

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԿՐԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԻՐԻԱ

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսնիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մասնիրյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ո. Ա. Տեր-Պանինյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

**Ըճգեանուր և ֆիզիկական բիմիա**

Աբաղյան Գ. Վ., — Ածխաջրածիններում առաջնային ազատ ազդեցությունների փոխարկումների հիմնական ուղղութիւնները . . . . . 809

Գրիգորյան Ռ. Ռ., Ղարիբյան Ք. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ., — Մեթանոլի ոչ իւրր օքսիդացման կինետիկական օրինաչափութիւնները արծաթե կատալիզատորի վրա . . . . . 832

Սաղմոնյան Բ. Մ., Սիմոնյան Լ. Խ., — Ֆենիլզիէթանոլամինի ներկայութեամբ ստերոլի և մեթիլմետակրիլատի համասեղ պոլիմերումը . . . . . 839

**Անօրգանական և անալիտիկ բիմիա**

Սայամյան Է. Ա., Բաշուրյան Զ. Գ., Կարապետյան Տ. Խ., Միրզոյան Գ. Տ., —  $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  համակարգի փոխազդեցութեան հետազոտութիւնը  $20^\circ\text{—ում}$  . . . . . 843

**Օրգանական բիմիա**

Մկրյան Գ. Մ., Մկրտչյան Ա. Մ., Ավագյան Ա. Գ., Ղապլանյան Է. Ս., — Հետազոտութիւններ չհազեցած միացութիւնների բնագաղափարում: IX. 2,3-Գիքլոր-1-բուտենի և 1,2-դիքլոր-2-բուտենի վաբբը մի քանի առեկցիաներում Զօբանյան Ժ. Ա., Դավթյան Ս. Ժ., Բաղդասարյան Շ. Հ., — Զհազեցած միացութիւններին առեկցիաներին սնդիկի ացետատի ներկայութեամբ և ամինոմերկուրացման-զեմերկուրացման առեկցիաների մի քանի օրինաչափութիւնները Զուխաջյան Գ. Ա., Կարապետյան Ռ. Գ., Բաբայան Կ. Ն., — Հալոգենօրգանական միացութիւնների զհալոգենացումը ցինկով ջրային միջավայրում միջֆազային կատալիզատորների ներկայութեամբ: I. Եթանի շարքի հալոգենածանցյալների զհալոգենացումը . . . . . 847

Ավետիսյան Ա. Ա., Գալստյան Ա. Վ., Խաչատրյան Ն. Գ., Դանդոյան Մ. Տ., — Հետազոտութիւններ չհազեցած լակտոնների բնագաղափարում: LIII. Ակտիվ մեթիլենային խումբ պարունակող միացութիւնների փոխազդեցութիւնը 2-մեթիլ-3-օքսոբուտանոլի հետ . . . . . 872

Ավետիսյան Ա. Ա., Վանյան Է. Վ., Բոյաջյան Ժ. Գ., Դանդոյան Մ. Տ., — Հետազոտութիւններ չհազեցած լակտոնների բնագաղափարում: LII. Ֆունկցիոնալ առեկցիաներով կումարիլների փոխազդեցութիւնը մի քանի ամինոմիացութիւնների հետ . . . . . 876

Ասոյան Է. Լ., Ժամազարծյան Վ. Ն., Վլասենկո Է. Վ., Ազիլիյան Ա. Ս., — 2,2,5,5,6,7,7-Հեպտամեթիլտետրահիդրոֆուրո [3,4-b] - 4H-3-ֆենիլպրիլերիդին-3-ոլի բարդ եթերները . . . . . 880

Սասյան Զ. Վ., Պապայան Հ. Լ., Զաստուխովա Ժ. Ա., Ճճմարիտյան Ա. Գ., — N-Տեղակայված տրիպտամիններ . . . . . 884

**Նամակներ խմբագրութեամբ**

Առաքելյան Ն. Մ., Քորոսյան Գ. Հ., Պառավյան Ս. Լ., Բաբայան Ա. Ք., — Առեկցիաներային ինքնակառուցման եթերի ակտիվումը երկֆազ սիստեմում էլեկտրաքիմիական եղանակով . . . . . 889

Խաչատրյան Ռ. Ա., Սոյադյան Ս. Վ., Քորոսյան Ա. Մ., Իճեկիյան Մ. Հ., — Ալիլի-ֆոսֆոնատների սինթեզը միջֆազային կատալիզի օգնութեամբ . . . . . 899

**ԳՆՏԻՀԻ-ում գեղանցանցված հոգվածների ունեցեալներ**

Կարապետյան Ն. Գ., Քարխանյան Հ. Ա., Գասպարյան Լ. Ա., Ղազարյան Ս. Ա., Մանուկյան Ք. Կ., Գալոյան Մ. Հ., — Վինիլացետալիների հիդրօքսիլումը կուպրոկատալիտիկ ջրային լուծույթներում . . . . . 891

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Абагян Г. В.</i> — Основные направления превращений первичных свободных радикалов в углеводах . . . . .	809
<i>Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б.</i> — Кинетические закономерности мягкого окисления метанола на серебре . . . . .	832
<i>Согомонян Б. М., Симонян Л. Х.</i> — Соподимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии фенилдиэтианоламина . . . . .	839

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Саямян Э. А., Башугян Д. П., Карапетян Т. И., Мирзоян Г. Т.</i> — Исследование взаимодействия в системе $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 20°	842
--	-----

## Органическая химия

<i>Мкрян Г. М., Мкртчян А. М., Авакян С. П., Каплянцян Э. Е.</i> — Исследования в области ненасыщенных соединений. IX. Поведение 2,3-дихлор-1-бутена и 1,2-дихлор-2-бутена в некоторых реакциях . . . . .	847
<i>Чобанян Ж. А., Давтян С. Ж., Баданян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LXXXI. Сопряженное присоединение ароматических аминов к изопропенилацетилену в присутствии ацетата ртути и некоторые закономерности аминотетрамеризации—демеркурирования . . . . .	854
<i>Чухаджян Г. А., Карапетян Р. Г., Бабалян К. Н.</i> — Дегалондирование галондорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. I. Дегалондирование галондпроизводных ряда этана	866
<i>Аветисян А. А., Галстян А. В., Хачатрян Н. Г., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. LIII. Взаимодействие соединений, содержащих активные метиленовые группы, с 2-метилен-3-оксобутанолом . . . . .	872
<i>Аветисян А. А., Ванян Э. В., Бояджян Ж. Г., Дангян М. Т.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. LIV. Взаимодействие функционально замещенных кумаринов с некоторыми нуклеофильными агентами . . . . .	876
<i>Асоян Э. Л., Жамагюрцян В. Н., Власенко Э. В., Азизян А. С.</i> — Сложные эфиры 2,2,5,5,6,6,7,7-гептаметилтетрагидро[3,4- <i>b</i> ]4H-3-фенилпиперидин-3-ола . . . . .	880
<i>Есаян Э. В., Папаян Г. Л., Застухова Ж. С., Чшмаритян С. Г.</i> — N-Замещенные триптамины . . . . .	884

## Письма в редакцию

<i>Аракелян Н. М., Торосян Г. О., Паравян С. Л., Бабалян А. Т.</i> — Алкилирование ацетоуксусного эфира в двухфазной системе электрохимическим методом . . . . .	888
<i>Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Торгомлян А. М., Инджикян М. Г.</i> — Синтез аллилфосфонатов с помощью межфазного катализа . . . . .	889

## Рефераты статей, депонированных в ВИНТИ

<i>Карапетян Н. Г., Тарханян А. С., Гаспарян Л. А., Казарян С. С., Манукян Т. К., Галоян М. Г.</i> — Гидрохлорирование винилацетилена в водных купрокаталитических растворах . . . . .	891
--	-----

# CONTENTS

## General and Physical Chemistry

- Abaghtan G. V.* — The Main Directions of Primary Free Radical Transformations in Hydrocarbons . . . . . 809
- Grigorian R. R., Gariblan T. A., Nalbandian A. B.* — Kinetic Regularities of the Partial Oxidation of the Methanol on Silver Catalysts . . . . . 832
- Sogomontan B. M., Simonian L. Kh.* — The Copolymerization of Styrene and Methylmethacrylate in the Presence of Phenyl-diethanolamine . . . . . 839

## Inorganic and Analytical Chemistry

- Sayamian E. A., Bashughan D. P., Karapetian T. I., Mirzoyan G. T.* — A Study of the Interactions in the System  $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_2\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  at 20° . . . . . 842

## Organic Chemistry

- Mkrian G. M., Mkrtchian A. M., Avakian S. P., Kaplanian E. Ye.* — Investigation in the Field of Unsaturated Compounds. IX. The Behaviour of 2,3-Dichloro-1-butene and 1,2-Dichloro-2-butene in Certain Reactions . . . . . 847
- Chobanian Zh. A., Davtian S. Zh., Badanian Sh. O.* — Reactions of Unsaturated Compounds. LXXXI. Conjugated Addition of Aromatic Amines to Isopropenylacetylene in the Presence of Mercuric Acetate and Some Regularities in Aminomercuration-Demercuration Reactions . . . . . 854
- Chukhajian G. A., Karapetian R. G., Babayan K. N.* — Dehalogenation of Organic Halides Using Interphase Transfer Catalysts. I. Dehalogenation of the Halogen Derivatives of Ethane . . . . . 866
- Avetissian A. A., Galstian A. V., Khachatryan N. G., Danglian M. T.* — Investigation in the Field of Unsaturated Lactones. LIII. Interaction of Compounds Possessing Active Methylene Groups with 2-Methyl-3-oxobutanol . . . . . 872
- Avetissian A. A., Vantan E. V., Boyajian G. G., Danglian M. T.* — Investigation in the Field of Unsaturated Lactones. LII. Interaction of Functionally Substituted Cumarins with Certain Amino Compounds . . . . . 876
- Assoyan E. L., Zhamagortian V. N., Vlasenko E. V., Azltvian A. S.* — Esters of 2,2,5,5,6,7,7-Heptamethyltetrahydrofuro [3,4-b]-4H-3-phenylpiperidine-3-ol . . . . . 880
- Yessayan Z. V., Papayan G. L., Zastukhova Zh. S., Chshmarltian S. G.* — N-Substituted Tryptamines . . . . . 884

## Letters to the Editor

- Arakellian N. M., Torossian G. O., Paravlan S. L., Babayan A. T.* — Alkylation of Ethyl Acetoacetate by an Electrochemical Method in a Two-Phase System . . . . . 888
- Khachatryan R. A., Sayadian S. V., Torgomian A. M., Injiklan M. G.* — Synthesis of Allylphosphonates by Means of Interphase Catalysis . . . . . 889

## Annotations of Papers Deposited at the AUISTI (All-Union Institute of Scientific and Technical Information)

- Karapetian N. G., Tarkhantian A. S., Gasparian L. A., Kazartian S. S., Manukian T. K., Galoyan M. G.* — Hydrochlorination of Vinyl Acetylene in Aqueous Cuprocatalytic Solutions . . . . . 891

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196 : 547.458 : 53.082.7

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПЕРВИЧНЫХ  
СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В УГЛЕВОДАХ

Г. В. АБАГЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 20 X 1980

## В в е д е н и е

Изучению химических превращений углеводов под действием  $\gamma$ -излучения, тепла, света, механических напряжений и т. д. посвящено большое число исследований. Промежуточными, активными продуктами этих превращений являются свободные радикалы. Имеющийся экспериментальный материал по исследованию свободных радикалов, возникающих при различных воздействиях на углеводы, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) до настоящего времени не проанализирован. Частично это сделано в недавно вышедшей монографии Кочеткова и др. [1], в которой, главным образом, рассмотрены работы, относящиеся к радиолизу водных растворов углеводов с использованием классических методов органической химии.

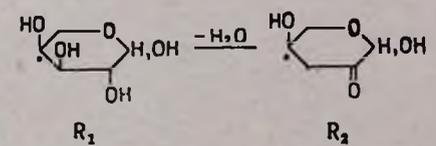
В данном обзоре проанализирован накопленный экспериментальный материал по исследованию свободных радикалов в твердых углеводах и их замороженных растворах, возникающих под воздействием  $\gamma$ -и ультрафиолетового (УФ) излучений, а также механических напряжений. Параметры спектров ЭПР радикалов, устойчивых при комнатной температуре, суммированы в таблице, кроме случаев, в которых радикалы не идентифицированы [2—17].

## Изомеризация (дегидратация)

## а) Обезвоженные препараты

В монокристаллах трегалозы и сахарозы [18—20] при 300°K сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР обусловлена наличием  $\alpha$ -протона. Это четко проявляется в зависимости константы СТС расщепления  $a_H(\alpha) = 14—25$  от угла между внешним магнитным полем и глав-

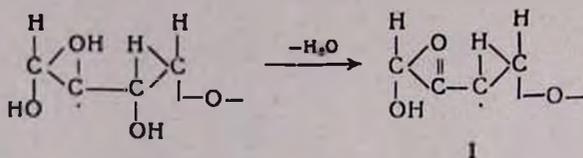
Параметры спектров ЭПР радикалов, устойчивых при комнатной температуре

Соединение	Условия и температура облучения, °K	T, °K наблюдения (регистрации)	СТС	$\Delta H$	Примечания.	Литература
1	2	3	4	5	6	7
$\beta$ -L-Арабиноза		150—300 (77)	д. квд.	$H_1=32$ $H_2=16$ $H_3=10$	 <p style="text-align: center;"><math>R_1 \quad R_2</math></p>	
		(300)	т. т.	$H_1=35$ $H_2=10$	при 300°K дублет квадруплетов (77°) переходит в триплет триплетов. Переход этот в радикале $R_2$ обратим, что свидетельствует о зависимости структуры $R_2$ от температуры.	
		(300)	д	18		
$\alpha$ -D-Ксилоза	77 вакуум	300 (77) и (300)	с д	6 25	синглет соответствует ион-радикалу	24
$\beta$ -D-Рибоза		77—300	д	25		17
$\beta$ -Манноза		77—300 (77)	т	23	при 300 порошок окрашен. При 350°K окраска исчезает (триплет тоже), сл-но триплет следует приписать ион-радикалу.	
			д	18		
$\alpha$ -D-Глюкоза $\alpha$ -Галактоза		77—300 (77)	д	18		
Глюкоза	77 и 300 вакуум	300	д	18	разрыв C—OH и O—H связей в соседней гидроксильной группе с выделением $H_2O$ .	23
Мальтоза безводная	77 и 300	300	т	—	триплет—два дублета со слегка смещенными g-факторами, возникают в результате разрыва глюкозидной связи	31
			с	10,5		
D-Фруктоза	300 монокристалл	300	квд	$H_1=15$ $H_2=30$	взаимодействие с двумя неэквивалентными $\beta$ -протонами	111

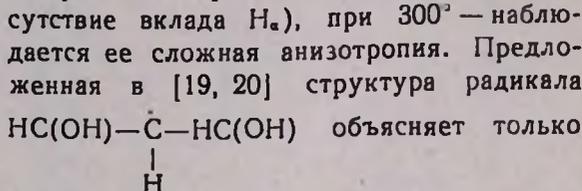
1	2	3	4	5
Рибит, маннит Сорбит, ксилит Арабит, дульцит	77 вакуум	77—300 (77) при 350	т	22
			д	12
Сахароза	300 монокристалл	300	д. т	$H_{1\alpha} = 12-20$ $H_{2\beta} = H_{3\beta} = 5$
Трегалоза (дигидрат)	300 монокристалл	300	квд	$H_1 = 6$ $H_2 = 14-25$
Сахароза	77	300	д. д	$H_1 = 17,5$ $H_2 = 41$
Целлобиоза	УФ облученне	300	д. д	$H_1 = 17,5$ $H_2 = 41$
Лактоза (моногидрат)	300 монокристалл	300	д	23
			квд	$H_1 = 21$ $H_2 = 29$
Крахмал	77	300 (77)	д	14
			с	10
			с. асимм.	
Декстран Полиглюкин	77 и 300 вакуум	300	д	15
			с	20
Целлюлоза (гидратная)	77 и 300 сухая	300	т	30
			с	—
Целлюлоза ТАЦ, ДАЦ	77 сухие	300	т	—
			с	24
ТАЦ	77 и 300	300	квд	10
Целлюлоза Крахмал Инулин, КМЦ	77 механическое из- мельчение	300	д	16

6	7
дублет возникает в результате дегидратации	24 25
<p>структура радикала</p> $  \begin{array}{c}  \text{H (2)} \qquad \qquad \text{H (3)} \\    \qquad \qquad \qquad   \\  \text{R}-\text{C} (2)-\dot{\text{C}} (1)-\text{C} (3)-\text{R}' \\    \qquad \qquad   \qquad   \\  \text{OH} \qquad \text{H (1)} \qquad \text{OH}  \end{array}  $	19
дегидратация	18
дегидратация	21
	112
асимметричный синглет образуется при отжиге в атмосфере кислорода, радикал $\text{RO}_2$	26
радикал алильного типа, образуется при разрыве 1—4 и 1—6 связей; разрыв $\text{RO}-\text{H}$ связей	22, 23 23
	113
синглет может быть обусловлен радикалом типа ацильного	114
метоксильный радикал $\dot{\text{O}}-\text{CH}_3$ ; образуется также при облучении УФ светом (300°K)	103
радикал типа $\text{RHO}^{\cdot} \dots \text{HR}$	39—41

ными кристаллографическими осями [18]. Перестройку спектров ЭПР, представленных на рис. 1, можно объяснить протеканием дегидратации согласно



Форма спектра ЭПР—дублет триплетов, характерна для облученных монокристаллов сахарозы при 77 и 300°K (рис. 1в). Однако характер анизотропии СТС существенно различен: при 77°—СТС изотропна (отсутствие вклада  $H_a$ ), при 300°—наблюдается ее сложная анизотропия. Предложенная в [19, 20] структура радикала



объясняет только форму спектра, но не анизотропию. Согласие с экспериментом получается в случае, если предположить, что в сахарозе также протекает дегидратация с образованием радикала типа I. Для объяснения анизотропии СТС следует предположить, что радикал локализован на каждой из двух магнитно неэквивалентных молекул единичной ячейки монокристалла (штриховка под рис. 1в).

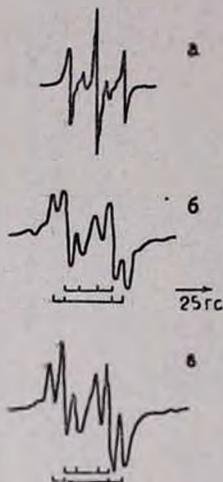


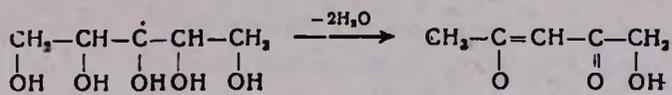
Рис. 1. а, б — спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного монокристалла трегалозы ( $2D_2O$ ), а—при 77°K, б—после термоотжига при 313°K, в—монокристалла сахарозы,  $\gamma$ -облученного при 300°K.

лета ( $\Delta H_1 = 17,5 \pm 1$  Гс) дублетов ( $\Delta H_2 = 41 \pm 1$  Гс) [21], которую можно объяснить также дегидратацией.

В диапазоне 77—350°K в  $\gamma$ -облученных поликристаллических моно-, ди- и полисахаридах одновременно с гибелью первичных радикалов регистрируется появление новых, стабильных при 300—350°K радикалов с дублетным спектром ЭПР (табл.). Линии дублета с  $\Delta H = 13—18$  Гс выделены в соединениях, спектры ЭПР которых полностью не идентифицированы, например, в крахмале и составляющих его компонентах [2—4, 7 22, 28], целлюлозе и его производных [29], моно- и дисахаридах [11, 14, 30—32].

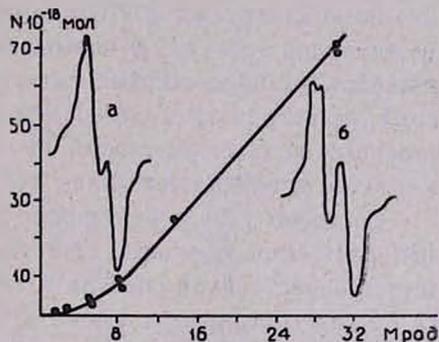
Высокая термостойкость радикалов с дублетной СТС в полиолах (300—350°K) и величина расщепления  $\Delta H = 12$  Гс свойственны ацикли-

ческим радикалам с сопряженными связями [33]. Образование таких радикалов может произойти в результате дегидратации.



Аналогично в моно-, ди- и полисахаридах образование радикалов (дублет с  $\Delta H = 13-18$  Гс), устойчивых при  $300^\circ\text{K}$ , можно объяснить дегидратацией первичных полигидроксильных радикалов [23, 24, 34]. В СТС спектра, как и в случае  $\gamma$ -облученных монокристаллов, существенный вклад вносят  $\alpha$ -протоны. В случае  $\gamma$ -облученного ( $300^\circ\text{K}$ ) декстрана это подтверждается регистрацией спектра ЭПР в различных диапазонах СВЧ (3 и 1,25 см). Было установлено [22], что СТС в спектре обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с протоном, а не анизотропией  $g$ -фактора. Наблюдаемое же ухудшение разрешения СТС при регистрации спектра в диапазоне 1,25 см возникает при взаимодействии неспаренного электрона с  $\alpha$ - атомом водорода, т. к. СТС-расщепления на  $\beta$ -протонах изотропна [35-37].

Рис. 2. Накопление воды, выделившейся при радиолизе глюкозы. *а, б* — спектры ЭПР глюкозы при дозах  $\gamma$ -облучения соответственно 3,5 и 30 Мрад ( $T = 300^\circ\text{K}$ ).

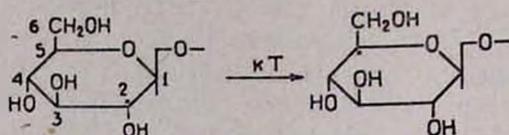


Подтверждением дегидратации первичных радикалов является выделение воды при облучении исследуемых соединений [23, 38]. В частности, об этом свидетельствует характер зависимости накопления воды от дозы  $\gamma$ -облучения в обезвоженных препаратах глюкозы, а также изменение формы спектра ЭПР в том же интервале доз (увеличение вклада дублета, рис. 2) [38].

Для моно-, ди- и полисахаридов в некоторых случаях при перестройке спектров ЭПР суммарная концентрация радикалов сохраняется постоянной. Вероятно, это соответствует изменению конформации радикала при повышении температуры или же изомеризации с миграцией свободной валентности на небольшое расстояние, скорее всего, в пределах мономерного звена. Так, например, при нагревании  $\gamma$ -облученных ( $77^\circ\text{K}$ ) образцов крахмала в условиях вакуума [26] в интервале  $253-303^\circ\text{K}$  происходит перестройка спектра—исчезают линии, соответствующие квадруплету, с одновременным возрастанием линий дублета. Аналогичные превращения наблюдаются в спектрах ЭПР, возни-

кающих при механической деструкции полисахаридов (крахмал, целлюлоза, инулин), в чуть сдвинутом температурном интервале—263—293°K [39—41].

Необратимые превращения в спектрах ЭПР наблюдаются также при нагревании исходных, сенсibilизированных ( $Fe^{3+}$ ) образцов, подвергнутых фотолизу. В некоторых случаях эта перестройка формы спектра происходит с сохранением суммарной концентрации радикалов, например, в целлюлозе [42]. В целлобиозе перестройку с появлением линий дублета ( $\Delta H=52\pm 1$  Гс) триплетов с  $\Delta H=10\pm 1$  Гс и соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1 объясняют [21] изомеризацией исходного радикала согласно



#### б) Замороженные растворы

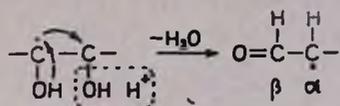
В  $\gamma$ -облученных (77°K) замороженных водных растворах моно- и дисахаридов [43—46] с повышением температуры уменьшаются интенсивность и общая ширина спектра ЭПР. Почти во всех случаях при 210°K регистрируется одиночная линия с  $\Delta H=10-12$  Гс. В концентрированных водных растворах (4—5 М) глюкозы и сахарозы при 210°K в спектре преобладают линии дублета [47, 48].

Согласно [49], повышение температуры  $\gamma$ -облученных (77°K) водных растворов глюкозы, дезокси-глюкозы и дезоксирибозы сопровождается перестройкой спектра в дублет с  $\Delta H=15$  Гс. Дублет с  $\Delta H=15-17$  Гс зарегистрирован также в 6% растворе декстрана [50].

Перестройка спектра в одиночную линию и дублет  $\Delta H=15-17$  Гс [43—46, 49, 50] является результатом протекания химических процессов (при повышении температуры). Наиболее вероятно дегидратация. Согласно [44, 51], на протекание дегидратации одинаковых первичных радикалов, стабилизированных в различных матрицах (кристалл, лед), существенное влияние оказывает природа матрицы (дублет в поликристаллах, синглет в растворах).

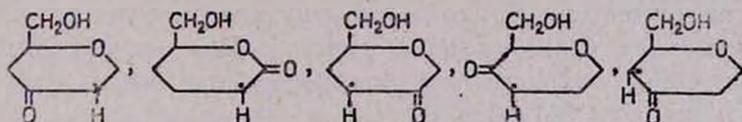
Протекание вторичных процессов дегидратации также было постулировано при использовании различных фотохимических методов иницирования радикалов в моно- и дисахаридов. Так, с помощью широко применяемой проточной методики [52, 53] было исследовано взаимодействие мезоинозита и моносахаридов с радикалами ОН, генерированными в системе  $Ti^{3+} + H_2O_2 \rightarrow OH\cdot + OH^- + Ti^{4+}$  [54, 55]. В данной методике радикалы можно регистрировать не менее, чем через 0,02 с после смешения реагирующих смесей. Температура, при которой выполнен эксперимент (300°K), не исключает возможности протекания вторичных свободно-радикальных реакций. С уменьшением рН раствора

вероятность их увеличивается. Так, в растворах мезоинозита при рН 4 в спектре наблюдается первичный радикал—триплет (1:2:1) с  $\Delta H = 28,5$  Гс, с уменьшением рН доля триплета в спектре уменьшается и при рН 1 спектр состоит из дублета дублетов (1:1:1:1). Дублет дублетов (рН 1), наблюдаемый также в D-глюкозе ( $\Delta H_1 = 19,8$ ,  $\Delta H_2 = 37,7$  Гс), D-галактозе, D-рибозе, L-арабинозе ( $\Delta H_1 = 20$ ,  $\Delta H_2 = 40$  Гс) и D-фруктозе ( $\Delta H_1 = 18$ ,  $\Delta H_2 = 36$  Гс), соответствует карбонилсодержащему радикалу, неспаренный электрон которого взаимодействует с одним  $\alpha$ - и одним  $\beta$ -протонами согласно схеме



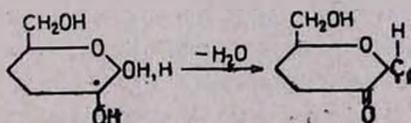
Аналогичные превращения наблюдали в сернокислых растворах моно- и дисахаридов (рН 1,5) при более низких температурах (110—140°K) [58, 59].

