронарорасширяющая активность.

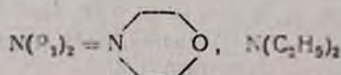
Табл. 1, библи. ссылок 3.

В продолжение исследований по изучению фармакологической ак-
 тивности в зависимости от структуры в ряду фенолокислот нами осу-
 ществлен синтез соединений, в которых одинаковые аминоалкильные за-
 местители находятся у кислотной и фенольной функциональных групп.
 Синтез осуществлен по разработанному ранее методу [1]. Взаимодей-
 ствием 4-окси-, 2,4-диокси- и 3-метокси-4-оксибензойных кислот с двой-
 ным мольным количеством этилата натрия с количественными выходами
 получены соответствующие динатриевые соли. Последние введены в
 реакцию с диалкиламинопалкилхлоридами с образованием конечных ам-
 ноэфиров.



R = H, 2-OH, 3-OCH₃

C_nH_{2n} = (CH₂)₂, (CH₂)₃, CH(CH₃)CH₂CH₂, HC(CH₃)CH(CH₃)CH₂



Все диаминоэфиры подвижные, хорошо перегоняющиеся жидкости.
 Чистота их проверена спектроскопически и хроматографически.

ТСХ на силуфол с подвижной фазой бутанол—уксусная кислота—
 вода (5:2:3) показала, что подвижность диаминоэфиров почти вдвое

меньше, чем у соответствующих монопроизводных фенолоксидов [1]. Более удачной оказалась бумажная хроматография в той же системе (табл.).

В ИК спектрах соединений IV, V ($R=2\text{-OH}$) наблюдаются полосы поглощения фенольного гидроксила $3050\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ с максимумом $3110\text{--}3160$ и карбонильной группы с $1650\text{--}1720\text{ см}^{-1}$ [2], а для соединений I—III ($R=H$) и VI—VIII ($R=3\text{-OCH}_3$), в которых отсутствует ортофенольный гидроксил, карбонильная группа обнаруживает интенсивное поглощение в области 1720 см^{-1} (табл.).

Изучено действие водорастворимых солей всех полученных соединений на коронарное кровообращение кошек, наркотизированных уретаном с хлоралозой [3]. Установлено, что цитрат соединения $R=H$, $C_nH_{2n}N(R_1)_2=CH(CH_3)CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ и гидрохлорид соединения $R=3\text{-OCH}_3$, $C_nH_{2n}N(R_1)_2=CH(CH_3)CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ при внутривенном введении в дозе $0,1\text{ мг/кг}$ увеличивают объемную скорость коронарного кровотока на $50\text{--}60\%$, тогда как соответствующие моноаминоэфиры [1, 2] не обладают этим качеством.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на приборе «Varian T-60», масс-спектры—на приборе MX-1320 с прямым вводом образца.

Бумажная хроматография проведена на бумаге FN-3 в системе бутанол—уксусная кислота—вода, $5 : 2 : 3$ (табл.), ТСХ—на силифоле UV-254 в той же системе. R_f всех соединений $0,30\text{--}0,36$. Проявление парами йода.

Динатрий-4-оксидобензоат. К $13,8\text{ г}$ ($0,1$ моля) 4-оксидобзойной кислоты, растворенной в 300 мл абс. эфира, при перемешивании прибавляют раствор, приготовленный из $4,8\text{ г}$ ($0,21\text{ г-ат}$) натрия в 100 мл абс. этилового спирта. Реакционную смесь перемешивают 3 ч при $30\text{--}36^\circ$. По охлаждении отфильтровывают образовавшиеся кристаллы динатриевой соли, промывают на фильтре абс. эфиром и сушат. Выход 12 г (96%). Найдено $\%$: C $46,50$; H $2,81$; Na $24,8$. $C_7H_4O_3Na_2$. Вычислено $\%$: C $46,16$; H $2,21$; Na $25,29$.

Динатрий 3-метокси-4-оксидобензоат. Получен аналогично предыдущему. Выход $20,5\text{ г}$ (98%). Найдено $\%$: C $45,94$; H $2,80$; Na $21,28$, $C_8H_6O_4Na_2$. Вычислено $\%$: C $45,29$; H $2,85$; Na $21,67$.

Динатрий 2-окси-4-оксидобензоат. Выход $16,2\text{ г}$ (100%). Найдено $\%$: C $42,83$; H $2,63$; Na $22,75$. $C_7H_4O_4Na_2$. Вычислено $\%$: C $42,43$; H $2,03$; Na $23,22$.

Диэтиламинопропиловый эфир 3-метокси-4-(3-диэтиламинопропокси) бензойной кислоты. К $2,1\text{ г}$ ($0,01$ моля) динатрий-3-метокси-4-оксидобензоата в 50 мл абс. диметилформамида прибавляют $3,1\text{ г}$ ($0,02$ моля) 3-диэтиламинопропилхлорида. Реакционную смесь перемешивают $5\text{--}6\text{ ч}$ при $100\text{--}120^\circ$. По окончании отфильтровывают образовавшийся

Таблица

Диаминозфиры фенолоксилов 1—VIII

Соединение	R	$C_nH_{2n}N(R)_2$	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм.	Найдено, %			Вычислено, %			R_f	Т. пл. солей, °C
					C	H	N	C	H	N		
I	H		42	161—162	63,05	8,08	7,46	62,62	7,74	7,68	0,60	165—168 (гх)
II	H		38	180—182	70,22	9,76	7,41	70,36	10,27	7,13	0,65	45—47 (ц) 141—145 (нэ) (гх)*
III	H		41	170—172	69,10	9,85	6,61	68,76	10,16	6,42	0,68	54—55 (ц) (гх)*
IV	2-OH		35	196—198	66,28	9,54	7,36	66,40	9,30	7,86	0,73	165—168 (окс) (гх)*
V	2 OH		37	202—204	67,61	9,65	6,46	68,01	9,87	6,85	0,75	(гх)*
VI	3-OCH3		37	168—170	67,76	9,88	7,55	66,97	9,70	7,10	0,70	170—172 (гх)
VII	3-OCH3		40	174—177	70,00	9,64	6,52	69,18	9,09	6,63	0,72	(гх)*
VIII	3-OCH3		47	185—187	69,69	9,77	6,27	69,29	9,86	6,22	0,78	(гх)*

(гх) — гидрохлорид, (ц) — цитрат, (нэ) — нодэтиллат, (окс) — оксалаг.

* — гигроскопична.

хлорид натрия, из фильтрата отгоняют диметилформамид. Остаток растворяют в эфире, промывают водой, эфирный слой сушат над сернокислым магнием, отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме (табл.). Масс-спектр: M^+ 394, ПМР спектр, δ , м. д.: 1,0 т (12H, CH_2CH_3), 1,85 м (4H, $\text{CCl}_2\text{C}-$), 2,45 квд $\left(12\text{H}, \left[\text{CH}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array}\right]\right)$, 3,80 с (3H, OCH_3), 4,0 т (2H, OCH_2), 4,23 т (2H, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_2$), 6,75 д (1H, 5-HAr), 7,40 д, д (1H, 6-HAr), 7,40 д (1H, 2-HAr).

Остальные диаминоэфиры получены аналогично (табл.).

ՖԵՆՈԼԱԲՔՈՒՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XXXII. ՖԵՆՈԼԱԲՔՈՒՆԵՐԻ ԴԻԱՄԻՆԱԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՀԱՐՄԱԿՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՀԱՅԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ե. Ա. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ա. Ս. ՀԱԶԻԲԵԿՅԱՆ, Է. Ս. ՄԱՐԱՇՅԱՆ Լ Է. Ա. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ

4-օքսի-, 2,4-դիօքսի- և 3-մեթօքսի-4-օքսիբենզոական թթուների դի-նատրիումական աղերի և դիալկիլամինալկիլքլորիդների փոխազդեցության մասին խոսելիս են նշված ֆենոլաթթուների դիամինաթթուների ռադիո-նախիրված է նրանց աղերի ազդեցությունը սիրտ-անոթային համակարգի վրա:

DERIVATIVES OF PHENOLIC ACIDS

XXXII. SYNTHESIS AND PHARMACOLOGICAL PROPERTIES
OF SOME DIAMINOESTERS OF PHENOLIC ACIDS

E. A. ARAKELIAN, A. S. AJIBEKIAN, E. S. MARASHIAN
and E. A. MARKARIAN

Several diaminoesters of *p*-oxy-, 2,4-dioxy- and 3-methoxy-4-oxybenzoic acids have been prepared by the interaction of the disodium salts of these acids with various dialkylaminoalkylchlorides with the purpose of studying their influence upon the cardio-vascular system.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Минасян, Е. А. Аракелян, Э. С. Марашян, Э. А. Маркарян, Арм. хим. ж., 32, 294 (1979).
2. Э. А. Маркарян, Г. А. Хоренян, Е. А. Аракелян, Э. С. Марашян, Р. А. Алексанян, Арм. хим. ж., 28, 48 (1975).
3. Н. В. Каверина, Фармакол. и токсикол., 21, 38 (1958).

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОСНОВАНИЙ

А. А. МАТНИШЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и А. А. МКРТЧЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

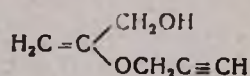
Поступило 5 II 1981

Обнаружена способность пропаргилового спирта к полимеризации под действием гидроокисей и алкоголятов щелочных металлов с образованием гребнеобразных водорастворимых полисопряженных полимеров. Исследованы структура и закономерности полимеризации пропаргилового спирта. Выделены промежуточные продукты: димеры и олигомеры.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Нами обнаружено, что пропаргиловый спирт полимеризуется под действием гидроокисей и алкоголятов щелочных металлов. Скорость реакции падает в ряду применяемых оснований: NaOR, NaOH, KOH, и мало зависит от характера растворителя (метиловый, этиловый, пропиловый, аллиловый спирты). В водных средах скорость реакции значительно меньше, чем в спиртовых.

Превращение пропаргилового спирта в интервале 40—80° приводит, главным образом, к жидким олигомерным продуктам эфирного типа с терминальной ацетиленовой группой, в которых удалось идентифицировать основной продукт—димер пропаргилового спирта— α -оксиметилвинилпропаргиловый эфир.