Предполагая возможным возникновение первичных радикалов в результате разрыва С—Н связей последовательно у всех атомов углерода глюкопиранозного кольца (конформация C1), образовавшимся в результате дегидратации вторичным карбонилсодержащим радикалам, которым соответствует спектр ЭПР из четырех компонент СТС, можно приписать следующие структуры:



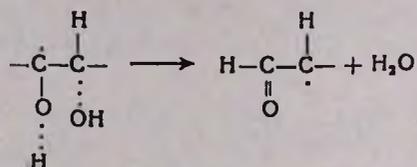
Анализ стереохимических моделей приведенных структур путем сопоставления значений конформационных углов, полученных из стереохимических моделей, со значениями этих углов, полученных с помощью полуэмпирических правил анализа спектров ЭПР [60], показал, что с учетом допустимых ошибок трудно отдать предпочтение какой-либо из этих структур. На самом деле, значения константы СТС для  $\beta$ -протонов —  $a_n(\beta)$ , полученные для этих структур с помощью полуэмпирического метода [6]  $a_n(\beta) = 41-48$  Гс, мало отличаются от соответствующих значений для  $\beta$ -протонов, полученных экспериментально  $a_n(\beta) = 36-48$  Гс [55, 58, 59].

Дублет ( $\Delta H = 14 \pm 1$  Гс), наблюдаемый во всех моносахаридах при 140°K [58], вероятно, соответствует также вторичным продуктам дегидратации с локализацией неспаренного электрона на C1, согласно



Причем данному процессу предшествует изомеризация исходного радикала, характерная для кислой среды [61], в результате передачи атома водорода от  $C_2$  к  $C_1$ .

Дегидратация радикалов, несомненно,—экзотермический процесс, однако строго рассчитать ее тепловой эффект невозможно, т. к. энергии связей в радикале неизвестны. При ориентировочной оценке следует учесть, что разрываемые при реакции связи  $O-H$  и  $C-OH$  расположены в  $\beta$ -положении по отношению к атому углерода со свободной валентностью и поэтому значительно ослаблены. Так, например, в молекуле метилового спирта прочность связи  $H_2CO-H$ ,  $Q_{O-H} = 426,8$  кДж/моль, а в радикале  $H_2\dot{C}O-H$ ,  $Q_{O-H} = 157,8 \pm 9$  кДж/моль [62]. Для связи  $C-OH$  в радикалах термомеханических данных в литературе нет, но можно ожидать, что суммарная энергия разрываемых связей



(на схеме отмечены пунктирами) не превысит 418,4 кДж/моль. Выигрыш энергии при образовании молекулы воды ( $Q_{H-OH} = 498$  кДж/моль) и карбонильной группы на 80—120 кДж/моль больше затрат энергии на разрыв связей.

Энергию активации дегидратации радикалов можно ориентировочно оценить из экспериментальных данных. Для мономолекулярных реакций, протекающих с измеримой скоростью (за минуты, часы), константа скорости реакции  $K = \frac{1}{\tau}$ , где  $\tau$  — время, за которое исходная концентрация вещества уменьшается в  $e$  раз. Согласно [26, 39—41, 58, 59, 63], дегидратация радикалов, сопровождающаяся соответствующим изменением формы спектров ЭПР, протекает в течение 5—10 мин, и соответственно  $K = \frac{1}{\tau} \simeq (1,6 - 3,3) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Для боль-

шинства органических соединений в выражении  $K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$  предэкспоненциальный множитель  $K_0$  по порядку величины близок к  $10^{13 \pm 1} \text{ с}^{-1}$ . Однако, учитывая, что для углеводов характеристические полосы поглощения валентных колебаний  $C-N$  и  $C-OH$  связей находятся в интервале 3000—4000  $\text{см}^{-1}$  [56], значение для  $K_0$  можно брать более точным, т. е.  $K_0 = (3000 - 4000) \cdot 3 \cdot 10^{10} = (9 - 12) \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

Тогда можем записать  $2,5 \cdot 10^{-3} = 10^{14} e^{-\frac{E}{RT}}$ , откуда  $E/RT = 38$ . Следовательно, если мономолекулярное превращение зарегистрировано при температуре  $T$ , то можно оценить энергию активации. Так, например, в замороженных серноокислых растворах [58, 59, 63] дегидратация обнаружена при 140°К. Отсюда с учетом соотношения  $E/RT = 38$  следует,

что энергия активации дегидратации близка к 42 кДж/моль. В облученных замороженных нейтральных растворах изменения формы спектров имеют место в интервале 190—210°К, соответственно из  $E/RT=38$  имеем  $E=63\pm 5$  кДж/моль. При механических воздействиях на полисахариды (целлюлоза, крахмал, инулин) [39—41] аналогичные превращения спектров ЭПР наблюдаются вблизи 273°К и соответственно из  $E/RT=38$  получаем  $E=84$  кДж/моль. В  $\gamma$ -облученном крахмале [26] аналогичное превращение спектров имеет место при 290°К, соответственно  $E=92$  кДж/моль. Превращения спектров в  $\gamma$ -облученных поликристаллических моносахаридах и спиртах, приводящих к образованию дублета ( $\Delta H=12$  Гс), имеют место при 350°К [24, 34], соответственно энергия активации для этих соединений  $E=109$  кДж/моль.

В жидкой фазе при струевой методике (время пребывания в реакции  $\tau \approx 10^{-2}$  с) [52, 54] регистрируются только вторичные радикалы. Следовательно, за это время первичные успевают дегидратироваться, т. е. время жизни первичных радикалов  $\tau \ll 10^{-2}$  с и, следовательно, при комнатной температуре  $K \gg 10^9$  с $^{-1}$ . С учетом  $E=42$  кДж/моль для 300°К имеем  $K_{300^\circ\text{K}} = 10^{14} \cdot e^{-\frac{42000}{K \cdot 300}} = 10^6$  с $^{-1}$ , т. е., по-видимому, время жизни первичных радикалов значительно меньше  $10^{-2}$  с и близко к  $10^{-6}$  с.

Таким образом, из всех качественных оценок следует, что энергия активации дегидратации (изомеризации) радикалов низка и не превышает 35—45 кДж/моль. В твердых углеводах (моносахариды, полиолы, полисахариды—целлюлоза, крахмал) вторичные превращения радикалов (возможно дегидратация) заторможены жесткостью матрицы и заметная реакция начинается только вблизи 270°К, т. е. энергия активации, по-видимому, близка к 85—125 кДж/моль.

### Реакции радикалов с гидратированным электроном ( $e_{\text{гт}}^-$ )

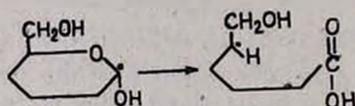
При  $\gamma$ -облучении водных растворов углеводов основной вклад в косвенное радиационное поражение вносят радикалы ОН, т. к. константа скорости реакции их с полигидроксилсодержащими соединениями довольно высока— $10^9$ — $10^{10}$  л·М $^{-1}$ ·с $^{-1}$  [62], в то время как константа скорости реакции гидратированного электрона с сахаром не превышает  $10^7$  л·М $^{-1}$ ·с $^{-1}$ . В частности,  $K_{e_{\text{гт}}^-} + \text{глюкоза} \leq 10^6$  [64]. Для большинства исследованных углеводов радиационно-химический выход ( $G$ ) продуктов разложения  $G_{\text{разл}}$  лежит в пределах 2,5—3,5 [65—69]. Выход радикалов при облучении воды  $G=6$ , причем  $G_{\text{ОН}}=2,4$  и  $G_{\text{Н}}=2,9$  [70]. Это указывает на то, что в реакции с исходной молекулой сахара в основном участвует только один радикал. С другой стороны, существенное превышение  $G_{\text{разл}}$  выхода  $G_{\text{ОН}}$  указывало бы на возможное участие и других радикалов (Н,  $e_{\text{гт}}^-$ ).

Если участие гидратированного электрона в первичном радиационном поражении углеводов незначительно, то его вклад в превращение первичных радикальных продуктов существенно больше [65]. Так, в  $\gamma$ -облученных водных растворах рибозы [45], дисахаридов—гентиобиозы, целлобиозы и мальтозы [43] наряду с исчезновением линий  $e_{cr}^-$  (термоотжиг до 120°K, фотоотбеливание) происходит изменение интенсивности и формы линий в спектре ЭПР углеводных радикалов. Как полагают авторы [43, 45], вначале  $e_{cr}^-$  захватывается молекулой углевода (или радикала)  $R + e_{cr}^- \longrightarrow R^-$ , затем имеет место рекомбинация зарядов  $R^- + H^+ \longrightarrow RH$ . В частности, об этом свидетельствуют также предварительные данные, полученные нами при изучении радиотермолюминесценции  $\gamma$ -облученных (77°K) углеводов. Так, при термоотжиге перекристаллизованных (77°K) образцов фруктозы, декстрозы, рибозы, сахарозы и декстрана наблюдаются пики свечения, соответствующие температуре отжига 100—130°K. Этот экспериментальный факт может служить косвенным подтверждением участия гидратированных электронов в образовании промежуточных ион-радикальных состояний.

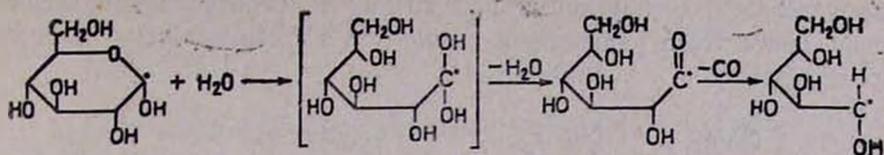
### Цепные реакции

При дегидратации радикалов с неспаренным электроном на центральных атомах углерода, вероятно, сохраняется циклическое строение углеводов. Однако, помимо дегидратации, возможны и другие пути превращения углеводных радикалов, сопровождающиеся раскрытием цикла.

Как уже было указано выше, в свободных радикалах связь, находящаяся в  $\beta$ -положении к атому со свободной валентностью, ослаблена. В том случае, когда энергия, затрачиваемая на разрыв  $\beta$ -связи, компенсируется перегруппировками, приводящими к образованию новых, более прочных связей (например,  $C=C$  или  $C=O$ ), распад радикала по  $\beta$ -связи становится выгодным. Тогда вероятность распада определяется величиной свободной энергии образования переходного состояния. Экспериментальные данные, полученные методами ЭПР и анализа конечных продуктов радиолитического распада углеводов, указывают на протекание реакций распада и гидролиза углеводных радикалов. Для радикалов со свободной валентностью на атоме  $C_1$  распад можно представить схемой



Гидролиз радикалов ( $RX$ ), сопровождающийся разрывом гликозидной или ацетальной связи, согласно [71], протекает на несколько порядков быстрее, чем в исходных соединениях ( $HRX$ ).

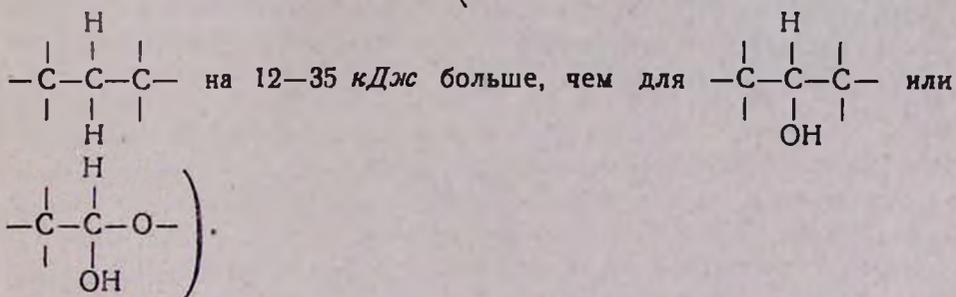


Промежуточный продукт с двумя гидроксильными группами у атома углерода со свободной валентностью отщепляет молекулу  $H_2O$ . Радикал  $-C=O$  также неустойчив и стабилизируется, выбрасывая молекулу  $CO$ . Следует отметить, что образующиеся при распаде алкил-

замещенные радикалы типа  $\begin{array}{c} | & | \\ -C & -C \cdot \\ | & | \\ & H \end{array}$  и  $\begin{array}{c} | & | \\ -C & -C \cdot \\ | & | \\ & H \end{array}$  благодаря появ-

лению свободы вращения по  $C-C$  связи более подвижны, чем радикалы со свободной валентностью на атомах углерода кольца, и поэтому отличаются более высокой реакционной способностью в реак-

циях передачи атома водорода (прочность связи  $C-H$  для фрагмента

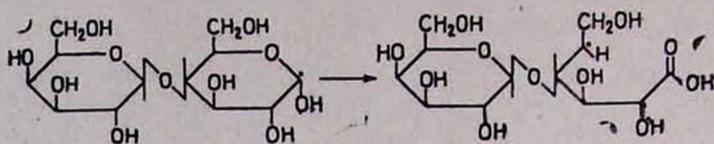


Основным подтверждением существенной роли реакций распада в химических превращениях углеводов, инициированных свободными радикалами, является обнаружение цепных процессов деградации при  $\gamma$ -облучении глюкозы [72–76], фруктозы [77–79], лактозы [15, 72, 75, 77, 78, 80], 2-дезоксид-рибозы [81], циклодекстринов [82].

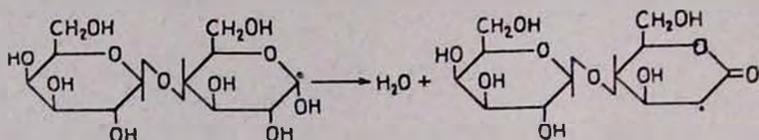
Для твердых веществ, как было показано в специально поставленных экспериментах [15, 77, 78], основная часть продуктов разложения образуется в твердом состоянии, а не при растворении облученных образцов.

Обнаружение в продуктах радиолиза моногидрата  $\alpha$ -лактозы соединений, имеющих высокие радиационно-химические выходы, 5-дезоксилактобионовой кислоты ( $G=40$ ) и лактона 2-дезоксилактобионовой кислоты ( $G=20$ ), позволило [80] предложить следующий механизм разложения. В качестве инициатора постулируется образование первичного радикала при разрыве  $C-H$  связи у  $C_1$ , которому соответствует дублетный ( $\Delta H=22-28$  Гс) спектр ЭПР, характерный для большин-

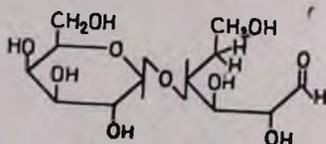
ства углеводов,  $\gamma$ -облученных при низких температурах. Дальнейшие превращения этого радикала в результате изомеризации, в частности перестройки типа



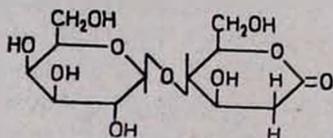
имеющие место в облученных углеводах (2-дезоксирибозе [81, 86], целлобиозе [21, 83]), а также в результате дегидратации



подтвержденной данными ЭПР [18—21, 39—41, 43—45, 54, 55, 58, 59, 63] и анализом конечных продуктов радиолиза [83—85], приводят к образованию радикалов с локализацией свободной валентности на  $C_5$  и  $C_2$ . Радикалы эти активны и способны отрывать водород от соседней молекулы, приводя к образованию исходного радикала инициатора с локализацией неспаренного электрона у  $C_1$  и соответственно молекулы 5-дезоксилактобионовой кислоты ( $G=40$ )

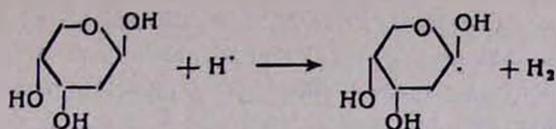


в случае локализации свободной валентности у  $C_5$  и молекулы лактона 2-деоксибионовой кислоты ( $G=20$ )

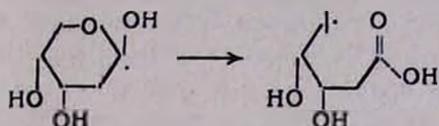


в случае локализации неспаренного электрона у  $C_2$ .

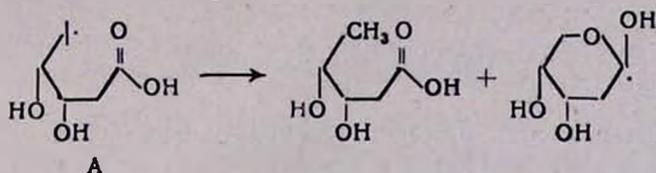
Протеканием цепных радикальных реакций объясняется аномально большой выход ( $G=650$ ) 2,5-дезоксид-эритропентоновой кислоты при облучении поликристаллической 2-дезоксирибозы [81]. Для объяснения процесса постулируется образование исходного радикала инициатора в результате разрыва  $C-H$  связи у  $C_1$ , ослабленной оттяжкой электронной плотности на циклический и гидроксильный атомы кислорода.



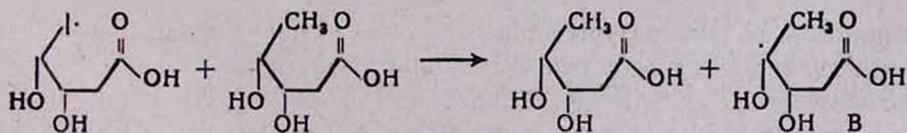
В результате дальнейшей перестройки (изомеризации) типа



возможно образование активного радикала с локализацией свободной валентности у  $\text{C}_5$ , способного отрывать атом водорода от соседней молекулы, приводя к образованию 2,5-дезоксид-эритропентоновой кислоты и радикала инициатора



Однако при  $\gamma$ -облучении монокристаллов 2-дезоксид-рибозы, по данным ЭПР, радикалов типа А, в которых неспаренный электрон взаимодействует с  $\alpha$ -протонами, не обнаружено. На самом деле, в спектре ЭПР  $\gamma$ -облученного при 300°К монокристалла 2-дезоксид-рибозы [87] константа СТС изотропна, т. е. СТС обусловлена только  $\beta$ -протонами. Вероятно, следует полагать, что радикалы, активно участвующие в продолжении цепи типа А, обладают малыми временами жизни и при комнатной температуре методом ЭПР не регистрируются. Регистрируемые методом ЭПР радикалы с изотропной константой СТС, соответствующие взаимодействию электрона с  $\beta$ -протонами, возникают, очевидно, в результате обрыва цепи, приводя к образованию мало активных радикалов типа В, в которых неспаренный электрон взаимодействует с  $\beta$ -протонами.



Следует отметить, что цепные процессы характерны при облучении твердых углеводов. Авторы [65, 88] при облучении водных растворов ( $5 \cdot 10^{-2}$  М) производных углеводов—глюкозамина и N-ацетилглюкозамина, наблюдали высокие значения выходов продуктов разложения, на порядок превышающие выходы для нейтральных сахаров. Однако в работах других авторов, облучавших как водные растворы ( $10^{-2}$  М) N-ацетилглюкозамина [89], так и поликристаллические соединения [90], указанные данные не подтвердились.

Цепной характер процесса, наблюдаемый при облучении 2-дезоксид-рибозы (образование 2,5-дезоксиритропентоновой кислоты с  $G=650$ ), не имеет места в случае водных растворов ( $G=0,5-0,6$ ) [86, 92]. Очевидно, именно при облучении твердых углеводов осуществляются необходимые условия для продолжения цепи: 1—образование радикала, не стабилизирующегося гидроксильными группами, способного отрывать атом водорода; 2—наличие легко отрываемого атома водорода (малая константа отрыва); 3—достаточная близость этих центров. В связи с этим следует полагать, что в протекании цепных процессов при облучении твердых углеводов огромное значение имеет стерический фактор, т. к. матрица ограничивает подвижность образующихся углеводных радикалов, тем самым оставляя ограниченное число возможных путей реакции. Небольшие изменения в структуре решетки могут оказывать существенное влияние на направление реакций.

### Реакции с кислородом

Наличие кислорода при низкотемпературном (77°K)  $\gamma$ -облучении углеводов в твердом состоянии в условиях, когда затруднена диффузия, не оказывает влияния на форму спектров ЭПР. Это говорит о том, что в процессе первичного радиационного поражения углеводов кислород не участвует. Об этом свидетельствуют также природа и радиационно-химические выходы продуктов разложения [67, 93—95].

Влияние кислорода становится заметным при 300°K и выше, когда становится возможной его диффузия к радикальным центрам. Сказывается оно на ускорении гибели радикалов и образовании отличных, по сравнению с вакуумом, конечных продуктов радиоллиза. Так, образующиеся в присутствии кислорода при комнатной температуре углеводные радикалы обладают относительно высокой устойчивостью [10, 29—31, 73, 96, 98]. Например, по данным [98], часть радикалов, образующихся при облучении крахмала, целлюлозы, инулина, арабинозы, рибозы, ксилозы, фруктозы, галактозы сахарозы, целлобиозы и лактозы, в присутствии кислорода воздуха устойчива почти до температур плавления. Вблизи температуры плавления они быстро исчезают. При напуске воздуха в ампулы с поликристаллической глюкозой,  $\gamma$ -облученной при комнатной температуре, интенсивность спектра ЭПР при хранении в течение одного месяца мало менялась [73]. Такое же поведение наблюдали для облученных образцов амилозы, амилопектина, гликогена, целлюлозы и декстрана [29] при хранении их на воздухе в отсутствие влаги в течение нескольких месяцев при 300°K.

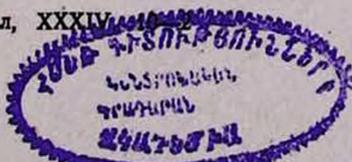
Однако исследование относительной устойчивости свободных радикалов в  $\gamma$ -облученных углеводах (крахмал [26]), а также кинетики гибели радикалов в образцах, предварительно обезгаженных и затем подвергнутых воздействию кислорода воздуха [2, 4, 30, 96], показало, что присутствие кислорода приводит к ускорению гибели радикалов.

Тот факт, что растворение одного грамма  $\gamma$ -облученной ( $10^7$  рад) сахарозы в  $10 \text{ см}^3$  10% раствора акриламида приводит к полной полимеризации мономера, говорит о том, что стабильность радикалов, образующихся при  $\gamma$ -облучении углеводов, обусловлена не инертностью их по отношению к акцепторам радикалов, а тем, что эти акцепторы не в состоянии проникать к ним. Этому, очевидно, препятствует развитая сеть меж- и внутримолекулярных водородных связей, характерных для полигидроксильных соединений [10, 98]. Вероятно, в каждом отдельном случае основную роль играет механизм диффузии кислорода к местам радиационного поражения углеводов [99, 100]. В случае кристаллических соединений диффузия более затруднена, т. к. равновесная концентрация кислорода в кристаллической фазе значительно ниже, чем в аморфной [101].

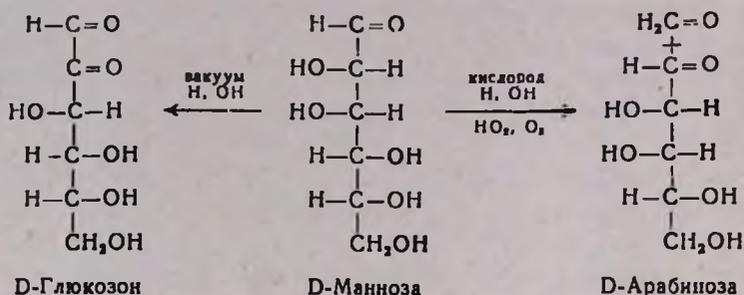
Таким образом, если разрушить матрицу, в которую заключены радикалы (растворение, механическое разрушение, тепло), они легко вступают в реакции с акцепторами и кислородом. На самом деле, асимметричный дублетный спектр ЭПР, по своим параметрам соответствующий спектру радикалов типа  $\text{RO}_2$  (перекисного), впервые наблюдали в полисахаридах при механическом диспергировании их в присутствии кислорода [39], доступ которого к радикальным центрам в результате нарушения кристаллической структуры значительно облегчен, и реакция  $\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{RO}_2$  может регистрироваться методом ЭПР.

При растворении  $\gamma$ -облученных сухих углеводов (глюкозы, фруктозы, сахарозы, лактозы, мальтозы, трегалозы, рафинозы, маннита и крахмала) в воде, свободной от кислорода и насыщенной кислородом, с последующим определением продуктов деструкции оказалось, что присутствие кислорода приводит к протеканию окислительных реакций с образованием кислот, а также увеличению наблюдаемой деградации [12, 72]. По данным [72],  $G$  для расхода кислорода в воде равно  $\sim 4$  и выше. Это значение сравнимо с  $G$ , полученным для радикальных выходов исследуемых соединений. Следовательно, наряду с  $\text{R}^\cdot + \text{R}^\cdot \xrightarrow{k_1} \longrightarrow$  продукты имеет место реакция  $\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \xrightarrow{k_2} \text{RO}_2 \longrightarrow$  продукты, причем соотношение констант скоростей реакций  $k_2/k_1 = 10-15$  для исследованных соединений, т. е. константа скорости для реакции между радикалами и кислородом на порядок выше, чем для реакции между радикалами.

Влияние кислорода более ярко выражено при  $\gamma$ -облучении водных растворов углеводов. В присутствии кислорода протекает реакция  $\text{R}^\cdot + \text{O}_2 \longrightarrow \text{ROO}^\cdot$  и процессы перестройки и дегидратации, приводящие к образованию дезокси соединений, резко подавляются. В то же время (растворы глюкозы) [84] сильно растут выходы глюконовых кислот, гексоулоз и глюкоальдозы, образующихся в результате диспропорционирования. Отличительной особенностью растворов, облученных в вакууме и насыщенных кислородом [67], является димеризация с  $G=1$  (об-



лучение в вакууме), приводящая к образованию полимера. Скорость образования полимера заметно увеличивается при высоких дозах облучения, что указывает на вторичный характер этого процесса. В условиях вакуума не образуются уронные кислоты, в присутствии кислорода—димеры. Первичный разрыв между  $C_1$  и  $C_2$ , сопровождающийся образованием арабинозы и формальдегида (раствор маннозы), характерный для растворов насыщенных кислородом, не имеет места в вакууме.



Образование фруктозы в  $\gamma$ -облученных растворах сахарозы, насыщенных кислородом, на 10% больше, чем в вакуумированных. Это указывает на то, что разрыв глюкозидной 1,2-связи, в основном, обусловлен OH радикалами, и присутствие  $\text{HO}_2$  приводит к увеличению гидролиза дисахарида [102].

### Гибель радикалов

Сведения о механизмах рекомбинации и диспропорционирования можно получить только из анализа состава конечных продуктов. В частности, образование димеров (дисахаридов) при облучении моносахаридов свидетельствует о рекомбинации [67]. Продукты, связанные с диспропорционированием (в небольших количествах), обнаружены при радиолитическом разбавлении растворов глюкозы [84]. В углеводах эти реакции идут с соизмеримыми скоростями. Так как в исследуемых системах присутствуют радикалы разных типов, то все эти данные вряд ли пригодны для хотя бы качественной оценки гибели по каждому типу радикалов.