На его образование указывает присутствие в ИК спектре четких полос поглощения, характерных для терминальной ацетиленовой (2130, 3300 см^{-1}) и олефиновой группы (1650, 3060 см^{-1}). В масс-спектре присутствует пик молекулярного иона с M^+ 112 и пик с массой 81, характерный для $\text{CH}_2=\text{COCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$. Структура димера подтверждается также образованием оксиацетона и пропаргилового спирта при кислотном гидролизе.

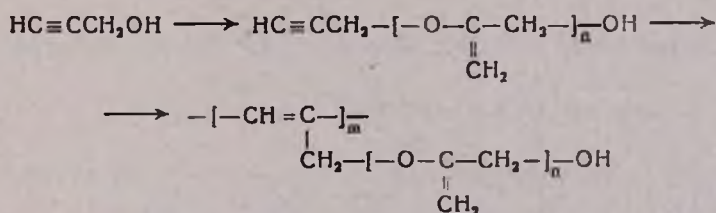
Исследование ИК спектров продуктов олигомеризации показало, что в них присутствуют также алленовый спирт— α -оксиметилвинилпро-

паргиловый эфир, продукт кляйзеновской перегруппировки димерного винилпропаргилового эфира—5-гексин-2-он-1-ол, а также циклический димер.

Нагревание пропаргилового спирта выше 80° в присутствии КОН приводит преимущественно к образованию аморфных полимеров в виде окрашенных порошков, растворимых в водно-щелочных средах, а также в ряде органических растворителей (ацетон, диметилформамид, пиридин). Полимеры не теряют растворимости при выделении из раствора и хранении. Выше 110° в основном образуются сетчатые полимеры. В ИК спектрах полимеров присутствует широкая полоса поглощения в области 1650—1630 см⁻¹, характерная для полисопряженных двойных связей. Спектры ЭПР представляют собой синглет с концентрацией парамагнитных частиц 10¹⁷—10¹⁹ спин/г, которая растет с повышением температуры (табл.).

Количественное определение гидроксильных групп выявило значительно более низкое содержание их в полученных полимерах (табл.) по сравнению с ранее известным полимером пропаргилового спирта [1].

Полученные данные позволяют предложить механизм образования полимеров пропаргилового спирта, включающий на первой стадии полиприсоединение гидроксильных групп по тройной связи, а на второй—полимеризацию образующегося олигоэфира по концевым тройным связям с образованием гребневидных полисопряженных систем.



Боковые олигоэфирные ветви затрудняют плотную упаковку макромолекул и тем самым препятствуют структурированию в конденсированной фазе.

В пользу предложенного механизма свидетельствует факт выделения димеров и олигомеров с концевой ацетиленовой группой, которые в присутствии основания в течение 10—15 мин образуют полимер, идентичный по своим показателям с конечным полимером.

Высокая полимеризационная способность олигомера по сравнению с мономером позволяет предположить образование предварительно ориентированных структур или ассоциатов, взаимно активирующих тройные связи. Аналогично можно объяснить высокую активацию неконъюгированных диенов и диацетиленов в процессах циклополимеризации [2, 3].

Из данных по полимеризации пропаргилового спирта следует, что при низких температурах идет преимущественно образование олигоэфира, а полимеризация по тройной связи наблюдается в более жестких условиях (рис.).

Экспериментальная часть

Пропаргильовый спирт фирмы «Fegak» с чистотой 99% использовали после сушки над безводным сульфатом магния и перегонки (т. кип. $109^{\circ}/680 \text{ тор}$, n_D^{20} 1,4305). Спектры ЭПР полимеров снимали на спектрометре Е-3 «Varian», эталон—ДФПГ, ИК спектры—на UR-20 в тонком слое для жидкостей и в виде таблеток с КВг для полимеров. Масс-спектры снимали на спектрометре МХ-1303 с прямым вводом образцов в ионизационную камеру при 60° . Кинетические кривые получены на вискозиметре Уббелюде. Хроматографический анализ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД, стационарная фаза—силиконовая жидкость ВКЖ-94 на хроматоне; длина колонки 2 м, газ-носитель—гелий (130 мл/мин), детектор с катарметром, т. кол. 110° , т. исп. 200° .

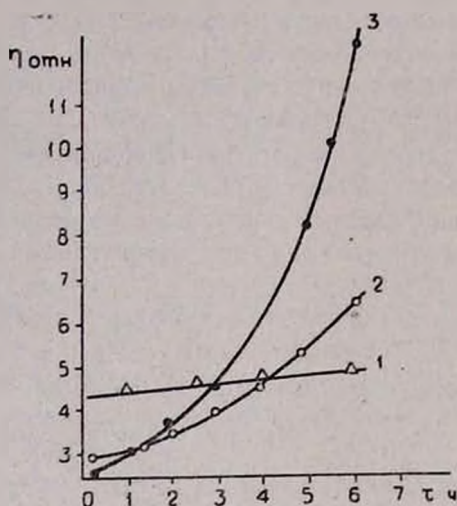


Рис. Кинетика полимеризации пропаргильового спирта в присутствии 20 мол. % КОН при температуре ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 60, 2 — 75, 3 — 80.

Определение концевых гидроксильных групп в полимерах проводили по методу Верлея [4] с потенциометрическим титрованием уксусной кислоты.

Полимеризация и выделение продуктов. В колбу с мешалкой, термометром и обратным холодильником помещают 11,2 г (0,2 моля) пропаргильового спирта (табл.) с рассчитанным количеством основания и растворителя. Полимеризацию ведут при $80-100^{\circ}$ 8 ч. По окончании к содержимому колбы добавляют 25 мл воды и подкисляют 20% раствором серной кислоты до рН 4—5, выпавший полимер фильтруют, промывают водой до нейтральной реакции и сушат в вакууме 15—20 тор при $50-60^{\circ}$.

Выходы и некоторые физико-химические свойства синтезированных полимеров приведены в таблице.

Для получения димеров и олигомеров 112 г (2,0 моля) пропаргилового спирта и 22,4 г (0,4 моля) гидроокиси калия нагревают при 40—80° 10 ч. К реакционной массе добавляют 30 мл воды и тщательно экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушат над безводным сульфатом магния, удаляют эфир и остатки мономера в вакууме (10—20 тор). Димер пропаргилового спирта перегоняют при 67—68° (1,5 тор). Выход 7%. Остаток—олигоэфир, выход 15%.

Таблица

Условия полимеризации и свойства полимеров пропаргилового спирта

Температура полимеризации, °С	Катализатор	Кол-во катализатора, мол. %	Выход полимера, %	$[\eta]$ (ДМФА) при 25°С, дл/г	Содержание ОН групп, мол. %	Концентрация неспаренных электронов, спин/г · 10 ¹⁸	Ширина сигнала ЭПР, э
80	КОН	20	11	0,05	21	0,22	8,9
90	"	20	21	0,06	23	0,21	12,0
100	"	20	61	0,11	26	0,32	10,8
110—120	"	20	64	—	51	0,50	10,1
80	NaOH	50	37	0,04	—	2,0	19,5
100	NaOR	50	40	0,03	—	1,2	17,3

ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ՍՊԻՐՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՀԻՄԷՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Ս. Գ. ԴՐԻԳՈՐԻԱՆ և Ա. Ա. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Հայտնաբերված է պրոպարգիլ սպիրտի պոլիմերվելու ընդունակությունը ալկալիական մետաղների հիդրօքսիդների և ալկոհոլատների ներկայությամբ, որը բերում է փոցխաձև ջրալուծ, զուգորդված կապերով պոլիմերների առաջացմանը:

Ուսումնասիրված են պրոպարգիլ սպիրտի պոլիմերացման օրինաչափությունները և ստացված պոլիմերի կառուցվածքը: Անջատված են պոլիմերացման միջանկյալ արգասիքները՝ դիմերները և օլիգոմերները:

POLYMERIZATION OF PROPARGYL ALCOHOL IN THE PRESENCE OF BASES

A. A. MATNISHIAN, S. G. GRIGORIAN and A. A. MKRTCHIAN

It has been found that propargyl alcohol in the presence of alkali metals hydroxides and alcoholates readily polymerizes with the formation of comblike and watersoluble polyconjugated polymers. Both the process of polymerization and the structure of polymers have been investigated. The intermediate products—dimers and oligomers have been separated.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Полякова, В. В. Коршак, Н. Д. Сучкова, ВМС, 2, 1246 (1960).
2. G. B. Butler. J. Pol. Sci., 48, 279 (1960).
3. Л. А. Акопян, Г. В. Амбарцумян, С. Г. Григорян, С. Г. Мацюян, ВМС, А19, 1068 (1977).
4. А. П. Григорьева, О. Я. Федотова, Лабораторный практикум по технологии пластических масс, Изд. «Высшая школа», М., ч. 1, 1977, стр. 217.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАСЛЯНОГО АЛЬДЕГИДА С НЕКОТОРЫМИ ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

А. А. ДУРГАРЯН и Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 X 1980

Исследована сополимеризация масляного альдегида (M_1) с α -метил-, n -метокси-, α,n -диметил-, α,o -диметилстиролами и β -хлорэтилвиниловым эфиром под действием эфирата трехфтористого бора при $-80 \pm 5^\circ$.

Определены константы сополимеризации с n -метоксистиро́лом: $r_1 \approx 40$, $r_2 \approx 2$ α,n -диметилстиро́лом: $r_1 = 4$; $r_1' = 0,1$; $r_2 = 1,5$; β -хлорэтилвиниловым эфиром: $r_1 = 40$; $r_2 = 1$.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 9.

При сополимеризации масляного альдегида (МА) со стиролом и тетрагидрофураном при $-80 \pm 5^\circ$ под действием эфирата трехфтористого бора (ЭФБ) получается полимаса́льный альдегид с очень малым содержанием сомономера и эти сополимеры легко деполимеризуются [1, 2]. При более высоких температурах протекает реакция тримеризации МА [1]. При использовании в качестве сомономера α,n -диметилстиро́ла получается сополимер, стабильный при 100° [3].

В данной работе исследованы относительные активности мономеров при сополимеризации МА с α -метил-, α,o -диметил-, α,n -диметил-, n -метоксистиро́лами и β -хлорэтилвиниловым эфиром (ХЭВЭ) по катионному механизму. Полученные данные приведены в табл. 1, 2 и на рисунке. Из данных табл. 1 следует, что α -метил-, α,o -диметил- и n -метоксистиро́лы при $-80 \pm 5^\circ$ менее активны, чем МА. При той же температуре определены константы сополимеризации МА с n -метоксистиро́лом (M_2) в толуоле: $r_1 \approx 40$; $r_2 \approx 2$, и с ХЭВЭ (M_2): $r_1 = 40$; $r_2 = 1$. Значения констант показывают, что мономеры более активны при реакции с собственным активным центром, чем при реакции с чужим активным центром. Это несколько неожиданно, т. к. активные центры, образованные из обоих мономеров, по химическому строению очень близки.

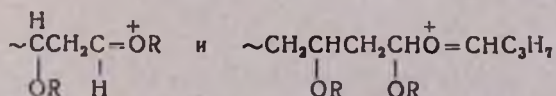


Таблица 1

Сополимеризация МА с α -метил-, α , β -диметил- и β -метоксистиrolами под действием ЭФБ в толуоле (13 мл на 0,1 моля смеси мономеров), при $-80 \pm 5^\circ$

Мол. % МА в смеси мономеров	Продолжи- тельность реакции, ч	% превра- щения	% С в со- полимере	Мол. % МА в со- полимере		% потери веса за 9 ч при 96°/15 мм
				по % С	по методу оксими- рования	
α-метилстирол, ЭФБ (0,14 мол. %)						
70*	0,08	18	68,00	97	97	97
50*	0,25	9,6	67,40	99	97	—
50*	0,50	8,0	68,52	96	97	—
70	0,01	5,0	70,00	92	94	70
50	0,50	2,5	71,00	89	91	50
30**	0,40	0,2	79,00	63	—	11

α , β -диметилстирол, ЭФБ (0,14 мол. %)

70	0,40	4,8	66,37	100	99	70
70	6,00	2,9	68,35	95	95	
60	0,90	1,5	68,34	96	98	

β -метоксистирол, ЭФБ (0,07 мол. %)

82***	0,02	13,6	—	—	99	—
58	0,03	2,5	66,99	97	—	—
52	0,05	2,7	69,27	88	—	—
39	0,07	1,4	70,70	81	—	—

* Растворитель — эфир (10 мл на 0,1 моля смеси).

** $T = -70^\circ$.

*** $[\eta] = 0,36$ дл/г в бензоле при 25° .

При сополимеризации МА с α , β -диметилстиролом (M_2) ее константы также больше единицы: $r_1 = 1,3$; $r_2 = 2,5$ (рис.), но в этом случае α , β -диметилстирол активнее масляного альдегида. Состав сополимеров α , β -диметилстирола с МА определен по содержанию углерода в сополимере и методом оксимирования [4], по которому определено количество альдегидных единиц, связанных ацетальными связями. Используя константы сополимеризации, можно рассчитать отношение гидролизованного МА (МА, присоединенный ацетальными связями) к общему количеству МА в сополимере.

Таблица 2

Сополимеризация ХЭВЭ с МА под действием 0,2–0,3 мол. % ЭФБ в толуоле и эфире (6 мл на 0,1 моля смеси) при -80°

Мол. % МА в смеси мономеров	Растворитель	Продолжительность реакции, ч	% превращения	% СІ в сополимере	Мол. % МА в сополимере		% потери веса за 3 ч при 96°/15 мм
					по % СІ	по методу оксимирования	
18	толуол	1,0	4,3	16,2	61	—	52
34	"	3,5	2,6	11,40	73	69	
40	"	0,5	2,5	1,39	98	—	
46	"	0,5	4,0	0,66	97	89	
50	"	—	2,2	—	—	93	
51	"	—	1,3	0,70	98	—	
55	"	2,5	3,4	1,40	97	98	
67	"	0,13	4,8	1,07	98	96	
76	"	0,3	1,3	0,9	98	100	
34	эфир	0,15	2,4	4,5	90	86	96
50	"	2,0	10,5	2,0	96	93	
51	"	—	5,0	0,71	98	96	
67	"	—	9,2	—	—	97*	87

* $[\eta] = 0,15$ дл/г в смеси хлороформ-бензол (1 : 4) при 30° .

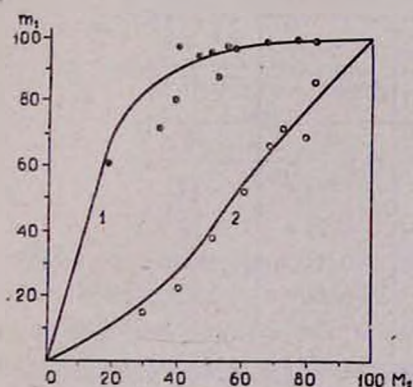
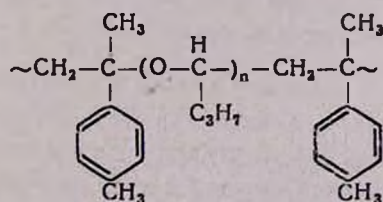


Рис. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации МА с β -ХЭВЭ (●), л-метоксистиролом (◐) и α ,л-диметилстиролом (○) в толуоле под действием $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ при -80° . Кр. 1 рассчитана по уравнению Майо и Льюиса ($r_1=40$; $r_2=1$), кр. 2 — по уравнению 2 ($r_1=4$; $r_1=0,1$; $r_2=1,5$). M_1 — мол. % МА в исходной смеси, m_1 — мол. % МА в сополимере.

Структура блоков МА в сополимере выражается так:



Как видно, из каждого блока будет гидролизироваться ($n-1$) единица МА. Известно [5], что в случае схемы Майо и Льюиса вероятность при-

соединения M_1 мономера к собственному иону $P_{11} = \frac{r_1 S}{1 + r_1 S}$, а вероятность присоединения к этому иону молекулы второго мономера $P_{12} = \frac{1}{r_1 S + 1}$. Имея ввиду, что

$$\frac{m_{\text{гид}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} (n-1) P_{11}^{n-1} (1 - P_{11})}{\sum_{n=1}^{\infty} n P_{11}^{n-1} (1 - P_{11})} = P_{11}$$

получаем

$$\frac{m_{\text{гид}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{r_1 S}{r_1 S + 1} \quad (1)$$

где $m_{\text{гид}}$ — количество гидролизованного мономера M_1 , $m_{\text{общ}}$ — общее количество мономера M_1 .

В табл. 3 приведены данные, рассчитанные по формуле 1, и экспериментальные данные (усредненные нескольких опытов), рассчитанные делением весового процента МА, определенного методом оксимирования, на общее количество МА, определенное по содержанию углерода.

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные значения
отношения $m_{\text{гид}}/m_{\text{общ}}$

S	$m_{\text{гид}}/m_{\text{общ}}$			Содержание МА в со- полимере, мол. %
	рассчитанные для		экспери- менталь- ные	
	$r_1=1,3$	$r_1'=0,1; r_1=4$		
1	2	3	4	5
0,67	0,45	0,18	0,12	24
1,0	0,56	0,31	0,28	38
1,5	0,65	0,48	0,38	52
2,3	0,75	0,68	0,74	61

Из табл. 3 (гр. 2 и 4) видно, что при большом содержании МА в сополимере цифры сходятся, а при малом — они сильно расходятся. Это расхождение можно объяснить влиянием предпоследнего звена на реакционно-способность активного центра МА. Учитывая это влияние и используя уравнение состава сополимера

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + \frac{r'_1 S (r_1 S + 1)}{r_1 S + 1}}{1 + r_2 / S} \quad (2)$$

где

$$r'_1 = \frac{K_{211}}{K_{212}}; \quad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}; \quad r_1 = \frac{K_{111}}{K_{112}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

методом подбора кривых мы определили значения констант:

$$r'_1 = 0,1; \quad r_1 = 4; \quad r_2 = 1,5$$

Зависимость мольной доли МА в сополимере от его мольной доли в смеси мономеров почти совпадает с расчетной зависимостью по уравнению Майо и Льюиса, когда $r_1 = 1,3$; $r_2 = 2,5$. Однако рассчитанные отношения

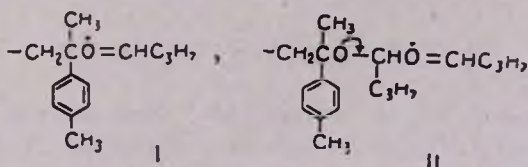
$\frac{m_{\text{гид}}}{m_{\text{общ}}}$ количественно совпадают с экспериментальными данными в пределах ошибки опыта (табл. 3, гр. 3 и 4) при учете влияния предыдущего звена. Для этого случая использовано уравнение

$$\frac{m_{\text{гид}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{r'_1 S (r_1 S + 1)}{r'_1 S (r_1 S + 1) + r'_1 S + 1}$$

имея ввиду, что

$$\frac{m_{\text{гид}}}{m_{\text{общ}}} = \frac{P_{211} \cdot P_{112} + P_{211} \cdot P_{112} \sum_{n=3}^{\infty} (n-1) P_{111}^{n-2}}{P_{212} + 2P_{211} \cdot P_{112} + P_{211} \cdot P_{112} \sum_{n=3}^{\infty} n \cdot P_{111}^{n-2}} = \frac{P_{211}}{P_{112} + P_{211}}$$

Влияние предпоследнего звена активного центра на реакционную способность концевой единицы можно объяснить или пространственным влиянием предпоследней α, β -диметилстирольной единицы, или тем, что благодаря влиянию предпоследнего звена МА плотность положительного заряда на углероде активного центра (II) мала по сравнению с (I).



Имея ввиду, что активность α, β -диметилстирола связана с поляризуемостью, а у альдегида — с полярностью связей, для α, β -диметилстирола более важна большая плотность положительного заряда у активного центра, чем у альдегидов. Стабильность сополимеров (табл. 1 и 2) выше, чем у гомополимеров. Этим методом можно получить сополимеры, стойкие при 96°.

Экспериментальная часть

α -Метил-, α, β -диметил-, α, γ -диметил и p -метоксистирола получены из соответствующих карбинолов аналогично 2-хлорстиролу [6], высушены хлористым кальцием и подвергнуты ректификации в вакууме в токе азота. Для опыта использованы свежеперегнанные мономеры, предварительно высушенные над сульфатом кальция. Чистота мономеров

проверена с помощью ГЖХ. ХЭВЭ получен из хлорекса [7], перегнан в токе азота, собрана фракция при 104, 5--105°. Эфир очищен по [8], перегнан над безводным сульфатом кальция в токе азота. Очистка МА, ЭФБ и толуола проведена по известной методике [1].