Встречи радикалов возможны только в условиях, когда матрица достаточно подвижна и возможна диффузия радикалов друг к другу. Химические механизмы диффузии, т. е. перемещение свободной валентности в результате распада с выбросом низкомолекулярных радикалов, присущие синтетическим полимерам и некоторым углеводам при цепных реакциях, вряд ли имеют место в большинстве углеводов, т. к. при анализе продуктов достаточного количества низкомолекулярных соединений, состоящих из 2—3 атомов углерода, не обнаружено (выходы малы,  $G=0,002$ ).

Подвижность структуры матрицы различна в замороженных растворах, кристаллах, высокомолекулярных соединениях, поэтому различаются и условия гибели. Так, в поликристаллических моно- и дисахарах, как правило, гибель радикалов происходит вблизи температуры плавления. Согласно [25], гибель радикалов в полиолах (арабит, ксилит, рибит, дульцит, маннит) происходит вблизи 450°K. В безводной мальтозе полное исчезновение радикалов происходит при кратковременном отжиге при 100°C [31] ( $T_{пл} = C$ ). Согласно нашим данным, в  $\gamma$ -облученных вакуумированных ( $10^{-8}$  тор) образцах моногидрата мальтозы ( $T_{пл} = 160^\circ$ ) радикалы гибнут при 120°, в лактозе — при 140° ( $T_{пл} = 200^\circ$ ), в сахарозе — при 170—175° ( $T_{пл} = 186^\circ$ ), во фруктозе ( $T_{пл} = 102^\circ$ ) — вблизи 100°, в декстрозе ( $T_{пл} = 148^\circ$ ) — 140°. Соответствующая этим данным энергия активации гибели радикалов в исследованных моно- и дисахарах равна 65—145 кДж/моль и отражает подвижность матрицы. Присутствие кислорода значительно ускоряет этот процесс. Так, при прогреве образцов декстрозы в присутствии сухого воздуха радикалы почти полностью гибнут уже при 80°C.

В замороженных растворах разного типа ( $H_2SO_4$ ,  $H_2O$ ,  $D_2O$  и т. д.) значительное снижение концентрации радикалов происходит при температурах, когда размягчается решетка, т. е. возрастает подвижность радикальных фрагментов. Так, по нашим данным, в  $\gamma$ -облученных (77°K) водных растворах маннозы и фруктозы радикалы гибнут при 213°K, в растворе декстрозы (в  $D_2O$ ) — при 223°K.

Радикалы, инициированные при механическом диспергировании твердых замороженных растворов карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в  $D_2O$  [39], гибнут при 213°K независимо от условий термоотжига (в вакууме или на воздухе), в растворах целлюлозы в 50%  $H_2SO_4$  — при 195°K, в растворах триацетилцеллюлозы (ТАЦ) в ледяной уксусной кислоте — при 243°K, в растворе КМЦ в 15% КОН — при 195°K, в водных растворах — вблизи 223°K.

В  $\gamma$ -облученных водных растворах рибозы радикалы устойчивы до 213°K [45], водных растворах моно- и дисахаров — до 233°K [43, 44, 46]. Радикалы, инициированные под воздействием атомов водорода в растворах серной кислоты (рН 1,5), гибнут при 160°K [58, 59, 63].

В твердых полисахаридах и их производных гибель радикалов описывается уравнением реакции второго порядка [3, 22, 96, 103—105]. Об этом свидетельствуют кинетические кривые гибели радикалов в  $\gamma$ -облученной ТАЦ при 293 и 333° [103], этилцеллюлозе — при 298, 323, 333, 343, 353° [105], целлюлозе при 376 и 421°, декстране — при 293, 323, 333, 343, 353, 363° [2, 22], и крахмале [3, 104]. Энергия активации распада радикалов в  $\gamma$ -облученной целлюлозе равна 80 кДж/моль [96], для декстрана — 45—130 кДж/моль [2, 22].

Наличие кислорода воздуха приводит к значительному возрастанию скорости гибели ( $\sim 10$  раз [96]) [2, 4, 26], что свидетельствует о химическом механизме миграции свободной валентности. Существенным образом ускоряется гибель радикалов при наличии в образцах вла-

ги [3, 104]. Однако конкретных данных по исследованию влияния влаги на гибель радикалов в литературе не имеется.

Относительная устойчивость свободных радикалов в  $\gamma$ -облученном крахмале при термоотжиге в различных условиях приведена на рис. 3 [26].

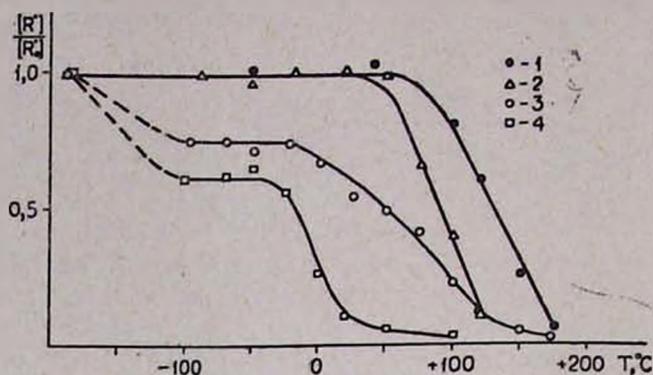


Рис. 3. Относительная устойчивость свободных радикалов в крахмале,  $\gamma$ -облученном при 77°K: 1 — в вакууме, 2 — облученном в вакууме, нагревание на воздухе, 3 — в сухом воздухе, 4 — в чистом кислороде.

Радикалы, инициированные механическим диспергированием целлюлозы (вакуум, 293°K), устойчивы вплоть до 373°, на воздухе они гибнут значительно раньше (рис. 4) [39]. Вероятно, образование (в присутствии кислорода) радикалов типа перекисных, согласно  $R^\cdot + O_2 \rightarrow ROO^\cdot$ , придает дополнительную подвижность фрагменту, на котором локализована свободная валентность, что также свидетельствует о химическом механизме гибели радикалов. Радикалы типа пере-

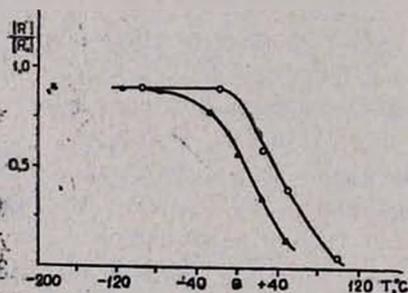


Рис. 4. Уменьшение относительной концентрации свободных радикалов в целлюлозе при прогреве в вакууме (O) и на воздухе ( $\Delta$ ). Исходный образец приготовлен механическим измельчением целлюлозы в вакууме при 293°K.

кисных, инициированные в ТАЦ при механическом диспергировании (при 195°K в присутствии кислорода), устойчивы лишь до 273° [39].

### З а к л ю ч е н и е

К сожалению, при анализе спектров ЭПР вторичных радикалов не могли быть использованы глубокие и достоверные приемы анализа, и

поэтому трудно обрисовать картину вторичных превращений радикалов. Более достоверная расшифровка спектров ЭПР радикалов основывается на исследовании монокристаллов при возможно низких температурах, когда заторможены вторичные свободно-радикальные реакции, однако и в этом случае трактовка спектров не всегда однозначна. Более того, пути протекания вторичных реакций существенно зависят от множества факторов: строения первичного радикала, температуры, рН среды, состава и дефектов решетки, наличия влаги, кислорода, физического состояния вещества (раствор, кристалл, моногидрат и т. д.). Все это в совокупности довольно усложняет однозначную интерпретацию спектров ЭПР вторичных радикалов, полученных разными исследователями (неидентичные условия проведения экспериментов).

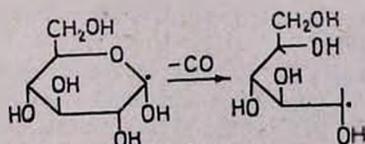
Можно утверждать, что на сегодня более достоверные результаты достигнуты кропотливым анализом конечных продуктов деструкции [80, 81, 83, 84, 89—92, 1046—1069]. Анализируя различные данные по превращениям первичных радикалов во вторичные, можно полагать, что существует несколько основных направлений реакций.

1. *Дегидратация*—наиболее характерная для углеводов, достоверно установленная как методом ЭПР [18, 21, 24, 38], так и при анализе конечных продуктов [80, 83, 84, 89—92]. Она катализируется в кислой [58, 59] и щелочной [52, 53] средах, однако довольно эффективно протекает и в нейтральных растворах [43, 44, 46, 50]. Характеристическое время этой реакции менее  $10^{-6}$  с. Энергия активации ее не превышает 35—42 кДж/моль.

2. *Изомеризация*, приводящая к образованию С=О связи. Такой вид перестройки в углеводах наблюдается часто [15, 73, 80, 81]. Она приводит к распаду пиранозного кольца по связи С<sub>5</sub>—О—С<sub>1</sub>. В частности, в кристаллических углеводах это имеет место при цепных реакциях [80, 81]. Образование С=О связей в твердой фазе подтверждается измерениями ИК спектров [15, 73].

3. *Цепные реакции*, наблюдающиеся при облучении углеводов в твердом состоянии. Цепной механизм инициируется активными, способными к отрыву атома Н, радикалами, образующимися в результате процессов перестройки (распад, дегидратация) [79—81] первичных радикалов. Протекание цепных реакций в основном определяется геометрическим фактором, т. е. достаточной близостью активного центра от инициируемого.

4-*Реакции распада радикалов* с выделением низкомолекулярных продуктов, в частности СО.



Процессы такого типа наблюдались недавно методом ЭПР [110], а также при анализе конечных продуктов [83, 84]. Судя по конечным продуктам, эффективность их протекания при облучении твердых углеводов [38, 72] выше, чем при облучении водных растворов [84], хотя в обоих случаях радиационно-химические выходы образования СО и соответствующих продуктов низки.

5. *Реакции гидролиза*, характерные при облучении водных растворов углеводов. В частности, при облучении растворов целлобиозы [83] и других дисахаридов [109] было показано, что гидролиз свободных радикалов идет на несколько порядков быстрее, чем исходного соединения [71], однако механизм реакций пока не установлен.

6. *Взаимодействие радикалов с кислородом*, которое в основном определяется диффузией кислорода к радикальным центрам.

7. *Диспропорционирование или рекомбинация*. Сведения относительно протекания этих реакций получены только из анализа конечных продуктов радиолитического распада. Встречи радикалов становятся возможными только в условиях, когда матрица становится достаточно подвижной для обеспечения диффузии их друг к другу. В поликристаллических моно- и дисахаридовых кристаллах это происходит вблизи температур плавления. В замороженных водных растворах значительное снижение концентрации радикалов имеет место вблизи 200—230°K, когда размягчается решетка.

Таким образом, можно утверждать, что вышеперечисленные вторичные свободно-радикальные реакции определяют в основном все многообразие конечных молекулярных продуктов радиолитического распада.

В принципе (схематично) протекание вторичных реакций радикалов может привести к следующим молекулярным продуктам.

1. Поражение у  $C_1$ —к образованию соответствующих кислот (глюкоза—глюконовая кислота, манноза—манноновая кислота и т. д.), дезоксикислот (дезоксиглюконовая кислота и т. д.), дезоксисоединений и энимеров.

2. У  $C_2$ —к глюкозону, дезоксиглюкозону.

3. У  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_5$ —к кетонам и дезоксикетонам.

4. У  $C_6$ —к альдозам.

5. В растворах дисахаридов локализация свободной валентности у  $C_1$ ,  $C_5$  и  $C_4$ —к гидролизу гликозидной связи с образованием соответствующих моносахаридов.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, М. А. Членов, Радиационная химия углеводов, Изд. «Наука», М., 1978.
2. P. O. Kinell, K. Granath, T. Vangard, Arkiv För Fysik, 13, 272 (1958).
3. C. C. Lee, L. S. Bhardway, Cereal Chem., 41, 87 (1964).
4. V. R. Blinc, M. Samec, Die Stärke, 15, 245 (1963).
5. В. Н. Макагун, А. К. Потапович, И. Н. Ермоленко, ВМС, 5, 467 (1963).
6. A. U. Ahmed, W. H. Rapson, J. Pol. Sci., 10A-1, 1915 (1972).

7. R. I. Abraham, D. H. Whitfen, Trans. Far. Soc., 54, 1291 (1958).
8. G. S. Park, J. C. Ward, Nature, 202, 389 (1964).
9. J. C. Arthur Jr., T. Mares, O. Hinojosa, Textile Res. J., 36, 630 (1966).
10. H. Hatokeyama, J. Nakno, Cellulose Chem. and Techn., 4, 281 (1970).
11. M. A. Collins, Nature, 193, 1061 (1962).
12. М. А. Хенох, Е. А. Кузичева, В. Ф. Евдокимов, Труды II Всесоюзн. сов. по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 409.
13. F. K. Truby, W. H. Storey, J. Chem. Phys., 31, 857 (1959).
14. A. J. Balley, S. A. Barker, J. C. Blmacombe, D. Pooley, D. H. Spence, Nature, 190, 259 (1961).
15. N. U. Ahmed, P. J. Vaugh, G. O. Phillips, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1305 (1972).
16. A. Ehrenberg, L. Ehrenberg, G. Löfroth, Risö Report, 16, 25 (1960).
17. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, ДАН СССР, 204, 387 (1972).
18. A. Gröslund, G. Löfroth, Acta Chem. Scand., 29B, 475 (1975).
19. H. Shtelds, P. Hamrth, J. Chem. Phys., 37, 202 (1962).
20. G. Lomaglio, Compt. Rend., Acad. Sci., 264A, 1637 (1967).
21. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1747.
22. P. O. Kinell, A. Lund, T. Vänngrad, Arkiv för Kemi, 23, 193 (1965).
23. С. И. Гольдин, В. А. Шарпатый, С. В. Маркевич, ДАН СССР, 201, 133 (1971).
24. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 206, 880 (1972).
25. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 207, 356 (1972).
26. Г. В. Абагян, Ю. Н. Крутова, И. Н. Путилова, П. Ю. Бутягин, Биофиз., 12, 820 (1967).
27. С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, А. В. Моргуленко, Ф. Н. Капуцкий, В. Е. Капуцкий, Вестн. АН Белорус. ССР, сер. хим., 1976, 29.
28. С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, Химия высоких энергий, 5, 463 (1971).
29. С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, Вестн. АН Белорус. ССР, сер. хим., 1970, 47.
30. D. Williams, B. Schmidt, M. L. Wolfrom, A. Michelakis, L. J. McCabe, Proceed Nat. Acad. Sci. USA, 45, 1744 (1959).
31. J. H. Nerga, J. Chem. Phys., 42, 2388 (1965).
32. М. П. Вотинков, М. А. Хенох, Е. А. Кузичева, В. Ф. Евдокимов, В. В. Антуфьев, Труды II Всесоюзн. сов. по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 335.
33. G. A. Russell, E. R. Talaty, M. C. Yong, J. Phys. Chem., 70, 1321 (1966).
34. И. В. Никитин, В. А. Шарпатый, Л. И. Кудряшов, Н. К. Кочетков, Н. М. Эмануель, ДАН СССР, 190, 635 (1970).
35. Н. М. McConnell, J. Strathdee, Mol. Phys., 2, 129 (1959).
36. Н. М. McConnell, R. Robertson, J. Phys. Chem., 61, 1018 (1957).
37. С. Heler, Н. М. McConnell, J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960).
38. С. И. Гольдин, А. А. Ивко, Н. Т. Бондаренко, С. В. Маркевич, В. А. Шарпатый, ДАН СССР, 228, 389 (1976).
39. Г. В. Абагян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1965.
40. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, ВМС, 7, 1402 (1965).
41. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, в сб., «Свободнорадикальные процессы в биологических системах», Тр. МОИП, Изд. «Наука», М., 16, 126 (1966).
42. Y. Ogiwaga, N. S. Hon, H. Kubota, J. Appl. Polym. Sci., 18, 2057 (1974).
43. Н. М. Эмануель, В. А. Шарпатый, М. Т. Наджимиддинова, Л. И. Кудряшов, С. М. Яровая, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 177, 1142 (1967).
44. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 207, 1125 (1972).

45. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, М. А. Членов, В. А. Шарпатый, М. Т. Наджимиддинова, И. В. Никитин, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 183, 376 (1968).
46. М. Т. Наджимиддинова, В. А. Шарпатый, ДАН СССР, 180, 909 (1968).
47. P. I. Vaugh, K. Kershaw, G. O. Phillips, Nature, 221, 1138 (1969).
48. P. I. Vaugh, K. Kershaw, G. O. Phillips, J. Chem. Soc., 1970B, 1482.
49. В. А. Шарпатый, М. Н. Султанходжаева, ДАН СССР, 208, 1157 (1973).
50. В. А. Шарпатый, С. И. Гольдин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1367.
51. M. J. A. de Vle, R. Braams, Chem. Phys. Lett., 4, 331 (1969).
52. W. T. Dixon, R. O. C. Norman, Nature, 196, 891 (1962).
53. W. T. Dixon, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., 1963, 3119.
54. R. O. C. Norman, R. I. Pritchett, J. Chem. Soc., 1967B, 1329.
55. P. I. Vaugh, O. Hinojosa, J. C. Arthur Jr., J. Phys. Chem., 71, 1135 (1967).
56. L. P. Кuhn, J. Am. Chem. Soc., 74, 2492 (1952); 76, 4323 (1954).
57. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 29, 144 (1976).
58. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, ЖФХ, 50, 28 (1976).
59. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 29, 749 (1976).
60. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Усп. хим., 38, 593 (1969).
61. D. M. Harris, M. S. Feather, Carbohydrate Res., 30, 359 (1973).
62. J. Scholes at al., Pulse Radiolysis, Lond.—N. Y., Academic Press, 1965, p. 151.
63. Г. Б. Азбалин, А. С. Апресян, Studia Biophysica, 64, 217 (1977).
64. J. W. Davies at al., Pulse Radiolysis, Lond.—N. Y., Academic Press, 1965, p. 181.
65. Л. И. Кудряшов, в сб. «Современные проблемы радиобиологии», 3, 68 (1972).
66. G. O. Phillips, Adv. Carbohydrate Chem., 16, 13 (1961).
67. G. O. Phillips, W. J. Griddell, J. Chem. Soc., 1960, 3404; 1962, 2733, 2740.
68. G. O. Phillips, G. J. Moody, J. Chem. Soc., 1960, 754.
69. G. O. Phillips, J. Chem. Soc., 1963, 297.
70. A. O. Allen, in "Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solution", N. Y., 1961, p. 44.
71. T. J. Balkas, J. H. Fendler, R. H. Schuler, J. Phys. Chem., 75, 455 (1971).
72. G. Löfroth, Acta Chem. Scand., 21, 1997 (1967).
73. G. O. Phillips, P. J. Vaugh, J. Chem. Soc., 1968A, 370.
74. G. O. Phillips, P. Vaugh, G. Löfroth, J. Chem. Soc., 1966A, 377.
75. A. Ehrenberg, L. Ehrenberg, G. Löfroth, Acta Chem. Scand., 17, 53 (1963).
76. G. O. Phillips, P. Vaugh, Nature, 198, 282 (1963).
77. G. Löfroth, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 4, 277 (1972).
78. T. Gejvall, G. Löfroth, Acta Chem. Scand., 27, 1108 (1973).
79. M. Dizdaroglu, J. Lettich, C. von Sonntag, Carbohydrate Res., 47, 15 (1976).
80. C. von Sonntag, M. Dizdaroglu, Z. Naturf., 28b, 367 (1973).
81. C. von Sonntag, K. Neuwald, M. Dizdaroglu, Rad. Res., 58, 1 (1974).
82. G. O. Phillips, M. Young, J. Chem. Soc., 1966A, 383.
83. C. von Sonntag, M. Dizdaroglu, D. Schulte-Frohlinde, Z. Naturf., 31b, 857 (1976).
84. M. Dizdaroglu, D. Henneberg, G. Schonburg, C. von Sonntag, Z. Naturf., 30b, 416 (1975).
85. Sh. Kawakishi, M. Namiki, Carbohydrate Res., 2b, 252 (1973).
86. V. Hartmann, C. von Sonntag, D. Schulte-Frohlinde, Z. Naturf., 25b, 1394 (1970).
87. J. Hatterman, A. Müller, Rad. Res., 38, 248 (1969).
88. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, Т. М. Сеченкова, ДАН СССР, 154, 642 (1964).
89. A. G. W. Bradbury, C. von Sonntag, Z. Naturf., 31b, 1274 (1976).
90. A. G. W. Bradbury, C. von Sonntag, Z. Naturf., 32b, 725 (1977).
91. H. Esterbauer, J. Schubert, E. B. Sanders, Ch. C. Sweeley, Z. Naturf., 32b, 315 (1977).
92. D. Schulte-Frohlinde, C. von Sonntag, Israel J. Chem., 10, 1139 (1972).
93. S. Dill, J. L. Carnett, Chem. and Ind., 1963, 409.
94. G. O. Phillips, Rad. Res., 18, 446 (1963).

95. *P. M. Graut, R. B. Ward*, J. Chem. Soc., 1959, 2871.
96. *R. E. Florin, L. A. Wall*, J. Polym. Sci., 1963A1, 1163.
97. *Г. В. Абагян, А. С. Апресян*, Studia Blochysica, 77, 85 (1979).
98. *Z. Kurl, Yu. Fujitwara, H. Ueda, S. Shida*, J. Chem. Phys., 33, 1884 (1960).
99. *A. Fick*, Ann. Physik, Leipzig, 170, 59 (1855).
100. *К. Роджерс*, в сб. «Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений», Изд. «Мир», М., 1968, стр. 299.
101. *В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 954.
102. *М. А. Хенох, Е. А. Кузичева, В. Ф. Евдокимов*, ДАН СССР, 131, 684 (1960).
103. *U. Deffner, H. Paretzke*, Rad. Res., 49, 272 (1972).
104. *J. S. Bhardwaj*, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 13, 617 (1972).
105. *B. B. Loy*, Soc. Plast. Eng. Trans., 1962, 157.
106. *C. von Sonntag, E. Thoms*, Z. Naturf., 25b, 1405 (1970).
107. *M. Dizdaroglu, H. Scherz, C. von Sonntag*, Z. Naturf., 27b, 29 (1972).
108. *M. Dizdaroglu, D. Henneberg, K. Neuwald, G. Schomburg, C. von Sonntag*, Z. Naturf., 32b, 213 (1977).
109. *H. Zegola, C. von Sonntag*, Z. Naturf., 32b, 1060 (1977).
110. *Г. В. Абагян*, Тр. XX конгресса АМЕРЕ, Таллин, 1979, стр. 173.
111. *H. Ueda*, J. Phys. Chem., 67, 966 (1963).
112. *H. Ueda*, J. Phys. Chem., 67, 2185 (1963).
113. *Б. Г. Еришов, А. С. Климентов*, ВМС, 19А, 808 (1977).
114. *Д. С. Хамидов, У. А. Азизов, В. К. Милишчук, Х. У. Усманов*, ВМС, 14А, 838 (1972).

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЯГКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА НА СЕРЕБРЕ

Р. Р. ГРИГОРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 VII 1980

Изучена кинетика мягкого окисления метанола на серебре в области температур 380—630° при атмосферном давлении и постоянном составе исходной смеси 6,5  $\text{CH}_3\text{OH} + 50_2 + 88,5\text{N}_2$  (об. %). Приводятся кинетические закономерности расходования исходных веществ и накопления промежуточных и конечных продуктов реакции, а также свободных радикалов. Обнаружен неидентифицированный промежуточный продукт—X, каталитическое превращение которого во всем изученном интервале температур и гомогенное при высоких температурах приводят к образованию  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$ .

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 1.

В работе [1] была изучена кинетика глубокого окисления метанола кислородом воздуха на серебряном катализаторе, при атмосферном давлении, в проточных условиях, в области 500—630°. Было показано, что основными продуктами реакции в этих условиях являются вода и  $\text{CO}_2$ . Обнаружены свободные радикалы и показаны возможные пути их образования.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов, а также свободных радикалов, вымороженных из зоны реакции в условиях мягкого окисления метанола на серебре.

### Экспериментальная часть

Исследования проводились в аналогичных [1] условиях. В вертикально установленный реактор ( $d = 10$  мм,  $l = 97$  мм) перпендикулярно газовому потоку помещалась серебряная пластинка толщиной 0,68 см, с двадцатью отверстиями ( $d = 0,5$  мм). Эксперименты и анализ продуктов проводились по методике, описанной в [1]. Состав исходной газовой смеси  $6,5\text{CH}_3\text{OH} + 50_2 + 88,5\text{N}_2$  (об. %) сохранялся во всех экспериментах постоянным.

## Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было показано, что в отсутствие катализатора в изученном интервале температур и при данных временах контакта термическая реакция не протекает, радикалы не фиксируются.

Основным продуктом окисления метанола на серебре является формальдегид, максимальная концентрация которого при понижении температуры от 630 до 520° растет, достигая при 520° 4,7 об. % при конверсии метанола 85%. В продуктах обнаружены  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , а также свободные радикалы перекисного типа. При составлении баланса по углероду было замечено, что при малых временах контакта имеет место недостаток по углероду, достигающий 20% исходного метанола. Так, при 630° он сохраняется до  $\tau_k \leq 0,8 \cdot 10^{-4}$  с, при 560° — до  $\tau_k \leq 1,5 \cdot 10^{-4}$  с, а при 520° — до  $\tau_k \leq 1,7 \cdot 10^{-4}$  с. Дальнейшее понижение температуры до 500° позволило обнаружить промежуточный продукт X, превращение которого на катализаторе, а также в объеме при высоких температурах (что показано ниже) ответственно за образование  $CH_2O$  и, видимо, радикалов перекисного типа. Можно было предположить, что именно продукт X является тем соединением, с помощью которого можно объяснить разбаланс по углероду.

Кинетические закономерности расходования метилового спирта и накопления продуктов реакции для всех изученных температур приведены на рис. 1—4.

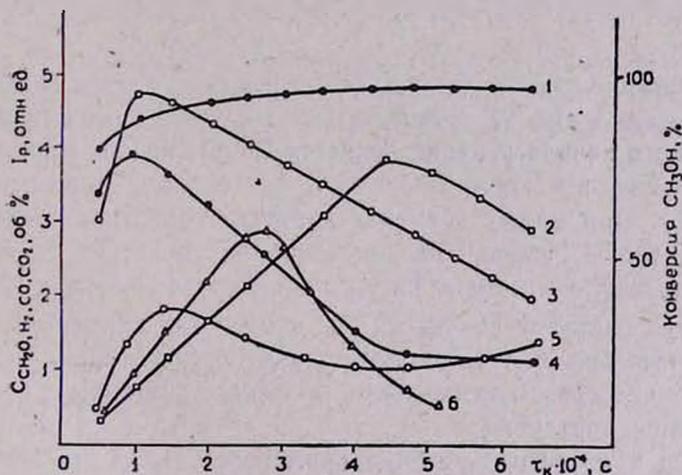


Рис. 1. Кинетика окисления метанола на серебре при 630°: 1 — конверсия  $CH_3OH$ , 2, 3, 4, 5, 6 — кинетика накопления  $CH_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  и свободных радикалов, соответственно.