Сополимеризация проведена в ампулах в атмосфере азота. Мономеры введены в ампулы шприцем в следующем порядке: стирол (или ХЭВЭ), МА, растворитель, и помещены в сосуд Дюара с охлаждающей смесью. При -80° добавлен катализатор ЭФБ, растворенный в растворителе (толуол, эфир). Полимеризация остановлена добавлением метанольного раствора аммиака (5 молей аммиака на 1 моль ЭФБ). В качестве осадителя использован холодный метанол, а в качестве растворителя—смесь бензол-хлороформ для сополимеров МА с α, μ -диметил-, α, o -диметил-, α -метилстиролами и с ХЭВЭ и хлороформ для сополимеров МА с μ -метоксистиролом. Первое осаждение сополимера проведено при -80° , затем сополимеры промыты несколько раз холодным метанолом. Второе и третье осаждение проведены при 0° . Сополимеры высушены в эксикаторе над силикагелем в вакууме (3 мм) при 25° до постоянного веса. Составы сополимеров определены по содержанию углерода и по методу оксимирования [4]. Термическая стабильность определена измерением потери веса пробы (100 г) во время нагревания при $96^\circ/15$ мм. Характеристические вязкости сополимеров определены на вискозиметре Уббелюде [9].

ԿԱՐԱԳԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԱՄԱԿՈՆԻՄԵՐՈՒՄԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ՎԻՆԻԼԱՑԻՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ և Ժ. Ն. ԹԵՐԼԵՄԵԶՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կարագալդեհիդի համապոլիմերումը α -մեթիլ-, μ -մեթոքսի-, α, μ -դիմեթիլ-, α, o -դիմեթիլստիրոլների և β -քլորէթիլվինիլների հետ $-80 \pm 5^\circ$ բորֆտորիդի կիրառման ազդեցությամբ: Որոշվել են կարագալդեհիդի (M_1) համապոլիմերման հաստատունները՝ μ -մեթոքսիստիրոլի $r_1 \approx 40$, $r_2 \approx 2$, α - μ -դիմեթիլստիրոլի $r_1 = 4$, $r_1' = 0,1$, $r_2 = 1,5$ և β -քլորէթիլվինիլների՝ $r_1 = 40$, $r_2 = 1$ հետ: Գտնվել է, որ α - μ -դիմեթիլստիրոլը կարագալդեհիդի հետ համապոլիմերելիս տեղի ունի նախորդ խմբի ազդեցությունն կարագալդեհիդային աճող կենտրոնի վրա:

COPOLYMERIZATION OF BUTYRALDEHYDE WITH CERTAIN VINYL MONOMERS

A. A. DURGARIAN and Zh. N. TERLEMEZIAN

The copolymerization of butyraldehyde with α -methyl, α, μ -dimethyl and μ -methoxystyrenes and β -chloroethylvinyl ether with $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ at $-80 \pm 5^\circ$ has been investigated. The copolymerization constants of

butyraldehyde with *p*-methoxy ($r_1 = 40$; $r_2 = 2$) and α ,*p*-dimethylstyrenes ($r_1 = 4$; $r'_1 = 0,1$; $r_2 = 1,5$) and β -chloroethylvinyl ether ($r_1 = 40$; $r_2 = 1$) have been determined. It has been found that an influence of the previous group upon the butyraldehyde growing center develops on copolymerization of α ,*p*-dimethyl styrene with butyraldehyde.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, Арм. хим. ж., 23, 1057 (1970).
2. Ж. Н. Терлемезян, Материалы науч. конференции молодых ученых, Изд. ЕГУ Ереван, 1971, стр. 46.
3. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, Р. М. Бегилян, Авт свид. СССР, № 640994 (1978), Бюлл. изобр. № 1 (1979).
4. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Анализ полимеризационных пластмасс, Изд. «Химия», М.-Л., 1965, стр. 466.
5. G. E. Ham, J. Polymer Sci., 45, 169 (1960).
6. L. A. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1295 (1944).
7. C. E. Rehberg, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3247 (1949).
8. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд. МГУ, 1957, стр. 61.
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 303.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.523

ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА НА КИНЕТИКУ
РОСТА МОНОКРИСТАЛЛА ЙОДАТА ЛИТИЯ

А. А. ОГАНЕСЯН и А. К. АТАНЕСЯН

Отдел прикладных проблем физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 III 1981

Монокристаллы йодата лития гексагональной модификации нашли широкое применение в нелинейной оптике и пьезотехнике [1, 2]. В настоящее время высококачественные монокристаллы выращиваются из кислых растворов йодата лития при $\text{pH} < 3$ [3—5].

Повышение pH приводит к ухудшению качества кристаллов. При более высоких значениях pH кристаллизуются кристаллы тетрагональной модификации [4]. Из этих данных следует, что изменение pH, приводящее к смещению химического равновесия в системе, влияет на вероятность отдельных элементарных актов и, тем самым, на общую кинетику последовательного процесса роста. Механизм такого влияния pH зависит от природы растущего материала, примесного состава и структуры пересыщенного раствора, метода задания, величины пересыщения и от многих других факторов.

В настоящей работе исследована зависимость скорости роста монокристалла йодата лития от pH раствора в области кристаллизации гексагональной фазы при 40° . Рост проводился при изотермическом испарении растворителя на установке, позволяющей поддерживать пересыщение постоянным в течение всего процесса [6].

Экспериментальная часть

Для приготовления маточной среды использовался бидистиллят. Йодат лития получался нейтрализацией йодноватой кислоты гидроокисью лития и подвергался 2-кратной кристаллизации. pH среды изменялся с помощью добавок в раствор насыщенных растворов йодноватой кислоты и гидроокиси лития. Кристаллы выращивались на затравках, вырезанных перпендикулярно оси Z из монокристалла, выращенного в том же растворе, в котором проводились кинетические измерения.

Линейная скорость роста этого кристалла по оси Z составляла 0,15 мм в сутки и в 20 раз превышала скорость по оси X . Направленный рост кристалла позволяет измерять массовую скорость роста с помощью высокочувствительных аналитических весов, что очень важно для установления кинетической картины [7]. Воспроизводимость результатов наблюдалась при прямом и обратном ходе изменения pH раствора и повторении эксперимента на другой заправке. Результаты эксперимента приведены на рис. 1, из которого видно, что в области кристаллизации

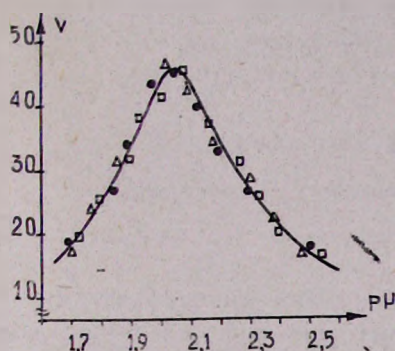


Рис. 1. Зависимость массовой скорости роста (мг/ч) от изменения pH: Δ — от 2,6 до 1,6 (I заправка); $\circ$ — от 1,6 до 2,6 (I заправка); $\square$ — от 1,6 до 2,6 (II заправка).

гексагональной фазы зависимость скорости роста монокристалла от pH раствора имеет экстремальный характер. На рис. 2 приведены катетометрические измерения линейной скорости роста при разных начальных значениях pH. Как видно из рисунка, при значении pH, соответствующем левой части максимума, процесс роста протекает с некоторым замедлением, а при pH, соответствующем правой части максимума, скорость роста по ходу возрастает. Это объясняется падением pH раствора по ходу роста монокристалла (рис. 3).

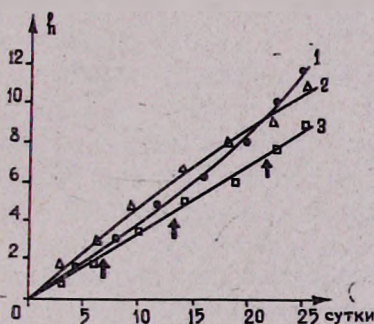


Рис. 2. Изменение линейной скорости роста по ходу процесса при разных начальных значениях pH: 1 — 2,23; 2 — 1,97; 3 — 1,87 (стрелками указаны места добавки гидроокиси лития).

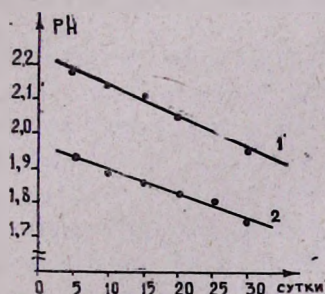


Рис. 3. Изменение pH раствора по ходу кристаллизации при разных начальных значениях pH: 1 — 2,23; 2 — 1,97.

Таким образом, изменением pH раствора можно регулировать скорость роста монокристалла, а для выращивания однородных монокристаллов необходимо поддерживать pH среды постоянными по ходу всего процесса (рис. 2, кр. 3).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. G. Nath, S. Haussahl, Appl. Phys. Lett., 14, 154 (1969).
2. С. П. Гордеева, В. К. Зандин, Б. И. Кидяров, П. Л. Митницкий, Л. Т. Смык, Д. В. Шелопут, Пьезо- и сегнетоматериалы и их применение, РОТОМДНТП, М., 1972, стр. 90.
3. С. М. Архипов, В. К. Зандин, Б. И. Кидяров, П. Л. Митницкий, Изв. СО АН СССР, сер хим. наук, № 9, вып. 4 (1973).
4. J. Leibertz, Z. Phys. Chem., 67, 94 (1969).
5. Р. О. Шархатинян, А. Г. Налбандян, А. Л. Погосян, С. Х. Торгомян, Ю. Г. Агбалян, Э. С. Рамазян, Изв. АН Арм. ССР, Физика, 9, 224 (1974).
6. А. А. Оганесян, А. К. Атанесян, Препринт ЕГУ, 1978.
7. Р. Веппета, Phys. Stat. Sol., 17, 555 (1966).

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАРБОНАТА
КАЛЬЦИЯ С КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИМ
ЩЕЛОЧНО-КРЕМНЕЗЕМИСТЫМ РАСТВОРОМ

А. М. САФАРЯН, М. С. МАНУЧАРЯН и В. И. КОРНЕЕВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 IV 1981

Каустификация (обескремнивание) щелочно-кремнезистых растворов, полученных при гидротермальной автоклавной переработке пород [1] известью, изучена в работах [2, 3].

Сведений о непосредственном взаимодействии этих растворов с карбонатом кальция в литературе нет [4].