Как видно из рис. 1, при 630° и временах контакта  $2 \cdot 10^{-4}$  с конверсия метилового спирта (кр. 1) достигает 93% и далее с увеличением времени контакта не меняется. При временах контакта  $< 1 \cdot 10^{-4}$  с с большими скоростями наблюдается образование водорода (кр. 3),  $CO$

(кр. 4) и  $\text{CO}_2$  (кр. 5). С увеличением времени контакта происходит уменьшение этих продуктов и рост концентрации формальдегида (кр. 2), достигающей при  $\tau_{\text{к}} = 4,3 \cdot 10^{-4}$  с максимального значения, равного 3,9 об.%, что соответствует 60% исходного метанола, затем наблюдается уменьшение его концентрации и рост концентрации  $\text{CO}_2$  (кр. 5).

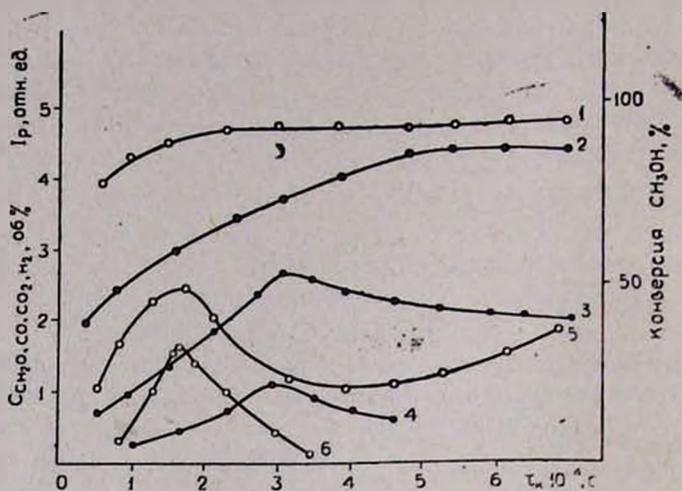


Рис. 2. Кинетика окисления метанола на серебре при  $560^\circ$ : 1 — конверсия  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 2, 3, 4, 5, 6 — кинетика накопления  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и свободных радикалов, соответственно.

При понижении температуры до  $560^\circ$  конверсия метанола также достигает 93% (кр. 1 рис. 2). Основным продуктом в этом случае практически с самого начала реакции является  $\text{CH}_2\text{O}$  (кр. 2), концентрация которого достигает в максимуме 4,4 об.%, или 68% исходного метанола, и  $\text{CO}_2$  (кр. 5). При малых временах контакта образуются также  $\text{H}_2$  (кр. 3) и  $\text{CO}$  (кр. 4), однако их концентрация при этой температуре ниже, чем при  $630^\circ$ . Как видно из рисунка, накопление  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  в интервале времен контакта  $(1-3) \cdot 10^{-4}$  с происходит примерно с одинаковой скоростью (кр. 3 и 4, соответственно). Концентрации этих продуктов проходят через максимальные значения, смещенные в сторону больших времен контакта.

На рис. 3 приводится кинетика окисления  $\text{CH}_3\text{OH}$  и накопления продуктов реакции при  $520^\circ$ . Конверсия  $\text{CH}_3\text{OH}$  (кр. 1) в этом случае достигает 85%, концентрация  $\text{CH}_2\text{O}$  в максимуме равна 4,7 об.%, ( $\tau_{\text{к}} = 3,5 \cdot 10^{-4}$  с), что составляет 72% исходного метанола. В продуктах обнаружены  $\text{CO}_2$  (кр. 5) и  $\text{H}_2$  (кр. 3), концентрация последнего растет с постоянной скоростью. Окись углерода при этой температуре не обнаружена. При малых временах контакта ( $\leq 1 \cdot 10^{-4}$  с),  $560$  и  $520^\circ$  обнаружены небольшие количества ацетальдегида. При изученных температурах зарегистрированы спектры ЭПР перекисных радикалов. кон-

центрация которых во всех случаях проходит через максимум (рис. 1—3, кр. 6). Интересно отметить, что максимальные концентрации радикалов достигаются при меньших временах контакта, чем максимальные концентрации формальдегида. Энергия активации накопления  $\text{CH}_2\text{O}$ , вычисленная из температурной зависимости максимальных скоростей его накопления, составляет  $37,6 \pm 4,18$  кДж/моль (при 83% конверсии) —  $66,9 \pm 6,1$  кДж/моль.

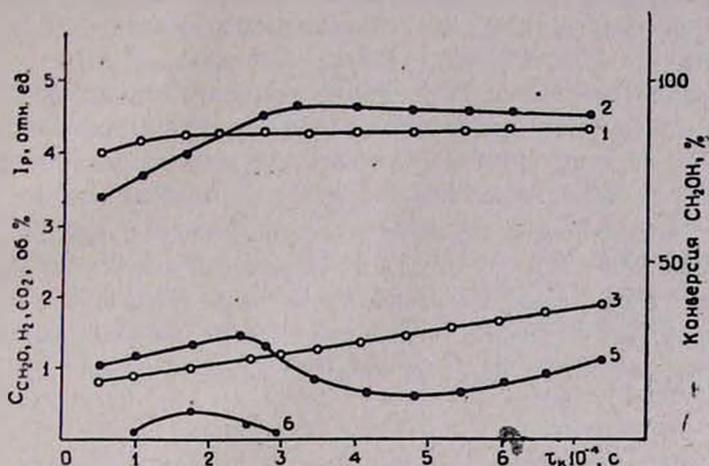


Рис. 3. Кинетика окисления метанола на серебре при 520°: 1 — конверсия  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 2, 3, 5, 6 — кинетика накопления  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и свободных радикалов, соответственно.

На рис. 4 представлены кривые зависимости степени конверсии метилового спирта (кр. 1) и накопления продуктов реакции от времен контакта при 500°. Как видно из рисунка, основными продуктами, образующимися при этой температуре, являются  $\text{CO}_2$  (кр. 5) и  $\text{H}_2$  (кр. 3).

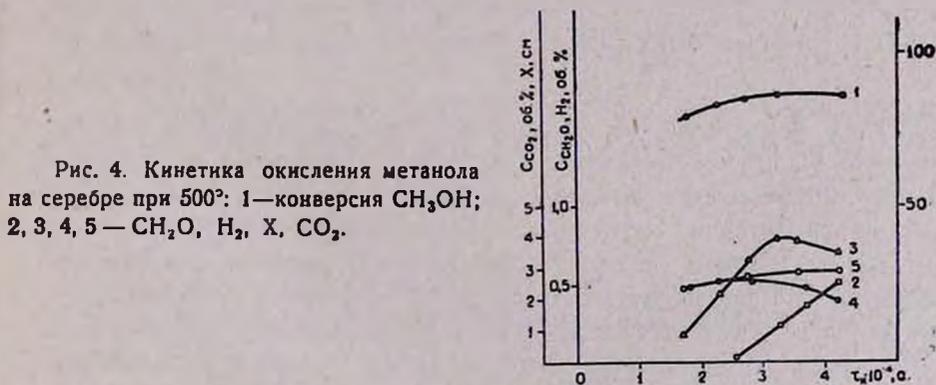


Рис. 4. Кинетика окисления метанола на серебре при 500°: 1 — конверсия  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 2, 3, 4, 5 —  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , X,  $\text{CO}_2$ .

Радикалы и CO не были обнаружены. Хроматографический анализ продуктов реакции обнаружил пик неизвестного продукта—X. Анализ осуществлялся на двухметровой колонке, заполненной полиэтиленгликольадипинатом (режим ДИП, скорость потока  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$ , газ-носи-

тель—гелий. 65°). На кр. 4 рис. 4 приведена зависимость продукта X от времени контакта, определенная по высоте пика. Как видим, при увеличении времени контакта количество его уменьшается ( $\tau_x = 2,6 \cdot 10^{-4}$  с), одновременно растет концентрация  $\text{CH}_2\text{O}$  (кр. 2). В продуктах начинают появляться следы муравьиной кислоты ( $\tau_x = 2,6 \cdot 10^{-4}$  с) и ацетальдегида ( $\tau_x = 3,2 \cdot 10^{-4}$  с). Резкое понижение температуры до 380° привело к уменьшению конверсии  $\text{CH}_3\text{OH}$  до 50%. В продуктах обнаружены, в основном, продукт X и в небольших количествах ( $\sim 0,05\%$ )  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$ .

Снята кинетика окисления метанола при этой температуре. Полученные данные по зависимости накопления продуктов реакции от времени контакта сведены в таблицу, из которой видно, что при увеличении времени контакта количество продукта X проходит через максимум. При  $\tau_x = 5 \cdot 10^{-4}$  с происходит частичный распад или окисление его с образованием  $\text{CH}_2\text{O}$ . С целью качественного выявления механизма дальнейшего превращения вещества X были проведены две серии экспериментов. Опыты проводились при 380° и времени контакта  $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  с, соответствующим максимальной концентрации продукта X (табл.).

Таблица

Зависимость конверсии  $\text{CH}_3\text{OH}$  и накопления продуктов реакции от времени контакта при 380°C

Время контакта, с	Состав продуктов реакции				Расход $\text{CH}_3\text{OH}$ , %	Конверсия, %
	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	X (см)	$\text{CH}_2\text{O}$		
$2,2 \cdot 10^{-4}$	0,038	0,037	0,5	—	1,3	20
$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,04	0,042	1	—	2,7	40
$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,09	0,08	1,7	—	3	49
$5 \cdot 10^{-4}$	0,091	0,03	1,3	0,4	3	49

*I серия.* После реактора, содержащего катализатор, был помещен пустой объем, время контакта в котором составляло 0,3 с. Продукты реакции, полученные в реакторе с катализатором, направлялись в этот объем, предварительно нагретый до 380°. Хроматографический анализ продуктов на входе и выходе второго реактора показал, что при этой температуре не наблюдается гомогенного превращения вещества X. Лишь начиная с 580° во втором реакторе образуется формальдегид. Концентрация непрореагировавшего метанола при этом не меняется.

*II серия.* Для выяснения проведения продукта X на катализаторе был проведен следующий опыт при 380°. После реактора брали шприцем 35 мл продуктов реакции и обратно впрыскивали в поток исходной смеси, поступающей на катализатор. В этих условиях в продуктах реакции был обнаружен формальдегид.

С целью идентификации продукта X проведены хроматографические и химические анализы на этиленгликоль, перекиси, этиловый спирт, ацетон, диметиловый и метилэтиловый эфиры, метилаль, метилформиат и органические кислоты, являющиеся наиболее вероятными веществами, могущими возникнуть в ходе окисления метанола на поверхности катализатора.

Однако ни одно из них не совпало по времени выхода с веществом X. Ближе по времени выходят метилаль и метилформиат (различия 6--8 с). Масс-спектральный анализ неизвестного соединения показал  $m/e=76$ . Продукты реакции, полученные при окислении  $\text{CH}_3\text{OH}$  при  $380^\circ$ , собирались в скруббере, заполненном небольшим количеством  $\text{CH}_3\text{OH}$  и охлаждаемом потоком воды при  $16^\circ$ .

Проводилось снятие спектра ПМР полученных продуктов на спектрометре ЯМР высокого разрешения («Hitachi—Perkin—Elmer», рабочая частота 60 Мгц при  $34^\circ$ ). В спектре ПМР появляются два синглета в непосредственной близости к сигналу  $\text{CH}_3$  (метанола). Различие составляет всего лишь 1,2 Гц. Значения химических сдвигов этих синглетов, измеренные относительно  $\text{CH}_3$  (метанола)  $\delta_{\text{CH}_3}=3,47$  м. д. на развертке 120 Гц— $\delta_1=3,49$ ,  $\delta_2=3,48$  м. д. Эти значения указывают на наличие  $\text{CH}_3\text{OCH}$ -группировки. Однако в спектре образца не было выявлено сигнала при  $\delta=4,64$  м. д., который обусловлен группой  $\text{OCH}_2\text{O}$  метилаля. К сожалению, близкое расположение сигналов не позволило при рабочей частоте 60 Мгц получить соотношение интегралов и дать окончательную структуру продукта X.

Таким образом, настоящая работа позволила предположить, что при неполном окислении метанола на металлическом серебре образуется промежуточное соединение (продукт X), каталитическое превращение которого во всем изученном интервале температур и гомогенное при высоких температурах приводят к образованию формальдегида, муравьиной кислоты и ацетальдегида.

Работа по идентификации продукта X с целью изучения его свойств продолжается.

В заключение авторы выражают благодарность Маркаряну Ш. за проведение ЯМР исследования большого ряда вышеуказанных соединений.

**ՄԵԹԱՆՈՒԻ ՈՉ ԽՈՐԸ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ  
ՕՐԻՆԱԶՍՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԱՐԾԱԹԵՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐԻ ՎՐԱ**

**Ռ. Ռ. ԳՐԻԿՈՐՅԱՆ, Թ. Ա. ՂԱՐԻՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԲԱԽՅԱՆ**

*Ուսումնասիրված է մեթանոլի ոչ խորը օքսիդացման կինետիկան մետաղական արծաթի վրա մթնոլորտային ճնշման տակ, հոսքային պայմաններում, 380—630 ջերմաստիճանային միջակայքում, հաստատուն ելային խառնուրդի համար  $6,5\text{CH}_3+50_2+88,5\text{N}_2$  ծավալային տոկոս: Ստացված են*

եւանյութի ծախսի և միջանկյալ ու վերջնանյութերի, ինչպես նաև ազատ ուղիկալինների կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները:

Միջուկային մազնիսական ռեզոնանսի մեթոդով ուսումնասիրությունները ցույց են տվել  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  խմբավորման ներկայությունը:

## KINETIC REGULARITIES OF THE PARTIAL OXIDATION OF THE METHANOL ON SILVER CATALYSTS

R. R. GRIGORIAN, T. A. GARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The kinetics of partial oxidation process of methanol on metallic silver has been studied within a temperature range of 380–630°C, at an atmospheric pressure, and a constant initial gas mixture of 6.5 $\text{CH}_3\text{OH} + 5\text{O}_2 + 88.5\text{N}_2$  volume per cent. Kinetic data concerning the consumption of the initial product and the accumulation of the intermediate and final products, as well as of the free radicals have been obtained. NMR investigations showed the presence of  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$  groups.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Р. Григорян, Т. А. Гарибян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 32, 11 (1979).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛДИЭТАНОЛАМИНА

Б. М. СОГОМОНЯН и Л. Х. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

Проведена сополимеризация (СПМ) стирола (СТ) и метилметакрилата (ММА), инициированная перекисью бензоила (ПБ) и динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) в присутствии и в отсутствие фенилдиэтанолamina (ФДЭоЛА). Рассчитаны константы СПМ. Наличие амина не сказывается существенным образом на относительной активности мономеров, следовательно, и на составе полученного сополимера.

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

Определение констант СПМ—один из надежных способов получения информации об актах роста цепей. В частности, определение констант СПМ ( $r_1$  и  $r_2$ ) в присутствии и в отсутствие ФДЭоЛА позволит однозначно судить об участии его в стадиях роста полимерных радикалов. В работах [1—5] констатируется неподчинение экспериментальных данных классическому уравнению скорости полимеризации, а именно, аномально низкий кинетический порядок по аминспирту. Авторы предполагают возможное комплексообразование между молекулой амина и макрорадикалом с изменением реакционной способности последнего. Прямой ответ на этот вопрос можно получить также определением  $K_p$  в присутствии и в отсутствие предполагаемого комплексообразователя.

В [6] рассчитаны  $K_p$  и  $K_{об}$  при ПМ стирола, инициированной ДАК, в присутствии алкиламинспиртов. Эти же аминспирты не изменяют скорости ПМ винилацетата, инициированной термическим и фоторазложением ДАК [7] (именно эти амины в сочетании с ПБ вызывают отклонение от «нормальной» кинетики при ПМ СТ, ММА, ВА).

Таким образом, в цитируемых работах предположение об участии амина в росте цепи как комплексообразователя оказывается маловероятным.

Цель данной работы—определить константы СПМ СТ с ММА в присутствии ФДЭоЛА и без него, и, тем самым, окончательно разрешить вопрос влияния аминспиртов на реакционную способность полимерных радикалов.

## Экспериментальная часть

В качестве модели выбрана пара СТ-ММА, т. к. условия их совместной ПМ, инициированной ПБ, известны [8, 9]. СПМ осуществлялась в массе при 60°. Перед началом процесса смесь мономеров известного состава барботировалась гелием, слабый барботаж продолжался по всему ходу процесса. В качестве инициатора нами использованы ПБ, ПБ-ФДЕола, ДАК, ДАК-ФДЕола. Глубина конверсии определялась по сухому остатку и не превышала 8—10%. Состав полученного СПМ рассчитывался по уравнению

$$1,49x_1 + 1,60(1 - x_1) = n_D$$

где  $X_1$ —мольная доля стирола в СПМ,  $n_D$  — показатель преломления пленки из полученного СПМ, 1,49—показатель преломления ПСТ, 1,60 — показатель преломления ПММА;  $n_D$  определялся на рефрактометре Пульфриха типа ИРФ-23. Константы СПМ рассчитывались по уравнению Майо-Льюиса (метод пересечения прямых).

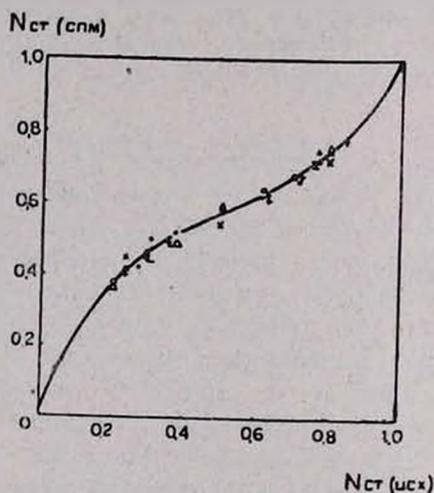


Рис. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси (в мольных долях) при различных условиях инициирования:

○ [A]=0	[ПБ]=0,1 мол. %
× [A]=0,01	[ПБ]=0,1
△ [A]=0,1	[ПБ]=0,1
+ [A]=0	[ДАК]=0,1
● [A]=0,01	[ДАК]=0,1
— [A]=0,1	[ДАК]=0,1.

На рисунке показана зависимость состава СПМ (мольные доли стирола) от состава исходной смеси в тех же единицах для всех серий проделанных опытов. Ход кривых практически одинаков для всех случаев, из чего следует, что независимо от способа инициирования наличие амина практически не сказывается на составе СПМ, т. е. амин не меняет по существу ход процесса. То же следует из таблицы с константами СПМ, полученными при использовании двух различных инициаторов в отсутствие и в присутствии ФДЭола. Различие в константах не столь велико, чтобы вызвать изменение состава сополимера. Следовательно, отклонения от «идеальной» кинетики, наблюдаемые в [1—5], вызваны не изменением реакционной способности макрорадикалов под влиянием аминов, как это предполагалось ранее, а какой-то другой причиной.

Константы СПМ СТ—ММА при различных инициаторах в отсутствие  
и в присутствии ФДЭоЛА

[ПБ], мол. %	0,1	0,1	0,1	ДАК, мол. %	0,1	0,1	0,1
[ФДЭоЛА], мол. %	—	0,01	0,1	ФДЭоЛА, мол. %	—	0,01	0,1
$r_1$	0,53	0,56	0,56	$r_1$	0,52	0,55	0,56
$r_2$	0,20	0,27	0,22	$r_2$	0,20	0,22	0,23

Ֆենիլդիէթանոլամինի ներկայութեամբ ՍՏԻՐՈԼԻ  
և Կ ՄԵԹԻԼՄԵՏԱԿՐԻԼԱՏԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ

Բ. Մ. ՍՈԳՈՄՈՆՅԱՆ և Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Կատարված է ստիրոլի և մեթիլմետակրիլատի բենզոլի պերօքսիդով և ազո-իզոպրոպիոնիլի դինիտրիլով հարուցված համատեղ պոլիմերումը ֆենիլդիէթանոլամինի ներկայութեամբ և բացակայութեամբ:

Հաշվարկված են համապոլիմերման հաստատունները:

Պարզվել է, որ ֆենիլդիէթանոլամինի առկայութեամբ էական ազդեցութիւն չի թողնում մոնոմերների հարաբերական ակտիվութեան, հետևաբար, նաև ստացված համապոլիմերի բաղադրութեան վրա:

THE COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND  
METHYLMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF  
PHENYLDIETHANOLAMINE

B. M. SOGOMONIAN and L. Kh. SIMONIAN

The copolymerization of styrene and methymethacrylate initiated with benzoyl poroxide and azo-*bis*-isobutyronitrile in the presence and absence of phenyldiethanolamine has been studied. The copolymerization constants have been evaluated.

It has been shown that phenyldiethanolamine has no influence on the relative activities of the monomers, and therefore, on the composition of the copolymers thus obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 568 (1972).
2. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
3. Н. М. Бейлерян, Ж. А. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 83 (1975).
4. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. Г. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
5. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 695 (1979).
6. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, С. А. Дадаян, Арм. хим. ж., 32, 354 (1979).
7. Б. М. Согомонян, М. М. Аветисян, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 143 (1980).
8. F. M. Lwiss, C. Walling, W. Cumnlings, E. R. Briggs, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 1519 (1948).
9. C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc., 70, 1537 (1948).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+541.8+546.32+546.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ  
 $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  ПРИ 20°

Э. А. САЯМЯН, Д. П. БАШУГЯН, Т. И. КАРАПЕТЯН и Г. Т. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VI 1980

Изучены растворимость и состав твердых фаз в системе  $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при 20° и установлено, что она является простой эвтонической. Найдены границы полей кристаллизации исходных компонентов--двойной соли гидротетрафосфатов натрия и калия состава  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и ортофосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Составы твердых фаз подтверждены рентгенографическими и кристаллооптическими исследованиями.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Известно, что в производстве моющих и очищающих средств применяются щелочные, нейтральные и перекисные соли натрия и калия. К этим солям относятся углекислый и двууглекислый натрий, силикаты натрия и калия различного состава, гидроксиды, а также фосфаты натрия и калия [1, 2]. При щелочной комплексной переработке кремне содержащих горных пород образуются щелочно-кремнеземистые растворы, служащие сырьем для получения ряда химических соединений, в том числе метасиликата натрия, двойных солей метасиликатов натрия и калия и т. д. Из проведенных нами ранее работ установлено, что в случае, когда в щелочно-кремнеземистых растворах накапливается гидроокись калия, ее удается вывести вакуумкристаллизацией в виде двойных солей натрия и калия состава  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [3]. Указанная двойная соль эффективнее применяемого метасиликата натрия [4, 5].

В работе [6] установлено, что в очень узкой концентрационной области между компонентами системы образуются твердые растворы. Предполагая, что между двойной солью метасиликатов натрия и калия и ортофосфатом натрия также весьма вероятно образование твердых растворов и ввиду отсутствия данных по исследованию системы  $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , представляет интерес изучить поведение двойных солей метасиликатов натрия и калия с целью установления воз-

возможности и условий выделения их из растворов комплексного гомогенного состава в виде твердых растворов или химических соединений. В настоящей работе представлены данные по растворимости в системе  $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$ .

### Экспериментальная часть

В качестве исходных продуктов были использованы «х. ч.» ортофосфат натрия и двойная соль гидрометасиликатов натрия и калия состава  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , полученная на ОЗ ИОНХ Арм. ССР из щелочно-кремнеземистых растворов по регламенту, предложенному в авторском свидетельстве [3]. Система исследовалась методом установления равновесия в термостате при  $20^\circ$ . После установления равновесия твердая фаза отделялась от жидкой и проводился химический анализ обеих фаз.

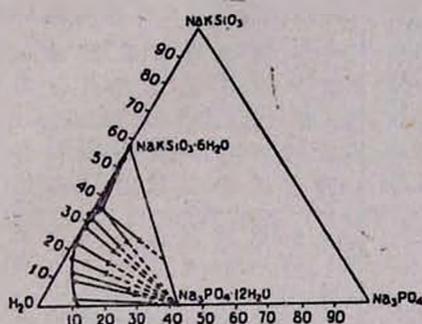


Рис. Диаграмма растворимости системы  $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$ .

Как в осадке, так и в фильтрате определяли:  $\text{SiO}_2$ —осаждением соляной кислотой с дальнейшим прокаливанием осадка при  $1000^\circ$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ —в фильтрате после отделения кремнекислоты с использованием реактива Петермана,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ —в фильтрате после отделения кремнекислоты на пламенном фотометре ФПЛ-1. Результаты химических анализов сведены в табл. 1 и на их основании построена диаграмма растворимости системы  $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при  $20^\circ$  (рис.). Состав твердой фазы устанавливался по анализу жидких фаз и остатков методом Шрейнемакерса. Как видно из рисунка, изотерма  $20^\circ$  содержит две ветви кристаллизации—двенадцативодного ортофосфата натрия и двойной соли гидрометасиликатов натрия и калия. Система является простой эвтонической.

Область выделения двойной соли ограничена содержанием  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  от 0 до 1,89% и  $\text{NaKSiO}_3$  от 31,97 до 34,96% в фильтрате. Область выделения ортофосфата натрия ограничена содержанием двойной соли от 34,7 до 0% и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  от 10,5 до 2,08% в фильтрате.

Исходя из полученных данных можно предположить, что двойная соль  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot\text{K}_2\text{SiO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ —конгруентно растворимое соединение.

Таблица

Растворимость в системе  $\text{NaKSiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$  при 20°

Состав фильтрата, масс. %				Состав фильтрата в виде солей, масс. %		Состав осадка, масс. %					Состав осадка в виде солей, масс. %		Твердая фаза
$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{NaKSiO}_3$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	вл.	$\text{NaKSiO}_3$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$	
—	4,6	6,0	—	—	10,5	—	18,7	24,5	—	56,8	—	43,2	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
0,84	4,2	4,91	0,66	1,93	9,7	0,43	15,2	20,2	0,38	63,8	1,00	35,2	. .
3,81	3,05	6,34	2,98	8,76	7,01	1,92	11,73	16,23	1,68	68,4	4,50	27,1	. .
5,02	2,24	5,78	3,94	11,55	5,64	2,57	10,56	15,01	2,26	69,58	6,02	24,4	. .
7,30	0,66	4,63	5,72	16,79	1,52	4,91	6,85	11,24	4,30	72,7	11,45	15,85	. .
9,60	0,38	5,46	7,52	22,08	0,88	6,62	6,06	10,96	5,8	70,56	15,44	14,00	. .
11,60	0,46	7,63	9,10	26,68	1,06	8,60	5,83	11,54	7,5	66,43	20,10	13,47	. .
13,60	0,9	7,62	10,66	31,28	2,08	9,50	6,06	12,24	8,3	63,90	22,10	14,00	. .
15,10	0,9	8,98	11,82	34,70	2,08	10,04	6,70	13,38	8,79	61,1	23,40	15,50	. .
15,37	0,88	9,09	12,04	35,35	2,00	10,04	8,56	15,78	8,79	56,83	23,4	19,77	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{NaKSiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15,20	0,82	8,92	11,91	34,96	1,89	22,38	0,38	10,71	19,6	46,93	52,19	0,88	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
14,60	0,46	8,14	11,44	33,58	1,06	22,24	0,28	10,52	19,5	47,46	51,89	0,65	. .
14,0	0,25	7,56	10,97	32,20	0,58	24,74	0,20	11,62	21,68	43,42	56,00	0,46	. .
13,90	—	7,18	10,88	31,97	—	24,74	—	11,42	22,68	43,9	56,10	—	. .

Причем растворимость ее в присутствии ортофосфата натрия повышается с 31,97 до 34,96, что может быть объяснено возможностью образования в растворе комплексов.

Концентрационный треугольник в основном занимает область кристаллизации ортофосфата натрия, растворимость которого с увеличением концентрации двойной соли вначале понижается от 10,5% в чистой воде до 0,88% при содержании 22,08%  $\text{NaKSiO}_3$ , а затем в эвтоническом растворе возрастает до 2,08%. Повышение растворимости указывает на образование в растворе комплексов и на возможность при дальнейшем повышении температуры кристаллизации новой фазы. Эвтонической точке совместной кристаллизации обоих компонентов отвечает состав  $\text{NaKSiO}_3$ —35,35 и  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ —2,00% в фильтрате.

Были определены рентгенографические и кристаллооптические характеристики двойной соли и ортофосфата натрия, которые показали, что их оптическая и рентгенографическая характеристики хорошо согласуются с литературными данными [7, 8]. Осадок эвтонического состава представлен смесью кристаллов ортофосфата натрия и двойной соли. Несмотря на имеющиеся предпосылки: близость химических свойств, близость ионных радиусов анионов, наличие узкой области твердых растворов в системе метасиликат натрия, ортофосфат натрия, вода, в исследуемой системе при указанных условиях не образуется комплексных составов типа твердых растворов или химических соединений.

$\text{NaKSiO}_3$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՓՈՆԱԶԻԵՑՈՒԹՅԱՆ  
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ 20°-ՈՒՄ

Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ, Զ. Պ. ԲԱՇՈՒԴՅԱՆ, Տ. Ի. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Գ. Տ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է  $\text{NaKSiO}_3$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  համակարգի լուծելիությունը և պինդ ֆազաների կազմվածքը: Հայտնաբերված է, որ համակարգը հանդիսանում է պարզ էվտոնիկ: Գտնված են սկզբնական նյութերի՝ կրկնակի աղի, Na և K հիդրոմետասիլիկատ  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  բաղադրությամբ և Na օրտոֆոսֆատ  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  բյուրեղացման դաշտի սահմանները: Պինդ բաղադրությունները ենթարկված են ռենգենոգրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկ հետազոտության:*

A STUDY OF THE INTERACTIONS IN THE SYSTEM  
 $\text{NaKSiO}_3$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  AT 20°

E. A. SAYAMIAN, D. P. BASHUGIAN, T. I. KARAPETIAN  
and G. T. MIRZOYAN

The solubility and phase compositions of the system  $\text{NaKSiO}_3$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  have been studied at 20°C. The system has been found to be simple eutonic. The crystallization field limits of the starting com-

ponents, i. e. double salts of sodium and potassium hydrometasilicates of composition  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  and of sodium orthophosphate  $\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  have been determined. The composition of the solid phases have been confirmed by reontgenographical and crystallooptical studies.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. В. Неволин, В. Г. Барыльник, Авт. свид. СССР № 193659 (1965), Бюлл. изобр. № 7 (1967).
2. Ф. В. Неволин, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», М., 1971, стр. 254.
3. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Авт. свид. СССР № 210113 (1967), Бюлл. изобр. № 6, (1967).
4. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, Авт. свид. СССР № 229447 (1968), Бюлл. изобр. № 33 (1968).
5. Временное руководство по применению синтетического моющего средства «Тракторин», М.—Л., 1966.
6. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23, 986 (1970).
7. Г. Г. Бабаян, Докт. дисс, М., 1966.
8. А. И. Винчелл, Г. В. Винчелл, Оптические свойства минералов, М., 1967.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.413.14

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
 СОЕДИНЕНИЙ

IX. ПОВЕДЕНИЕ 2,3-ДИХЛОР-1-БУТЕНА И 1,2-ДИХЛОР-2-БУТЕНА  
 В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ

Г. М. МКРЯН, А. М. МКРТЧЯН, С. П. АВАКЯН и Э. Е. КАПЛЯН

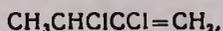
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 4 VIII 1980

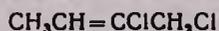
Показано, что 2,3-дихлор-1-бутен при взаимодействии со щелочами в бутиловом спирте образует хлоропрен (22%) и 1-бутоксид-2-хлор-2-бутен (41,8%). Действием спиртовых растворов едкого натра на 1,2-дихлор-2-бутен получены 1-алкоксид-2-хлор-2-бутены (71—80%). Реакцией 1,2-дихлор-2-бутена с реактивом Гриньяра в диэтиловом эфире получены продукты нормального и аномального замещения—3-хлор-2-алкены (50—64%) и 2-хлор-3-метил-1-алкены (5—17,5%). Посредством дегидрогалогенирования 1-алкоксид-2-хлор-2-бутены и 3-хлор-2-алкены превращены в производные соответствующих ацетиленовых соединений.

Табл. 4, библиографические ссылки 11.

В то время как 1,3-дихлор-2-бутен нашел широкое применение в органическом синтезе и в промышленности [1], изомерные дихлорбутены строения I и II, содержащие аллильный атом хлора, мало изучены [2, 3]. Основные усилия исследователей были направлены на получение хлоропрена [2] из этих соединений, однако они не увенчались успехом.



I

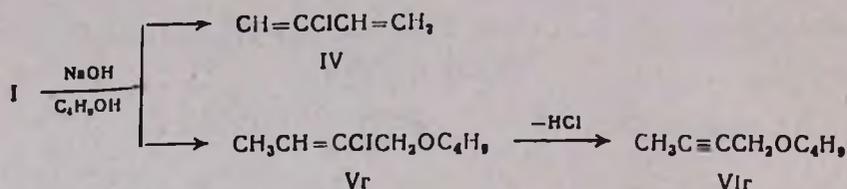


II

Обычно смесь 2,3-дихлор-1-бутена (I) с *цис*- и *транс*-1,2-дихлор-2-бутенами (II) получают дегидрохлорированием 1,2,3-трихлорбутана (III). Так, согласно [4], при действии 50% водно-спиртового раствора едкого кали III превращается в 50% I, 35% *цис*-II и 15% *транс*-II. Дихлорбутен II можно получить изомеризацией дихлорбутена I кипячением с каталитическими количествами полухлористой меди [5]. 2,3-Дихлор-1-бутен (I) получают с 70,6% выходом и при низкотемпературном хлорировании 2-хлор-2-бутена [6], изомеризацией которого

вышеуказанным способом [5] можно перейти к изомерному дихлорбутену II.

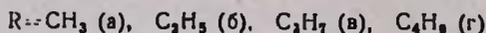
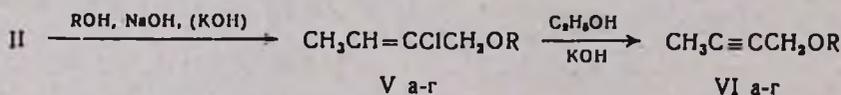
С целью расширения области применения дихлорбутенов I и II мы изучали поведение этих соединений в некоторых реакциях. При изучении взаимодействия дихлорбутена I со спиртовыми растворами едких щелочей выяснилось, что ниже 120° не имеет места образование продуктов дегидрохлорирования и замещения аллильного атома хлора. Реакция, протекающая при действии растворов щелочей в бутиловом спирте при 120—125°, приводит к хлоропрену (IV) с выходом 22% и 1-бутокси-2-хлор-2-бутену (Vг, 41,8%).



При этом в результате отщепления хлористого водорода из Vг образуется и некоторое количество 1-бутокси-2-бутина (VI г).

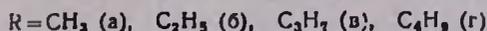
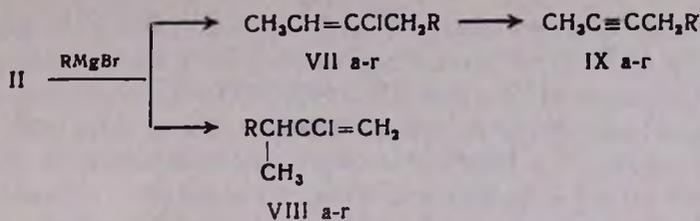
Таким образом, дихлорбутен I вступает в реакцию при более жестких условиях (120—126°), образуя хлоропрен и вследствие изомеризации в сравнительно реакционноспособный дихлорбутен II, который образует хлорэфир Vг. Действительно, изомеризация дихлорбутена I в дихлорбутен II происходит в значительной степени при нагревании его в высококипящем растворителе при 120—135° в отсутствие катализатора.

Сравнительные опыты по омылению дихлорбутенов 15% водным раствором углекислого натра при 80° показали, что 1,3-дихлор-2-бутен за 4-часовое перемешивание омылялся полностью, дихлорбутен II—на 37,7%, а дихлорбутен I практически не омылялся. Дихлорбутен II при нагревании на кипящей водяной бане вступает в реакцию со спиртовыми растворами едкого натра с образованием соответствующих 1-алкокси-2-хлор-2-бутенов (выходы 71—80%).



Дегидрохлорированием эфиров V (а-г) спиртовыми растворами едкого кали были получены соответствующие 1-алкокси-2-бутины (VI, а-г).

Дихлорбутен II легко вступает в реакцию с реактивом Гриньяра в диэтиловом эфире, образуя в основном продукты нормального замещения—3-хлор-2-алкены (VII а-г, выходы 50—64%) и аномального замещения—2-хлор-3-метил-1-алкены (VIII а-г, выходы 5—17,5%).



Отщепление хлористого водорода от VII (а-г) удалось осуществить только нагреванием с едким кали в этиленгликоле при 150—160° с отгонкой продуктов реакции из реакционной среды. Полученные ацетиленовые углеводороды по данным ГЖХ содержат 3—5% алкадиенов с кумулированными связями.

### Экспериментальная часть

Идентификацию и анализ продуктов реакции проводили на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором-катарометром. Разделительной колонкой служил стальной капилляр ( $d=3$  мм,  $l=2,5$  м), 5% карбовакс 20 М, 5% апиезон К на целите 545. Температурный интервал 100—120°, газ-носитель—гелий, 20—60 мл/мин.

*Действие едкого натра на 2,3-дихлор-1-бутен (I) в бутиловом спирте.* В колбу с дефлегматором ( $l=40$  см), содержащую смесь 40 г (1 моль) едкого натра, 45 г бутилового спирта и 0,3 г нитрозодифениламина при 120—125° по каплям в течение 2 ч прибавляли 62,5 г (0,5 моля) дихлорбутена I (т. кип. 107—108°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4567, полученный по [4]). Отгоняющийся хлоропрен (53—55°/680 мм на дефлегматоре) через нисходящий холодильник собирается в приемнике, охлаждаемом льдом. В конце отгонки смесь нагревали до кипения (98° в дефлегматоре). Масляный слой отгона отделяли от воды, высушивали над сульфатом натрия и фракционированием выделяли 5,0 г (22%) хлоропрена, т. кип. 55—56°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4579 (в лит. [7] т. кип. 59,5°,  $n_D^{20}$  1,4583). Оставшуюся массу в реакционной колбе разбавляли водой, масло отделяли, высушивали над сульфатом натрия и фракционированием выделили 10,96 г (17,4%) 1-бутоксид-2-бутина (VIг), т. кип. 155—157°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4321 (в лит. [8] т. кип. 157—158°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4321), по ГЖХ, является индивидуальным соединением и идентичен с эталонным соединением [8]; 33,9 г (41,8%) 1-бутоксид-2-хлор-2-бутена (Vг, смесь *цис*- и *транс*-изомеров в соотношении 20,5 : 79,5), т. кип. 179—181°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4439,  $d_4^{20}$  0,9484. Найдено %: Cl 21,63.  $\text{C}_8\text{H}_5\text{ClO}$ . Вычислено %: Cl 21,88.

*Нагревание 2,3-дихлор-1-бутена (I).* Смесь 50% раствора дихлорбутена I (т. кип. 107—108°/680 мм, полученного по [4]) в уайт-спирите кипятили при 120—135° с обратным холодильником 10 ч. При этом, согласно ГЖХ анализу, дихлорбутен I на 31,9% изомеризовался в 1,2-дихлор-2-бутен (II). 1,2-Дихлор-2-бутен и 2,3-дихлор-1-бутен очищали по методике [4].

*1-Аллокси-2-хлор-2-бутены (V, а-г).* К смеси 25 г (0,625 моля) едкого натра и 0,625 моля соответствующего спирта по каплям прибавляли 62,5 г (0,5 моля) II (т. кип. 128—130°/680 мм, полученного по [4]). После окончания экзотермической реакции смесь нагревали на кипящей водяной бане 5 ч. Прибавляли воду, отделяли масло, высушивали над сульфатом натрия и фракционированием выделяли V а-г (табл. 1). При замене едкого натра на едкий кали в аналогичных условиях наряду с 1-аллокси-2-хлор-2-бутином в реакционной смеси по ГЖХ обнаружено 3—5% 1-аллокси-2-бутина.

Таблица 1

1-Аллокси-2-хлор-2-бутены (V а-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/680 мм	Соотношение цис- и транс-изомеров по ГЖХ	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Cl, %	
							найденно	вычислено
Vа*	CН <sub>3</sub>	80	118—124	93,7:6,3	1,4428	1,0283	29,39	29,46
Vб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79	139—141	63,6:36,4	1,4410	1,0001	26,42	26,39
Vв	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	75	156—160	70:30	1,4427	0,9715	23,78	23,90
Vг	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71	179—181	71:29	1,4439	0,9484	21,63	21,88

\* Va содержит 3% II.

*1-Аллокси-2-бутин (VI, а-г).* Смесь 28 г (0,5 моля) едкого кали, 28 г абс. этилового спирта и 0,25 моля V а-г нагревали на кипящей водяной бане 8 ч. После обычной обработки фракционированием выделили VI а-г (табл. 2). Физические константы полученных эфиров VI а-г близки лит. данным [8].

Таблица 2

1-Аллокси-2-бутины (VI а-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/680 мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Литературные данные по [8]		
						т. кип., °С/680 мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
VIа	CН <sub>3</sub>	65	96—98	1,4220	0,8550	95,5—96	1,4224	0,8545
VIб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68	115—117	1,4250	0,8457	115—116	1,4249	0,8452
VIв	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	69	135—137	1,4261	0,8420	136—137	1,4262	0,8448
VIг	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70	155—158	1,4321	0,8392	157—158	1,4311	0,8448

*3-Хлор-2-алкены (VII) и 2-хлор-3-метил-1-алкены (VIII).* К реактиву Гриньяра [полученному из 9,6 г (0,4 г-ат.) магния и 0,4 моля соответствующего бромистого алкила в 40 мл абс. диэтилового эфира] по каплям при 55—60° прибавляли 37,5 г (0,3 моля) II. Реакционную смесь при той же температуре перемешивали еще 5—6 ч. После обработки разбавленной соляной кислотой выделенное масло высушивали над хлорис-

тым кальцием. После удаления эфира фракционированием выделили соответствующие VII и VIII (табл. 3). Продукты удвоения алкильных радикалов реактива Гриньяра, а также 3-хлор-2-бутинил и изомерного 2-хлор-1-бутинил-радикалов, образовавшиеся в результате радикальной реакции [9], не выделены и не охарактеризованы.

Таблица 3  
3-Хлор-2-алкены (VII а-г) и 2-хлор-3-метил-1-алкены (VIII а-г)

R	Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Cl, %		Соотношение цис- и транс-изомеров
						найдепо	вычислено	
CH <sub>3</sub>	VIIa	60	86—89/680	1,4288	0,9656	33,58	33,96	65:35
	VIIIa*	5	—	—	—	—	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	VIIб	50	68—70/185	1,4340	0,9224	29,13	29,54	64:36
	VIIIб	17	58—59/185	1,4282	0,8837	28,98	29,54	—
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	VIIв	64	131—34/680	1,4400	0,9065	27,01	26,79	60:40
	VIIIв	11	110—111/680	1,4495	0,9295	26,46	26,79	60:40
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	VIIг	57	69—71,20	1,4435	0,8883	24,36	24,23	60:40
	VIIIг*	—	—	—	—	—	—	—

\* VIIa и VIIIг в чистом виде не выделены.

2-Алкины (IX). В колбу с дефлагматором, содержащую смесь 11,2 г (0,2 моля) едкого кали и 22,5 г этиленгликоля при перемешивании и температуре 150—160° в течение 5—6 ч по каплям прибавляли 0,1 моля соответствующего 3-хлор-2-алкена (VII). Из отгона, содержащего некоторое количество исходного VII, после высушивания над сульфатом натрия фракционированием выделили соответствующие 2-алкины (табл. 4) и непрореагировавший VII. Полученные IX а-г, по данным ГЖХ, содержат 3—5% алкадиенов с кумулированными двойными связями, физические константы которых близки к данным, приведенным в [10, 11].

Таблица 4  
2-Алкины (IX а-г)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °С/680 мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Литературные данные			
						Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	ссылки
IXа	CH <sub>3</sub>	74	52—53	1,4040	0,7122	56/760	1,4037	0,7104	10
IXб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73	79—80	1,4145	0,7338	84,2/765	1,4134	0,7307	10
IXв	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	70	108—109	1,4200	0,7479	110—110,6/747	1,4194	0,7440*	11
IXг	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68	132—133	1,4300	0,7594	137,7/760	—	0,7592	10

\* Определено при 25°.

В ИК спектрах (сняты на приборе ИК-20) IX г обнаружены сильно выраженная двузамещенная ацетиленовая ( $C\equiv C$ ) при 2260 и слабо выраженная алленовая группировки ( $>C=C=C<$ ) при 1980  $cm^{-1}$ .

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱՄ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

IX. 2,3-ԴԻԲՐՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ և 1,2-ԴԻԲՐՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՎԱՐՔԸ  
ՄԻ ՔԱՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Գ. Մ. ՄԿՐՅԱՆ, Ա. Մ. ՄԿՐՅԶՅԱՆ, Ս. Պ. ԱՎԱԳՅԱՆ և Է. Ե. ՂԱՓԼԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 2,3-դիբրո-1-բուտենը կծու ալկալիների հետ ցածր սպիրտներում չի ռեակցում: Բուտիլ սպիրտում հիմքերի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջացնում է քլորոպրեն (22%) և 1-բուտօքսի-2-քլոր-2-բուտեն (42%), որը առաջանում է 2,3-դիբրո-1-բուտենի իզոմերումից առաջացած 1,2-դիբրո-2-բուտենի հետագա էթերացմամբ: 1,2-Դիբրո-2-բուտենից և կծու նատրիումի սպիրտային լուծույթից առաջանում են 1-ալկօքսի-2-քլոր-2-բուտեններ (71—80%): 1,2-Դիբրո-2-բուտենը Գրինյարի ռեակտիվի հետ դիէթիլեթերում առաջացնում է նորմալ և անոմալ տեղակալման ռեակցիայի արդյունք հանդիսացող միացություններ՝ 3-քլոր-2-ալկեններ (50—64%) և 2-քլոր-3-մեթիլ-1-ալկեններ (5—17,5%): 1-Ալկօքսի-2-քլոր-2-բուտենների էթիլ սպիրտում կծու կալիումի հետ փոխազդելիս առաջացնում են 1-ալկօքսի-2-բուտեններ (64,8—70,6%): 3-Քլոր-2-ալկենները էթիլենգլիկոլում կծու կալիումի հետ փոխազդելիս 150—160°-ում առաջացնում են 2-ալկիներ (68,3—74,6%):

INVESTIGATION IN THE FIELD OF UNSATURATED COMPOUNDS

IX. THE BEHAVIOUR OF 2,3-DICHLORO-1-BUTENE  
and 1,2-DICHLORO-2-BUTENE IN CERTAIN REACTIONS

G. M. MKRIAN, A. M. MKRTCHIAN, S. P. AVAKIAN  
and E. Ye. KAPLANIAN

It has been shown that 2,3-dichloro-1-butene does not react with alkalis in solutions of lower alcohols. In butyl alcohol chloroprene (22%) and 1-butoxy-2-chloro-2-butane (41,8%) are formed. The latter is produced as a result of the isomerization of 2,3-dichloro-1-butene into 1,2-dichloro-2-butene under the reaction conditions.

1-Alkoxy-2-chloro-2-butenes are formed in 71—80% yields under the action of sodium hydroxide alcoholic solutions. Two normal and abnormal substitution reaction products, i. e., 3-chloro-2-alkenes (50—64%) and 2-chloro-3-methyl-1-alkenes (5—17,5%) are formed in the reaction between 1,2-dichloro-2-butene with the Grignard reagent in ether. 1-Al-

koxy-2-chloro-2-butenes produce 1-alkoxy-2-butenes in 64.8—70.6% yields when acted with sodium hydroxide in ethyl alcohol, while 3-chloro-2-alkenes form 2-alkynes in 68—74% yields when acted with sodium hydroxide in ethylene glycol at 150—160°C.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. И. Исгулянци, Г. Т. Татевосян, Г. Т. Есаян, Усп. хим., 19, 744 (1950); В. И. Исгулянци, Г. Т. Есаян, Усп. хим., 33, 52 (1964).
2. J. H. Dunn, P. W. Troffer, Пат. США, 2635122 (1953); [С. А.; 47, 7812 (1953)]; G. E. Edwin Hawkins, Англ. пат., 805816 (1958); J. H. Blumbergs, Бельг. пат., 617557 (1962); [С. А., 59, 1485 (1963)]; W. Hearne, M. L. Adams, пат. США, 2391827 (1945); [С. А., 40, 1347 (1946)].
3. Д. В. Тищенко, А. Чурбаков, ЖОХ, 6, 1553 (1936); Д. В. Тищенко, ЖОХ, 7, 658 (1937); ЖОХ, 8, 1232 (1938); E. Kenneth, пат. США, 3567794 (1971); G. W. Hearne, пат. США, 2296614 (1939); [С. А., 37, 1129 (1943)].
4. D. F. Ewing, K. A. W. Perry, J. Chem. Soc., (B), 1970, 970.
5. G. M. Hearne, D. S. La France, пат. США, 244675 (1948); [С. А., 43, 663 (1949)].
6. Г. Г. Мкрян, Э. Е. Капанян, Г. М. Мкрян, Тезисы докл. III Всесоюзн. научной конференции «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов», Баку, 1981, стр. 86.
7. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc., 53, 4203 (1931).
8. Г. М. Мкрян, Изв. АН Арм. ССР, физ-мат., естеств. и тех. науки, 1, 259 (1948).
9. Г. М. Мкрян, А. М. Мкртчян, С. М. Гаспарян, Э. С. Восканян, А. А. Назарян, ЖОРХ, 10, 1878 (1974); Г. М. Мкрян, А. М. Мкртчян, С. М. Гаспарян, ЖОРХ, 12, 2066 (1976).
10. H. N. Miller, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boed, J. Org. Chem., 19, 1882 (1954).
11. G. K. Helmkamp, F. L. Carter, H. J. Lugas, J. Am. Chem. Soc., 79, 1306 (1957).

## РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### LXXXI. СОПРЯЖЕННОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ К ИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТИЛЕНУ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА РТУТИ И НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АМИНОМЕРКУРИРОВАНИЯ-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЯ

Ж. А. ЧОБАНЯН, С. Ж. ДАВТЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 II 1981

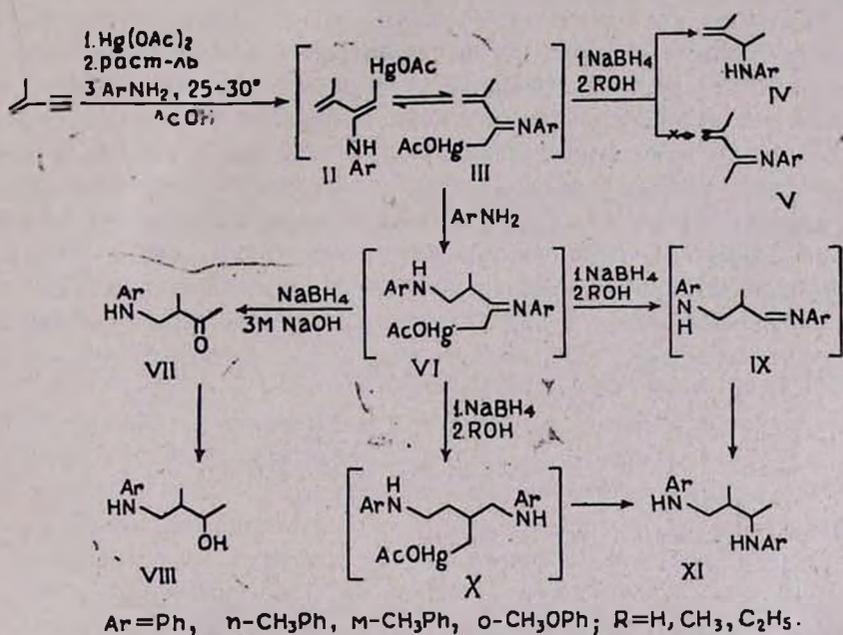
Установлено, что ароматические амины в присутствии ацетата ртути гладко реагируют с изопрпенилацетиленом. Гидрогенолиз реакционной смеси в зависимости от условий приводит либо к аминокетонам и аминоспиртам, либо к диаминам XI. При восстановлении продуктов присоединения вторичных аминов к изопрпенилацетилену порошкообразным боргидридом натрия в аполярных растворителях образуются алкениламины XV, а в полярных—диамины XIV.

Табл. 3, библиограф. ссылок 3.

В предыдущих сообщениях [1, 2] изложены результаты окси- и аминомеркурирования-демеркурирования изопрпенилацетилена и впервые показана возможность непосредственного аминирования последнего. С целью расширения области применения реакции сопряженного присоединения аминов к изопрпенилацетилену путем использования способности электрофильного содействия ацетата ртути [2, 3] представлялось интересным изучить поведение анилина и его производных в условиях этих реакций.