Целью настоящей работы является изучение процесса обескремнивания щелочно-кремнезистых растворов карбонатом кальция с получением гомогенных силикатных продуктов, содержащих углекислый кальций. Исследования проводились в стеклянном реакторе емкостью 350 мл, снабженном мешалкой и обратным холодильником. В опытах использовали свежесаженный при 100° карбонат кальция следующего химического состава (масс.%): CaO —56,17; SiO_2 —0,05; CO_2 —38,89; R_2O —0,36; пр—4,53.

Карбонатсодержащий щелочно-кремнезистый раствор ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст}}$ —85,8; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$ —50,2 и SiO_2 —82,8 г/л) получен при гидротермальной обработке алюмосиликатных пород (нефелиновые сиениты) щелочным раствором при 220°, Ж:Т=3:1 и продолжительности опыта 1,5 ч, а раствор состава $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ —46,5; $\text{Na}_2\text{O}_{\text{карб.}}$ —41,2 и SiO_2 —9,0 г/л—при гидротермальной обработке белитового шлама содовым раствором.

Как следует из полученных результатов (табл. оп. 1—9), увеличение молярного соотношения $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ позволяет снизить содержание SiO_2 в жидкой фазе до 2,97 г/л, т. е. обеспечить 95% обескремнивание, а содержание CO_3^{2-} в растворе увеличивается от 50,2 до 67,36 г/л. Полученный осадок имеет молярное соотношение $\text{CaO}:\text{SiO}_2=3,63$, ппп—34,77%.

При обескремнивании карбонатсодержащего щелочно-кремнезистого раствора (9,0 г/л SiO_2) процесс изучался в интервале 90—200° и при молярном соотношении $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0,38$; 0,56 и 1,0 (табл., оп. 10—15). Установлена возможность получения осадка с молярным соотношением $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1,03$.

Таблица

Взаимодействие осажденного карбоната кальция с карбонатсодержащим
щелочно-кремнеземистым раствором

№ опыта	Температура взаимодействия, °С	Мол. отн. $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в реакционной смеси	Состав фильтрата, г/л			Состав осадка, вес. %					Мол. отн. $\text{CaO} : \text{SiO}_2$ в осадке
			Na_2O кауст.	Na_2O карб.	SiO_2	SiO_2	CaO	Na_2O	ппп	вл.	
1	100	0,25	71,92	64,88	60,12	37,90	35,36	0,7	20,40	—	0,998
2	100	0,5	59,52	74,80	40,46	36,78	35,07	0,6	20,01	1,97	1,020
3	100	0,7	52,08	87,20	25,72	35,84	35,08	0,5	20,88	1,74	1,049
4	100	1,0	38,20	91,16	12,84	35,51	36,10	0,3	20,00	1,84	1,081
5	100	1,5	38,24	89,64	5,48	28,52	39,71	0,6	25,18	1,81	1,490
6	100	2,0	37,44	97,12	3,94	23,85	42,65	0,5	27,94	1,26	1,910
7	100	2,5	37,44	98,08	3,09	20,42	44,88	0,6	30,72	0,52	2,350
8	100	3,0	26,04	67,36	2,93	14,27	47,05	0,4	34,86	1,33	3,460
9	100	3,5	26,04	67,36	2,97	13,95	47,33	0,3	34,77	1,45	3,630
10	90	1,0	40,10	45,20	8,50	2,10	51,20	0,70	39,07	6,73	26,10
11	100	1,0	36,60	47,20	7,80	5,93	49,00	0,60	38,00	6,45	8,84
12	150	1,0	32,44	52,30	3,82	18,71	48,30	0,50	24,40	5,79	2,76
13	200	1,0	27,90	55,80	2,25	25,80	45,20	0,80	22,80	4,88	1,87
14	200	0,38	29,70	54,50	4,20	41,00	39,50	0,95	14,20	4,43	1,03
15	200	0,56	23,60	57,00	6,30	34,00	39,20	1,02	19,50	7,02	1,22

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Химия и технология глинозема, Тр. Всесоюз. совещания, Ереван, 1960, Редакция НТИ СНХ Арм. ССР, Ереван, 1964, стр. 31.
2. М. Г. Манвелян, А. А. Айрапетян, В. Д. Галстян, Химия и технология глинозема, Тр. Всесоюз. совещания, Ереван, 1960, Редакция НТИ СНХ Арм. ССР, Ереван, 1964, стр. 411.
3. Г. О. Григорян, М. Г. Манвелян, Р. М. Киракосян, Г. Г. Мартиросян, Авт. свид. СССР № 281438 кл. COIF 7/06, 12.05.1968, Бюлл. изобр. № 29, 1970.
4. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян, Химия и технология глинозема, Тр. Всесоюз. совещания, Ереван, 1960, Редакция НТИ СНХ Арм. ССР, Ереван, 1964, стр. 441.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА С 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНОМ В ДВУХФАЗНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

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

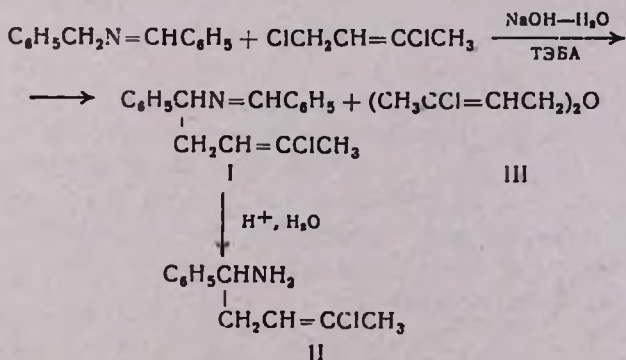
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 23 I 1981

Ранее нами была показана возможность α -С-алкилирования N-бензилиденбензиламина хлористым бензилом в двухфазной каталитической системе: 50% NaOH—4 мол. % хлористого триэтилбензиламмония (ТЭБА) [1]. В результате с высоким выходом был выделен 1-N-бензил-иден-1,2-дифенилэтиламин, кислотным гидролизом переведенный в 1,2-дифенилэтиламин.

Учитывая несомненный интерес указанной реакции для препаративной органической химии, в настоящей работе нами исследовано взаимодействие N-бензилиденбензиламина с 1,3-дихлор-2-бутеном в аналогичных условиях (табл.).

Оказалось, что при 60° в отсутствие ТЭБА α -С-алкилирования N-бензилиденбензиламина не происходит. Добавка 4 мол. % (по N-бензилиденбензиламину) ТЭБА приводит к образованию N-бензилиден-1-фенил-4-хлор-3-пентениламина (I), строение которого доказано данными ИК и ПМР спектроскопии, а также химическим путем—кислотный гидролиз I приводит к образованию 1-фенил-4-хлор-3-пентениламина (II, 59%) и бензальдегида (71%). Помимо I, в качестве побочного продукта реакции выделен также ди(2-хлор-2-бутениловый)эфир (III) [2], образование которого согласуется с [3].



Как видно из данных таблицы, выход I существенно зависит от продолжительности взаимодействия (1 ч—57%, 6 ч—72%) и количества ТЭБА (2 мол. %—54%, 8 мол. %—71%). Однако наибольший выход I (75%) получается при использовании в качестве катализатора катамина АБ (хлористый диметилбензиламмоний, алкил=смесь C_{10} — C_{18}).

Таблица

Взаимодействие N-бензилиденбензиламина с 1,3-дихлор-2-бутеном

Соотношение N-бензилиден- бензиламина и 1,3-дихлор- 2-бутена, моли	Количество ТЭБА, мол. %	Температура взаимодей- ствия, °C	Продолжи- тельность взаимодей- ствия, ч	Выход I, %	Выход III, %
1:1	—	60	3	—	—
1:1	4	60	1	57	3
1:1	4	60	3	66	5
1:1	4	60	6	72	7
1:1	2	60	3	54	2
1:1	8	60	3	71	11
1:1*	4	60	3	75	3
1:1	4	80	3	66	9
1:1**	4	60	3	50	6
1:2	4	60	3	61	25

* Опыт с катамином АБ.

** Растворитель — бензол.

Интересно отметить, что в соответствии с [1] введение в реакционную смесь бензола уменьшает выход I, в отличие же от [1] использование 2-кратного мольного избытка 1,3-дихлор-2-бутена снижает выход I.

Экспериментальная часть

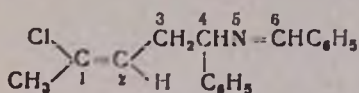
ГЖХ проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром, газ-носитель—гелий, скорость 50 мл/мин, неподвижная фаза—10% апиезона L на хромосорбе W, размеры колонок 2000×3 мм, температура 180—260°.

Спектры ПМР снимали на спектрометре «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц, в качестве эталона использовали ТМС, растворитель— CCl_4 .

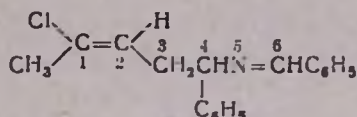
Алкилирование N-бензилиденбензиламина 1,3-дихлор-2-бутеном. Смесь 9,75 г (0,05 моля) N-бензилиденбензиламина, 6,25 г (0,05 моля) или 12,5 г (0,1 моля) 1,3-дихлор-2-бутена, 0,45 г (0,002 моля) ТЭБА или 1,8 г 40% водного раствора катамина АБ, 15 мл 50% водного раствора едкого натра перемешивали при 60—80° 1—6 ч (табл.). Реакционную смесь экстрагировали эфиром и после его отгонки перегонкой в вакууме выделили продукты реакции.

I, т. кип. 161—163°/1 мм, вязкая жидкость. Найдено %: С 76,31; Н 6,36; N 5,12; Cl 12,19. $C_{13}H_{13}NCl$. Вычислено %: С 76,19; Н 6,35; N 4,94; Cl 12,52. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1634 (CH=CCl), 1673 ($C_6H_5CH=N$).

В спектре ПМР I наблюдаются два набора сигналов, относящихся, очевидно, к *цис* и *транс*-изомерам этого соединения.



цис



транс

Отнесение сигналов проведено на основании того факта, что в *транс*-форме олефиновый протон дезэкранируется атомом хлора, следовательно, его сигнал должен проявиться в более слабом поле по сравнению с сигналом *цис*-изомера. Из интегральных интенсивностей спектра следует, что константа равновесия $K = \frac{\text{цис}}{\text{транс}} \simeq 1$.

цис-Изомер характеризуется следующими резонансными поглощениями (δ , м. д.): 2,0 м (CH_3 , $J_{\text{CH}_3-2\text{H}} = 1,2$ Гц), 5,35 м (2H, $J_{2\text{H}-\text{CH}_3} = 1,2$ и $J_{2\text{H}-3\text{CH}_2} = 6,8$ Гц), 2,75 м (3- CH_2 , $J_{3\text{CH}_2-2\text{H}} = J_{3\text{CH}_2-4\text{H}} = 6,8$ Гц и $J_{3\text{CH}_2-\text{CH}_2} = 1,1$ Гц), 4,30 т (4-CH, $J_{4\text{H}-3\text{CH}_2} = 6,8$ Гц), 8,2 с (6-CH).

Сигналы *транс*-изомера проявляются при (δ , м. д.): 1,85 м (CH_3 , $J_{\text{CH}_3-2\text{H}} = 1,4$ Гц), 5,50 м (2-H, $J_{2\text{H}-\text{CH}_3} = 1,4$ и $J_{2\text{H}-3\text{CH}_2} = 7,0$ Гц), 2,55 м (3- CH_2 , $J_{3\text{CH}_2-2\text{H}} \simeq J_{3\text{CH}_2-4\text{H}} \simeq 7,0$ Гц и $J_{3\text{CH}_2-\text{CH}_2} < 0,5$ Гц), 4,17 т (4-CH, $J_{4\text{H}-3\text{CH}_2} \simeq 7,0$ Гц), 8,15 с (6-CH). В этой форме, как и следовало ожидать, $J_{3\text{CH}_2-\text{CH}_2}$ меньше, а $J_{2\text{H}-\text{CH}_3}$ больше соответствующих J *цис*-изомера, поскольку дальнейшее спин-спиновое взаимодействие между протонами осуществляется с большей константой по W-образному пути.

III, т. кип. 63—64°/1 мм, n_D^{20} 1,4858 (т. кип. 133—142°/50 мм, n_D^{20} 1,4860 [2]).

Продукты реакции подвергались ГЖХ. Отметим, что после перегонки реакционной смеси на дне колбы остается высококипящая фракция, строение которой нами не установлено.

Кислотный гидролиз I. Смесь 7,09 г (0,025 моля) I и 50 мл 10% раствора серной кислоты нагревали при 90° 3 ч, органический слой экстрагировали эфиром, перегонкой выделили бензальдегид (идентифицирован с заведомым образцом по ГЖХ). Водный слой обработали 5-кратным молярным избытком насыщенного раствора едкого кали, экстрагировали эфиром, после отгонки эфира перегонкой в вакууме выделили II, т. кип. 94—95°/2 мм, d_4^{20} 1,081. Найдено %: С 67,14; Н 7,02; N 7,41; Cl 17,92. $C_{11}H_{14}NCl$. Вычислено %: С 67,52; Н 7,16; N 7,16; Cl 18,16. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1634 (CH=CCl), 3390 (NH_2). ПМР спектр, δ , м. д., сигналы при 1,49 (NH_2), 2,03 (CH_3), 2,45 (CH_2), 3,88 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$), 5,38 (CH=), 7,2 (C_6H_5).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 952 (1979).
2. А. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Синт. кауч., 1935, № 6, 16.
3. G. L. Isele, A. Luttringhaus, Synthesis, 1971, 266.

УДК 547.322+547.514.7

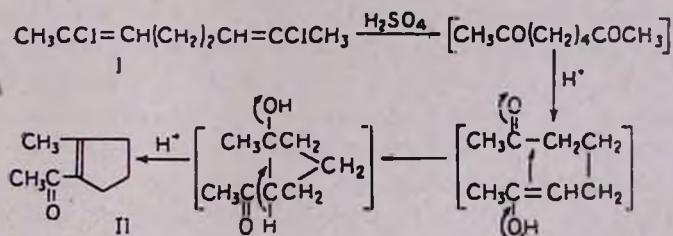
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ 2,7-ДИХЛОР-2,6-ОКТАДИЕНА В 1-АЦЕТИЛ-2-МЕТИЛ-Δ¹-ЦИКЛОПЕНТЕН ПОД ДЕЙСТВИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. ШАХНАЗАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

Нами найдено, что 2,7-дихлор-2,6-октадиен (I) под действием конц. серной кислоты превращается в 1-ацетил-2-метил-Δ¹-циклопентен с выходом 70%. Реакция, по-видимому, протекает через промежуточную стадию образования 2,7-октандиона, способного подвергаться внутримолекулярной кротоновой конденсации по схеме



II представляет собой прозрачную жидкость с приятным цветочным запахом, растворяющуюся в органических растворителях. С серной кислотой дает устойчивое галохромное окрашивание, исчезающее при нейтрализации. При хранении приобретает желтоватый оттенок.

Структура II установлена по физическим константам, приведенным в литературе для него и семикарбазона [1], а также данными ИК, УФ и ПМР спектров. Индивидуальность определена методом ГЖХ. В ИК спектре (UR-20) имеются полосы поглощений при 1680 (C=O связи в C=CC=O) и 1610 см⁻¹ (C=C связи в C=CC=O). Электронный спектр (в этаноле) λ_{max}: найденная 252 нм (ε=11000), λ_{max} расчетная: 249 нм [2]. В спектре ПМР ("Hitachi-Perkin-Elmer R-20B" 60 МГц, ГМДС, в CCl₄) имеются резонансные сигналы при δ, м. д.: 1,95 с (1CH₃), 2,05 с (COCH₃), 2,42 м (3CH₂).

Экспериментальная часть

2,7-Дихлор-2,6-октадиен (I) получен из *цис*- и *транс*-1,3-дихлор-2-бутена по [3].

1-Ацетил-2-метил-Δ¹-циклопентен. К 28 г I по каплям, при перемешивании и комнатной температуре прибавляют 15 мл конц. серной кислоты. После бурного выделения хлористого водорода и окончания экзотермической реакции (30 мин) реакционную смесь выливают на 100 г льда, нейтрализуют поташом, экстрагируют эфиром, сушат и перегоняют. Выход 1-ацетил-2-метил-Δ¹-циклопентена 13,5 г (69,5%), т. кип. 67—68°/9 мм, d_4^{20} 0,9548, n_D^{20} 1,4845 [1]. Найдено %: С 77,21; Н 9,82. $C_8H_{12}O$. Вычислено %: С 77,42; Н 9,67. Чистота по ГЖХ 96,5%. Семикарбазон, т. пл. 221—222° (спирт) [1].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. N. Haworth, J. Chem. Soc., 103, 1249 (1918).
2. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, пер. с англ. под ред. Я. М. Варшавского и И. Ф. Луценко, Изд. «Химия», кн. 1, 1967, стр. 104.
3. Г. М. Шахназарян, Ш. Л. Шахбатян, Арм. хим. ж., 31, 236 (1978).

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Э. Т. ПОГОСЯН, В. А. МУРАДЯН, А. Ш. САФАРОВ и А. А. МАТНИШЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 17 XII 1980

Способность олигомеров винилацетилена (ВА) отверждаться на воздухе или при нагревании, наряду с хорошей адгезией, позволяет применять их в качестве защитных покрытий, связующих и клеев [1]. Лаки и краски, полученные на основе олигомера дивинилацетилена, используются в качестве несобрастающих покрытий в судостроении [2, 3]. Однако неустойчивость этих олигомеров на свету к термическим и окислительным воздействиям ограничивает их применение. Ухудшение свойств покрытий наблюдается в основном при выщелачивании низкомолекулярного пластификатора, что приводит к повышению хрупкости покрытия. Исследования показали, что стабильность композиций, содержащих до 30% хлоропренового каучука, значительно повышается, что позволяет применять их в качестве защитных покрытий [3]. Однако следует отметить, что из-за плохой совместимости олигомеров дивинилацетилена и полихлоропрена наблюдается заметное снижение защитных свойств таких покрытий, что связано с увеличением пористости пленок на основе этих смесей.

В данной работе исследованы свойства покрытий на основе олигомера ВА в композициях с низкомолекулярными каучуками с целью применения их в качестве защитных покрытий и красок.

Исследования растворов олигомера ВА, содержащих полихлоропрен с $\bar{M}_v = 5000-6000$, а также сополимер хлоропрена с диметилвинилэтинилкарбинолом с $\bar{M}_v = 10000-12000$, показали, что они отличаются длительной кинетической устойчивостью (240 ч). Пленки, полученные из этих растворов, отличаются гомогенностью. Ниже приведена рецептура известных (1, 2) и предложенных нами композиций (3-5) (табл. 1).

Физико-механические свойства композиций, нанесенных на стальные подложки (Ст-3), приведены в табл. 2.

Увеличение твердости и соответствующее уменьшение эластичности покрытий приводят к растрескиванию и отслаиванию пленки, что заметно уменьшается в композициях, содержащих низкомолекулярные каучуки.

Рецептура композиций

Компоненты	С о с т а в, %				
	1	2	3	4	5
Олигомер дивинилацетилена	40	33,6	—	—	—
Олигомер винилацетилена	—	—	33,6	33,6	33,6
Хлорпарафин	—	3,4	—	—	—
Полихлоропрен	—	—	8,4	—	—
Сополимер хлоропрена	—	—	—	8,4	—
Олигомер хлоропрена	—	—	—	—	5,2
Железный сурник	—	11,8	11,8	11,8	12,6
Ксилол	60	46,2	46,2	46,2	47,8

Таблица

Физико-механические свойства модифицированных покрытий

Методы испытания	Свойства композиций				
	1	2	3	4	5
Время высыхания по ВИ-4, ч	8	9	10	9,5	11
Адгезия к стали-3, кгс/см ²	32	28	36	44	41
Относительная твердость по МЭИ-1	0,66	0,49	0,53	0,55	0,58
Эластичность (гибкость) по шкале ШГ-1, мм	10	3	3	3	5
Прочность покрытия к удару по VI-A, кгс/см	10	30	30	40	35
Относительная твердость после термостатирования при 80°					
1 сут	0,79	0,69	0,55	0,56	0,58
2 .	0,89	0,78	0,62	0,56	0,60
5 .	р. п.	0,82	0,68	0,57	0,61
7 .	р. п.	0,88	0,74	0,59	0,63
10 .	.	ч. р.	отс.	0,61	0,66
Гибкость покрытия через 10 суток	10	10	7	5	5
Прочность к удару	5	10	10	30	25

Примечание: р — разрушение, ч — частичное, п — полное; отс — отслаивание

На основании полученных результатов разработана рецептура 3—5. Испытания показали, что 20—25% растворы соляной, серной и азотной кислот не оказывают заметного воздействия на покрытия и подложку в течение 6 месяцев. Эти покрытия длительно устойчивы также к концентрированным растворам солей.