Оказалось, что аналогично вторичным алифатическим аминам [2] координированные комплексы ароматических аминов с ацетатом ртути при 25—30° гладко присоединяются к тройной связи изопрпенилацетилена. При этом было установлено, что при проведении реакции в неполярных апротонных растворителях и восстановлении натрий боргидридом в 3 M водном растворе едкого натря в основном получают аминокетоны VII, а в полярных апротонных растворителях—смесь аминокетонов VII и аминоспиртов VIII в соотношении 1 : 1. Причем при увеличении количества боргидрида натрия (БГН) основными продуктами взаимодействия являются аминоспирты VIII. Было выяснено также, что в отличие от алифатических вторичных аминов [2] при вовлечении в реакцию анилина и его производных образования алкениламинов IV не на-

блюдается. Все наши попытки получить алкениламины путем обработки реакционной массы порошкообразным БГН в безводной среде не увенчались успехом. Интересно, что при добавлении гидроксильных растворителей (вода, спирт или кислота) вместо алкениламинов IV с высокими выходами получают диамины XI. Это обстоятельство навело на мысль, что химизм взаимодействия изопропенилацетилена с ароматическими аминами отличается от химизма взаимодействия алифатических вторичных аминов [2]. Вероятно, после сопряженного присоединения анилина и его производных к изопропенилацетилену в первой стадии образуются енамины II, которые путем прототропии превращаются в имины III. Последние, подобно  $\alpha,\beta$ -непредельным кетонам, в условиях реакции очень легко присоединяют амин, приводя к интермедиату VI, последующий гидрогенолиз которого в водно-щелочной среде сопровождается гидролизом с образованием аминокетонов VII, частично восстанавливаемых до аминокспиртов VIII.



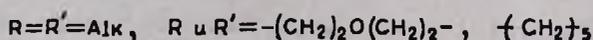
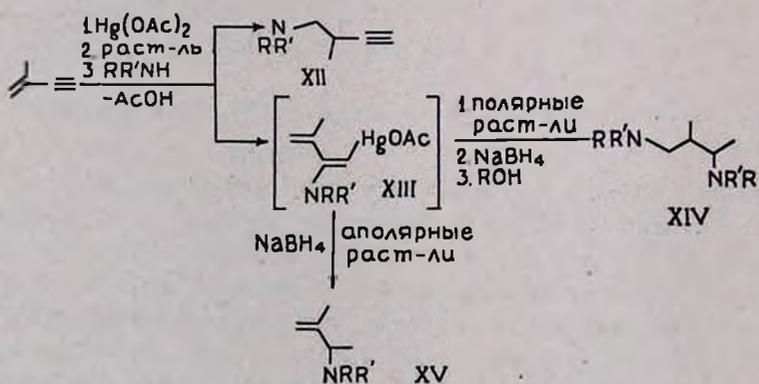
Далее было выявлено, что изменение температуры реакции, а также мольных соотношений исходных веществ не влияет на ее ход. Однако при использовании эквимолекулярных количеств амина, изопропенилацетилена и ацетата ртути и последующим восстановлением порошкообразным БГН удается выделить IV, а также XI, которые, по всей вероятности, получаются по вышеприведенной схеме. Следует также отметить, что попытка использования теоретически необходимого количества БГН для гидрирования интермедиатов III и VI в водно-щелочной среде до енаминов V и IX не увенчалась успехом. Продуктами реакции при этом оказались аминокетоны VII. При восстановлении же порошкообразным БГН в не-

гидроксильных растворителях образовывалась масса, из которой обработкой водой опять-таки выделялись аминокетоны VII. ИК спектральные исследования массы показали наличие полосы поглощения в области 1630—1660 и 3300—3350  $\text{см}^{-1}$ , которые можно с успехом отнести как к енаминным, так и иминным формам. Полученные данные дают основание предполагать, что гидрирование  $\text{C}-\text{HgOAc}$  связи предшествует гидрогенолизу  $-\overset{|}{\text{C}}=\text{N}-$  или  $-\overset{|}{\text{C}}=\text{C}-\text{N}<$  связей.

В работе исследовано также сопряженное присоединение N-метиланилина к изопропенилацетилену в аналогичных условиях. Установлено, что в отличие от вторичных алифатических аминов [2] независимо от полярности среды при восстановлении реакционной смеси порошкообразным БГН получаются диамины XI. Поскольку в этом случае возможность образования иминной формы исключается, то можно предположить, что диамины XI как в этом, так и в случае ароматических первичных аминов успешно получают путем присоединения второй молекулы амина к енамину II.

В продолжение наших исследований представляло интерес изучить восстановление аддуктов сопряженного присоединения алифатических аминов к изопропенилацетилену порошкообразным БГН. Установлено, что в отличие от восстановления в водно-щелочной среде [2] в аполлярных негидроксильных растворителях получают алкениламины XV. Последние содержат 4—6% (по ГЖХ) алкиниламины XII. Отнесение к алкиниламину XII сделано исходя из спектральных данных. Так, в ИК спектре смеси XV и XII обнаружены полосы поглощения при 2120 и в области 3250—3320  $\text{см}^{-1}$ , характерные для терминальной тройной связи.

ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,15 д ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ,  $J=6,2$  Гц), 1,85 м ( $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 2,35 д [ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ,  $J=10$  Гц] и 2,55 м [ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ].



Необходимо отметить, что при восстановлении аддуктов сопряженно-го присоединения алифатических аминов к изопропенилацетилену в полярных негидроксильных растворителях основными продуктами реакции являются диамины XIV.

### Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД модели 3, колонка длиной 1,2 м, заполненная хроматоном N-AW (0,160—0,200 меш), пропитаным 5% SE-30, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин при 80—230°. ИК спектры сняты на приборе UR-20. Спектры ПМР записаны на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B», рабочая частота 60 МГц.

*Общее описание присоединения ароматических аминов к изопропенилацетилену в присутствии ацетата ртути.* а) В пентане. К смеси 100 мл пентана и 16 г (0,05 моля) ацетата ртути при перемешивании в течение 15 мин прикапывали 0,15 моля соответствующего амина (табл. 1). Образовались белые кристаллы. Перемешивание продолжали еще 30 мин и при 20° в течение 15 мин прикапывали 3,3 г (0,05 моля) изопропенилацетилену (ИПА) температура реакционной смеси поднялась до 35° смесь перемешивали 4 ч. Восстановили 1,8 г (0,05 моля) БГН, растворенного в 50 мл 3М NaOH, температура 23—27°. Оставили на 16 ч. После разделения неорганической части остаток подкислили 18% соляной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промыли водой и высушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остатка не осталось. Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром, эфирный раствор промыли водой, высушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме.

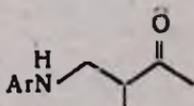
Выходы и физико-химические константы полученных ароматических аминокетонов приведены в табл. 1.

б) в ДМСО (табл. 2). Аналогично вышеописанному в 30 мл ДМСО получена смесь аминокетонов VII и аминоспиртов VIII. Полученную смесь дополнительно подвергли гидрированию БГН в ДМСО, при этом аминокетон был полностью превращен в аминоспирт.

*Восстановление аддуктов присоединения ароматических аминов к изопропенилацетилену порошкообразным натрийборгидридом.* а) К реакционной массе, полученной по вышеуказанному методу из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 14 г (0,15 моля) анилина и 3,3 г (0,05 моля) ИПА в 30 мл ТГФ, небольшими порциями добавили 1,8 г (0,05 моля) порошкообразного БГН. Температуру реакционной среды поддерживали в интервале 30—36°. Перемешивали при этой температуре еще 3 ч и прикапали 50 мл абс. метанола, еще через 3 ч добавили 50 мл эфира, затем 50 мл воды. Эфирный слой разделили, водную часть экстрагировали эфиром дважды по 50 мл. Эфирные экстракты объединили и подкислили 18% соляной кислотой. Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промыли во-

Ar	Выход, %	Т. кип., °C/3 мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	N, %	
					найдено	вычислено
1	2	3	4	5	6	7
$C_6H_6$	76	122	1,5480	0,9721	7,81	7,90
<i>m</i> - $CH_3C_6H_4$	73	124	1,5430	0,9531	7,61	7,32

Таблица 1



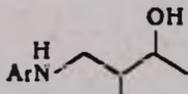
ИК спектр, см <sup>-1</sup>	ПМР спектр, $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)
8	9
700, 755, 1460, 1515, 1600, 1720, 3030, 3060, 3400	<p>1,04 д (3H, <math>-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}\text{CH}_3</math>, <math>J=6,3</math>), 1,98 с (3H, <math>-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3</math>),</p> <p>2,75 м (1H, <math>-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}\text{CH}_3</math>), 3,1 д (2H, <math>-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}\text{CH}_3</math>, <math>J=4,6</math>),</p> <p>3,65 уш. с (1H, <math>\text{C}_6\text{H}_5\overset{ }{\text{N}}\text{H}</math>), 6,39–7,25 м (5H, <math>\text{C}_6\text{H}_5\overset{ }{\text{N}}\text{H}</math>).</p>
760, 1500, 1600, 1700, 3025, 3040, 3400	<p>1,03 д (3H, <math>-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}\text{CH}_3</math>, <math>J=6,3</math>), 1,98 с (3H, <math>-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3</math>),</p> <p>2,16 с (3H, <math>m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4</math>), 2,75 м (1H, <math>-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}\text{CH}_3</math>),</p> <p>3,08 д (2H, <math>-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}\text{CH}_3</math>, <math>J=4,6</math>), 3,75 уш. с (1H, <math>\text{&gt;NH}</math>),</p> <p>6,2–7,08 м (4H, <math>m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4</math>).</p>

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	59	124	1,5425	0,9992	7,37	7,33	750, 1450, 1520, 1580, 1605, 1705, 3025, 3040, 3060, 3440	1,05 д (3H, $-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$ , $J=7,04$ ), 1,97 с (6H, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$ и $n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2,6–2,95 м (1H, $-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$ ), 3,1–3,25 м (2H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ ), 3,7 уш. с ( $\text{>NH}$ ), 6,39–7,1 м (4H, $n\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ).
$o\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$	57	130	1,5450	0,9819	7,16	6,76	750, 1450, 1520, 1600, 1710, 3050, 3070, 3420	1,05 д (3H, $-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$ , $J=7,04$ ), 2,0 с (3H, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$ ), 2,6–2,95 м (1H, $-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$ ), 3,05–3,3 м (2H, $-\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}_3$ ), 3,72 с (3H, $o\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$ ), 4,2 уш. с ( $\text{>NH}$ ), 6,5–6,8 м (4H, $o\text{-CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$ ).

Ar	Выход, %	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	N, %	
					найдено	вычислено
1	2	3	4	5	6	7
$C_6H_6$	87	123/3	1,5535	0,9747	7,81	7,88
$CH_3C_6H_4$	73	130/5	1,5470	1,0179	7,21	7,25

Таблица 2



ПМР спектр,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц)

8

0,86 д (3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}\underline{\text{CH}_3}$ ,  $J=6,3$ ), 1,05 и 1,07 два д (3H,  $-\text{CH}\underline{\text{CH}_3}$ ,  $J=6,1$ ),  
 $\text{OH}$

1,7 м (1H,  $-\text{CH}_2\text{CH}\underline{\text{CH}_3}$ ), 3,0 м (2H,  $\text{HN}\underline{\text{CH}_2}$ ), 3,5 уш. с (1H,  $-\text{NH}\underline{\text{CH}_2}-$ ),

3,75 м (1H,  $-\text{CH}\underline{\text{CH}_3}$ ), 6,4–7,2 м (5H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ )  
 $\text{OH}$

0,85 д (3H,  $-\text{CH}_2\text{CH}\underline{\text{CH}_3}$ ,  $J=6,3$ ), 1,04 и 1,06 два д (3H,  $-\text{CH}\underline{\text{CH}_3}$ ,  $J=6,1$ ),  
 $\text{OH}$

1,7 м (1H,  $-\text{CH}_2\text{CH}\underline{\text{CH}_3}$ ), 2,0 с (3H,  $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3,0 м (2H,  $-\text{NH}\underline{\text{CH}_2}-$ ),

3,5 уш. с (1H,  $-\text{NH}\underline{\text{CH}_2}-$ ), 3,75 м (1H,  $-\text{CH}\underline{\text{CH}_3}$ ), 6,4–7,15 м (4H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ).  
 $\text{OH}$

1	2	3	4	5	6	7	8
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	65	130/5	1,5460	0,9443	7,15	7,25	0,8 д (3H, $-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$ , $J=6,4$ ), 1,0 и 1,02 два д (3H, $-\text{CH}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$ , $J=6,1$ ), $\text{OH}$ 1,68 (1H, $-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$ ), 2,12 с (3H, $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 2,95 м (2H, $-\text{NHCH}_2$ ), 3,22 уш. с (1H, $-\text{NHCH}_2$ ), 3,7 м (1H, $-\text{CH}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$ ), 6,25–6,95 м (4H, $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ). $\text{OH}$
$o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	54	139/3	1,5510	0,9906	6,67	6,69	0,85* д (3H, $-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$ , $J=6,2$ ), 1,02* и 1,04* два д (3H, $-\text{CH}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$ , $J=6,0$ ), $\text{OH}$ 1,7* м (1H, $-\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{HCH}_3$ ), 2,98 м (2H, $-\text{NHCH}_2$ ), 3,18 уш. с (1H, $-\text{NHCH}_2$ ), 3,68* м (1H, $-\text{CH}\overset{ }{\text{C}}\text{H}_3$ ), 3,7 с (3H, $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ), 6,5–6,7 м (4H, $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ). $\text{OH}$

\* Двойной набор сигналов для этой группы обусловлен наличием двух диастереомерных форм. Отнесение сигналов сделано на основании экспериментов по двойному резонансу.

дой и высушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Получено 8,2 г (75%) 1,3-дианилино-2-метилбутана, т. кип. 183°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5990,  $d_4^{20}$  0,9723. Найдено %: N 11,17.  $C_{17}H_{22}N_2$ . Вычислено %: N 11,23. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 0,92 и 0,95

два д (3H,  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ,  $J=6,1$  Гц), 1,05 и 1,09 два д [3H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}-$ ,  $J=6,1$  Гц], 1,85 м (1H,  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ), 3,03 м (2H,  $-\text{CH}_2\text{NH}$ ), 3,25 м [1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}$ ], 3,55 уш. с [2H, 2(-NH)], 6,35—7,22 [10H, 2( $C_6H_5$ )].

б) Аналогично из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 16,1 г (0,15 моля) *м*-толуидина и 3,3 г (0,05 моля) ИПА в 30 мл ТГФ было получено 9,8 г (79%) 1,3-ди-*м*-толуидино-2-метилбутана, т. кип. 192°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5860,  $d_4^{20}$  0,9720. Найдено %: N 10,02.  $C_{19}H_{26}N_2$ . Вычислено %:

N 9,91. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 0,35 и 0,88 два д (3H,  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ,  $J=6,2$  Гц), 1,01 и 1,05 два д [3H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}$ ,  $J=6,2$  Гц], 1,85 м (1H,  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ), 2,15 д [6H, 2(*м*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ),  $J=6,2$  Гц], 2,98 м (2H,  $-\text{CH}_2\text{NH}$ ), 3,15 м [1H,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}$ ], 3,4 уш. с [2H, 2(-NH)], 6,12—7,15 м [8H, 2(*м*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ )].

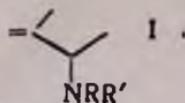
в) При восстановлении смеси, полученной по методу (а) из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 14 г (0,15 моля) анилина и 3,3 г (0,05 моля) ИПА в 100 мл пентана, 2,5 г (0,07 моля) порошкообразного БГН было выделено 6 г (47%) 1,3-дианилино-2-метилбутана.

г) Аналогично (а) из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 16,1 г (0,15 моля) *Н*-метиланилина и 3,3 г (0,05 моля) ИПА в 50 мл гексана было выделено 4,4 г (31%) 1,3-ди-*Н*-метиланилино-2-метилбутана, т. кип. 185°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5920,  $d_4^{20}$  0,9671. Найдено %: N 10,23.  $C_{19}H_{26}N_2$ . Вычислено %: N 9,91.

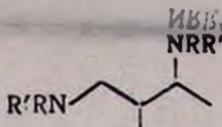
д) 3-*м*-Толуидино-2-метил-1-бутен. Аналогично методу (а) из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 5,4 г (0,05 моля) *м*-толуидина, 3,3 г (0,05 моля) ИПА в 50 мл гексана было выделено 1,3 г (15%) 3-*м*-толуидино-2-метил-1-бутена, т. кип. 81°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5410,  $d_4^{20}$  0,9512. Найдено %: N 8,29.  $C_{13}H_{17}N$ . Вычислено %: N 8,00. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ , 900, 1000, 1460, 1520, 1600, 1655, 3025, 3055, 3080, 3420.

ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,21 д (3H,  $-\text{CHCH}_3$ ,  $J=6$  Гц), 1,62 д (3H,  $=\text{CHCH}_3$ ,  $J=1,3$  Гц), 2,15 с (3H, *м*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ), 3,26 уш. с (1H,  $>\text{NH}$ ),

3,72 квд (1H,  $-\text{CHCH}_3$ ,  $J=8$  Гц), 4,70—4,94 м (2H,  $\text{CH}_2=\text{C}-$ ), 6,12—7,15 м (4H, *м*- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ). Было выделено также 2 г (14%) 1,3-ди-*м*-толуидино-2-метилбутана.



Растворитель, мл	$  \begin{array}{c}  \text{R} \quad \text{R}' \\    \quad   \\  \text{---} \text{---} \\    \quad    \end{array}  $	Выход I, %	Выход II, %	Т. кип. II, °С/мм	$n_D^{20}$ (II)
Гексан, 100	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	52	—	78—80/12	—
ТГФ, 30	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	52	16	126/3	1,4860
ДМСО, 30	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	28	40	—	—
Гексан, 100	$-(\text{CH}_2)_5-$	48	—	67—68/12	—
ТГФ, 30	$-(\text{CH}_2)_5-$	51	11	116/3	1,4820
ТГФ, 30	$\text{CH}_3$	18	58	164/680	1,4370



II

$d_4^{20}$ (II)	N, % (II)		ПМР спектр II, $\delta$ , м. д. (J, Гц)
	найдепо	вычислено	
—	—	—	0,8–0,96 м [6H, $\text{>NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}<$ ], [2]
0,9501	11,51	11,57	1,75 м [1H, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ], 2,0–2,5 м [11H, 2-( $\alpha,\alpha'$ - $\text{CH}_2$ -морфолина) и $\text{>NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}<$ ], 3,5 т [8H, 2( $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ), J=5,1]
—	—	—	0,75–0,9 м [6H, $\text{>NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}<$ ], 1,3–1,8 м [13H, 2-( $\beta,\beta,\gamma$ - $\text{CH}_2$ -пиперидина) и $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ —], 1,9–2,5 м [11H, 2-( $\alpha,\alpha'$ - $\text{CH}_2$ -пиперидина) и $\text{>NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}<$ ]
0,9478	11,91	11,76	0,75 и 0,79 два д (3H, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ , J=5,7), 0,88 и 0,92 два д [3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}<$ , J=5,7], 1,75 м (1H, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 1,92–2,2 м [3H, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}<$ ], 2,1 д [12H, 2( $\text{CH}_3\text{NCH}_3$ ), J=2]
0,8324	17,70	17,71	

е) При восстановлении смеси, полученной по методу (а) из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 16,1 г 0,15 моля *m*-толуидина и 3,3 г (0,05 моля) ИПА в 30 мл ТГФ, 0,47 г (0,012 моля) БГН образуется 6,4 г неперегоняющейся массы, при обработке которой водой получено 5,9 г (61,2%) 4-*m*-толуидино-2-бутанола.

з) Смесь, полученную из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 16,1 г (0,15 моля) *m*-толуидина и 3,3 г (0,05 моля) ИПА в 30 мл ТГФ обработали водой и восстановили 0,47 г (0,012 моля) БГН в 50 мл 3М раствора NaOH. После обычной обработки получено 6,9 г (72,2%) 4-*m*-толуидино-2-бутанола.

*Восстановление продуктов присоединения вторичных аминов к изопропенилацетилену порошкообразным натрийборгидридом.* К реакционной массе, полученной из 30—100 мл растворителя, 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 0,15 моля соответствующего амина и 3,3 г (0,05 моля) ИПА (табл. 3), при перемешивании добавлено (небольшими порциями 1,8 г (0,05 моля) порошкообразного БГН. Температура реакционной среды поддерживалась в интервале 30—35°. Перемешивали при этой температуре 3 ч и прикапали 50 мл абс. метанола. Продолжали перемешивать еще 2 ч и добавили 50 мл эфира, затем 50 мл воды. Эфирный слой разделили, а водный экстрагировали дважды по 50 мл эфира. Эфирные экстракты объединили и подкислили 18% соляной кислотой. Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промыли водой и сушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнали в вакууме. Выходы и физико-химические константы алкениламинов и диаминов приведены в табл. 3.

## ՀԱՎԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXXI. ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ԻՉՈՊՐՈՊԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՍՆԴԻԿՐ ԱՑԵՏԱՏԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ԱՄԻՆՈՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ ԴԵՄԵՐԿՈՒՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ճ. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Ս. Ժ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ արոմատիկ ամինները սնդիկի ացետատի ներկայությամբ հեշտությամբ միանում են իզոպրոպենիլացետիլենին: Ռեակցիոն խառնուրդի վերականգնումը  $\text{NaBH}_4$ -ով նատրիումի հիդրօքսիդի ՅՄ լուծույթում ոչ պոլլար լուծիչներում բերում է ամինոկետոնների, իսկ պոլլար լուծիչներում՝ ամինոկետոնների և ամինոսպիրտների խառնուրդի: Վերականգնումը փոշի  $\text{NaBH}_4$ -ով, անկախ լուծիչի բնույթից, բերում է դիամինների:

Երկրորդային ամինների միացման պրոդոկտների վերականգնումը  $\text{NaBH}_4$ -ով ոչ պոլլար լուծիչներում բերում է ալկենիլամինների, իսկ պոլլարներում՝ դիամինների:

## REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

### LXXXI. CONJUGATED ADDITION OF AROMATIC AMINES TO ISOPROPENYLACETYLENE IN THE PRESENCE OF MERCURIC ACETATE AND SOME REGULARITIES IN AMINOMERCURATION-DEMERCURATION REACTIONS

Zh. A. CHOBANIAN, S. Zh. DAVTIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been established that aromatic amines react readily with isopropenylacetylene in the presence of mercuric acetate. Hydrogenolysis of the reaction mixture in an aqueous alkaline medium leads to amino-ketone or aminoalcohol formation, while hydrogenolysis with powdered sodium borohydride produces diamines independently of the polarity of the environment. On reduction of addition products of secondary amines with powdered sodium borohydride alkenyl amines and diamines are formed in non-polar and polar solutions, respectively.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 589 (1980).
2. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 1003 (1980).
3. Л. Н. Балятинская, Усп. хим, 48, 774 (1979).

## ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

### I. ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ РЯДА ЭТАНА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Р. Г. КАРАПЕТЯН и К. Н. БАБАЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 8 I 1981

Показано, что катализаторы межфазного переноса могут быть успешно применены для дегалондирования галоидпроизводных этана цинком в воде.

Табл. 2, библи. ссылок 15.

Дегалондирование галогенорганических соединений, являющееся одним из важных методов в органической химии, успешно применяется как в синтезе олефиновых, диолефиновых, ацетиленовых соединений и их галоидпроизводных, так и в анализе для выяснения строения хлорорганических соединений [1—10].

Наиболее распространено дегалондирование органических соединений металлами и их солями в протонных (спирт, гликоль) [1, 4, 6, 7] и апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО) [3, 9]. Однако применение большинства указанных растворителей с практической точки зрения нецелесообразно, поскольку они малодоступны, дороги и хорошо растворяются в воде. Поэтому поиск дешевых и доступных растворителей для дегалондирования галоидорганических соединений весьма актуален. С практической точки зрения удобной средой является вода, однако применение ее ограничено из-за низкой скорости, избирательности, жестких условий (давление, высокая температура) реакции [11]. Эти недостатки успешно устраняются при применении катализатора межфазного переноса.

Первое сообщение этой серии посвящено дегалондированию галоидпроизводных ряда этана цинком в воде в присутствии катамина АБ.

В табл. 1 показано, что галоидпроизводные этана с меньшим числом галогенов дегалондируются труднее. Так, *смм*-дихлорэтан при 70° почти не дехлорируется, а гексахлорэтан при 85° в течение 10 мин образует тетрахлорэтилен с 91% выходом.

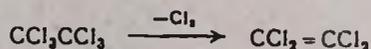


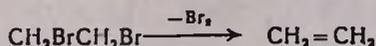
Таблица 1

Влияние количества и природы атомов галогена на реакцию дегалогидирования

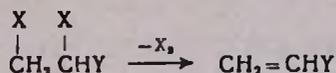
Исходное вещество	Продолжительность реакции, ч	Температура реакции, °С	Продукты	Выход, %
$\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$	0,66	90	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	99
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	1,00	70	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	3
$\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2$	4,50	90	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	84
$\text{CHBr}_2\text{CHBr}_2$	0,25	85	<i>цис</i> - и <i>транс</i> - $\text{CHBr}=\text{CHBr}$	90
$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	1,50	82	<i>цис</i> - и <i>транс</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	88
$\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$	4,50*	82	<i>цис</i> - и <i>транс</i> - $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	76
$\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$	0,50	87	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	80
$\text{CCl}_3\text{CCl}_3$	0,25	85	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	91

\* Реакция проведена в отсутствие катализатора.

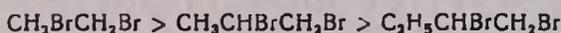
Как видно из табл. 1, бромпроизводные этана дегалогидируются с большей легкостью, чем хлорпроизводные—*симм*-дибромэтан при 90° образует этилен с 99% выходом.



Нами было изучено также дегалогидирование алкил- и арилпроизводных дигалогидэтана.



Из данных табл. 2 видно, что в ряду

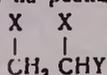


дегалогидирование затрудняется, что, вероятно, обусловлено +J-эффектом алкильных групп. Влияние арильных групп нами изучено на примере дегалогидирования  $\alpha,\beta$ -дигалогидэтил- и  $\alpha,\beta$ -дигалогидпропилбензолов. По сравнению с *симм*-дибромэтаном  $\alpha,\beta$ -дибромэтилбензол дебромится намного быстрее. Этого можно было ожидать вследствие стабилизации образующегося карбаниона за счет сопряжения с кольцом.

Выход стирола при дебромировании  $\alpha,\beta$ -дибромэтилбензола ниже (50%), чем при дехлорировании  $\alpha,\beta$ -дихлорэтилбензола (86%) (табл. 2). Это обусловлено тем, что часть образующегося стирола полимеризуется. По-видимому,  $\text{ZnBr}_2$  по сравнению с  $\text{ZnCl}_2$  является лучшим ускорителем реакции полимеризации стирола. Следует отметить, что дебромирование  $\alpha,\beta$ -дибромэтилбензола цинком в спирте неосуществимо, т. к. основная часть образующегося стирола полимеризуется [10].

Предложенный нами метод может быть успешно применен также для дегалогидирования  $\alpha,\beta$ -дибромпропилбензола. При этом образуется аллилбензол с 93% выходом. Скорость дегалогидирования  $\alpha,\beta$ -дибромпропилбензола мало отличается от таковой *симм*-дибромэтана.