Из полученных результатов следует, что композиции, содержащие низкомолекулярный полихлоропрен и его сополимеры, не претерпевают заметных изменений под действием агрессивных сред.

Таким образом, исследования пленкообразующих свойств композиций на основе олигомеров ВА показали, что наилучшими физико-механическими свойствами обладают композиции, содержащие низкомолекулярный полихлоропрен и его сополимеры. Разработана рецептура антикоррозионных покрытий, стойких к агрессивным средам.

Л И Т Е Р А Т У Р А

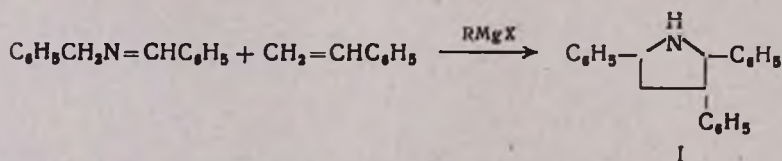
1. А. Л. Клебanskiй, Е. Г. Аскинази, П. И. Гуревич, Л. Г. Сафонова, Тр. ГИПХ, вып. 8, 1947.
2. И. М. Долгопольский, А. Л. Лабутина, Н. С. Лебедев, Ш. А. Бабаян, Л. П. Мальшина, Лак-этиколь, Госхимиздат, М., 1963, стр. 20.
3. Е. В. Искра, Этинолевые краски, Судопромгиз, Л., 1960, стр. 19.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.233.3 : 547.538.41

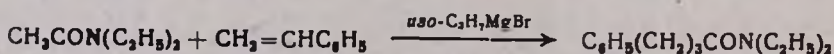
АЛКИЛИРОВАНИЕ N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА И
 N,N-ДИЭТИЛАЦЕТАМИДА СТИРОЛОМ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ
 РЕАКТИВАМИ ГРИНЬЕРА

На примере N-бензилиденбензиламина (pK_a 21 [1]) и N,N-диэтил-ацетамида (pK_a 34,5 [1]) нами впервые показана возможность применения новых катализаторов—реактивов Гриньяра, в алкилировании СН-кислот стиролом, катализируемым основными агентами. Так, постепенное повышение температуры смеси 0,05 моля N-бензилиденбензиламина и изопропилмагнийбромида (полученного в диэтиловом эфире) до 80° и 3-часовое перемешивание при этой температуре с последующими экстракцией и перегонкой в вакууме приводит к образованию 2,3,5-трифенилпирролидина (I, [2]) с выходом 50%. Выход последнего заметно уменьшается при изменении количества катализатора (0,25 моля—28%, 0,025 моля—27%, 0,01 моля—6%). Понижение выхода I наблюдается также при использовании 5 мл бензола в качестве растворителя (39%). При применении эквимольных количеств других катализаторов—пропилмагнийбромида и пропилмагнийхлорида, выходы I составляют 44 и 46%, соответственно.



R = C₃H₇, *изо*-C₃H₇; X = Cl, Br

Интересно отметить, что попытка алкилировать стиролом более слабую СН-кислоту—N,N-диэтилацетамид, в присутствии изопропилмагнийбромида (по 0,05 моля реагентов и катализатора, 80°, 3 ч) привела к получению соответствующего α-С-алкилированного продукта лишь с 12% выходом.



Продукты реакции идентифицированы с заведомо известными образцами [2, 3] по ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, ско-

рость 50—60 мл/мин, размеры колонок 2000×3 мм, температура 220—280°, неподвижная фаза—апиэзон L на хромосорбе W).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 17, 467 (1981).
2. Э. А. Григорян, Г. Г. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974). 216 (1975).
3. Э. А. Григорян, Г. С. Сукиасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 27, 872 (1974).

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

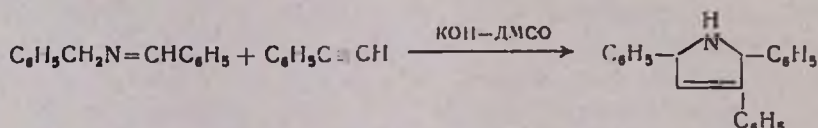
Научно-производственное объединение
„Наирит“. Ереван

Поступило 25 III 1981

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ N-БЕНЗИЛИДЕНБЕНЗИЛАМИНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Реакция 3+2-циклоприсоединения 2-азааллильных анионов с соединениями, содержащими $C=C$, $C=N$, $C\equiv C$ и аналогичные связи, исследована достаточно хорошо [1, 2]. Однако использовать в качестве ненасыщенного соединения фенилацетилен не удавалось [1] из-за наличия в его молекуле достаточно «кислого» атома водорода (pK_a 18,5 [3]), приводящего к переметаллированию реагентов.

Нами установлено, что в суперосновной среде—едкое кали-диметилсульфоксид (ДМСО). N-бензилиденбензиламин гладко реагирует с фенилацетиленом, приводя к продукту анионного 3+2-циклоприсоединения—2, 3, 5-трифенилпирролину, с выходами 23 (при 25°), 82 (80°) и 80% (120°).



Смесь 0,03 моля N-бензилиденбензиламина и фенилацетилена, 5 г едкого кали в 5 мл ДМСО перемешивали при 25—120° 3 ч. В реакционную колбу добавили 20 мл воды, органический слой экстрагировали эфиром и после отгонки растворителя перегонкой в вакууме выделили 2,3,5-трифенилпирролин, т. кип. 213°/2 мм, вязкая жидкость. Найдено %: С 89,04; Н 6,43; N 4,57. $C_{22}H_{19}N$. Вычислено %: С 88,89; Н 6,40; N 4,71. Индивидуальность продукта доказана с помощью ГЖХ на приборе ЛХМ-8МД (условия приведены в [4]), состав и строение—данными элементного анализа, ИК, ПМР спектроскопии и масс-спектрометрии. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1652 ($C=C$), 3430 (NH). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,1 (CH), 5,05 (CH=) и 8,2 (NH). Масс-спектр, M^{+} 297.

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Kauffmann, Angew. Chem., 86, 715 (1974).
2. Г. Т. Мартirosян, А. Ц. Малхасян, Л. В. Асратян, Э. М. Асатрян, Арм. хим. ж., 33, 370 (1980).
3. Д. Крам, Основы химии карбанионов, Изд. «Мир», 1967, стр. 28.
4. А. Ц. Малхасян, Э. М. Назарян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартirosян, Арм. хим. ж., 33, 956 (1980).

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

Научно-производственное объединение
 „Наирит“, Ереван

Поступило 8 V 1 81

Ըճղհանուր և ֆիզիկական բիմիա

Դրիգորյան Ա. Շ., Հայկազյան Ա. Մ. — Պալագիումական կատալիզատորներ լրա- հրողի ազդեցության ուսումնասիրությունը նրանց էլեկտրոնապահպանող հասկացությունների չափման մեթոդով	531
Ջալոկյան Մ. Տ., Ալիև Ռ. Բ., Նալբանդյան Ա. Բ. — Գաղաթյան բնակչությանը կիրառվող բնակատեղիների ազդեցությունների ուսումնասիրությունը	535

Սնորգանական և անալիտիկ բիմիա

Մովսիսյան Մ. Ս., Մանուկյան Մ. Ե., Մանուկյան Շ. Կ. — Լուծելիության հետա- դատությունը $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ սխեմայում 35°C -ում	540
Թառայան Վ. Մ., Միրաբյան Ջ. Ա. — Ոսկու էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշումն ալերգիկային դեղինով	545

Օրգանական բիմիա

Շահնազարյան Գ. Մ., Նազարյան Մ. Վ. — Տրիբրոմ-, դիբրոմ- և բրոմդիբրո- մեթանների կոնգենասումը ացետոնի հետ	550
Մեսրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Դանդյան Մ. Տ. — Ալիլիլիցիդիլմայո- նաթթվի դիէթիլէթերների փոխազդեցությունը տրիալոգենացացախա- թթուների հետ	554
Մխիթարյան Գ. Ռ., Քինոյան Ֆ. Ս., Բադալյան Շ. Հ. — Ջահեցած միացություն- ների բնակչությանը, LXXIV. Ալիլացետիլենային հալոգենիդների բնակ- ցիան երկրորդային ամինների հետ	558
Լուկուկյան Ռ. Կ., Հովսեփյան Մ. Ժ., Իճեկյան Մ. Հ. — Ծրբորդային ֆոսֆին- ների և տրիէթիլֆոսֆիտի փոխազդեցությունը իզոպրենի և զլորոպրենի 1,4-դիբրոմիդների հետ	563
Աղբալյան Ս. Գ., Խաչիկյան Ռ. Ջ., Արաշյան Ս. Մ. — Թիոմիզանյուլթի հետ β-աբսորբակրիլաթթուների առաջինի ուսումնասիրությունը, I. 5-Արիլ- մեթիլթիոպրիլիդինոն-4 նյութերի սինթեզը	569
Դովլաբյան Վ. Վ., Պիվազյան Վ. Ա., Էլիազյան Կ. Ա., Ուստյան Ս. Մ., Միր- զոյան Ռ. Գ. — Հալոգենալիֆոսի-սիմ-տրիպրիլների սինթեզը և թերմիկ վերախմբավորումները, IX. 2-Դիալիլմեթինա-4-(2-բրոմբոքսի)-6-ցիտ- ամինա-սիմ-տրիպրիլների թերմիկ վերախմբավորումները	576
Առաքելյան Ե. Ա., Հաջիբեկյան Ա. Ս., Մարաշյան Է. Ս., Մարգարյան Է. Ա. — Ֆե- նոլաթթուների ածանցյալներ, XXXII. Ֆենոլաթթուների դիմամիանթեր- ների սինթեզը և ֆարմակոլոգիական հասկացությունները	580
Մառնիշյան Հ. Ա., Գրիգորյան Ս. Գ., Մկրտչյան Ա. Ա. — Պրոպարգիլ սպիրտի պոլիմերումը հիմքերի ներկայությամբ	584
Դուրգարյան Ա. Հ., Թերլիմեզյան Ժ. Ն. — Կարապալդեհիդի համապոլիմերումը մի ջանի վինիլային մոնոմերների հետ	589

Կարճ հաղորդումներ

Հովհաննիսյան Ա. Ա., Արանեսյան Ա. Կ. — Լուծույթի pH-ի ազդեցությունը լի- թիումի յոգատի միաբյուրեղի առի կենսաէկոլոգիկ վրա	596
Սաֆարյան Ա. Մ., Մանուշարյան Մ. Ս., Կոռնեն Վ. Ի. — Կալցիումի կարբոնատի և կարբոնատ պարունակող սիլիկատային հիմնային լուծույթի փոխազ- դեցության պրոցեսի ուսումնասիրումը	599
Մախասյան Ա. Յ., Նազարյան Է. Մ., Ենգոյան Ա. Փ., Միրաբյան Ս. Մ., Մարտի- րոսյան Գ. Թ. — N-բենզիլիդենդիմինի փոխազդեցությունը 1,3-դի- բրոմ-3-բուտենի հետ երկֆազ կատալիտիկ սխեմայում	601
Շահնազարյան Գ. Մ. — 2,7-Դիբրոմ-2,6-օկտադիենի ցիկլացումը 1-ադեռիլ-2-մե- թիլ-Δ ³ -ցիկլոպենտենի ծծմբական թթվի ազդեցությամբ	605

Գողոթյան Է. Փ., Մալադյան Վ. Հ., Սաֆարով Ա. Շ., Մառնիշյան Հ. Ա. — Վերել-
ացեալիկնի օլիգոմերներէ հիման վրա ստացված կոմպոզիցիաների հա-
կաթյունները

607

Նամակներ խմբագրութեանը

Մալխասյան Ա. Յ., Նազարյան Է. Մ., Միրաբյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Բ. —
Գրէնյարի ռեզինաներով կառուցվող N-բենզիլդէքանթիլամինի և
N,N-գրէնթիլացետամիդի ալկիլումը ստեղծումը

610

Մալխասյան Ա. Յ., Նազարյան Է. Մ., Զոնցուլյան Ժ. Լ., Միրաբյան Ս. Մ., Մար-
տիրոսյան Գ. Բ. — N-բենզիլդէքանթիլամինի փոխազդեցութիւնը ֆենիլ-
ացեալիկնի հետ գերհիմնային միջավայրում

612

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

- Григорян А. Ш., Айказян А. М. — Изучение влияния носителя по палла-
диевые катализаторы методом измерения их электропоакцепторных
свойств 531
- Чалтыкян М. Т., Алиев Р. К., Налбандян А. Б. — Исследование поверх-
ности стекол, применяемых для реакторов при изучении газофазных
реакций 535

Неорганическая и аналитическая химия

- Мовсесян М. С., Манукян М. Е., Манукян Ш. К. — Исследование раство-
римости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$ при 35°C 540
- Тараян В. М., Микаелян Дж. А. — Экстракционно-абсорбциометрическое
определение золота акридиновым желтым 545

Органическая химия

- Шахназарян Г. М., Низарян М. В. — Конденсация трибом-, дибромхлор- и
бромдихлорметанов с ацетоном 550
- Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Дангян М. Т. — Взаимодействие ал-
килглицидилмалоновых эфиров с тригалондуксусными кислотами . . 554
- Мхитарян Г. Р., Киноян Ф. С., Баданян Ш. О. — Реакции непредельных
соединений. LXXIV. О реакции алилацетиленовых хлоридов со вто-
ричными аминами 558
- Лулукян Р. К., Овакисян М. Ж., Инджикян М. Г. — Синтез четвертич-
ных фосфониевых солей и эфиров фосфонных кислот с сопряжен-
ной диеновой группировкой 563
- Агбальян С. Г., Хачикян Р. Дж., Аташян С. М. — Исследование реакции
5-аронлакриловых кислот с тиомочевинной. I. Синтез 5-аронилметил-2-
иминотиазолидинонов-4 569
- Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элизян К. А., Саакян С. М., Мирзоян
Р. Г. — Синтез и термическое разложение галогеналкокси-с.и.м-триа-
зинов. IX. Термическое разложение 2-диалкиламино-4-(2-хлорэтоксип)-
6-цианаминно-с.и.м-триазинов 576
- Аракелян Е. А., Аджибекян А. С., Марашян Э. С., Маркарян Э. А. —
Производные фенолоксидов. XXXII. Синтез и фармакологические
свойства диаминоэфиров фенолоксидов 580
- Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А. — Полимеризация про-
паргилового спирта под действием оснований 584
- Дургарян А. А., Терлекезян Ж. Н. — Сополимеризация масляного альде-
гида с некоторыми виниловыми мономерами 589

Краткие сообщения

<i>Оганесян А. А., Атанесян А. К.</i> — Влияние pH раствора на кинетику роста монокристалла йодата лития	596
<i>Сафарян А. М., Манучарян М. С., Корнеев В. И.</i> — Изучение процесса взаимодействия карбоната кальция с карбонатсодержащим щелочно-кремнеземистым раствором	599
<i>Малхасян А. Ц., Назарян Э. М., Енгоян А. П., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Взаимодействие N-бензилиденбензиламина с 1,3-дихлор-2-бутеном в двухфазной каталитической системе	601
<i>Шахназарян Г. М.</i> — Внутримолекулярная циклизация 2,7-дихлор-2,6-октадиена в 1-ацетил-2-метил- Δ^1 -циклопентен под действием серной кислоты	605
<i>Погосян Э. Т., Мурадян В. А., Сафаров А. Ш., Матнишян А. А.</i> — Свойства композиций на основе олигомеров винилацетилена	607

Письма в редакцию

<i>Малхасян А. Ц., Назарян Э. М., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование N-бензилиденбензиламина и N,N-диэтилацетамида, стиролом, катализируемое реактивами Гриньяра	610
<i>Малхасян А. Ц., Назарян Э. М., Джанджулян Ж. Л., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — О взаимодействии N-бензилиденбензиламина с фенилацетиленом в суперосновной среде	612

C O N T E N T S

General and Physical Chemistry

<i>Grigorlan A. Sh., Aykuzlan A. M.</i> — Investigation of the Influence of Supporters on Palladium Catalysts by the Evaluation of Their Electron Acceptor Properties	531
<i>Chaltikian M. T., Aliev R. K., Nalbandian A. B.</i> — Investigation of Glass Surfaces of Reactors Used in Gas Reactions	535

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Movsesian M. S., Manuklan M. E., Manuklan Sh. K.</i> — Solubility Studies in the System $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Fe}_2(\text{SiO}_3)_3\text{—H}_2\text{O}$ at 35°	540
<i>Tarayan V. M., Mikaellian G. A.</i> — Extractive-Absorptimetric Determination of Gold with Acridine Yellow	545

Organic Chemistry

<i>Shahnazarian G. M., Nazarian M. V.</i> — Condensation of Tribromo, Dibromochloro, and Bromodichloromethanes with Acetone	550
<i>Mesrobian E. G., Ambartsoumian G. B., Dangian M. T.</i> — Condensation of Diethyl Alkylglycidyl Malonates with Trihaloacetic Acids	554
<i>Mkhitarian G. R., Kinoyan F. S., Badanian Sh. O.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LXXIV. Reactions of Allylacetylenic Halides with Secondary Amines	558
<i>Lulukian R. K., Ovaktimian M. Zh., Injikian M. G.</i> — The Interaction of Tertiary Phosphines and Triethyphosphite with 1,4-dibromides of Isoprene and Chloroprene	563
<i>Agballan S. G., Khachikian R. J., Atashian S. M.</i> — Investigation of the Reaction Between β -Aroylacrylic Acids and Thiourea. I. Synthesis of 5-Aroylmethyl-2-imino-4-thiazolidinones	569

<i>Dovlatian V. V., Pivazian V. A., Ellasian K. A., Sahakian S. M., Mirzoyan R. G.</i> — Synthesis and Thermic Cleavage of Halogenalkoxy-s-triazines. IX. Thermic Cleavage of 2-Dialkylamino-4-(2-chloroethoxy)-6-cyanamino-s-triazines	576
<i>Arakellian E. A., Aflbekian A. S., Marashian E. S., Markarian E. A.</i> — Derivatives of Phenolic Acids. XXXII. Synthesis and Pharmacological Properties of Some Diaminoesters of Phenolic Acids	
<i>Matnishian A. A., Grigorian S. G., Mkrtchian A. A.</i> — Polymerization of Propargyl Alcohol in the Presence of Bases	580
<i>Durgarian A. A., Terlemezian Zh. N.</i> — Copolymerization of Butyraldehyde with Certain Vinyl Monomers	584

Short Communications

<i>Oganessian A. A., Atanessian A. K.</i> — The Influence of the Solution pH on the Kinetics of Lithium Iodate Single Crystal Growth	589
<i>Safarian A. M., Manucharian M. S., Korneev V. I.</i> — Investigation of the Interaction Between Calcium Carbonate and Soda-Alkali Silica Solutions in the Formation of Calcium Hydrosilicates	596
<i>Malkhassian A. Ts., Nazarian E. M., Engoyan A. P., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — The Interaction of N-Benzylidene Benzylamine with 1,4-Dichloro-2-butene in a Two-Phase Catalytic System	599
<i>Shahnazarian G. M.</i> — Intramolecular Cyclization of 2,7-Dichloro-2,6-octadiene into 1-Acetyl-2-methyl- Δ^1 -Cyclopentene under the Action Sulphuric Acid	601
<i>Pogossian E. I., Muradlan V. A., Safarov A. Sh., Mantashian A. A.</i> — The Properties of Compositions Obtained on the Basis of Vinylacetylene Oligomers	605
<i>Konkova S. G., Safarian A. A., Akopian A. N.</i> — Investigations in the Conversion of Chloroderivatives. XVIII. Synthesis of Several Esters from 3,4,5-Trichlorothlopene-2-carbinols and Carboxylic Acids	607

Letters to the Editor

<i>Malkhassian A. Ts., Nazarian E. M., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — Alkylation of N-Benzylidene Benzylamine and N,N-Diethyl Acetamide with Styrene Catalized with Grignard Reagent	610
<i>Malkhassian A. Ts., Nazarian E. M., Janjullian J. L., Mirakian S. M., Martirosian G. T.</i> — On the Reaction of N-Benzylidene Benzylamine with Phenylacetylene in Strongly Basic Media	612