Влияние заместителей на реакцию дегалондирования



Исходное вещество		Продолжит. реакции, ч	Темпер. реакции, °С	Продукты	Выход, %
X	Y				
Br	H	0,66	90	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	99
Cl	H	1,00	70	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	3
Br	$\text{CH}_3$	1,00	90	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	97
Cl	$\text{CH}_3$	1,00	90	—	не идет
Br	$\text{C}_2\text{H}_5$	1,00	90	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	84
Cl	$\text{C}_2\text{H}_5$	1,00	90	—	не идет
Br	$\text{C}_6\text{H}_5$	0,33	65*	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	50
Cl	$\text{C}_6\text{H}_5$	0,66	65*	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	86
Br	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	1,50	65*	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	80
Br	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	0,66	87**	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	93
Cl	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	3,00	65*	—	не идет

\* При остаточном давлении 160 мм рт. ст.

\*\* При остаточном давлении 435 мм рт. ст.

### Экспериментальная часть

**Этилен.** а) В колбу с обратным холодильником, соединенным с газометром, загружалось 8,0 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 0,1 г катамина АБ, 18,8 г (0,1 моля) 1,2-дибромэтана. Смесь перемешивалась при 90° 40 мин. Получено 2,22 мл (99,4%) этилена, индивидуальность которого подтверждена методами ГЖХ и ИКС.

б) Аналогично из 9,9 г (0,1 моля) 1,2-дихлорэтана при 70° в течение часа получено 0,036 мл (3,6%) этилена.

**Винилхлорид.** В колбу с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлажденным до —80°, загружалось 8,0 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 0,1 г катамина АБ и 13,35 г (0,1 моля) 1,1,2-трихлорэтана. Смесь перемешивалась 4,5 ч при 90°. Получено 5,25 г (84,5%) винилхлорида, индивидуальность которого подтверждена методами ГЖХ и ИКС.

**1,2-Дихлорэтилен.** В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником загружалось 8,0 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 0,1 г катамина АБ и при 82° в течение 1,5 ч добавлялось 16,8 г (0,1 моля) симм-тетрахлорэтана. Получено 17,1 г (88,2%) продукта, перегоняющегося при 49—58° и представляющего собой смесь *цис*- и *транс*-дихлорэтиленов в соотношении 0,75 : 1 (ГЖХ).

Ректификацией получены *транс*-дихлорэтилен с т. кип.  $46,5^{\circ}/680$  мм,  $n_D^{20}$  1,4458,  $d_4^{20}$  1,257; и *цис*-дихлорэтилен с т. кип.  $57,5^{\circ}/680$  мм,  $n_D^{20}$  1,4490,  $n_D^{20}$  1,282.

*1,2-Дибромэтилен*. Аналогично смесь из 4,0 г (0,06 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 0,05 г катамина АБ и 17,3 г (0,05 моля) *симм*-тетрабромэтана перемешивалась при  $85^{\circ}$  15 мин. Получено 8,4 г (90,1%) продукта, перегоняющегося при  $83-85^{\circ}/680$  мм и представляющего собой смесь *цис*- и *транс*-дибромэтиленов в соотношении 0,75 : 1 (ГЖХ), индивидуальность которых подтверждена методами ГЖХ и ИКС.

*1,1,2-Трихлорэтилен*. В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником загружалось 4,0 г (0,06 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 0,05 г катамина АБ и 10,1 г (0,05 моля) 1,1,2,3,4-пентахлорэтана. Смесь перемешивалась 30 мин при  $87^{\circ}$ . Получено 5,2 г (80,0%) трихлорэтилена с т. кип.  $87^{\circ}/680$  мм,  $n_D^{20}$  1,4470,  $d_4^{20}$  1,398 [12], идентифицировано ГЖХ.

*1,1,2,2-Тетрахлорэтилен*. Смесь 8,0 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 0,1 г катамина АБ и 23,7 г (0,1 моля) гексахлорэтана при  $85^{\circ}$  перемешивалась 15 мин. Органический слой отделялся, сушился над  $MgSO_4$ . Перегонкой получено 15,2 г (91,6%) тетрахлорэтилена с т. кип.  $118^{\circ}/680$  мм,  $n_D^{20}$  1,5044,  $d_4^{20}$  1,625 [13].

*$\alpha$ -Пропилен*. В колбу с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлажденным до  $-80^{\circ}$ , загружалось 8,0 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 60 мл воды, 0,1 г катамина АБ, 20,2 г (0,1 моля) дибромпропана. Смесь перемешивалась при  $90^{\circ}$  1 ч. Получено 4,1 г (97,6%) пропилена, индивидуальность которого подтверждена методами ГЖХ и ИКС.

*$\alpha$ -Бутилен*. Аналогично в колбу загружалось 4 г (0,06 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 0,05 г катамина АБ и 10,8 г (0,05 моля) 1,2-дибромбутана. Смесь перемешивалась при  $90^{\circ}$  60 мин. Получено 2,35 г (83,9%) бутилена, индивидуальность которого подтверждена методами ГЖХ и ИКС.

*Фенилэтилен (стирол)*. а) В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, охлажденным до  $5^{\circ}$ , и змеевиковым приемником, охлажденным до  $-60^{\circ}$ , загружалось 4 г (0,06 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 0,05 г катамина АБ, 0,1 г гидрохинона и 13,2 г (0,05 моля)  $\alpha,\beta$ -дибромэтилбензола. Смесь перемешивалась при  $65^{\circ}$  и остаточном давлении 160 мм рт. ст. 20 мин. Органический слой содержимого приемника отделялся, сушился над  $MgSO_4$ . Получено 2,6 г (50%) стирола с т. кип.  $146^{\circ}/680$  мм,  $n_D^{20}$  1,5469,  $d_4^{20}$  1,9091 [14]. б) Аналогично из 8,75 г (0,05 моля)  $\alpha,\beta$ -дихлорэтилбензола при  $65^{\circ}$  и остаточном давлении 160 мм рт. ст. в течение 40 мин получено 4,5 г (86,5%) стирола.

*Аллилбензол*. а) Аналогично предыдущему смесь из 4,0 г (0,06 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 0,05 г катамина

АВ, 0,1 г гидрохинона и 13,9 г (0,05 моля) β,γ-дибромпропилбензола перемешивалась при 65° и остаточном давлении 160 мм рт. ст. 1,5 ч. Через час после начала опыта добавлялось 25 мл воды. Органический слой содержимого приемника отделялся, сушился над MgSO<sub>4</sub>. Получено 4,07 г (80%) аллилбензола с т. кип. 47°/13 мм, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5150, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8932 [15].

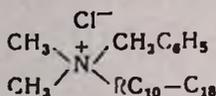
б) Аналогично из 13,9 г (0,05 моля) β,γ-дибромпропилбензола при 87° и остаточном давлении 435 мм рт. ст. получено 5,49 г (93,2%) аллилбензола.

ՀԱՆՈՒՅՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ  
ՑԻՆԿՈՎ ՋՐԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՄԻՋՖԱԶԱՑԻՆ  
ԿԱՏԱԼԻՉԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

1. ԷԹԱՆԻ ՇԱՐՔԻ ՀԱՆՈՒՅՆԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԴԵՀԱԼՈԳԵՆԱՑՈՒՄԸ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Ռ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Կ. Ն. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է էթանի շարքի հալոգենածանցյալների դեհալոգենացումը ցինկով ջրային միջավայրում միջֆազային կատալիզատորի՝ դիմեթիլալկիլբենզիլամոնիումի քլորիդի



ներկայությամբ:

Ցույց է տրվել, որ դեհալոգենացման են ենթարկվում հարևան ածխածնի մոտ երկու և ավելի հալոգենի ատոմներ պարունակող միացությունները: Ի տարբերություն բրոմի երկու ատոմ պարունակող միացությունների, քլորի երկու ատոմ պարունակող միացությունները դեքլորացման են ենթարկվում միայն ակտիվացնող խմբերի ներկայությամբ:

DEHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING  
INTERPHASE TRANSFER CATALYSTS

I. DEHALOGENATION OF THE HALOGEN DERIVATIVES OF ETHANE

G. A. CHUKHAJIAN, R. G. KARAPETIAN and K. N. BABAYAN

The dehalogenation of the halogen derivatives of ethane with zinc has been investigated in an aqueous medium using interphase transfer catalysts such as: dimethylalkylbenzylammonium chloride (catamine AB). Compounds containing two or more halogen atoms at neighbouring carbon atoms have been shown to undergo dehalogenation, while these with two chloride atoms behave so if active groups exist in the molecule.

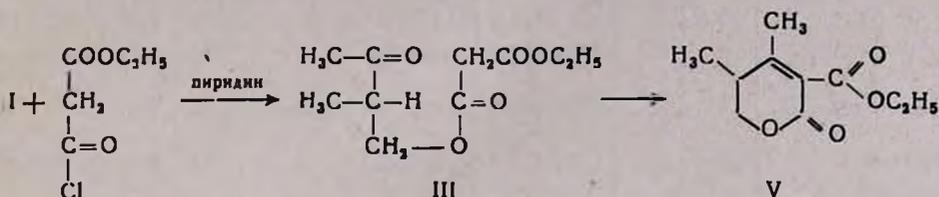
## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *F. Ullmar*, Encyclopädie der technischen chem., 3 Aufl., Bd. 5, Verlag Urban & Schwabenberg, Berlin—München, 1954, 428.
2. *P. As' nasy, C. Vogelsohn*, Z. Elektrochem., 15, 773 (1909).
3. *C. D. Wels*, Helv. Chim. Acta, 49, 234 (1966).
4. *А. Н. Акопян, А. М. Саакян, Э. А. Джавадян*, ЖОХ, 33, 2965 (1963).
5. Англ. пат. 967310 (1964).
6. Авт. свид. СССР № 322041 (1970), Бюлл. изобр. № 35 (1971).
7. *A. Roedig, A. Kling*, App., 580, 20 (1953).
8. *A. Roedig, K. Klepert*, App., 593, 55 (1955).
9. *M. Prince, B. Bremer, W. Brenner*, J. Org. Chem., 31, 4292 (1966).
10. *J. von Braun, K. Moldänke*, Ber., 54, 618 (1921).
11. Герм. пат. 525309 (1931), Chem. Zentr., 11, 1055 (1931).
12. *Л. А. Ошин*, Промышленные хлорорганические продукты, Изд. «Химия», М., 1978, стр. 147.
13. *Л. А. Ошин*, Промышленные хлорорганические продукты, Изд. «Химия», М., 1978, стр. 187.
14. *L. Jages*, Ber., 39, 2590 (1907).
15. *И. Хельбран, Г. М. Бэнбери*, Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1949, т. 3, стр. 643.



Наиболее успешно I реагирует с малоновым эфиром в присутствии поташа, образуя продукты конденсации III и IV. А реакция с циануксусным эфиром хорошо протекает в присутствии этилата натрия. Строение синтезированных V—VII доказано спектральным исследованием. Так, в ИК спектрах V—VII найдены характерные частоты поглощения в области 1735—1740 (C=O), 1620—1630 (C=C), 1710—1715 (COOR) и 2235  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{—C}\equiv\text{N}$ ).

Предположение, что промежуточными продуктами реакции являются кетозфиры II—IV, подтверждается тем, что независимым образом полученный кетозфир III в присутствии этилата натрия или поташа подвергается внутримолекулярной конденсации, образуя 3-этоксикарбонил-4,5-диметил-5,6-дигидропирон-2 (V). Следует отметить, что в присутствии других катализаторов—гидроокиси калия, эфира трехфтористого бора, пиридина, пиперидина—циклизация либо протекает с очень незначительными выходами, либо не происходит.



В ИК спектрах кетозфиром найдены характерные частоты поглощения в области 1720 (C=O), 1690—1700 ( $\text{—COOR}$ ) и 2240  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде жидкой пленки.

*Конденсация 2-метил-3-оксобутанола с соединениями, содержащими активные метиленовые группы.* А. К раствору 1 г натрия в 40 мл абс. спирта прибавляют 10,2 г (0,1 моля) I и 0,11 моля соответствующей псевдокислоты. Смесь кипятят 25—40 ч, после чего спирт отгоняют, остаток подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1) и экстрагируют эфиром. После высушивания над сульфатом магния и удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме. Характеристики полученных кетозфиром и  $\delta$ -лактонов приведены в таблице.

Смесь эквимольных количеств (по 0,1 моля)  $\beta$ -кетоспирта, псевдокислоты и поташа перемешивают при 150—160° 13—30 ч. Данные по этому методу приведены в таблице.

*Конденсация 2-метил-3-оксобутанола с монохлорангидридом моноэтилового эфира малоновой кислоты.* К смеси 10,2 г (0,1 моля) I и 16,6 г (0,1 моля) хлорангидрида прикапывают раствор 7 мл пиридина и 7 мл абс. бензола. Смесь нагревают 1 ч при 45—50°, после чего фильтруют, из фильтрата удаляют бензол, остаток перегоняют в вакууме и получают 12 г (56%) кетозфира III с т. кип. 141—143°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4570.

Циклизация кетозфира III. Смесь 21,6 г (0,1 моля) кетозфира III и 13,8 г (0,1 моля) поташа без растворителя или 1 г натрия в 40 мл абс. спирта нагревают соответственно при температуре 150—160° или 70—75° и после соответствующей обработки, аналогичной вышеописанным, получают дигидропирон V.

Таблица

Функционально замещенные кетоны и производные дигидропирона

Соединение	X	Выход, %		Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	С, %		Н, %		N, %	
		А	Б			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	75		85—95/12	1,4320	58,80	58,82	9,75	9,80	—	—
II	COCH <sub>3</sub>	15 20*	12	118—120/2	1,4740	58,25	58,06	7,81	7,53	—	—
III	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	21	11	141—143,2	1,4575	55,82	55,56	7,52	7,41	—	—
IV	CN	14,5	17	129—130,2	1,4790	57,00	56,80	6,29	6,51	8,40	8,28
V	COCH <sub>3</sub>	29 18*	17	143—145,2	1,4920	64,12	64,28	7,05	7,14	—	—
VI	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13 28**	30 35**	160—163,2	1,4710	60,49	60,60	7,12	7,07	—	—
VII	CN	46,5	19	159—162,2	1,4940	63,39	63,57	6,01	5,98	9,60	9,27

\* При комнатной температуре.

\*\* При циклизации кетозфира.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՀԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LIII. ԱԿՏԻՎ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 2-ՄԵԹԻԼ-3-ՕՔՍՈՐՈՒՏԱՆՈՒԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Ն. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ Ե Մ. Տ. ԴԱՂՅԱՆ

Հիմնային կատալիզատորների ներկայությամբ ացետոքացախաթթվի, մալոնաթթվի և ցիանաքացախաթթվի փոխազդեցությունով 2-մեթիլ-3-օքսոբուտանոլի հետ ստացված են 3-ֆունկցիոնալ տեղակալված 4,5-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրո-2-պիրոններ:

Ստացված միացությունների կառուցվածքը ապացուցված է հանդիպակած սինթեզով և իհ սպեկտրալ անալիզով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LIII. INTERACTION OF COMPOUNDS POSSESSING ACTIVE METHYLENE GROUPS WITH 2-METHYL-3-OXOBUTANOL

A. A. AVESTISSIAN, A. V. GALSTIAN, N. G. KHACHATRIAN and M. T. DANCIAN

Interaction of acetoacetic, malonic and cyanoacetic esters with 2-methyl-3-oxobutanol in the presence of basic catalysts yielded 3-functionally substituted 4,5-dimethyl 5,6-dihydropyrones-2.

The structure of the products has been by means of proved authentic samples and IR spectral analysis.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Авт. свид. СССР № 251575 (1969), Бюлл. изобр. № 28 (1969).
2. А. А. Аветисян, Г. Е. Тадевосян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, ЖОрХ, 6, 962 (1970).
3. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, Г. С. Меликян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 7, 962 (1971).
4. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, С. Г. Мацоян, ЖОрХ, 8, 274 (1972).
5. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, С. Г. Мацоян, М. Т. Дангян, Г. Е. Тадевосян, ЖОрХ, 8, 876 (1972).
6. А. А. Аветисян, Ц. А. Мангасарян, М. Т. Дангян, Г. Е. Тадевосян, Арм. хим. ж., 26, 581 (1973).
7. А. А. Аветисян, К. Г. Акопян, М. Т. Дангян, ХГС, 1973, 1604.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ КУМАРИНОВ  
 С НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

А. А. АВЕТИСЯН, Э. В. ВАНЯН, Ж. Г. БОЯДЖЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

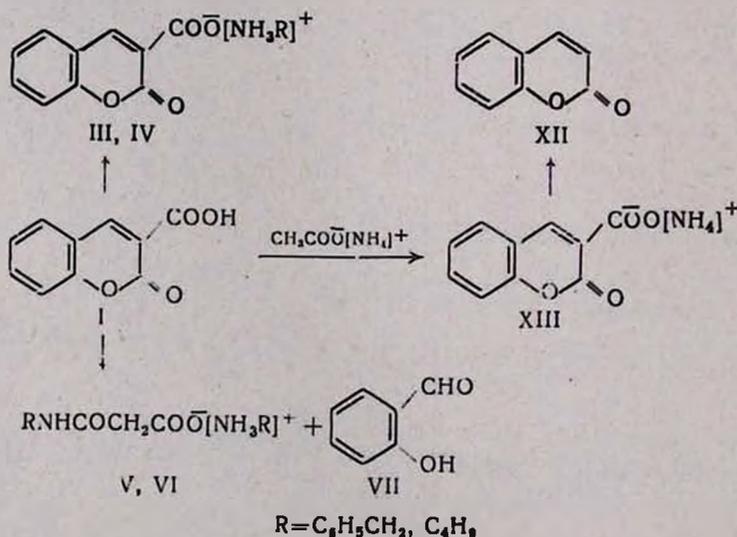
Поступило 18 VII 1980

При взаимодействии 3'-карбоксо- и 3-карбэтоксикумарина с аминами в зависимости от соотношения компонентов реакция происходит или с функциональной группой (1:1, 1:1,5), или расщеплением кумаринного кольца (1:4). При взаимодействии же с ацетатом аммония реакция происходит только за счет функциональной группы.

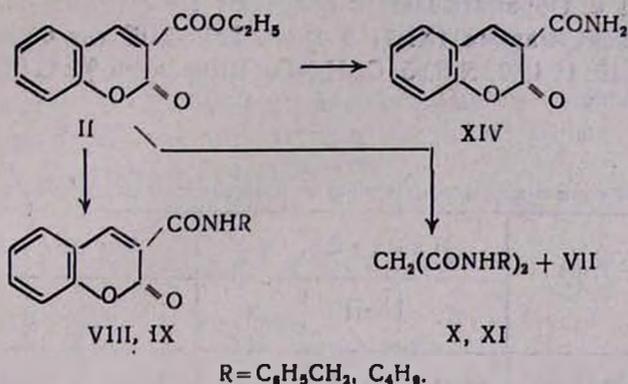
Табл. 1, библи. ссылок 4.

Известно, что расщепление лактонного кольца кумаринов происходит в средах, содержащих воду и избыток основания [1, 2].

В настоящей работе изучено взаимодействие 3-карбоксо- (I) и 3-карбэтоксикумаринов (II) с первичными аминами. Установлено, что I с аминами в присутствии воды и молярном соотношении 1:1, 1:1,5 при комнатной температуре и нагревании при 90—95° образует соответствующие аммониевые соли III, IV, а при молярном соотношении 1:4 в аналогичных условиях происходит расщепление кольца с образованием моноамидов моноаммониевых солей малоновой кислоты V, VI и салицилового альдегида (VII).



Аналогично II с аминами в присутствии воды при молярном соотношении 1 : 1, 1 : 1,5 при комнатной температуре (с меньшим выходом) и при 90—95° дает соответствующие амиды (VIII, IX), а при молярном соотношении 1 : 4 при комнатной температуре и при 90—95°—диамиды малоновой кислоты (X, XI) и салициловый альдегид.



Изучение реакции I и II с ацетатом аммония показало, что при нагревании до 130—135° получается кумарин XII. Можно предположить, что реакция протекает с промежуточным образованием аммониевой соли XIII, которая в дальнейшем расщепляется в кумарин. Доказательством является то, что I с ацетатом аммония при 50—55° дает аммониевую соль XIII, которая устойчива при нагревании до 130—135°, но в присутствии ацетата аммония при этой же температуре превращается в кумарин. II с ацетатом аммония при нагревании до 130—135° в течение 1 ч образует амид XIV почти с количественным выходом.

### Экспериментальная часть

*Взаимодействие 3-карбоксихкумарина с аминами.* а) Смесь 0,005 моля I и 0,005 моля амина в 15 мл бензола, содержащего 0,5 мл воды, нагревают при 90—95° 5 ч. После удаления растворителей получают соответствующие аммониевые соли (III, IV).

б) Смесь 0,005 моля I и 0,02 моля амина в бензоле, содержащем воду, нагревают при 90—95° 5 ч. После удаления растворителей получают моноамиды моноаммониевых солей малоновой кислоты (V, VI) и салициловый альдегид (табл.).

*Взаимодействие 3-карбэтоксихкумарина с аминами.* а) Смесь 0,005 моля II и 0,005 моля амина в бензоле, содержащем 0,5 мл воды, нагревают при 90—95° 5 ч. После удаления растворителей получают амиды I (VIII, IX) [3].

б) Смесь 0,005 моля II и 0,02 моля амина нагревают при 90—95° 5 ч. После удаления растворителей получают диамиды малоновой кислоты (X, XI).

*Взаимодействие 3-карбоксихуларина с ацетатом аммония.* а) Смесь 1,9 г (0,01 моля) I и 10 г ацетата аммония нагревают около 1 ч при 130—135°. Реакционную смесь обрабатывают водой, фильтруют. Получают 1,13 г (77,3%) кумарина (XII) с т. пл. 68—69° (из эфира) [4].

б) Смесь 1,9 г (0,01 моля) I и 10 г ацетата аммония нагревают при 50—55° 1 ч. Обрабатывают и получают 1,4 г (67,6%) аммониевой соли 3-карбоксихуларина (XIII) с т. пл. 214—216° (из бензола). Найдено %: С 58,10; Н 4,50; N 6,65.  $C_{10}H_9NO_4$ . Вычислено %: С 57,97; Н 4,34; N 6,76.

Таблица

Аммониевые соли 3-карбоксихуларина и моноамиды моноаммониевых солей

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
III	85	182—183	68,91	5,23	4,66	68,68	5,05	4,71
IV	79	119—120	64,12	6,71	5,42	63,88	6,46	5,32
V	83	128—129	68,34	6,39	9,13	68,00	6,66	9,33
VI	74	105—106	57,01	10,78	12,35	56,89	10,34	12,07

*Взаимодействие 3-карбоксихуларина с ацетатом аммония.* Смесь 1 г II и 10 г ацетата аммония нагревают 1 ч при 130—135°, обрабатывают водой, фильтруют и получают 0,95 г (96%) амида XIV с т. пл. 266—267° (из уксусной кислоты) [3].

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶՁԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

Լ.Ղ. ՅՈՒԿՑԻՈՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱՄ ԿՈՒՄԱՐԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԻԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱԼԻ ԱՄԻՆՈՄԻԱՑՈՒԹՅՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Է. Վ. ՎԱՆՑԱՆ, Ժ. Գ. ԲՈՅԱԶՅԱՆ Է Մ. Տ. ԴԱՂՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 3-կարբօքսի- և 3-կարբէթօքսիկումարինների ռեակցիան բուտիլ- և բենզիլամինի հետ սենյակային ջերմաստիճանում և 90—95°-ում, կոմպոնենտների 1:1, 1:1,5, 1:4 հարաբերության դեպքում:

Ուսումնասիրվել է նաև 3-կարբօքսի- և 3-կարբէթօքսիկումարինների փոխազդեցութիւնը ամոնիում աքետատի հետ:

# INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

## LII. INTERACTION OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED CUMARINS WITH CERTAIN AMINO COMPOUNDS

A. A. AVETISSIAN, E. V. VANIAN, G. G. BOYAJIANM and M. T. DANGIAN

The interaction of 3-carboxy and 3-carbethoxy coumarins with butyl and benzylamines, as well as with ammonium acetate has been studied at room temperature and at 90–95°C.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Chiodoni, Ugo*, РЖХ, 2Ж, 226 (1965).
2. *Ю. Е. Орлов, Г. В. Пискарева*, ЖОХ, 9, 2062 (1975).
3. *A. Sammour, A. Marei*, РЖХ, 2Ж, 309 (1972).
4. *E. Knoevenagel*, Ber., 71, 2603 (1898).

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ 2,2,5,5,6,7,7-ГЕПТАМЕТИЛТЕТРАГИДРО-  
 ФУРО[3,4-*b*]-4Н-3-ФЕНИЛПИПЕРИДИН-3-ОЛА

Э. Л. АСОЯН, В. Н. ЖАМАГОРЦЯН, Э. В. ВЛАСЕНКО и А. С. АЗЛИВЯН

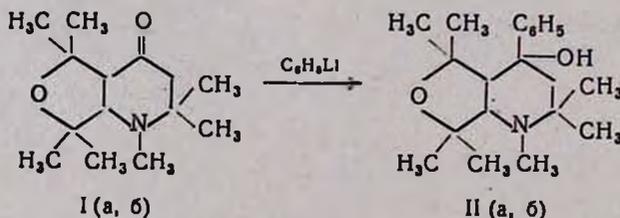
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 XII 1980

Конденсацией бициклических пиперидонов I (а, б) с фениллитием получены пиперидолы II (а, б). Взаимодействием пиперидола IIб с хлорангидридами алифатических и ароматических кислот синтезированы сложные эфиры III (а-ж).

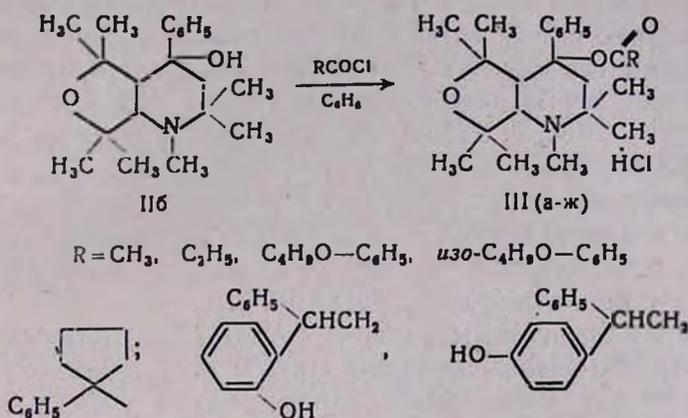
Табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Известно, что пропионаты стереоизомерных 1,2,5-триметил-4-фенил-4-пиперидолов превышают по анальгетической активности морфин в 2—10 раз и под названием «промедол» применяются в медицинской практике [1—3]. С целью дальнейшего изучения связи между строением и биологической активностью нами синтезированы бициклические сложные эфиры, содержащие наряду с пиперидиновым кольцом также и тетрагидрофурановое. В качестве исходного продукта использованы 2,2,5,5,6,7,7-гептаметилтетрагидрофуоро[3,4-*b*]-4Н-пиперидин-3-оны (I а, б), синтезированные ранее взаимодействием метиламина с дивинилкетонем [4, 5]. Изомеры I (а, б) взаимодействием с фениллитием переведены в соответствующие пиперидолы II (а, б), полученные ранее в виде смеси [4]. Для получения сложных эфиров III нами в дальнейшем использован один из выделенных изомеров, полученный с высоким выходом.



Соединения II (а, б) обнаруживают в ИК спектрах широкие полосы поглощения в областях 3200—3400, характерные для OH-группы, и 1065—1070  $см^{-1}$  для СОС-группы тетрагидрофуранового кольца.

Сложные эфиры бициклических пиперидолов III получены с выходом до 70% при нагревании 2, 2, 5, 5, 6, 7, 7-гептаметилтетрагидрофуро[3, 4-*b*]-4Н-3-фенилпиперидин-3-ола (IIб) с хлорангидридами алифатических, а также ароматических кислот в среде бензола.



Вещества охарактеризованы в виде гидрохлоридов, очищенных перекристаллизацией. Чистота гидрохлоридов III (а-ж) проверена тонкослойной хроматографией, а строение подтверждено данными ИК спектров (обнаружены полосы поглощения в областях 1205—1210, характерные для эфирной СОС, и 1730—1750  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{>C=O}$  группы).

Фармакологическое изучение гидрохлоридов сложных эфиров осуществлялось по тестам анальгезиометрии и анестезиометрии [6, 7]. Установлено, что III (е, ж) в дозе 30  $\text{мг/кг}$  проявляют анальгетическую активность соответственно на 66 и 59% по сравнению с морфином, в то время как остальные эфиры обладают менее выраженным анальгетическим действием (20—30%). Изучение местноанестезирующего действия показало, что при концентрации 0,25% эфиры III (а-д) проявили 25—30%, а эфиры III (е, ж)—42—47% активность. Далее выяснилось, что III (а-ж) в дозе 50  $\text{мг/кг}$  не оказывают влияния на ареколиновый тремор и никотиновые судороги. Соединения обладают слабой антикоразоловой активностью и несколько ослабляют судороги, вызванные электрическим током. Следует отметить также, что в дозе 100  $\text{мг/кг}$  III (а-ж) гипогликемической активностью не обладают.

### Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на микронагревательном приборе «Бозциус». ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Хроматография осуществлена на пластинках силуфол, проявитель—пары йода, подвижная фаза—бензол-ацетон (2:1).

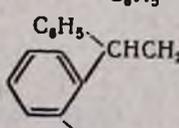
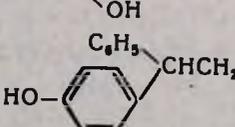
2,2,5,5,6,7,7-Гептаметилтетрагидрофуро[3,4-*b*]-4*N*-3-фенилпиперидин-3-ол (IIa). а) К фениллитию, приготовленному из 1 г лития и 20 г бромбензола в растворе 100 мл абс. эфира, в течение 4 ч при 0—5° прикапывали 4 г пиперидона Ia. Затем смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре и 7 ч при кипении эфира, после чего разлагали 150 мл 18% соляной кислоты. После экстракции эфиром к водному раствору добавляли сухого поташа до нейтральной реакции, экстрагировали эфиром и перегонкой выделили 0,8 г исходного пиперидона и 0,8 г (17,39%) ожидаемого пиперида IIa. Т. кип. 135°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5180. Найдено %: С 76,00; Н 9,23; N 4,86.  $C_{20}H_{31}NO_2$ . Вычислено %: С 75,71; Н 9,77; N 4,41. ТСХ, подвижная фаза—бензол-ацетон (10 : 1),  $R_f$  0,46.

б. Аналогично из 3 г лития, 40 г бромбензола, 12 г пиперидона в растворе 200 мл эфира получено 12 г (75,99%) пиперида IIб. Т. кип. 165°/4 мм, т. пл. гидрохлорида 205—207°. Найдено %: N 4,04; Cl 9,90.  $C_{20}H_{32}NO_2Cl$ . Вычислено %: N 3,98; Cl 10,42.

Гидрохлориды сложных эфиров 2,2,5,5,6,7,7-гептаметилтетрагидрофуро[3,4-*b*]-4*N*-3-фенилпиперидин-3-ола (III а-ж). Смесь 0,01 моля пиперида IIб и 0,12 моля хлорангидрида кислоты в 10 мл бензола нагревали с обратным холодильником 7 ч. После отгонки растворителя остаток закристаллизовался. Выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из смеси спирт-эфир (1 : 3). Выходы и физико-химические константы гидрохлоридов полученных эфиров III (а-ж) приведены в таблице.

Таблица

Гидрохлориды сложных эфиров 2,2,5,5,6,7,7-гептаметилтетрагидрофуро[3,4-*b*]-4*N*-3-фенилпиперидин-3-ола (III а-ж)

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %		Вычислено, %		$R_f$
				N	Cl	N	Cl	
IIIа	CH <sub>3</sub>	51	246	3,06	8,72	3,54	8,97	0,72
IIIб	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52	206—208	3,07	9,10	3,41	8,66	0,70
IIIв	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	52	210—212	3,14	7,15	2,64	6,70	0,80
IIIг	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68	202—204	2,80	7,05	2,64	6,70	0,78
IIIд		48	220—222	2,97	6,79	2,66	6,79	0,64
IIIе		56	> 300°	2,82	6,54	2,42	6,11	0,79
IIIж		59	305—307	2,50	6,47	2,42	6,11	0,82

2,2,5,5,6,7,7-ձեղճԱՄԵԹԻԼՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈՅՈՒՐՈՆ [3,4-*b*]-4H-3-  
Ֆենիլպիպերիդին-3-ՈԼԻ ԲԱՐԴ ԵԹԵՐՆԵՐ

Է. Լ. ԱՍՈՅԱՆ, Վ. Ն. ԺԱՄԱԳՈՐՏՅԱՆ, Է. Վ. ՎԼԱՍՆԿՈ և Ա. Ս. ԱԶԼԻՎՅԱՆ

2,2,5,5,6,7,7-ձեպտամեթիլտետրազիդրոֆուրոն [3,4-*b*]-4H-պիպերիդին-3-ոնի (ա, բ, իզոմերները) և ֆենիլլիթիումի կոնդենսումից ստացվել են համապատասխան պիպերիդոլները: 2,2,5,5,6,7,7-ձեպտամեթիլտետրազիդրոֆուրոն (3,4-*b*)-4H-3-ֆենիլպիպերիդին-3-ոլի (բ իզոմեր) և ալիֆատիկ ու արոմատիկ խումբ պարունակող ԲՅոունների քլորազիդրիդների փոխազդեցություներից ստացվել են համապատասխան բարդ եթերները:

Ուսումնասիրված են ստացված միացությունների ցավազրկող, հակացնցումային և հիպոզիկիմետիկ հատկությունները:

ESTERS OF 2,2,5,5,6,7,7-HEPTAMETHYLTETRAHYDRO-  
FURO[3,4-*b*]-4H-3-PHENYLPYPERIDINE-3-OL

E. L. ASSOYAN, V. N. ZHAMAGORTSIAN, E. V. VLASSENKO  
and A. S. AZLIVIAN

The corresponding piperidols have been obtained by the condensation of 2,2,5,5,6,7,7-heptamethyltetrahydrofuro (3,4-*b*)-4H-piperidine-3-ones (isomers *a* and *b*) with phenyllithium.

Interaction of 2,2,5,5,6,7,7-heptamethyltetrahydrofuro[3,4-*b*]-4H-3-phenylpiperidine-3-ol (isomer *b*) with acid chlorides containing aliphatic and aromatic groups led to the formation of the corresponding esters.

The analgesic, anticonvulsive and hypoglycemic properties of the synthesized compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Н. Назаров, В. Я. Райгородская, В. А. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 504.
2. И. Н. Назаров, Н. С. Простаков, Н. И. Швецов, ЖОХ, 26, 2798 (1956).
3. И. Н. Назаров, М. Д. Машковский, Клиническая медицина, 8, 60 (1956).
4. С. А. Варганян, В. Н. Жамагорцян, Э. Л. Асоян, Арм. хим. ж., 20, 438 (1967).
5. С. А. Варганян, Э. Л. Асоян, В. Н. Жамагорцян, Арм. хим. ж., 22, 414 (1969).
6. J. P. Chen, H. Vesktal, Science, 113, 631 (1951).
7. Э. В. Власенко, Бюл. ж. Армении, 29, 95 (1976).

N-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТРИПТАМИНЫ

Э. В. ЕСАЯН, Г. Л. ПАПАЯН, Ж. С. ЗАСТУХОВА и С. Г. ЧШМАРИТЯН

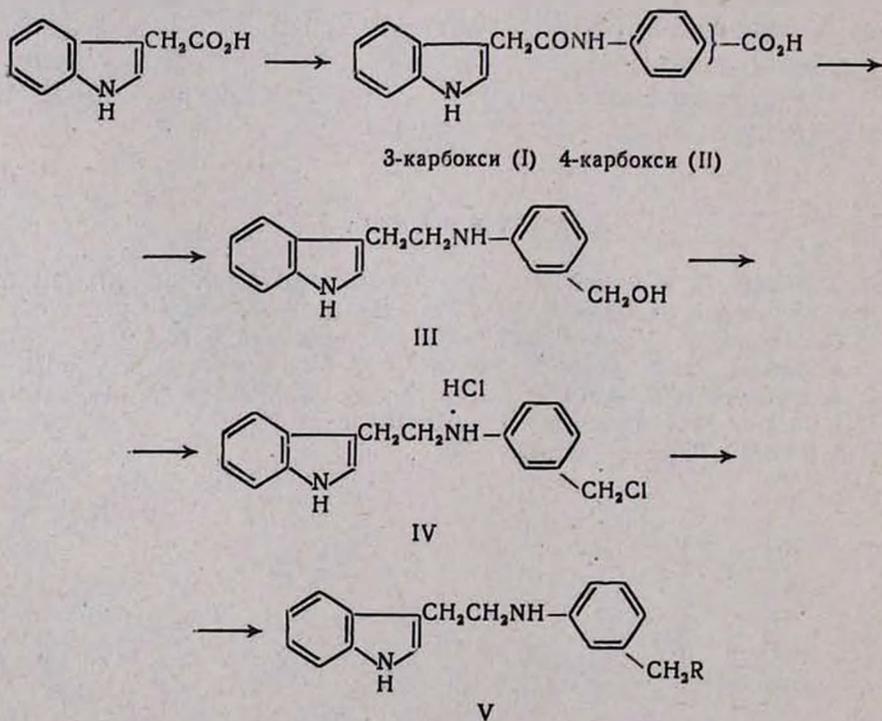
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

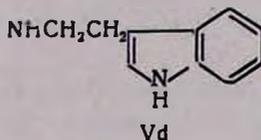
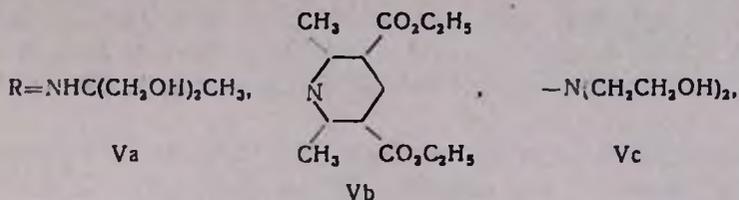
Поступило 7 V 1980

Синтезированы арилзамещенные триптамины и изучены их биологические свойства.

Табл. 1, библиографических ссылок 2.

По литературным данным, некоторые N-замещенные триптамины обладают гипотензивной, психотропной [1] и анальгетической [2] активностью. С целью поиска новых, эффективных в биологическом отношении соединений, синтезированы арилзамещенные триптамины. Из них получены соответствующие диамины по схеме.





Следует отметить, что хлорангидридный путь получения амидов оказался неэффективным—вещество получалось загрязненным и с низким выходом. Синтез намеченных соединений осуществлен из амидов, полученных из гетероауксина и ароматических аминокислот. Так же удалось получить индолилацетамиды *m*- и *p*-аминобензойных кислот I и II, натриевые соли которых подверглись биологическому изучению. В дальнейшем работы проводились только с индолилацетамидом I, т. к. II получался с малым выходом. Индолилацетамид *m*-аминобензойной кислоты восстановлен алюмогидридом лития (АГЛ) в оксиметилфенилтриптамин III. Последний переведен в хлорметилфенилтриптамин действием хлористого тионила и выделен в виде гидрохлорида IV. Конечные продукты V получены взаимодействием спиртового раствора IV с аминами в присутствии каталитических количеств йодистого калия.

Изучено влияние соединений I, II, IV и V на поведение и температуру мышей. При введении подкожно по 50, 100 и 200 мг/кг препараты вызывали у животных слабую гипотермию и угнетение двигательной активности. Исследовано влияние соединений I и II на снотворное действие нембутала и этилового спирта, а также на токсичность фенамина у сгруппированных мышей. Оба соединения в дозе 50 мг/кг потенцируют наркотическое действие нембутала и не оказывают влияния на снотворный эффект спирта.

Предварительное введение (за 1 ч) соединений I и II по 50 и 100 мг/кг не влияет на токсичность фенамина.

### Экспериментальная часть

ИК спектры (в вазелиновом масле) сняты на приборе UR-20.

*3*-Индолилацетамид *3*-аминобензойной кислоты (I). Смесь 0,04 моля индолил-3-уксусной кислоты и 0,04 моля *m*-аминобензойной кислоты сплавлялась на бане Вуда при 160° 2 ч. После окончания реакции твердое кристаллическое вещество промывалось эфиром для удаления исходной индолил-3-уксусной кислоты, затем растворялось в водном растворе щелочи, фильтровалось и осаждалось разбавленной соляной кислотой (1 : 3). Получено 6,7 г (57,2%) вещества белого цвета с т. пл.

244°. ТСХ (силуфол), гексан-ацетон (1 : 2),  $R_f$  0,73. Найдено %: С 69,09; Н 5,24; N 9,39.  $C_{17}H_{14}O_3N_2$ . Вычислено %: С 69,38; Н 4,67; N 9,89. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3200—3400 (NH), 1670 (C=O амид), 3530 (OH), 1720 (C=O).

*3-Индолилацетамид 4-аминобензойной кислоты (II)*. Получен аналогично I. Выход 12%, т. пл. 252—254°. Найдено %: С 68,86; Н 5,16; N 10,03.  $C_{17}H_{14}O_3N_2$ . Вычислено %: С 69,38; Н 4,76; N 9,89. ТСХ (силуфол), гексан-ацетон (1 : 2),  $R_f$  0,69. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3200—3400 (NH), 1670 (C=O амид).

*N-3-Оксиметилфенилтриптамин (III)*. К перемешиваемому раствору 1,52 г (0,04 моля) АГЛ в 200 мл сухого диоксана прикапывался раствор 0,02 моля амида I, растворенного в 100 мл ТГФ. Смесь кипятилась 24 ч, после чего разлагалась водой. Жидкость декантировалась с осадка, последний переносился на фильтр и несколько раз промывался диоксаном. Раствор высушивался над серноокислым натрием, после удаления растворителя получено 4,52 г (77,4%) полукристаллического продукта, который очищался кипячением эфирного раствора с углем. ИК спектр осн.,  $cm^{-1}$ : 3400—3200 (OH, NH). ТСХ<sub>осн</sub> (силуфол), ацетон-гептан (2 : 1),  $R_f$  0,48. Найдено %: С 77,09; Н 7,135; N 10,58.  $C_{17}H_{18}N_2O$ . Вычислено %: С 77,69; Н 6,76; N 10,52. Гидрохлорид, т. пл. 80—82°. Найдено %:  $Cl^-$  11,37.  $C_{17}H_{18}N_2OCl$ . Вычислено %:  $Cl^-$  11,79.

*Гидрохлорид N-3-хлорметилфенилтриптамина (IV)*. К раствору 5,32 г (0,02 моля) III в 100 мл сухого бензола при перемешивании и охлаждении прибавлялось 2,66 г (0,24 моля) свежеперегнанного хлористого тионила. Реакционная смесь оставлялась на ночь при комнатной температуре, а затем кипятилась 4 ч, после чего растворитель с избытком хлористого тионила отгонялся. Остаток растворялся в абс. спирте и осаждался в сухом эфире. Получено 5,9 г (92%) IV с т. пл. 165—166°. Найдено %: С 63,69; Н 5,80; N 8,44;  $Cl^-$  21,80.  $C_{17}H_{18}N_2Cl_2$ . Вычислено %: С 63,55; Н 5,60; N 8,72;  $Cl^-$  22,11.

Таблица

N-(3-Аминометилфенил)триптамины

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %			$R_f$	Т. пл., °С	Дигидрохлорид, Cl %	
			С	Н	N	С	Н	N			найденно	вычислено
Va	51	60—62	71,65	7,48	12,03	41,38	7,64	11,89	0,51	145—147	17,05	16,66
Vb	64	44—45	70,92	8,05	7,95	71,28	7,72	8,31	0,38	110—112	11,80	12,28
Vc	71	62—63	71,52	7,89	12,23	71,38	7,64	11,89	0,45	134—136	16,98	16,66
Vd	54	50—51	79,09	7,15	14,10	79,41	6,86	13,72	0,40	212—215	14,99	14,76

*N-(3-Аминометилфенил)триптамины (V)*. Смесь 0,1 моля гидрохлорида IV, 0,01 моля амина, 0,2 г йодистого калия в 100 мл абс. спирта кипятилась в течение 20 ч. После окончания реакции спирт отгонялся,

добавлялась вода, раствор подщелачивался едким кали. Выделившееся полукристаллическое вещество экстрагировалось эфиром. После отгонки растворителя вещество закристаллизовывалось в вакуум-эксикаторе. Перекристаллизация из смеси эфир-гептан. Выходы и константы соединений приведены в таблице. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 3200—3400 (NH).

### N-SbղԱԿԱԼՎԱԾ ՏՐԻՊՏԱՄԻՆՆԵՐ

Զ. Վ. ԵՍԱՅԱՆ, Լ. Լ. ՊԱՊԱՅԱՆ, Ժ. Ս. ԶԱՍՏՈՒԽՈՎԱ և Ս. Գ. ՇՇՄԱՐԻՏՅԱՆ

Արոմատիկ ամինոկարբոնաթթուները հետերոաուկսինի հետ հալելով ստացվել են համապատասխան ամիդներ: Նրանցից 3-կարբոքսիամիդը վերականգնվել է մինչև համապատասխան օքսիմեթիլտրիպտամինի, որի ՕՆ խումբը փոխարինվել է քլորով: Քլորմեթիլ ածանցյալը կոնդենսվել է տարբեր կառուցվածքի ամինների հետ:

### N-SUBSTITUTED TRUPTAMINES

Z. V. YESSAYAN, G. L. PAPAYAN, Zh. S. ZASTUKHOVA  
and S. G. CHSHMARITIAN

By fusing aromatic aminocarboxylic acids with heteroauxin, the corresponding amides have been prepared, among which the 3-carboxamide has been reduced to the corresponding hydroxymethyl truptamine. The hydroxyl group of the latter has been replaced with chlorine. The chloromethyl derivative then was condensed with amines of various structure.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. СССР № 105955, 1964; РЖХ, 10Н, 18751.
2. Авгл. пат. № 1,055, 418; [С. А. 67, 43680, 1967].

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.138.2.547

АЛКИЛИРОВАНИЕ АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА  
 В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ  
 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ацетоуксусный эфир (АУЭ) хорошо алкилируется 1,3-дихлор-2-бу-  
 теном (ДХБ) в двухфазной системе (ДФС) в присутствии катамина  
 АБ [1]. В настоящем сообщении приводятся данные по алкилированию  
 АУЭ ДХБ в ДФС электрохимическим методом.

С этой целью в электролитическую ячейку емкостью 80 мл поме-  
 щали электродный пакет из платины с полезной поверхностью 3,75 см<sup>2</sup>.  
 Процесс осуществляли при плотности тока 0,24 А/см<sup>2</sup>, напряжении на  
 электродах 4,0—4,2 В и температуре 75—80°. В электролизер загружали  
 5,2 г (0,04 моля) АУЭ, 5,0 г (0,048 моля) ДХБ, 2,5 г (0,004 моля) 56%  
 водного раствора катамина АБ и 70 мл 1N водного раствора едкого нат-  
 ра. Реакционная смесь перемешивалась магнитной мешалкой. Продол-  
 жительность реакции 1 ч. Реакционную смесь экстрагировали эфиром,  
 эфир отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получен только моноал-  
 килированный продукт—3-хлор-2-бутенилацетоуксусный эфир, 5,3 г  
 (0,0243 моля, 61%), т. кип. 105—111/2 мм рт.ст.  $n_D^{20}$  1,4673,  $d_4^{20}$  1,0962 [2].

В тех же условиях, но без катализатора выход 29,3%. Химическим  
 методом с тем же катализатором выход составляет 49,0%.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Л. Паравян, Г. О. Торосян, А. Т. Бабаян, Арм. хим. ж., 33, 927 (1980).
2. А. Т. Бабаян, Нина Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).

Н. М. АРАКЕЛЯН,  
 Г. О. ТОРОСЯН,  
 С. Л. ПАРАВЯН,  
 А. Т. БАБАЯН

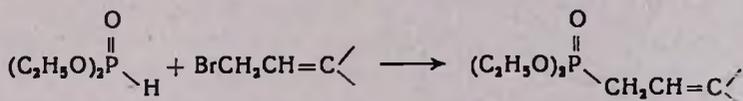
Институт органической химии  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VI 1981

## СИНТЕЗ АЛЛИЛФОСФОНАТОВ С ПОМОЩЬЮ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Недавно нами было сообщено об алкилировании дифенилфосфина аллильными галогенидами в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей с образованием дифенилаллилфосфинов с хорошими выходами [1].

Оказалось, что метод межфазного катализа может быть успешно применен и для синтеза аллилфосфонатов из диалкилфосфитов и аллилгалогенидов. В отличие от фосфинов реакция проводилась в системе жидкость—твердое вещество.



**Диэтилаллилфосфонат.** К смеси 6 г (0,107 моля) порошкообразного едкого кали и 4 г безводного катамина АБ при комнатной температуре добавляют 13,5 г (0,11 моля) свежеперегнанного бромистого аллила. Температуру поднимают до 60—65° и при интенсивном перемешивании в течение 20 мин прикапывают 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 15 мл абс. бензола. Перемешивание и нагревание продолжают еще 20 мин. Реакционную смесь охлаждают, органический слой отделяют и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получено 11,1 г (62,9%) диэтилаллилфосфоната с т. кип. 91—92°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4312 [2]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1650, 960 (дв. связь), 1250 (P=O), 1170 (РОС). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,25 т (6H, CH<sub>3</sub>), 2,51 д.д. (2H, CH<sub>2</sub>P,  $J_1=21$  Гц  $J_2=7,8$  Гц), 4,0 м (4H, ОСН<sub>2</sub>), 5—6 м (3H, СН=СН<sub>2</sub>), соотношение интегральных интенсивностей—6:2:4:3. В аналогичных условиях выход без катализатора 17%.

**Диэтилкротилфосфонат.** Аналогично из 4,5 г (0,033 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола, 5 г (0,037 моля) бромистого кротила и 2 г (0,036 моля) порошкообразного едкого кали в присутствии 1,5 г катамина АБ получают 2,8 г (45%) диэтилкротилфосфоната с т. кип. 96—98°/6 мм [3]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1650 (дв. связь), 1260 (P=O), 1170 (РОС). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,28 т. (6H, CH<sub>3</sub>), 1,77 м (3H, CСН<sub>3</sub>), 2,50 м (2H, CH<sub>2</sub>P), 4,08 м (4H, ОСН<sub>2</sub>), 5—6 м (2H, СН=СН). Соотношение интегральных интенсивностей—6:3:2:4:2.

ГЖХ полученных соединений проводилось на приборе «Цвет». Колонка длиной 2 м, носитель SE-30 (на хроматоне), температура колонки 200°, скорость газа 6 л/ч. Спектры ПМР получены на спектрометре R12B (60 МГц), в растворе CCl<sub>4</sub>. В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 334 (1981).
2. Л. Э. Соборский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мупер, ДАН СССР, 109, 98 (1956).
3. А. Н. Пудовик, М. М. Фролова, ЖОХ, 22, 2052 (1952).

Р. А. ХАЧАТРЯН,  
С. В. САЯДЯН,  
А. М. ТОРГОМЯН,  
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VI 1981

## РЕФЕРАТЫ СТАТЕЙ, ДЕПОНИРОВАННЫХ В ВИНТИ

УДК 547.314.2'361.2 : 542.944.5.546.562

ГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА  
В ВОДНЫХ КУПРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РАСТВОРАХН. Г. КАРАПЕТЯН, А. С. ТАРХАНЫН, Л. А. ГАСПАРЯН,  
С. С. КАЗАРЯН, Т. К. МАНУКЯН и М. Г. ГАЛОЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

При гидрохлорировании винилацетилена в растворах хлористой меди наряду с 2-хлорбутадиеном-1,3 (хлоропреном) образуются два его изомера и более двух десятков других побочных продуктов, большая часть которых идентифицирована. Анализ хроматограмм реакторных газов показал, что параллельно гидрохлорированию протекают реакции гидратации, димеризации, а также окислительной димеризации и хлорирования винилацетилена.

Кинетические исследования показали, что в растворах хлористой меди скорость образования хлоропрена ( $W_{\text{хп}}$ ) от парциального давления винилацетилена ( $P_{\text{вд}}$ ) имеет первый порядок.

Зависимость  $W_{\text{хп}}$  от концентрации  $\text{CuCl}$  в интервале от 0,8 до 6 молей имеет порядок, несколько превышающий первый. При этом наблюдается незначительное протекание некаталитической реакции образования хлоропрена.

При повышении концентрации  $\text{HCl}$  в каталитическом растворе от 2,19 до 10,4 молей порядок реакции плавно меняется от первого до третьего. Возможно, одной из причин повышения скорости реакции является сильное возрастание активности  $\text{HCl}$  с увеличением его концентрации. Другой причиной может быть протекание параллельных реакций некаталитического гидрохлорирования винилацетилена и изомеризации образующегося 4-хлорбутадиена-1,2 в хлоропрен, скорость которых значительно возрастает при высоких концентрациях  $\text{HCl}$ .

Интересно, что в отличие от гидрохлорирования ацетилена при гидрохлорировании винилацетилена концентрация  $\text{Cl}^-$ -ионов практически не влияет на скорость образования хлоропрена.

На основании опытов, проведенных в соляной кислоте и в растворе катализатора, сделано предположение о направлениях образования хлоропрена и роли катализатора в ускорении прямой реакции 1,2-присоединения  $\text{HCl}$  к винилацетилену.

Полученные данные позволили вывести уравнение скорости каталитической реакции образования хлоропрена.

$$W_{\text{хп}} = K \cdot P_{\text{вА}} [\text{CuCl}] [\text{HCl}].$$

Найденные закономерности образования 1-хлорбутадиена-1,3 и некоторых других побочных продуктов позволили предложить условия гидрохлорирования винилацетилена в хлоропрен, исключающие образование почти всех побочных продуктов.

Рис. 6, библиографических ссылок 16.

Поступило 19 II 1981

Полный текст статьи депонирован в ВИНТИ.  
Регистрационный номер — № 3089—81 Деп.  
от 24 июня 1981 г.